



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
CÂMPUS INHUMAS.

LICENCIATURA EM QUÍMICA

ANGÉLICA APARECIDA DE SOUZA

SÍNTESE E APLICAÇÃO DE CATALISADORES SÓLIDOS EM
REAÇÕES DE FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO DE
CARMINA

INHUMAS
2021

ANGÉLICA APARECIDA DE SOUZA

SÍNTESE E APLICAÇÃO DE CATALISADORES SÓLIDOS EM
REAÇÕES DE FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO DE
CARMINA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto Federal de Goiás (IFG)/Câmpus
Inhumas, como requisito necessário para
obtenção do título de Graduada em
Licenciatura em Química. Orientadora: Prof^a.
Dr^a. Elaine Alves de Faria Braga
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Michelly Patrícia
Santana de Almeida Fógia

INHUMAS
2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Souza, Angélica Aparecida de

S729 Síntese e aplicação de catalizadores sólidos em reações de fotodegradação do corante índigo de carmina [Manuscrito]. / Angélica Aparecida de Souza – Inhumas: IFG, 2021.

39 f.

Bibliografia.

Orientadora: Profa. Dra. Elaine Alves de Faria Braga. Coorientadora: Profa. Dra. Michelly Patrícia Santana de Almeida Fógia.

Trabalho de conclusão de curso de Licenciatura em Química – IFG/Câmpus Inhumas, 2021.

1. Óxidos mistos 2. Fotodegradação heterogênea 3. Índigo de carmina. 4. Braga, Elaine Alves de Faria (orientadora). 5. Fógia, Michelly Patrícia Santana de Almeida (coorientadora). I. Título.

CDD 540

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária
Larissa Stefane Rodrigues de Lima - CRB/1-3424
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Câmpus Inhumas – Biblioteca Atena



INSTITUTO FEDERAL
Goiás

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SISTEMA INTEGRADO DE BIBLIOTECAS

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAÇÃO NO REPOSITÓRIO DIGITAL DO IFG - ReDi IFG

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Digital (ReDi IFG), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IFG.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| ☐ Tese | ☐ Artigo Científico |
| ☐ Dissertação | ☐ Capítulo de Livro |
| ☐ Monografia – Especialização | ☐ Livro |
| ☒ TCC - Graduação | ☐ Trabalho Apresentado em Evento |
| ☐ Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ | |

Nome Completo do Autor: Angélica Aparecida de Souza

Matrícula: 20161030020120

Título do Trabalho: Síntese e Aplicação de Catalisadores Solúveis em Reação de Etegradação do Corante Índigo de Carmim

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: ☒ Não ☐ Sim, justifique: _____

Informe a data que poderá ser disponibilizado no ReDi/IFG: / /

O documento está sujeito a registro de patente? ☐ Sim ☒ Não

O documento pode vir a ser publicado como livro? ☐ Sim ☒ Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

Inhumas, 19/01/22
Local Data

Angélica Aparecida de Souza
Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

ANGÉLICA APARECIDA DE SOUZA

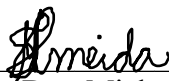
**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE CATALISADORES SÓLIDOS EM REAÇÕES
DE FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO DE CARMINA**

Monografia apresentada à banca examinadora da Coordenação de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – Câmpus Inhumas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciada em Química.

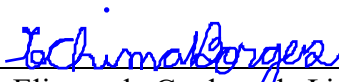
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof^ª. Dr^ª. Elaine A. F. Braga
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás/Câmpus Inhumas



Prof^ª. Dra. Michelly P. S. A. Fógia
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás/Câmpus Aparecida de Goiânia



Prof^ª. Dr^ª. Elisângela Cardoso de Lima Borges
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás/Câmpus Inhumas



Prof^ª. Dr^ª. Sônia Júlia Oliveira de Souza
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás/Câmpus Inhumas

Inhumas, 21 de dezembro de 2021

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha filha Sofya que mesmo criança me dá forças para persistir nos meus objetivos de vida, tudo que é feito é por ela.

EPÍGRAFE

*“A vida não é fácil para nenhum de nós.
Temos que ter persistência e, acima de tudo,
confiança em nós mesmos.”*

(Marie Curie)

RESUMO

As atividades industriais são bastante poluentes, uma delas são as que utilizam corantes para a produção de seus produtos, contaminando principalmente as águas. Para solucionar este tipo de contaminação, este trabalho tem como objetivo sintetizar óxidos mistos Si/Zn, caracterizar e aplicá-los em reações de fotodegradação do corante índigo de carmina. Os Óxidos mistos Si/Zn foram produzidos em sistema hidrotérmico via método sol gel. Os sólidos foram sintetizados com diferentes quantidades de acetato de zinco, produzindo três fotocatalisadores denominados respectivamente SiZn1, SiZn2 e SiZn3. Estes foram caracterizados espectroscopicamente por infravermelho (FT-IR), por difração de raios-X (DRX), por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia de reflectância difusa. As caracterizações FT-IR e DRX comprovaram a presença de ZnO e Zn₂SiO₄ Willemite nos três materiais produzidos. No MEV e DRX mostrou fase cristalina mais definida no SiZn3. A espectroscopia de reflectância difusa estimou o *band gap* de 3,05 eV para o SiZn2 e 3,00 eV para SiZn3, que são bons valores para semicondutores que são aplicados em fotodegradação. Esses fotocatalisadores foram aplicados em fotodegradação heterogênea em soluções, contendo corante índigo de carmina aproveitando a propriedade de semicondutância do óxido de zinco. Os testes fotocatalíticos foram feitos em um fotorreator, usando soluções de corante 30 ppm. As suspensões ficaram sob agitação magnética e irradiação de lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. Alíquotas de 2,0 mL foram coletadas em diversos períodos de tempo até as reações completarem 3 h. A quantidade de corante degradado foi determinada por espectroscopia UV/visível, apresentando uma porcentagem de degradação de 53,53% em 3 horas de reação para o SiZn1, 99,05% de degradação em 1 hora e 30 minutos para o SiZn2 e 94% em 3 horas de reação para o SiZn3. O fotocatalisador SiZn2 foi recuperado e reutilizado por mais seis vezes, e este manteve a sua atividade fotocatalítica, o que comprova a grande versatilidade e viabilidade deste sólido. Com isto, pretendemos tornar mais acessível e mais barato o tratamento dos efluentes dos mais variados ramos da indústria química proporcionando uma remoção mais efetiva dos diversos tipos de contaminantes lançados ao meio ambiente.

Palavras-chaves: óxidos mistos; Si/Zn; fotodegradação heterogênea; índigo de carmina.

SUMÁRIO

<u>1. INTRODUÇÃO.....</u>	<u>7</u>
1.1- Fotocatálise Heterogênea.....	8
1.2- Catalisadores.....	11
1.3- Óxidos Mistos.....	12
1.4- Sol-gel.....	14
<u>2. OBJETIVOS.....</u>	<u>16</u>
2.1- Objetivo Geral.....	16
2.2- Objetivos Específicos.....	16
<u>3. METODOLOGIA.....</u>	<u>17</u>
3.1- Reagentes, Materiais, Vidrarias e Equipamentos.....	17
3.2- Síntese dos Óxidos Mistos SiZn.....	17
3.3- Caracterização dos Óxidos Mistos SiZn.....	18
3.3.1- Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR).....	18
3.3.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	18
3.3.3- Difractometria de Raios-X (DRX).....	19
3.3.4- Espectroscopia de Reflectância Difusa.....	19
3.4- Aplicação em Fotodegradação.....	20
3.5- Reaproveitamento do Fotocatalisador SiZn ₂	21
<u>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</u>	<u>22</u>
4.1- Síntese dos Óxidos Mistos SiZn.....	22
4.2- Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR).....	22
4.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	24
4.4- Difractometria de Raios-X (DRX).....	27
4.5- Espectroscopia de Reflectância Difusa.....	28
4.6- Aplicação em Fotodegradação.....	29
4.7- Reaproveitamento do Fotocatalisador SiZn.....	32
<u>5.CONCLUSÕES.....</u>	<u>34</u>
<u>6.REFERÊNCIAS.....</u>	<u>35</u>

1. INTRODUÇÃO

As grandes atividades industriais que temos tornaram-se excessivamente poluentes devido a grande quantidade de resíduos, por isso atualmente existem vários estudos científicos relacionados com o tratamento do meio ambiente, buscando metodologias eficazes para reverter à contaminação (SILVA, 2017).

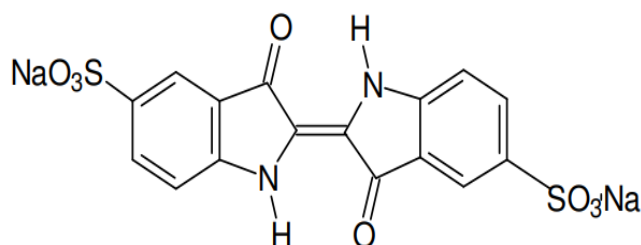
Os contaminantes tóxicos presentes em águas residuais de origem industrial vêm gerando um desafio enfrentado no plano de remediação ambiental. Os metais, corantes, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, organismos patogênicos são contaminantes químicos de origem industrial que em grande quantidade vem afetando os sistemas naturais (PANDOLI *et al.*, 2015).

De acordo Kunz *et al* (2002) a poluição da água com os corantes além de poluir visualmente, pode alterar os ciclos biológicos afetando os processos de fotossíntese. Algumas classes de corantes, principalmente azocorantes, e seus subprodutos, podem causar câncer e ser mutagênico.

Indústrias alimentícias, farmacêuticas, têxteis e entre outras contribuem bastante com a contaminação devido a grande utilização de corantes artificiais para a produção dos seus produtos (SILVA, 2017). Dentre vários corantes podemos destacar o corante índigo de carmina que é bastante utilizado na indústria têxtil, principalmente na jeans (COSTA, 2009).

De acordo com Bolzon (2007) “o corante índigo de carmina (nome de acordo com a IUPAC: 3,3'-dioxo-2,2'- bis-indolideno 5,5'-dissulfonato de disódio), é comercialmente conhecido como sal de Indigotina 5,5 dissulfonato de disódio, FD & C Azul 2 ou Ácido Azul W.” O sistema conjugado H-cromóforo é o que caracteriza a cor na estrutura do corante, nela contém ligação dupla C=C que liga a dois grupos doadores π NH e dois grupos receptores π CO (FIGURA 1).

Figura 1 - Estrutura molecular do Índigo de Carmina.



Fonte: Bolzon (2007).

O corante índigo de carmina nos seres humanos pode causar irritações em contato com a pele e com os olhos. Pode causar também danos definitivos na córnea e na região conjuntiva do olho. A sua ingestão pode ser letal, causar câncer, corre-se o risco de conduzir as toxicidades afetando o sistema reprodutivo, neurológico e no crescimento do indivíduo. O indivíduo pode formar tumores onde o corante for aplicado (BOLZON, 2007).

Devido às ações prejudiciais causadas pelos diferentes tipos de contaminantes os estudos estão cada vez mais atenciosos para a descontaminação do meio ambiente, dentre elas destacamos as sínteses de óxidos mistos, produzidos via sol-gel, aplicados em fotodegradação de corantes e outros contaminantes. Dentre vários trabalhos podemos citar Carvalho (2018) que sintetizou por método sol-gel o ZnO dopado com cobre e empregou na degradação fotocatalítica do coprofloxacino, já Bernades e colaboradores (2011) trabalharam com materiais $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ na degradação fotocatalítica de diuron.

Oliveira (2017) mostrou que o preparo de suportado em sepiolita pelo método sol gel forma bom catalisador para aplicar em fotodegradação do corante eosina amarela. Bem como Valente e colaboradores (2005) que sintetizou por método sol-gel o $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ e aplicou em fotocátalise o composto hidrogenoflato de potássio.

1.1- Fotocatálise Heterogênea

As fotocátalises são classificadas por homogênea e heterogênea, a fotocátalise homogênea normalmente é usada em efluentes líquidos, e é caracterizada pelo catalisador ter a mesma fase do outro composto presente no processo (LACEY e SCHIRMER 2008). Na fotocátalise heterogênea o catalisador habitualmente é um sólido em meio líquido ou gasoso, sendo caracterizada pela reação acontecer com reagentes e produtos em fases distintas (SILVA *et al.*, 2008).

Os processos de fotocátalise são uma tecnologia propícia a várias aplicações ambientais, dentre elas a desinfecção da água, tratamento de efluentes, tratamento de resíduos perigosos, limpeza do ar, sendo então bem benéfica ao tratamento de compostos poluentes (LACEY e SCHIRMER 2008).

Ao realizar os experimentos de foto-oxidação da água em eletrodos de TiO_2 Fujishima e Honda em 1972 realizaram a fotocátalise heterogênea (MARQUES *et al.*, 2017). Esta reação foi interessada por pesquisadores pela possível quebra da molécula da água com a luz solar em um semicondutor (RIBEIRO *et al.*, 2012).

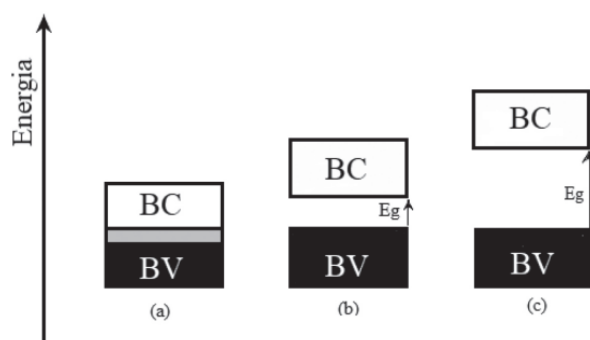
A catálise heterogênea nas indústrias é mais vantajosa, pois ao utilizar os

catalisadores sólidos estes favorecem a separação dos produtos, podendo ser recuperados e reutilizados, uma vez que são materiais que são difíceis de provocar desgaste e são de fácil manuseio. É um processo seletivo, com várias reações químicas, apresentando altas atividades e habitualmente é um processo reversível (MEZALIRA, 2011).

A fotocatalise heterogênea se encaixa nos processos oxidativos avançados (POAs), que se fundamentam na geração do radical hidroxila $\bullet\text{OH}$ por ser extremamente reativo. Os radicais são formados na fotocatalise heterogênea quando um fotocatalisador (sólido), que é um semicondutor for irradiado por radiação com energia superior ou igual ao seu *band gap* (COSTA, 2009).

Um semicondutor possui estrutura eletrônica caracterizada por bandas de valência (BV) que são preenchidas por elétrons e por bandas de condução (BC) que são vazias. A diferença de energias entre a BV e BC, são os estados energéticos que são denominados banda proibida (*band gap*) que não possui níveis de energias a serem ocupados (FIGURA 2b) (LOPES *et al.*, 2015).

Figura 2 - Esquema ilustrativo de diagrama das bandas típicas para condutores (a), semicondutores (b) e isolantes (c) mostrando a diferença da E_g .



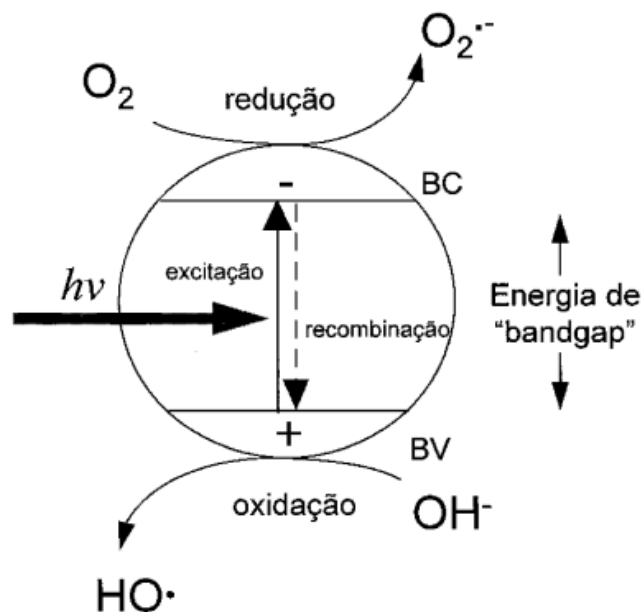
Fonte: Bueno *et al* (2019).

Ao ativar o semicondutor com luz solar ou artificial, a energia do fóton é superior à energia do *band gap* atingindo a superfície do semicondutor, ocorrendo então à transferência de elétron da banda de valência para a banda de condução, formando uma lacuna (h^+) na banda de valência, sendo este o princípio de fotocatalise heterogênea (LOPES *et al.*, 2015).

Os processos oxidativos avançados se baseiam na construção dos agentes oxidantes, sendo estes os radicais $\bullet\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$, como é mostrado na Figura 3. Os radicais $\bullet\text{OH}$ são construídos através da interação dos grupos OH^- no processo de fotocatalise heterogênea, sendo assim, de elevado poder de degradação mediante a

oxidação de vários compostos orgânicos e inorgânicos (PANDOLI *et al.*, 2015).

Figura 3- Esquema ilustrativo da fotocatalise heterogênea com semicondutor.

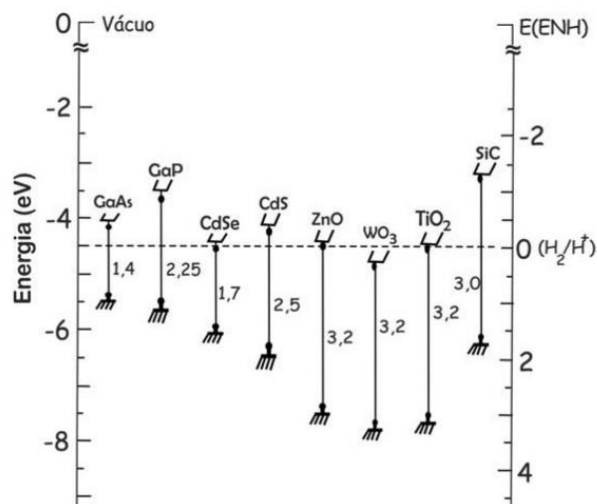


Fonte: Nogueira e Jardim (1998).

As lacunas geradas na fotodegradação podem oxidar moléculas orgânicas produzindo radical orgânico positivo (R^+), ou podem também reagir com $\bullet OH$ ou H_2O , oxidando estas espécies a OH . Algumas espécies de elevada oxidação são as responsáveis pela fotodecomposição heterogênea juntamente com semicondutores degradando os compostos orgânicos, como os corantes. Gera-se um radical superóxido $O_2^{\bullet -}$ através da fotogeração dos elétrons, reagindo com elétrons aceptores ou com corante, como por exemplo, moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do semicondutor ou dissolvidas em água (CERVANTES *et al.*, 2009).

Normalmente os fotocatalisadores utilizados na fotocatalise heterogênea são: sulfetos, óxidos ou selenetos de metais de transição que têm em si valores de *band gap* baixo, como ZnO , ZnS , $ZnSe$, CdS , $CdSe$, e TiO_2 . O CdS e $CdSe$ possui valor de *band gap* baixo, mas não são usados por apresentarem instabilidade em meio aquoso (COSTA, 2009). De acordo com Marques *et al* (2017) $GaAs$, GaP , WO_3 e SiC também são usados em reações de fotocatalise heterogênea (FIGURA 4).

Figura 4- Principais semicondutores utilizados em fotocatalise: energia de *band gap* e potencial redox em soluço a pH=1.



Fonte: Marques *et al* (2017).

O   xido de zinco de acordo com Pereira (2016), é um material semicondutor do grupo II-VI, possui o *band gap* que varia entre 3,2 a 3,7 eV, e demonstra uma boa atividade fotocatalítica como fotocatalisador.

1.2- Catalisadores

A catálise é uma área muito importante devido as grandes possibilidades de execuções de processos catalíticos, como na geração de energia, no desenvolvimento de novos materiais, para despoluir gases e águas, preservando o meio ambiente, e particularmente nas indústrias petroquímica e química (SCHMAL, 2011).

Os catalisadores são substâncias, que são usadas para favorecer que determinada reação ocorra ao serem colocados ao meio reacional. Eles atuam mudando a forma que os reagentes interagem, reduzindo a energia de ativação e de modo conseqüente eleva a constante de velocidade do processo. Um benefício do uso dos catalisadores    que, comumente poucas quantidades deles são eficientes para o favorecimento de uma reação (TAFAREL, 2018).

Para escolher um catalisador específico de uma determinada reação química, existem propriedades que são de grande influência. Três propriedades são vistas como fundamentais na hora de selecionar um catalisador eficiente, estas

propriedades são: seletividade, estabilidade e atividade (OLIVEIRA, 2014).

A atividade de um catalisador está relacionada na obtenção de uma elevada velocidade de reação, ou seja, quantidade de substância de produto formado por volume de catalisador por hora. E também pode ser apresentado como frequência de rotação, que é moléculas do reagente modificadas por sítio ativo, na unidade de tempo (SILVA *et al.*, 2008).

A seletividade de um catalisador permite um bom rendimento do produto desejado e também impede que os produtos indesejáveis se formem. A seletividade orienta a reação para o sistema de interesse com a finalidade de obtenção de uma maior quantidade do produto formado, sendo expressa em mol de produto desejado por mol de reagente convertido. Com a seletividade elevada se reduz o custo de separação, tratamento dos rejeitos e purificação (SILVA *et al.*, 2008).

A estabilidade do catalisador é referente à quantidade de produto químico processado durante a sua vida útil. Na realidade, durante a utilização industrial acontecem reduções da atividade e seletividade, que ocorrem pelos seguintes fatores: presença de reações indesejáveis (hidrogenação e polimerização), deposição de coque nos sítios ativos dos catalisadores e também ataques pelos agentes ácidos aos sítios ativos (solubilização) (SILVA *et al.*, 2008).

O catalisador pode ser selecionável para que uma determinada reação química ocorra, ou seja, usar um catalisador específico. As aplicações dos catalisadores são inúmeras na indústria química, mas mesmo assim existe espaço para as pesquisas, visando à produção de novos catalisadores para a atuação em diferentes campos das indústrias e diferentes processos como os homogêneos e heterogêneos. Os catalisadores também podem ser aprimorados, mesmo que já sejam utilizados há décadas, promovendo mais eficácia a sua atuação e sua estabilidade. A catálise ambiental busca especificamente a melhoria e desenvolvimento para catalisadores com intuito de despoluir efluentes líquidos e atmosfera (SCHMAL, 2011).

1.3- Óxidos Mistos

Os materiais nanométricos, também denominados de nanoestruturados ou nanomateriais, por terem tamanho reduzido aos demais materiais, mostram propriedades químicas e físicas distintas. Pelas propriedades diferenciadas e aplicações inovadoras, a síntese de materiais porosos em escala nanométrica vem

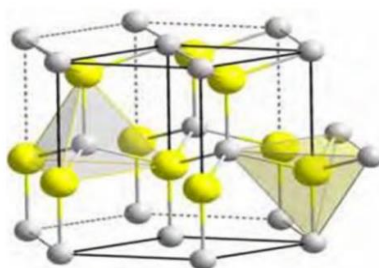
contribuindo para o desenvolvimento de novas tecnologias na área das ciências dos materiais (GRANDO, 2014).

O rápido desenvolvimento dos nanomateriais deve-se as suas várias capacidades de aplicações em áreas tecnológicas como a catálise, eletrônica, fotodetectores, células solares dentre outras (MAYRINCK *et al.*, 2014).

No sistema de controle ambiental o óxido de zinco é um material bastante eficaz e favorável, ao qual pode ser aplicado em processo de autolimpeza, sínteses orgânicas, reações de desinfecção e tratamento da água. O óxido de zinco atua também na redução de CO_2 para energia renovável e combustíveis de hidrocarboneto, sendo usado em aplicações de energia (SAMADI *et al.*, 2016).

O óxido de zinco é um composto encontrado naturalmente no mineral zincita e que possui várias aplicações tecnológicas, como por exemplo: dispositivos piezoelétricos, dielétrico, fotoeletroquímicos, semicondutores e óptico-acústicos. Sua estrutura cristalina mais estável é a wurtzita, que é mais estável à pressão atmosférica e temperatura ambiente (FIGURA 5). Mostra parâmetros de rede: $a=b=0,3249\text{ nm}$ e $c=0,5206\text{ nm}$, sendo organizado por camadas em que ânions de oxigênio (O_2^-) e cátions de zinco (Zn_2^+), o arranjo é hexagonal compacto, coordenados tetraedricamente entre eles (PEREIRA, 2016).

Figura 5- Estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco tipo wurtzita, cátion Zn^{2+} (cinza) e ânion O^{2-} (amarelo).



Fonte: Pereira (2016).

O desempenho fotocatalítico do ZnO com várias morfologias vem sendo estudado, como: nanodisco, nanofios, nanoplacas, nanotubo e também em outras nanoestruturas hierárquicas. Características interessantes destes materiais são as estabilidades químicas e físicas, baixo custo, alta capacidade oxidativa, alta disponibilidade, largura de banda proibida na região do UV ou do visível do espectro eletromagnético, pode ser associado a outros materiais e possui baixa toxicidade. (MAYRINCK *et al.*, 2014).

O ZnO se destaca como fotocatalisador pelas suas habilidades fotocatalíticas na degradação de poluentes ambientais, por conta da sua estrutura eletrônica ser caracterizada por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia (MAYRINCK *et al.*, 2014).

O óxido de zinco pode ser sintetizado por vários métodos, por via sol-gel, por condensação da fase gasosa, estado sólido e também pelo método químico de precipitação em fase líquida (SILVA *et al.*, 2010).

1.4– Sol-gel

Sol-gel é um processo que é denominado uma transição de uma solução ou sol que é transformado em gel, esta modificação acontece pelo estabelecimento de ligações químicas entre as partículas ou entre as espécies moleculares, induzindo a organização de uma rede sólida tridimensional. O método via sol-gel compreende várias técnicas para obtenções de elevada pureza química com homogeneidade em nível molecular (BRAGA *et al.*, 2014).

As partículas sólidas em um líquido em suspensão coloidal são denominadas como sol. Um coloide é uma suspensão na qual a fase dispersa possui ~1-1000 nm, sendo muito pequena, que as forças gravitacionais são desprezadas e as interações consideradas são as de Van der Waals, que são por forças de curto alcance. Para a preparação de um sistema coloidal os precursores constituem de um metal ou metaloide que é rodeado por vários ligantes, e estes não são outro átomo de metal ou metaloide (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

Alcóxidos, tais como ortossilicato de tetraetila (TEOS) e ortossilicato de tetrametila (TMOS), são precursores amplamente utilizados na obtenção de silicatos, em detrimento ao Si(OH)_4 , visto que suas cadeias de hidrocarboneto irão atuar de forma a impedir estericamente a condensação dos óxidos de silício, a qual torna o material menos ativo. O método tradicional de obtenção destes materiais é descrito pela Equação 1 (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

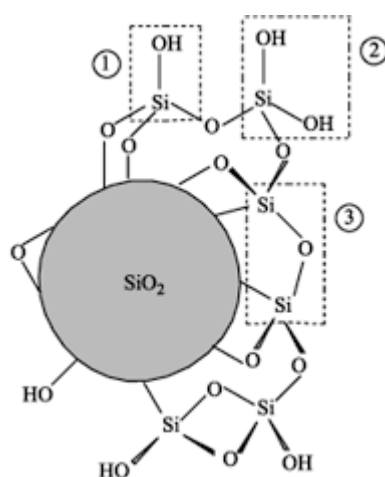


Após a hidrólise começa a ocorrer a condensação de grupos silanóis (Si-OH), ou entre um grupo silanol e um grupo etóxi, formando assim uma ponte de oxigênio, ou seja um grupo siloxano (Si-O-Si), eliminando assim, moléculas de água e etanol, formando aglomerados de Si-O-Si que constitui um sol. Depois da formação do sol vem à transição sol-gel, ocorrendo à ligação dos aglomerados que interconectam e

formam uma rede tridimensional (PEDROZA, 2007).

A sílica amorfa contém uma estrutura formada de unidades tetraédricas de SiO_4 , que estão distribuídas aleatoriamente estruturando anéis, cadeias ou outras espécies com diversos números de átomos de silício. A rede inorgânica formada é constituída de grupos siloxanos (Si-O-Si) no seu interior e de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície (FIGURA 6). Os grupos silanóis são responsáveis por algumas propriedades da sílica, como polaridade e reatividade química, podendo estar livres, ligados em ponte ou associados à água (GRANDO, 2014).

Figura 6- Esquema da estrutura da sílica em gel. Em destaque (1) e (2) o grupo silanol e (3) grupo siloxano.



Fonte: Prado *et al*, 2005.

O silicato de zinco ou ortosilicato de fórmula $\text{Zn}_2(\text{SiO}_4)$ é um óxido muito estável chamado Willemita de estrutura romboédrica. Os tetraedros de silício e oxigênio titulados ortossilicatos $(\text{SiO}_4)^{4-}$ estão ligados covalentemente. O zinco está relacionado ao oxigênio nos tetraedros através de interações do tipo iônicas entre o Zn^{2+} e $(\text{SiO}_4)^{4-}$ (DAVOLOS e PIRES, 2001).

Para a formação do $\text{Zn}_2(\text{SiO}_4)$ ocorre a dispersão de nanocristais de ZnO na matriz de SiO_2 . O crescimento de nanocristais de ZnO é reduzido pela matriz de SiO_2 no decorrer do processo de tratamento térmico, levando a conclusão que os nanocristais de ZnO são incorporados à matriz de SiO_2 (FÓGIA, 2014).

Em consideração da importância da descontaminação da água por causa da contaminação por corantes, neste trabalho foram realizadas sínteses de óxidos mistos Si/Zn na forma de pós, que foram caracterizados e utilizados como fotocatalisadores em reações de fotodegradação de corantes.

2. OBJETIVOS

2.1- Objetivo Geral

Sintetizar óxidos mistos Si/Zn, caracterizar e aplicá-los em reação de fotodegradação do corante têxtil índigo de carmina aproveitando a propriedade de semicondutor do óxido de zinco.

2.2- Objetivos Específicos

- Sintetizar óxidos mistos do tipo Si/Zn pelo método sol-gel, com diferentes quantidades de acetato de zinco.
- Caracterizar os óxidos produzidos pela técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR), por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de raios-X (DRX)
- Estimar o valor do *band gap* por Espectroscopia de Reflectância Difusa.
- Analisar a eficácia dos óxidos Si/Zn na fotodegradação do corante índigo de carmina.

3. METODOLOGIA

3.1- Reagentes, Materiais, Vidrarias e Equipamentos

Para as sínteses dos óxidos mistos Si/Zn usou-se os seguintes reagentes: TEOS- Ortosilicato de tetraetila ($\text{CaH}_{20}\text{O}_4\text{Si}$) PM: 208 g/mol Aldrich, álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) PM: 46,07 g/mol Dinâmica, água destilada (H_2O), ácido nítrico (HNO_3) PM: 63,012 g/mol Vetec, acetato de zinco ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}_2\text{H}_2\text{O}$) PM: 219,50 g/mol Dinâmica.

Nas sínteses utilizou-se: bureta de 50 mL, erlenmeyer de 150 mL, bastão de vidro, manta aquecedora com agitador magnético, barra magnética, autoclave, cadinho, mufla, estufa.

Na fotorreação utilizou-se: béquer de 150 mL, solução estoque do corante índigo de carmina de 1000 ppm, fotorreator construído no próprio laboratório, agitador magnético e barra magnética.

3.2- Síntese dos Óxidos Mistos Si/Zn

Em três erlenmeyers de 150 mL foram adicionados 0,04 mol de TEOS, 7,5 mL de etanol e 0,2 mL de ácido nítrico, em seguida colocou-se sob agitação magnética por 30 minutos, até completa homogeneização (FIGURA 7a). Depois, foram adicionados em cada erlenmeyer quantidades de acetato de zinco diferentes 0,01 mol (0,03 mol e 0,06 mol) dissolvidos em 10 mL de água. O Quadro 1 mostra as quantidades de acetato de zinco adicionadas em cada síntese.

Quadro 1- Quantidade de acetato de zinco empregados nas sínteses dos fotocatalisadores SiZn1, SiZn2 e SiZn3 em gramas e mol.

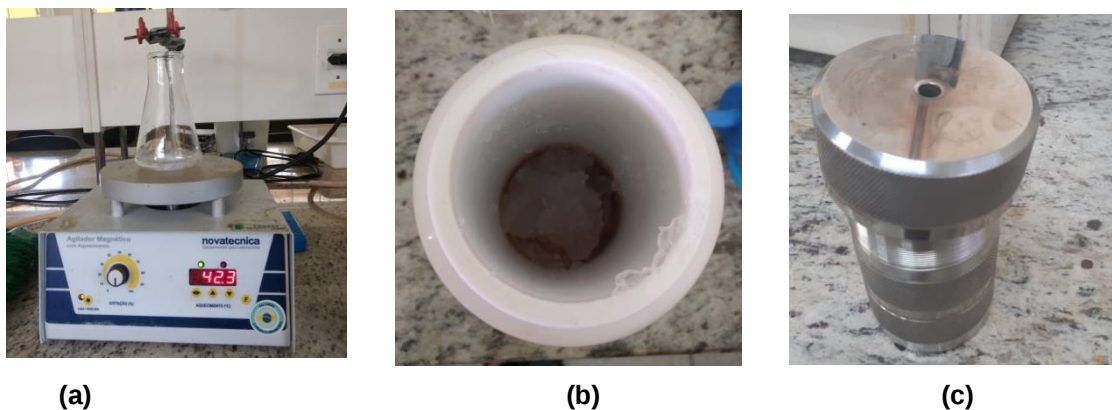
Fotocatalisador	Massa (g)	Mol
SiZn1	3,5	0,01
SiZn2	7	0,03
SiZn3	14	0,06

Fonte: Própria autora.

Deixou-se por agitação por 3 horas até a formação do gel. Em seguida o gel (FIGURA 7b) foi transferido para autoclave (FIGURA 7c), colocado na estufa por 150 °C/ por 12 horas. Após esse tempo o material foi transferido para um cadinho e

levado à calcinação a 600 °C por 12 horas (FARIA *et al.*, 2009). Os três materiais produzidos foram denominados SiZn1, Si/Zn2 e Si/Zn3.

Figura 7- Fotografias: Sistema de síntese dos catalisadores (a); gel na autoclave (b); autoclave com o material para ser colocado na estufa (c).



Fonte: Própria autora.

3.3- Caracterização dos Óxidos Mistos Si/Zn

3.3.1- Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

Os espectros das amostras na forma de pó, foram adquiridos pela técnica de transmissão em pastilha de KBr, utilizando um espectrofotômetro de absorção no infravermelho Bruker Vertex 70. Os espectros foram adquiridos na faixa espectral de 400 – 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} , sendo o espectro o resultado da média de 64 medidas. A Espectroscopia na Região do Infravermelho foi realizada no CRTI - Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação da Universidade Federal de Goiás.

3.3.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os pós das amostras SiZn1, SiZn2 e SiZn3 foram dispersos em álcool etílico e, em seguida, homogeneizadas em banho ultrassônico. Uma alíquota da suspensão foi então depositada sobre lamínula de vidro e seca a vácuo por uma hora à temperatura de 25°C. Após a secagem, a amostra foi recoberta com ouro como material condutor. As imagens foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol JSM-7100F, no modo de detecção de elétrons secundários (SED) com tensão de aceleração de elétrons de 5kV. A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada no CRTI - Centro Regional para o

3.3.3- Difratometria de Raios- X (DRX)

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro *Bruker D8 Discover*, utilizou-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador *Johansson* para $K\alpha_1$ operando em 40 kV e 40mA, configuração Bragg-Bretano θ - 2θ , detector unidimensional *Lynxeye*[®], intervalo de 2θ de 5° a 80° , com passo de $0,01^\circ$. As amostras foram mantidas em rotação 15 rpm durante a medida. A Difratometria de Raios-X foi realizada no CRTI - Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação da Universidade Federal de Goiás.

3.3.4- Espectroscopia de Reflectância Difusa

A Espectroscopia de Reflectância Difusa foi realizada com finalidade de se obter os espectros de reflectância difusa dos pós, e a partir destes espectros estimar o valor de band gap dos mesmos.

Os espectros de refletância difusa, foram recolhidos na faixa espectral de 250 nm a 1800 nm, sendo utilizado um espectrômetro da marca PerkinElmer modelo Spectrometer Lambda 1050 UV/Vis/NIR, acoplado ao acessório Praying Mantis. As fontes são: lâmpada halógena (175-320 nm) e filamento de tungstênio (320-3300nm), para cada região espectral. Os detectores podem ser: fotomultiplicadora (175- 860 nm), InGaAs (860-1800 nm) e PbS (1800-3300 nm) estes são escolhidos automaticamente de acordo com a região espectral.

A Espectroscopia de Reflectância Difusa foi realizada no Instituto de Física, na Universidade Federal de Goiás no Campus Samambaia, em equipamento pertencente ao GFM- Grupo de Física de Materiais.

Para a realização do cálculo do *band gap* foi usada a equação (Equação 2) de Schuster-Kubelka-Munk (S-K-M), onde a reflexão difusa da amostra (R_∞), se relaciona com o processo de absorção (k) e com o processo de dispersão pelo coeficiente de espalhamento (s). O band gap direto pode ser estimado pela determinação do coeficiente de absorção α (Equação 3) (MORALES, 2007).

$$f(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (2)$$

$$\alpha h\nu = A_1 (h\nu - E_g^1)^{1/2} \quad (3)$$

Para dispersões difusas o s é uma constante em função do comprimento de onda, assim, por substituição das equações 1 e 2, tem-se $([F(R_{\infty})h\nu]^2 = A_1(h\nu - E_g^1)^{1/2})$. A partir do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, o valor de E_g é obtido por extrapolação das regiões onde um comportamento linear pode ser observado, onde se faz para $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (MAIA et al., 2004).

3.4 - Aplicação em Fotodegradação

Para a aplicação em fotodegradação foi preparado uma solução estoque do corante índigo de carmina de 1000 ppm. Com essa solução estoque, fez-se uma diluição, obtendo nova solução com 100 mL a 30 ppm, esta foi adicionada a um béquer de vidro com 0,5 g do pó com SiZn1. Esta suspensão foi colocada em um em fotorreator, que foi desenvolvido no próprio laboratório (FIGURA 8a). Ao qual permaneceu sob agitação magnética e irradiação de lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W até completar 3 horas (FIGURA 8b). Alíquotas de 2,0 mL foram coletadas de 30 em 30 minutos até que ocorresse a degradação do corante (FIGURA 8c). Esse procedimento foi repetido com os pós SiZn2 e SiZn3 sendo realizados em triplicata.

A quantidade dos corantes degradados foi determinada por espectroscopia na região UV/Visível (equipamento: BEL UV-M51 UV- Visível). A porcentagem de degradação foi calculada usando a Equação 4 (CARVALHO, 2010).

$$\%R = \frac{C_o - C_e}{C_e}(100) \quad (4)$$

Ao qual %R indica a porcentagem do corante que foi degradado, C_o é a concentração inicial do corante em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ou ppm e C_e é a concentração após a reação de fotodegradação do corante. A porcentagem de degradação foi determinada através da média das triplicatas fotodegradações realizadas.

Figura 8- Fotografias: Fotorreator usado na fotodegradação do corante (a); Suspensão do corante com SiZn2 (b); Suspensão do corante degradado após 1 hora e 30 minutos de reação SiZn2 (c).



(a)



(b)



(c)

Fonte: Própria autora.

3.5- Reaproveitamento do Fotocatalisador SiZn2

O reaproveitamento do fotocatalisador SiZn2 foi realizado para determinar a eficiência na fotodegradação do corante índigo de carmina 30 ppm utilizando o mesmo fotocatalisador SiZn2 em várias reações de fotodegradações, até observar visualmente a capacidade de degradação diminuir.

O reaproveitamento foi realizado nas mesmas condições do procedimento de fotodegradação. A suspensão ficou sob irradiação de lâmpada de mercúrio de 125 W por 1 hora e 30 minutos. Posteriormente em repouso por 30 minutos para que ocorresse a decantação do fotocatalisador, em seguida retirou-se uma alíquota de 2,0 mL do corante degradado e colocou em um tubo de ensaio. O pó do fotocatalisador foi recuperado para outra fotorreação nas mesmas condições anterior da fotodegradação, sendo o reaproveitamento realizado por seis vezes com o mesmo procedimento, reutilizando o fotocatalisador. A porcentagem dos corantes degradados foi determinada por UV/Visível, e calculada com a mesma fórmula do procedimento de aplicação de fotodegradação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Síntese dos óxidos mistos

O sol-gel é formado através da reação de hidrólise seguida da reação de condensação, logo com a calcinação é realizado o tratamento térmico com a finalidade de formar os óxidos mistos. Através destas reações seguidas das macerações foram obtidos três materiais em forma de pós, a partir da variação da concentração do precursor acetato de zinco (FIGURA 9). O Quadro 2 mostra os resultados das porcentagens de zinco em cada pó produzido, como é observado quanto menor a concentração de acetato de zinco, menor foi a porcentagem de zinco no material, sendo proporcional a quantidade utilizada na sua produção.

Quadro 2- Concentração de acetato de zinco utilizada em cada síntese e porcentagem de zinco encontrada nos pós SiZn1, SiZn2 e SiZn3.

Fotocatalisador	Acetato de Zinco (mol)	%Zinco
SiZn1	0,01	20
SiZn2	0,03	44
SiZn3	0,06	61

Fonte: Própria autora

Figura 9- Fotografias: Amostra SiZn2 após calcinação e maceração do pó (a); Armazenamento dos fotocatalisadores SiZn1, SiZn2 e SiZn3 (b).



Fonte: Própria autora.

4.2- Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

Com a finalidade de obter informações da estrutura química dos materiais através das bandas, foram realizadas as análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR).

A Figura 10 apresenta os espectros de FT-IR nos pós de SiZn1, SiZn2 e SiZn3. De acordo com Fógia (2014) as bandas $3700-3200\text{cm}^{-1}$ correspondem às

vibrações OH do tipo referentes à molécula de água que indica a presença de íons hidroxila, portanto nas bandas entre $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ para a amostra SiZn1 e as bandas entre $3680\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ para as amostras SiZn2 e SiZn3 correspondem as mesmas vibrações de OH.

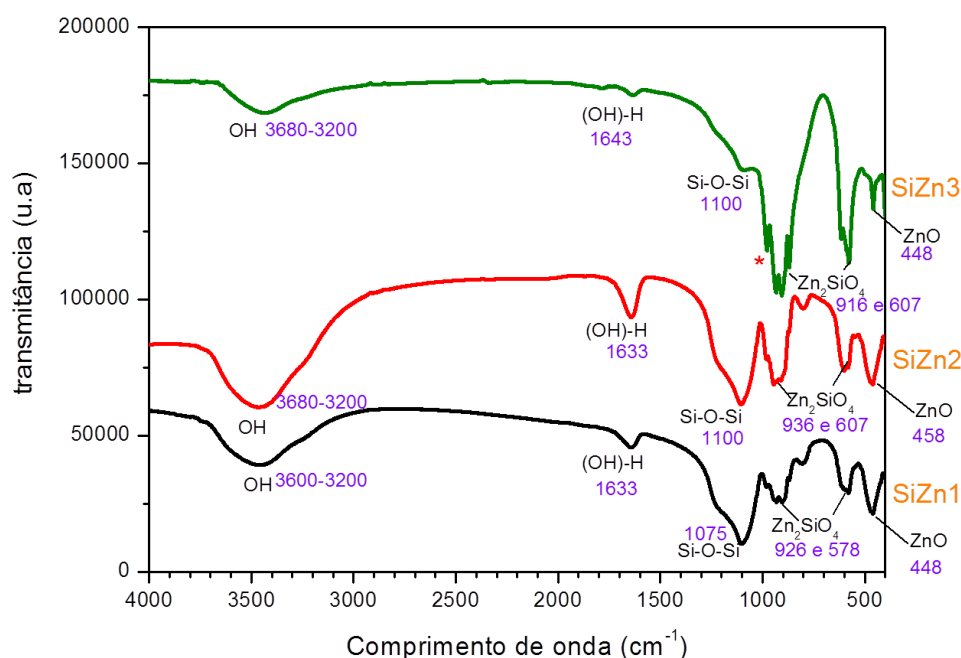
As bandas de SiZn1, SiZn2 de 1633 cm^{-1} e de SiZn3 1643 cm^{-1} estão relacionados à presença de (OH)-H, ao qual Fógia (2014) nos mostra nas bandas de 1634 cm^{-1} .

Os estiramentos em 1075 cm^{-1} para SiZn1 e 1100 cm^{-1} em SiZn2 e SiZn3 corresponde as vibrações de sílica Si-O-Si, Fógia (2014) mostra estas vibrações nas bandas 800 cm^{-1} e $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$.

De acordo com Oliveira e colaboradores (2009), ortossilicatos são caracterizados por estiramentos em $977, 934, 901, 865, 610$ e 578 cm^{-1} , portanto, em 926 e 578 cm^{-1} em SiZn1, 936 e 607 cm^{-1} para SiZn2 e 916 e 607 cm^{-1} para SiZn3, correspondem ao de silicato de zinco (Zn_2SiO_4).

É possível observar as bandas vibracionais típicas do metal ligado ao oxigênio, ZnO de SiZn1 e SiZn3 em 448 cm^{-1} , SiZn2 em 458 cm^{-1} , ao qual Jurablu (2015) nos mostra nas bandas entre $514\text{-}442\text{ cm}^{-1}$.

Figura 10- Imagem: Espectros vibracionais da região do infravermelho para os óxidos mistos SiZn1, SiZn2 e SiZn3.



Fonte: Própria autora

Pode-se observar que a ocorrência de um deslocamento na região entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} no espectro do pó SiZn3, quando comparado com os pós de SiZn1

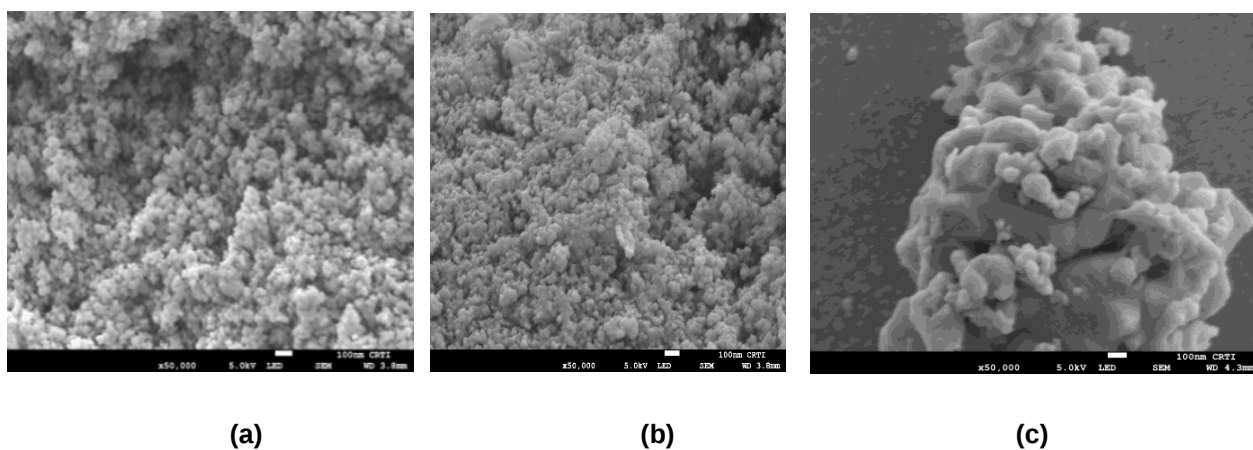
e SiZn_2 em que as bandas são mais intensas estão entre 1100 cm^{-1} até 1200 cm^{-1} . Este deslocamento no espectro de SiZn_3 é em função de novas ligações de Zn_2SiO_4 , referentes a formação da willimeta, em virtude à maior quantidade de acetato de zinco utilizada na síntese. Oliveira e colaboradores (2009) utilizaram condições reacionais similares com a síntese do SiZn_3 , e comprovaram a formação de Zn_2SiO_4 na fase cristalina no seu material, apresentando bandas de FT-IR semelhantes com o material SiZn_3 .

4.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

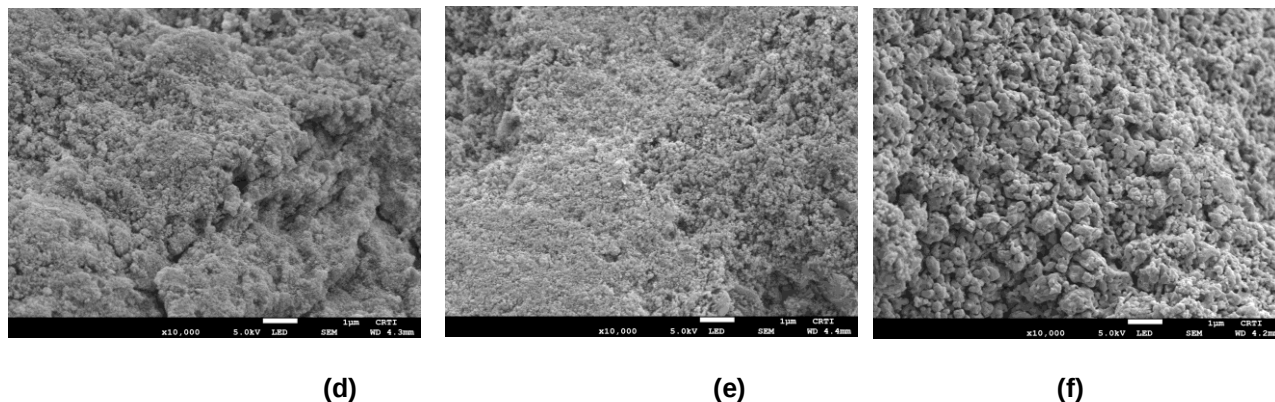
A fim de se analisar as propriedades morfológicas dos fotocatalisadores produzidos usou-se a Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV). De acordo com os resultados das imagens dos pós pode-se dizer que são estruturas com distribuição de partículas de tamanhos variados.

As imagens de MEV ampliadas 50000 vezes com escala de 100 nm e também ampliadas 10000 vezes com escala de 1 μm , mostraram que as partículas começam a segregar no SiZn_2 e SiZn_3 , sendo que para composição de SiZn_3 os aglomerados são maiores. A Figura 11 apresenta as imagens para os sólidos SiZn_1 (a), SiZn_2 (b) e SiZn_3 (c).

Figura 11- Fotografias: Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV) na escala de 100 nm ampliada 50000 vezes SiZn_1 (a), SiZn_2 (b) e SiZn_3 (c). Na escala de 1 μm ampliada 10000 vezes SiZn_1 (d) SiZn_2 (e) SiZn_3 (f).



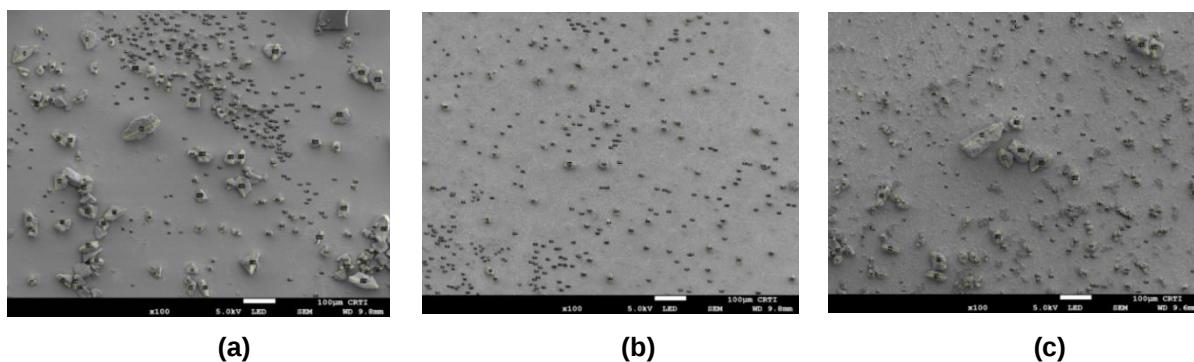
Fonte: CRTI (2021).



Fonte: CRTI (2021).

O pó de SiZn1 (FIGURA 12a) possui partículas maiores em maior quantidade e com tamanhos variados, não tão distribuídos como os demais materiais. Pode-se observar que o pó com SiZn2 (FIGURA 12b), possui partículas com tamanhos similares e mais homogêneos. O pó com SiZn3 (FIGURA 12c) possui uma quantidade de partículas com tamanhos parecidos, mas possui também uma quantidade minoritária de partículas com tamanhos diferentes, estes sendo maiores que os predominantes.

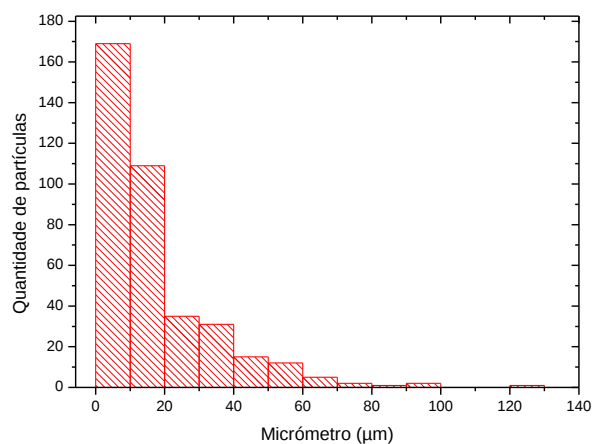
Figura 12- Fotografias: Microscopia eletrônica de varredura SiZn1 (a), SiZn2 (b) e SiZn3 (c).



Fonte: CRTI (2021).

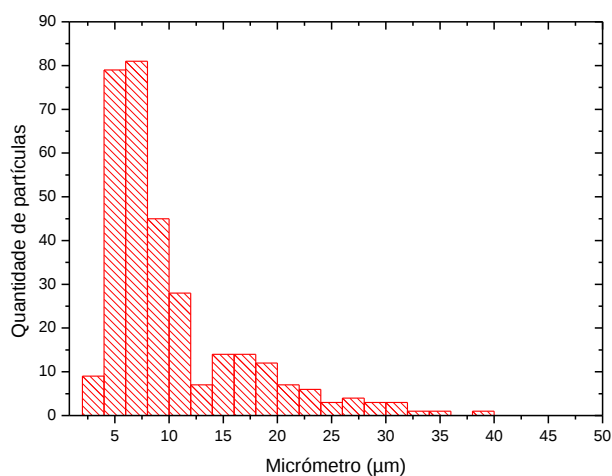
A fim de analisar a distribuição dos tamanhos dos diâmetros em micrometro por faixas percentuais, utilizaram-se os histogramas. De acordo com os dados coletados do MEV, o pó com SiZn1 apresenta cerca de 44,24% de suas partículas com tamanho de 0 até 10 micrômetro (μm) (FIGURA 13a). O SiZn2 mostrou 25,78% de partículas com tamanho de 5,5 μm (FIGURA 13b). Já o SiZn3 67,81% de partículas com tamanho de 0 até 20 μm (FIGURA 13c). Na Figura 13 mostra os histogramas com a quantidade de partículas e tamanhos de cada fotocatalisador.

Figura 13- Imagens: Histogramas com a quantidade de partículas e tamanhos em micrómetro (μm) SiZn1 (a), SiZn2 (b) e SiZn3 (c).



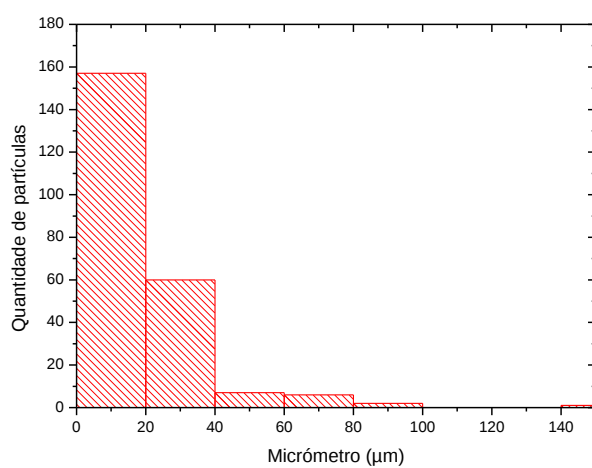
(a)

Fonte: Própria autora.



(b)

Fonte: Própria autora.



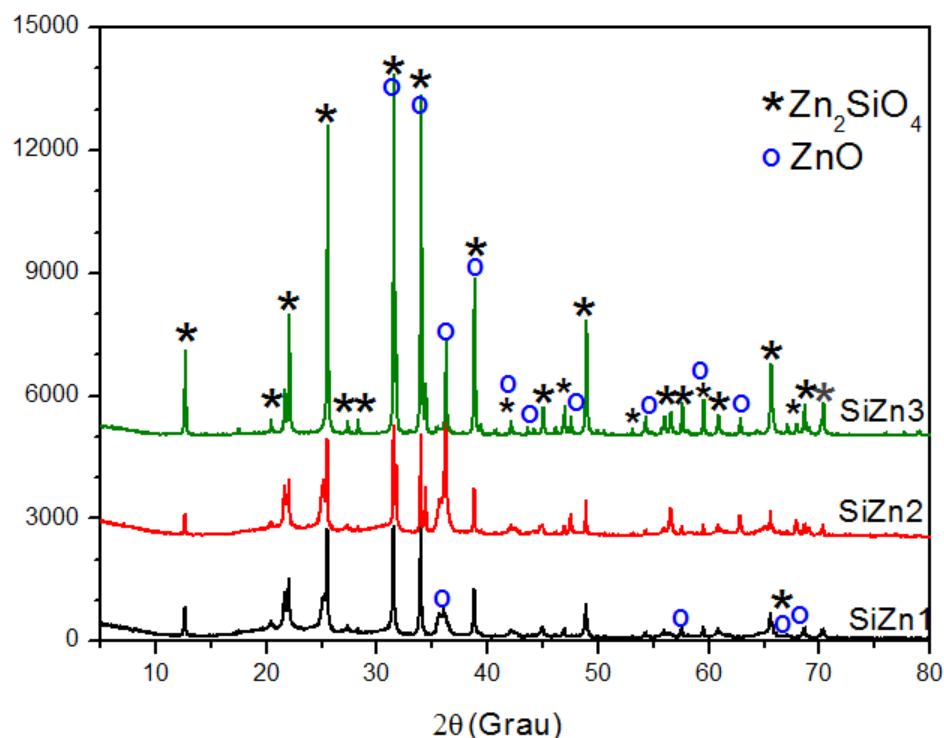
(c)

Fonte: Própria autora.

4.4- Difractometria de Raios-X (DRX)

A difração de raios-x foi realizada para obter informações sobre a cristalinidade a respeito dos materiais produzidos, obtendo informações das possíveis fases cristalinas formadas. Na difração de raios-x foi utilizado o programa *Crystallographica Search-Match*, como banco de dados, obtendo assim informações das fases presentes nos pós. Nas amostras produzidas pode-se observar a predominância da Willemita estrutura romboédrica indexada pela carta n° 37-1485, de sílica de zinco (Zn_2SiO_4) carta n° 36-1451, mas, mesmo assim, obteve-se fase secundária de óxido de zinco (ZnO), apresentando estrutura hexagonal n° 36-1451.

Figura 14- Imagem: Difractometria de raios-x para os pós com: SiZn1, SiZn2 e SiZn3.



Fonte: Própria autora.

De acordo com os difratogramas de raios-x dos materiais SiZn a partir de SiZn1, contém a presença de duas fases cristalinas, a de Zn_2SiO_4 majoritária e de ZnO . Alguns picos são característicos de duas fases, ao qual representa a presença de Zn_2SiO_4 e ZnO . A formação da fase do ZnO ocorre pela segregação do zinco no material, ficando então mais definida no SiZn3, que já era de se esperar por ter utilizado maior concentração de acetato de zinco na síntese.

De acordo com as técnicas utilizadas para caracterização a espectroscopia do infravermelho (FT-IR) com os de difratogramas de raios-x, os resultados estão

ligados uns com os outros mostrando que todas as amostras contém a presença de Zn_2SiO_4 e ZnO . As duas técnicas se complementam, comprovando que foram produzidos os óxidos mistos.

4.5- Espectroscopia de Reflectância Difusa

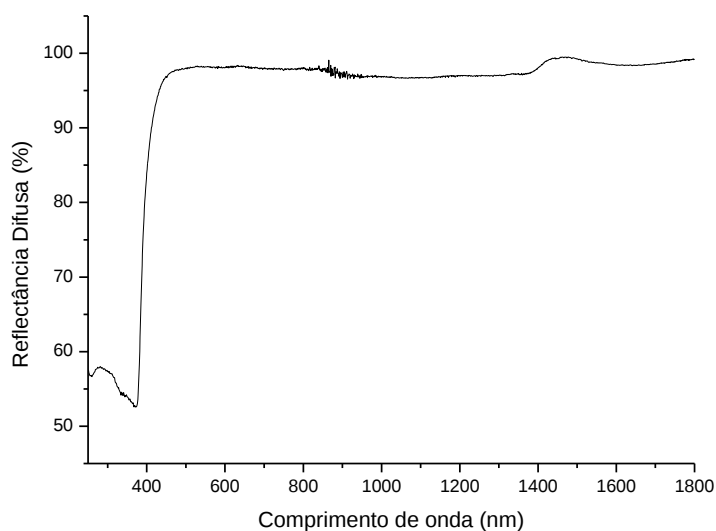
Através da técnica de Reflectância Difusa foi possível estimar os valores de *band gap* para os pós, sendo que estes apresentaram valores muito próximos, sendo de 3,05 eV para o SiZn_2 e 3,00 eV para SiZn_3 (FIGURA 16), estes valores indicam que os pós obtidos são semicondutores.

A literatura relata que valores satisfatórios de *band gap* para reações de fotodegradação estão entre 2,7 eV até 3,8 eV (BUENO *et al.*, 2019).

O SiZn_2 e SiZn_3 foram escolhidos para estimar o valor de *band gap* porque tiveram a melhor atividade fotocatalítica que o SiZn_1 . Os valores de *band gap* próximos para os dois fotocatalisadores são coerentes, pois ambos materiais, apresentaram percentual de degradação do corante aproximado, sendo de 94% em 3 horas para o SiZn_3 e de 99,05% em 1 hora 30 minutos para o SiZn_2 .

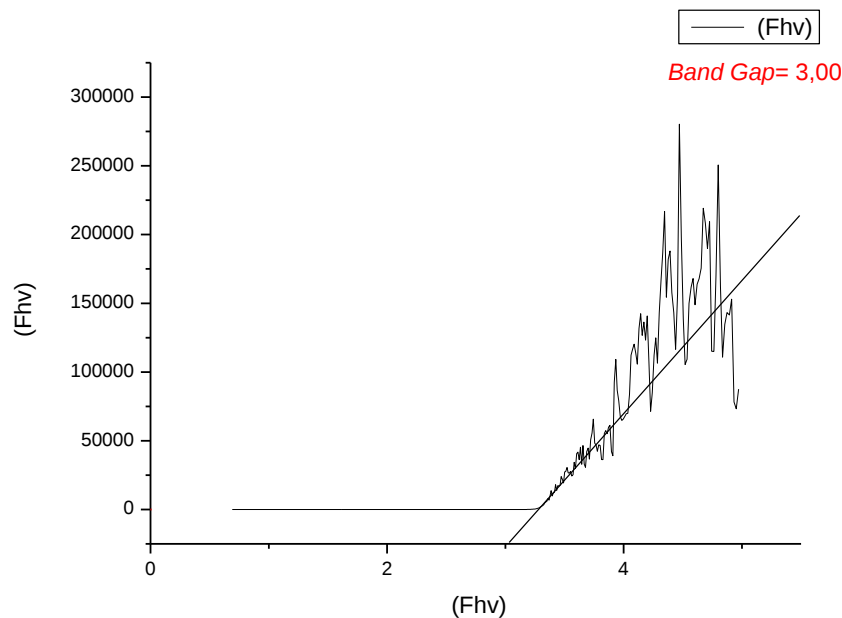
No espectro de relectância difusa a amostra apresenta aproximadamente 97% de reflectância elevada (FIGURA 15).

Figura 15- Imagem: Espectro de reflectância difusa SiZn_3 (a) Espectro estimando o valor do *band gap* do SiZn_3 (b).



Fonte: Própria autora.

Figura 16- Imagem: Espectro estimando o valor do *band gap* do SiZn3.



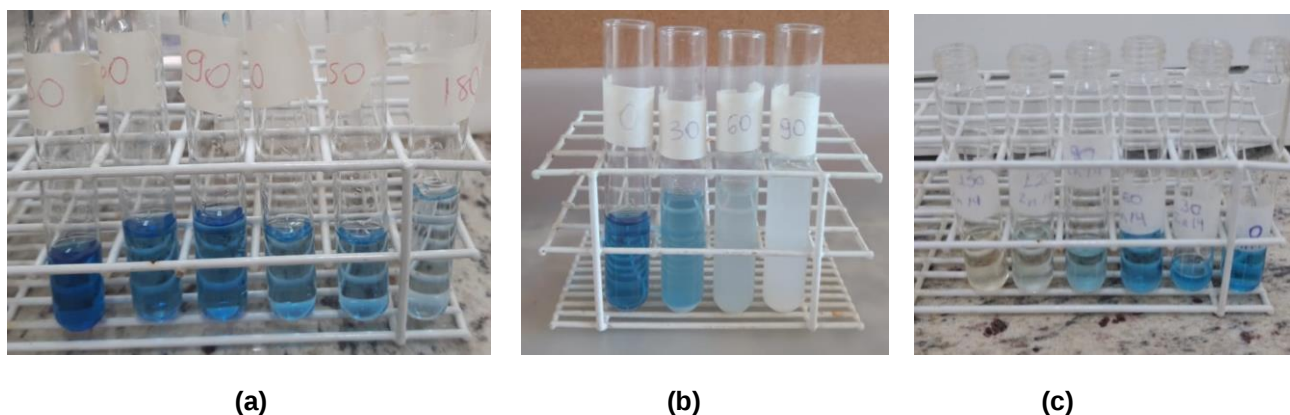
Fonte: Própria autora.

Nas técnicas de caracterização DRX e IFT-IR foi observado a presença de fases de ZnO e Zn_2SiO_4 nos pós produzidos. O ZnO possui valor de *band gap* de 3,37 eV (MAYRINCK, 2014), o silicato de zinco na forma de Willemite, possui *band gap* 5,24 eV (ALIBE *et al.*, 2018) e a sílica *band gap* de 11,0 eV (CHEN, 2002). Os materiais produzidos não são puros, o que explica o valor encontrado. Os valores obtidos nos pós estão mais próximos de ZnO e como são semicondutores podem ser aplicados em reações de fotodegradação.

4.6- Aplicação em Fotodegradação

Para a degradação do corante índigo de carmina utilizou-se a fotocatalise heterogênea que envolveu a ativação do semicondutor Si/Zn com a luz artificial. Na Figura 17 temos as fotos das suspensões dos corantes após a reação de fotodegradação.

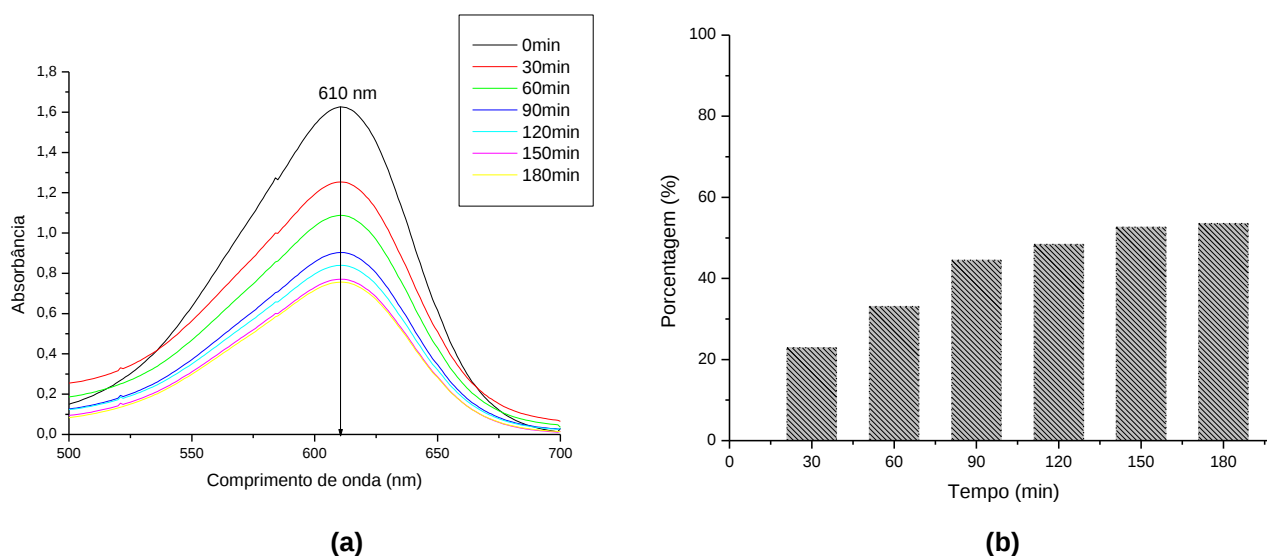
Figura 17- Fotografias: Suspensões com corante índigo de carmina SiZn1 3 horas de reação (a), SiZn2 1 hora e 30 minutos de reação (b) e SiZn3 3 horas de reação (c).



Fonte: Própria autora

O processo de fotodegradação é caracterizado primeiramente pela adsorção do corante pelo sólido, seguido da reação do substrato com os radicais livres na superfície do material. Observamos que para o SiZn2 o corante foi o mais degradado após 1 hora e 30 minutos de reação. A fotodegradação heterogênea segue um esquema contínuo e dinâmico de sucessivas reações na superfície do semiconductor, a Figura 18 mostra a atividade fotocatalítica do óxido misto SiZn1.

Figura 18- Imagens: Espectros de UV-Vis das suspensões de fotodegradação contendo a amostra de SiZn1 e corante índigo de carmina (a); Porcentagem de degradação do corante com o SiZn1 (b).

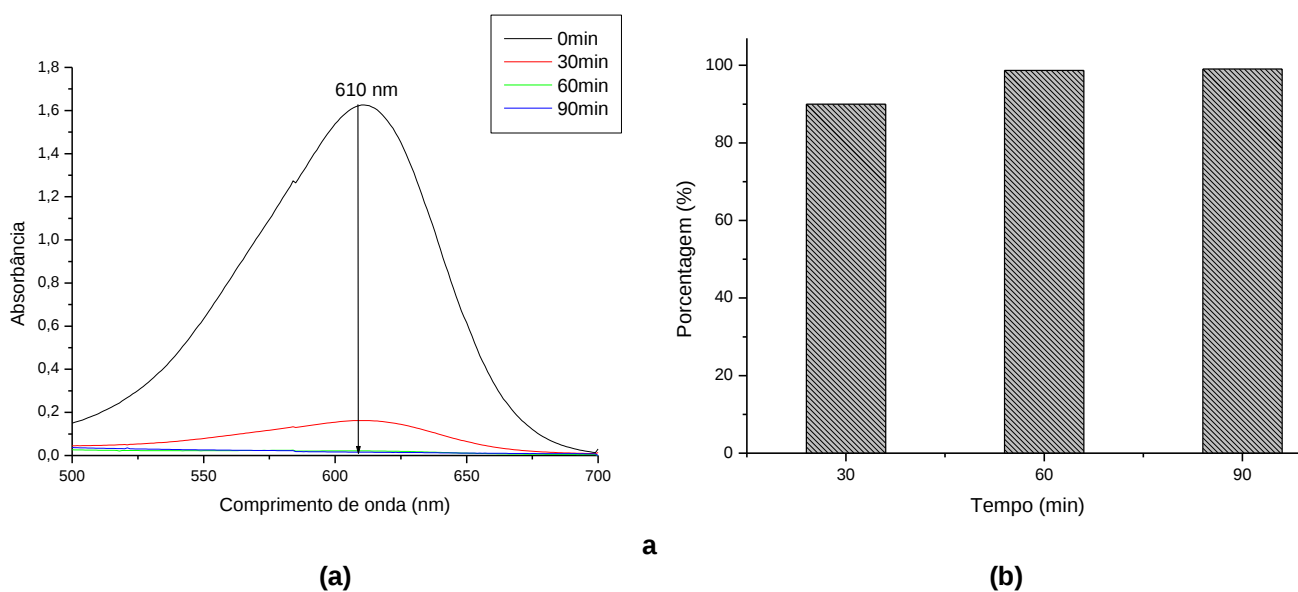


Fonte: Própria autora

Observamos que quanto maior a absorbância maior é a concentração do corante na amostra, e com o SiZn1 a absorbância diminui com o passar do tempo de reação. A atividade fotocatalítica deste fotocatalisador é de 53,53% em 3 horas de

reação. Na Figura 19 temos a atividade fotocatalítica do óxido SiZn2.

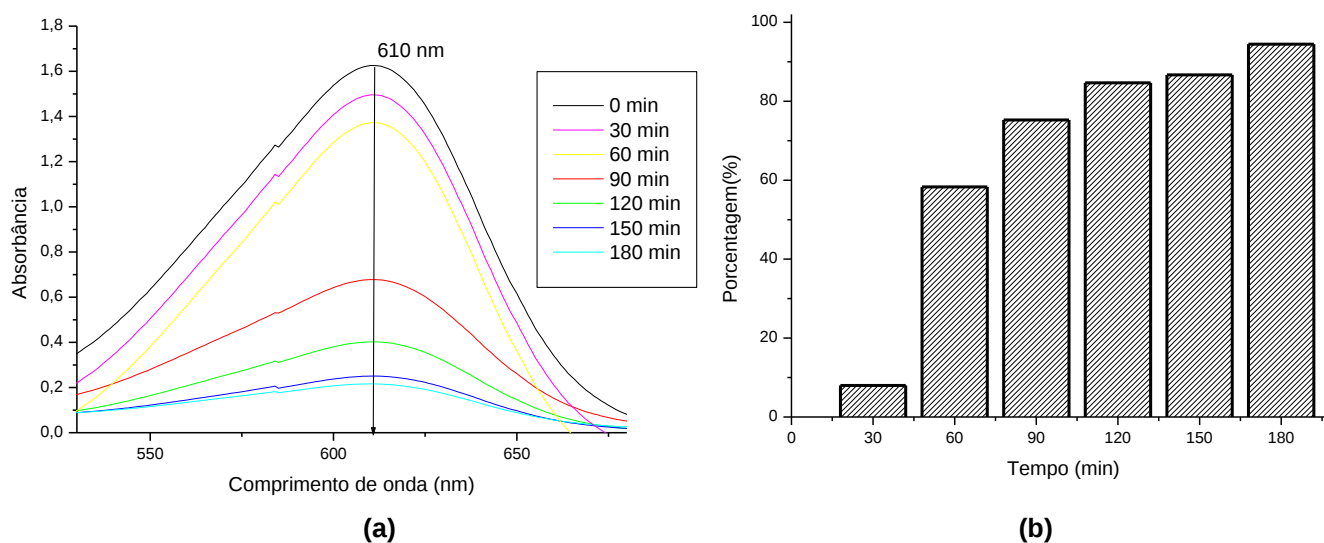
Figura 19- Imagens: Espectros de UV-Vis das suspensões de fotodegradação contendo a amostra de SiZn2 com o corante índigo de carmina (a); Porcentagem de degradação do corante com o SiZn2 (b).



Fonte: Própria autora

Com o SiZn2 também resultou que a absorbância diminui com o passar do tempo da reação de fotodegradação. A atividade fotocatalítica deste material foi a mais eficiente sendo 99,05% de degradação em 1 hora e 30 minutos de reação. Na Figura 20 temos a atividade fotocatalítica do SiZn3.

Figura 20- Imagens: Espectros de UV-Vis das suspensões de fotodegradação contendo a amostra de SiZn3 com o corante índigo de carmina (a); Porcentagem de degradação do corante com o SiZn3 (b).



Fonte: Própria autora

Com fotocatalisador SiZn3 resultou que a absorbância diminui também com o passar do tempo da reação de fotodegradação. A atividade fotocatalítica deste material foi 94% de degradação em 3 horas de reação.

Com intuito de avaliar o melhor fotocatalisador o SiZn2 se destacou em obter maior percentual de degradação e em menor tempo que os demais fotocatalisadores como mostrado no Quadro 3 o percentual de degradação e tempo de fotorreação.

Quadro 3- Porcentagem de degradação e tempo de fotorreação para cada fotocatalisador.

Fotocatalisador	Degradação (%)	Tempo (min)
SiZn1	53,53	180
SiZn2	99,05	90
SiZn3	94	180

Fonte: Própria autora.

4.7- Reaproveitamento do Fotocatalisador SiZn2

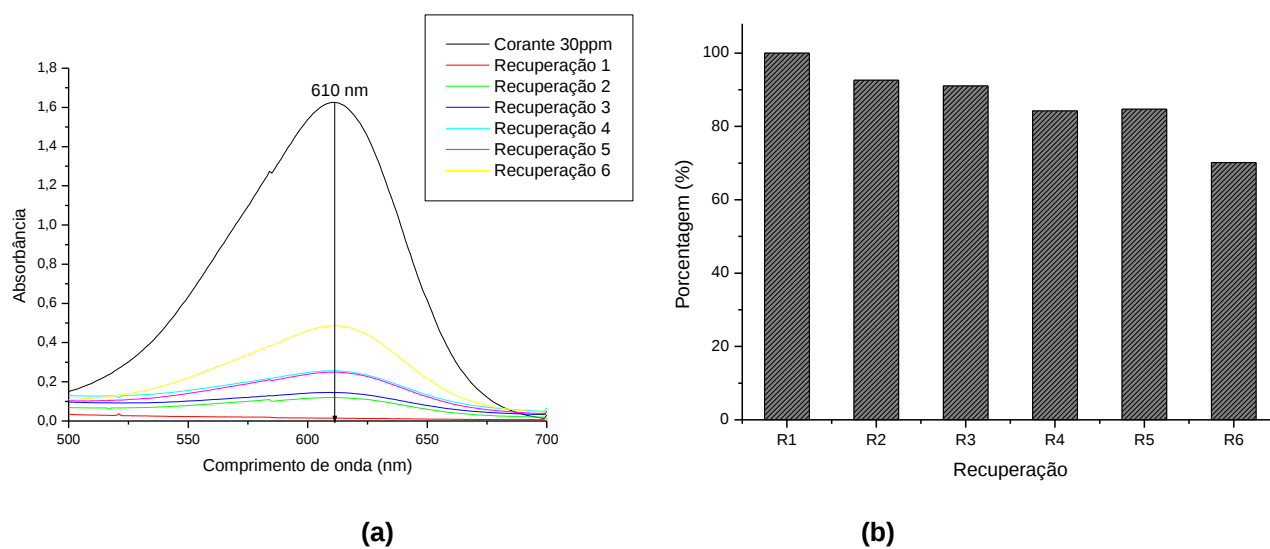
Dentre os sólidos estudados o SiZn2 foi o que apresentou melhor atividade fotocatalítica no percentual de degradação e tempo, o que justificou a sua escolha para ser reaproveitado. O sólido foi recuperado e reutilizado seis vezes como mostra na Figura 21. O SiZn2 mostrou ser bem eficiente pois na primeira fotodegradação obteve-se 100% de degradação do corante índigo de carmina 30 ppm, já na última utilização do corante recuperado foi de 70,13% (FIGURA 22b) mostrando que o material pode ser reutilizado várias vezes para a fotodegradação do corante, demonstrando ter uma alta aplicação em processos de grande escala.

Figura 21- Fotografia: Suspensões do corante com fotocatalisador SiZn2 usado em seis reciclagens.



Fonte: Própria autora

Figura 22- Imagens: Espectros de UV-Vis das suspensões de fotodegradação contendo a amostra de SiZn2 usado na recuperação (a); Porcentagem de degradação do corante com o SiZn2 de 1 hora e 30 min usado na recuperação (b).



Fonte: Própria autora

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho de conclusão de curso, foi produzido com êxito os óxidos mistos SiZn, ambos sintetizados com quantidades de acetato de zinco diferentes sendo 0,01 mol para SiZn1, o SiZn2 com 0,03 mol de acetato de zinco e o SiZn3 com 0,06 mol. De acordo com as comparações das sínteses produzidas pode-se afirmar que a utilização da quantidade do acetato de zinco como precursor da síntese influencia na fotodegradação total do corante, assim a amostra SiZn2 com 44% de zinco presente foi a mais indicada para a degradação do corante têxtil índigo de carmina, obtendo a maior porcentagem de degradação que foi de 99,05% nas fotodegradações, e também obteve 100% de degradação na primeira fotodegradação da recuperação, mostrando ser um eficiente fotocatalisador em fotorreações que é reutilizado degradando até 70,13% do corante índigo de carmina na sexta reutilização do mesmo material. No SiZn1 não obteve uma degradação favorável devido ter 20% de zinco na amostra, sendo pouca quantidade de semicondutor para a reação de fotodegradação degradando apenas 53,53%. Nos materiais SiZn1 e SiZn2 obtivemos materiais com a matriz sílica, já no SiZn3 a matriz é o zinco e a sílica está atuando como dopante obtendo uma inversão de matriz, por isso a fotoatividade não foi completa sendo de 94%, pois obteve-se 60% de zinco sendo de maior quantidade do que o silício.

De acordo com as caracterizações realizadas FT-IR, DRX e MEV, mostrou nas bandas de FT-IR que em todos os materiais apresentam a presença dos óxidos mistos ZnO e Zn_2SiO_4 Willemite, sendo que os picos na DRX de SiZn3 mostra a Willemite mais definida do que nos outros materiais. No MEV foi mostrado a maior aglomeração de partículas no material SiZn3 e no FT-IR um descolamento nas bandas que diferencia o SiZn3 dos outros fotocatalisadores, devido a maior quantidade de acetato de zinco como precursor na síntese, comprovando que os resultados das caracterizações se complementam. A espectroscopia de reflectância difusa mostrou que os valores de *band gap* são valores adequados de um bom semicondutor para reação de fotodegradação sendo de 3,05 eV para o SiZn2 e 3,00 eV para SiZn3.

6. REFERÊNCIAS

- ALIBE, I. M.; MATORI, K. A.; SIDEK, H. A. A.; YAAKOB, Y.; RASHID, U.; ALIBE, A. M.; ZAID, M. H. M.; NASIR, S.; NASI M. M. Effects of polyvinylpyrrolidone on structural and optical properties of willemite semiconductor nanoparticles by polymer thermal treatment method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 136, n. 6, p. 2249–2268, 2019.
- BERNADES, A. A.; BULHOSA, M. C. S.; GONÇALVES, F. F.; D'OCA, M. G. M.; WOLKE, S. I. Materiais $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ Para A Degradação Fotocatalítica De Diuron. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1343-1348, 2011.
- BOLZON, L. B. **Nb_2O_5 como Fotocatalisador para a Degradação do Índigo de Carmina**, 2007. 55 p. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.
- BRAGA, A. N. S.; DUARTE, J. F. N.; MENEZES, R. R.; LIRA, H. L.; NEVES G. A. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 60–73, 2014.
- 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**, v. 42, n. 6, p. 661-675, 2019.
- CARVALHO, V. A. **Síntese pelo método Sol-Gel de catalisadores nanoestruturados de ZnO dopados com cobre para emprego de degradação fotocatalítica de ciprofloxacino**, 2018. 43 p. Dissertação (Mestrado em Química)- Centro de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, 2018.
- CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n.2, p. 358-363, 2010.
- CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da Fotocatálise Heterogênea Sobre Ti/TiO_2 na Descoloração de Corantes Sintéticos. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2423-2428, 2009.
- CHEN, Y. T. Size effect on the photoluminescence shift in wide band-gap material: A Case Study of SiO_2 Nanoparticles. **Tamkang Journal of Science and Engineering**. v. 5, n. 2, p. 99-106, 2002.
- COSTA, L. L. **Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes**, 2009. 57 p. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

DAVOLOS, M. R.; PIRES, A. M. Luminescence of Europium(III) and Manganese(II) in Barium and Zinc Orthosilicate. **Chemical Materials**, v. 13, n. 1, p. 21–27, 2001.

FARIA, E. A.; MARQUES, J. S.; DIAS, I. M.; ALBUQUERQUE, R. D. A.; SUAREZ, P. A. Z.; PRADO, A. G. S. Nanosized and Reusable SiO₂/ZrO₂ Catalyst for Highly Efficient Biodiesel Production by Soybean Transesterification. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 20, n. 19, p. 1-7, 2009.

FÓGIA, 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.

GRANDO, S. R. **Uso da metodologia sol-gel na preparação de materiais amorfos e nanoestruturados à base de sílica contendo grupos orgânicos com propriedades específicas**, 2014. 124 p. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

JURABLU, S.; FARAHMANDJOU, M.; FIROOZABADI, T. P. Sol-gel synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles: study of structural and optical properties. **Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran**, v. 26, n. 3, p. 281-285, 2015.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002

LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. N. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. **Ambiência**, v. 4, n. 2, p. 309–325, 2008.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. M.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.

MAIA, L. J. Q.; MASTELARO, V.R.; BERNARDI, M. I. B.; FEITOSA, C. A. C.; ZANATTA, A. R.; HERNANDES, A. C. Synthesis and characterization of beta barium borate thin films obtained from the BaO–B₂O₃–TiO₂ ternary system, **Thin Solid Films**, V. 457, p. 246–252, 2004.

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M, C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 561-571, 2017.

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado, **Revista Virtual de Química**, V. 6, n. 5, p. 1185-1204, 2014.

MEZALIRA, D. Z. **Preparação e Caracterização de Materiais com Propriedades Catalíticas para a Obtenção de Hidrogênio e Carbono Nanoestruturado a Partir da Decomposição do Etanol e do Glicerol**, 2011. 256 p. Tese (Doutorado em Química)- Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

MORALES, A. E.; MORA, E. S.; PAL, U. **Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures**, *Revista Mexicana de Física*. v. 53, nº 5, p. 18-22, 2007.

- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A. fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
- OLIVEIRA, H. F. N.; TRINCA, R. B.; GUSHIKEM, Y. Síntese e estudo de ortossilicatos de zinco luminescentes com aplicação da técnica sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1346–1349, 2009.
- OLIVEIRA, S. A. **Avaliação Cinética e Potencial do Nb₂O₅ Obtido a Partir de um Complexo de Níbio Para Formação do Oleato de Metila Através da Reação de Esterificação do Ácido Oleico**, 2014. 127 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.
- OLIVEIRA, W. V. **Síntese, Caracterização e Aplicação de TiO₂ Suportado em Sepiolita Pelo Método Sol-Gel**, 2017. 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais)- Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2017.
- PANDOLI, O.; ROSSOB, T. D.; SANTOS, V. M.; REZENDE, R. S.; MARINKOVIC, B. A. Prototipagem de microrreatores fotocatalíticos e testes de fotodegradação de corantes orgânicos. **Química Nova**, v. 38, n. 6, p. 859–863, 2015.
- PEDROZA, C. R.; **Espectroscopia Ramam em Nanocompósitos de CoFe₂O₄/SiO₂ preparados pelo método sol-gel**, 2007. 77 p. Dissertação (Mestrado em Física)- Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.
- PEREIRA, M. F. **Óxido de Zinco Dopado para Produção de Biodiesel**, 2016. 118 p. Tese (Doutorado em Química)- Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.
- PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A. Aplicação e modificação química da sílica obtida de areia. **Química Nova**, v. 28, n.3, p. 544–547, 2005.
- RIBEIRO, P. C.; LIRA, H. L.; SASAKI, J. M.; COSTA, A.C F. M. Fotocatálise do corante vermelho de metila com TiO₂ obtido pelo método Pechini. **Revista Materia**, v. 17, n. 2, p. 988–996, 2012.
- SAMADI, M.; ZIRAK, M.; NASERI, A.; KHORASHADIZADE, E.; MOSHFEGH, A. Z. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. **Thin Solid Films**, v. 605, p. 2 -19, 2016.
- SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 3^a ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 376 p.
- SILVA, I. B. **Aplicação de Tratamentos Eletroquímicos para Remediação de Solo Contaminado por Corante**, 2017. 57 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Grau de Engenharia Ambiental)- Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.
- SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A. **Caracterização de Materiais Catalíticos**, 2008 66 p. Qualificação (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores)- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2008.

SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂. Testes fotocatalíticos. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 85–89, 2010.

TAFAREL, G. P. G. **Síntese e Caracterização de Catalisadores Óxidos Metálicos para Oxidação de Benzeno e Tolueno**, 2018, 36 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química)- Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O. Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. **Eclética Química**, v. 30, n. 4, p. 7–12, 2005.