



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA – UEPB
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE/PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – DQ
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL – QI

RAYANE DA SILVA ARAÚJO

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS SIMPLES E ÓXIDOS
BINÁRIOS A BASE DE $\text{Si}_y\text{Zn}_{y-1}\text{O}$ NA DESCOLORAÇÃO DO VERDE DE
MALAQUITA**

CAMPINA GRANDE - PB

2020

RAYANE DA SILVA ARAÚJO

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS SIMPLES E ÓXIDOS BINÁRIOS A BASE
DE $\text{Si}_Y\text{Zn}_{Y-1}\text{O}$ NA DESCOLORAÇÃO DO VERDE DE MALAQUITA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Coordenação do curso de Química Industrial do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves

Campina Grande-PB

2020

A663p Araújo, Rayane da Silva.

Preparação de óxidos simples e óxidos binários a base de $\text{Si}_2\text{Zn}_3\text{O}_{10}$ na descoloração do verde de malaquita [manuscrito] / Rayane da Silva Araujo. - 2020.

22 p.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.

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

1. Óxidos binários. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. Verde malaquita. I. Título

21. ed. CDD 660

RAYANE DA SILVA ARAÚJO

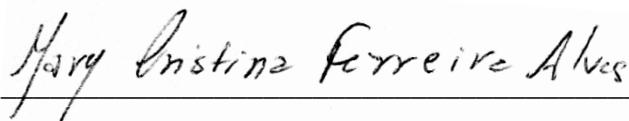
**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS SIMPLES E ÓXIDOS BINÁRIOS A BASE
DE $\text{Si}_x\text{Zn}_{y-1}\text{O}$ NA DESCOLORAÇÃO DO VERDE DE MALAQUITA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Coordenação do curso de Química Industrial do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

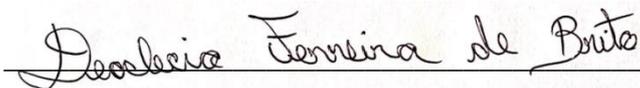
Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em: 16/12/2020.

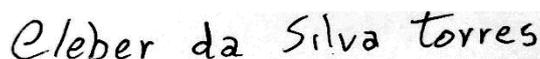
BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr Deoclécio Ferreira de Brito
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Me. Cleber da Silva Torres
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

A Deus por caminhar sempre ao meu lado, a
minha mãe por todo amor e carinho,
DEDICO.....

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Difratogramas de Raios-X dos óxidos puros e binários à 800 °C por 4 horas (a) ZnO, (b) SiO ₂ , (c) Zn _{0,95} Si _{0,05} O e (d) Zn _{0,90} Si _{0,10} O.....	14
Figura 2 –	Espectros na região do infravermelho dos óxidos simples e binários tratados a 800 °C por 4 horas (a) ZnO e (b) SiO ₂	15
Figura 3 –	Espectros na região do infravermelho dos óxidos simples e binários tratados a 800 °C por 4 horas	16
Figura 4 –	Espectros de absorção da solução do Verde malaquita sob presença das diferentes amostras (a) ZnO, (b) SiO ₂ , (c) Zn _{0,95} Si _{0,05} O e (d) Zn _{0,90} Si _{0,10} O com o tempo de monitoramento de 0, 2, 4 e 6 horas	17

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Reagentes utilizado nas sínteses	12
Tabela 2 –	Porcentagem de descoloração do corante MG (monitoramento da banda 616 nm)	18

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difração de Raio-X
EG	Etileno Glicol
IV	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
MG	Verde Malaquita
TEOS	Tetraetoxsilano
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO	10
2.0	METODOLOGIA	11
2.1	Preparação dos óxidos	12
2.2	Testes fotocatalíticos	13
3.0	RESULTADOS E DISCUSSÕES	14
3.1	Difração de Raio-X	14
3.2	Espectroscopia na região do infravermelho.....	15
3.3	Testes fotocatalíticos	17
4.0	CONCLUSÃO	18
	REFERÊNCIAS	19

Preparação e aplicação de óxidos simples e óxidos binários a base de $\text{Si}_y\text{Zn}_{y-1}\text{O}$ na descoloração do Verde Malaquita

Rayane da Silva Araújo⁽¹⁾; Mary Cristina Ferreira Alves⁽²⁾.

⁽¹⁾ Estudante de Graduação de Química Industrial; Universidade Estadual da Paraíba; Campina Grande, PB; rayanearj@gmail.com ⁽²⁾ Professora do Departamento de Química e do Programa de Pós-Graduação em Química; Universidade Estadual da Paraíba; Campina Grande, PB; mary.alves@cct.uepb.edu.br.

RESUMO

A contaminação de águas por efluentes têxteis tem acarretado grande impactos ao meio ambiente em relação aos corpos hídricos. Neste sentido, a comunidade científica tem relatado sobre métodos de tratamento desses efluentes contaminados que pode ocorrer por processos físicos, biológicos ou químicos. Dentre os processos químicos, pode-se destacar a fotocatalise heterogênea, onde óxidos simples e binários têm atuado nestes processos como fotocatalisadores. Assim, o objetivo deste estudo foi a preparação e caracterização dos óxidos a base de $\text{Si}_y\text{Zn}_{y-1}\text{O}$ (0; 5; 10% em mol) pelo método dos precursores poliméricos que se baseia na formação de um complexo metálico, polimerizado pelo Etileno Glicol ocorrendo uma reação de esterificação formando uma resina polimérica, composta por ésteres e água, tratadas termicamente para obtenção de materiais para serem aplicados na descoloração do corante Verde Malaquita (MG). Os óxidos sintetizados foram caracterizados por Difração de Raio-X e Espectroscopia de Infravermelho, e os testes fotocatalíticos foram acompanhados por Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível. As análises de DRX e infravermelho confirmaram que os óxidos foram obtidos com sucesso pelo método dos precursores poliméricos. Em relação a eficiência fotocatalíticas dos materiais na descoloração do MG, todas as amostras apresentaram uma eficiência de 83 - 88 % com tempo reacional de 6 horas. O $\text{Zn}_{0,90}\text{Si}_{0,10}\text{O}$ apresentou melhor resultado em relação ao monitoramento de 4 e 6 horas, em comparação as demais amostras. Acreditamos que este resultado pode estar relacionado a assimetria promovida na rede do ZnO devido a presença do Silício.

Palavras-Chaves: Óxidos binários, Fotocatálise heterogênea, Verde de malaquita

ABSTRACT

The contamination of water by textile effluents has had great impacts on the environment in relation to water bodies. In this sense, the scientific community has reported on methods of treating these contaminated effluents that can occur through physical, biological, or chemical processes. Among the chemical processes, we can highlight the heterogeneous photocatalysis, where simple and binary oxides have acted in these processes as photocatalysts. Thus, the objective of this study was the preparation and characterization of oxides based on $\text{Si}_y\text{Zn}_{y-1}\text{O}$ (0; 5; 10 mol%) by the method of polymeric precursors which is based on the formation of a metallic complex, polymerized by Ethylene Glycol occurring esterification reaction forming a polymeric resin, composed of esters and water, thermally treated to obtain materials to be applied in the decolorization of the dye malachite green (MG). The synthesized oxides were characterized by X-Ray Diffraction and Infrared Spectroscopy, and the photocatalytic tests were accompanied by Absorption Spectroscopy in the UV-Visible Region. The XRD and infrared analyzes confirmed that the oxides were successfully obtained by the polymeric precursors method. Regarding the photocatalytic efficiency of the materials in the decolorization of MG, all samples showed an efficiency of 83 - 88% with a reaction time of 6 hours. The $\text{Zn}_{0.90}\text{Si}_{0.10}\text{O}$ showed the best result in relation to the monitoring of 4 and 6 hours, in comparison to the other samples. We believe that this result may be related to the asymmetry promoted in the ZnO network due to the presence of Silicon.

Keywords: Binary Oxides, Heterogeneous Photocatalysis, Malachite Green.

1.0 INTRODUÇÃO

A maioria dos processamentos industriais necessitam de uma grande quantidade de água para desempenhar suas atividades, ficando atrás apenas do setor agrícola. Neste contexto, as indústrias têxteis apesar de serem extremamente importante para o desenvolvimento socioeconômico do país, tem sido a grande vilã no processo de contaminação de recursos hídricos, devido a necessidade de utilização de grande volume de água em seus processos e a utilização de variado número de produtos químicos com estruturas carcinogênicas e de difícil degradação, tais como os corantes têxteis (TOUNSADI et al., 2020). Esses corantes por serem não biodegradável e de alta toxicidade, originam doenças, transportadas por inalação e/ou contato cutâneo, ou seja, caso águas contaminadas por corantes venham a ter contato diretamente com a pele, pode vir a causar inúmeros problemas a saúde, como irritação e bolhas na pele (TOUNSADI et al., 2020).

Esses corantes presentes diariamente nos recursos hídricos são capazes de modificar todo o sistema aquático, desde uma poluição visual até uma grave contaminação toxicológica, prejudicando toda a vida aquática que se encontra expostos a esses contaminantes, a literatura reporta a capacidade desses corantes de modificar toda natureza dos seres vivos presentes nos recursos hídricos, como: Lagos, rios e mares, devido sua característica mutagênica. Os corantes têxteis são extremamente venenosos e potencialmente tóxicos, juntamente com uma ampla gama de poluentes industriais, e estão ligados à contaminação ambiental e doenças fatais em animais (QAMAR et al., 2020).

O corante Verde Malaquita (MG), utilizado no presente trabalho, é usado por diferentes indústrias, por exemplo, como corante em seda; como aditivo corante alimentar; e como um corante em lã, couro, algodão, juta e papel. O MG é um corante catiônico de grande utilização nos processos de tingimento das indústrias têxteis e em alguns processos de aquiculturas tendo como função o controle de protozoários e contaminações fúngicas, a literatura reporta que esse corante possui alto grau de toxicidade, como também pode ser cancerígeno e mutagênico (YONG et al., 2015., BAEISSA, 2016., SHALABY, EMAM, ANWAR, 2017).

Neste sentido, inúmeras pesquisas procuram descobrir formas e métodos para o tratamento desses efluentes têxteis usando processos biológicos, físicos e químicos. A literatura vem relatando trabalhos envolvendo a degradação e descoloração deste tipo de contaminante por processos biológicos (sistemas de lodo ativado, lagoas aeradas) (CORREA et al., 2009), processos físicos (filtração, coagulação ou floculação), processos químicos (precipitação e oxidação química, adsorção) (KUNZ et al., 2002, VASQUES et al., 2011, DOTTO et al., 2011) e processos fotocatalíticos (CATANHO et al., 2006, TEIXEIRA et al., 2019).

A Fotocatálise Heterogênea é um caso particular dos POA's (Processos Oxidativos Avançados) vem sendo bastante aplicada no processo de tratamento de efluentes têxteis, onde se

baseia na formação de radicais com alto poder oxidante catalisado por um semicondutor irradiado, os quais são capazes de promover a degradação e descoloração de uma grande variedade de compostos orgânicos (CERVANTES, ZAIA E SANTANA, 2009, KLAFKE et al., 2016).

O processo de fotocatalise pode ocorrer através de dois prováveis mecanismos na reação. O mecanismo direto, que pode ser explicado com base na produção de elétrons e buracos pela fotoexcitação do catalisador, no qual a molécula do corante adsorve diretamente sobre a superfície do catalisador, para formar um estado reativo onde ocorrerá a oxidação direta do corante. E o mecanismo indireto que está relacionado com a produção de pares elétron-buraco em que são fotogerados na superfície do catalisador. O buraco atrai moléculas de água que conduzem à formação de radicais $\text{HO}\cdot$ e H^+ , permitindo a formação de H_2O_2 que se decompõem em radicais $\text{HO}\cdot$ por meio da sua reação com o oxigênio fornecido no meio, que é reduzido no processo pelos elétrons na banda de condução (RAUF E ASHRAF 2009., LEITE, 2019).

Alguns fatores podem contribuir para acelerar a fotocatalise, como área superficial, interação com os substratos a serem degradados, o valor do *band gap*, entre outros. Neste sentido, é importante a busca de um fotocatalisador que consiga aliar todos esses efeitos (OLIVEIRA, 2013; LOPES, 2013.; DJOUADI et al., 2018). Dentre os semicondutores relatados, os óxidos de ZnO, TiO_2 , CdS e SnO_2 tem se destacados (CASTAÑEDA - JUÁREZ et al., 2019, LOPES et al., 2015). Por outro lado, os óxidos binários também vêm se destacando como fotocatalisadores por apresentar a possibilidade de reunir características proeminentes de dois óxidos visando à obtenção de materiais com características e propriedades melhoradas. O termo óxido binário pode ser entendido como sendo a junção de dois ou mais óxidos que juntos irão formar compostos com propriedades superiores e mais estáveis que os óxidos simples (SHARMA, KUMAR E GHOSE, 2015).

Alguns trabalhos têm sido reportados na literatura sobre os óxidos binários a base de ZnO-NiO, TiO_2 -ZnO, MgO-ZnO, CaO-NiO e CaO- Nd_2O_3 em diferentes aplicações: em sistemas de fotodegradação de corantes e efluentes lácteos (KANJWAL, CHORONAKIS, BARAKAT 2015., TIAN E LIU 2013), sensores de gás (LIU, et al., 2017) e redução de 4-Nitrofenol em 4-Aminofenol (SHARMA, KUMAR, GHOSE, 2015)., Reações de transesterificação metanólica para produção de biodiesel (TEO, RASHID, TAUFID 2014., MADHUVILAKKU E PIRAMAM 2013). Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização dos óxidos a base de $\text{Si}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ($y= 0, 5$ e 10% em mol) para aplicação na descoloração e do corante Verde Malaquita (MG).

2.0 METODOLOGIA

2.1 Preparação dos óxidos

Os óxidos simples (ZnO e SiO₂) e binários (Si_yZn_{1-y}O) foram preparados pelo método dos precursores poliméricos. Os reagentes utilizados são apresentados na Tabela 1

Tabela 1: Reagentes utilizados nas sínteses dos óxidos

Materiais	Fórmula Química	Pureza (%)	Fornecedor
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	99,5	Synth
Etileno Glicol	HOCH ₂ CH ₂ OH	P.A	Synth
Tetraetoxisilano (TEOS)	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	P.A	Aldrich
Nitrato de zinco hexahidratado	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	P.A	Dinâmica

Fonte: Própria

O método dos precursores poliméricos consiste na formação de um quelato entre os cátions metálicos e um ácido carboxílico (geralmente o ácido cítrico). Posteriormente, este quelato é polimerizado por meio de um poliálcool (geralmente o etilenoglicol), formando um poliéster (que é a cadeia polimérica). Em seguida, o material foi submetido a um primeiro tratamento térmico a 400 °C por 2 horas, apenas para o ZnO que foi tratado a 300 °C por 2 horas, posteriormente foi desaglomerado, macerado e peneirado em uma peneira de 100 mesh. Após o material ser semicarbonizado foi exposto a um segundo tratamento térmico a 800°C por 4 horas, também desaglomerado, macerado e passado em uma peneira de 250 mesh.

De uma forma mais detalhada os materiais foram sintetizados da seguinte forma: Primeiramente, foi realizado cálculos estequiométricos para ter as quantidade definidas de cada reagente, inicialmente realiza a solubilização de Tetraetoxisilato (TEOS), em um sistema em agitação por 3 horas, após passado esse tempo aumenta-se a temperatura do sistema e quando atingir 70 °C adicionar o agente quelante no caso o Ácido Cítrico com uso de uma espátula, após adicionado, permanece a 70 °C e agitação por mais 3 horas, em seguida adicionou-se nessas condições de agitação e temperatura o Etileno Glicol por um sistema de gotejamento, em seguida aumentamos a tempetatura para 90 °C deixamos o volume reduzir 50%, após essa redução obtivemos uma resina polimérica, esse roteiro está relacionado a preparação o SiO₂. Para a preparação do ZnO primeiramente diluímos o Ácido Cítrico, colocamos sob agitação em uma

temperatura de 70 °C, em seguida diluímos a massa do sal precursor (Nitrato de Zinco hexahidratado) e adicionamos ao Ácido Cítrico, passando em torno de 10 a 15 minutos em agitação e a 70 °C, após esse tempo adicionamos o EG por gotejamento, aumentamos para 90 °C e depois de atingido essa temperatura, deixamos reduzir 25% do volume formando uma resina de ésteres e água. Para a obtenção das amostras binárias, primeiramente começamos pelo sistema referente a preparação do SiO₂ devido precisar realizar a solubilização do TEOS, realizamos até a parte de obtenção do complexo metálico, antes mesmos de terminar esse momento, montamos o sistema para a preparação o ZnO, fazendo assim até a parte de obtenção do complexo metálico referente ao ZnO, assim o método dos precursores poliméricos sugeri realizar a adição do complexo de menor porcentagem no complexo de maior porcentagem, nesse caso realizamos a adição do complexo metálico de Silício no complexo metálico de Zinco, com uso de uma sistema de gotejamento, em agitação à 60 ou 70 °C, depois de adicionado adicionamos o agente polimerizante (Etileno Glicol), aumentamos a temperatura até 90 °C e deixamos reduzir 75% do volume, formando também uma resina polimérica. Essa resinas passaram por um primeiro tratamento térmico com os seguintes condições a 300 °C por 2 horas para o ZnO e 400 °C por 2 horas para o SiO₂ e as amostras binárias, depois dessa calcinação obtivemos pós de coloração marrom escuro que chamamos de Puff, em seguida esses pós serão desaglomerado, macerado e passado em uma peneira de 100 mesh cada amostra separadamente, depois passaram por um segundo tratamento térmico (calcinação secundária) à 800 °C por 4 horas, obtendo pós branco, que foram desaglomerado e macerado por uso de um pistilo e grau, depois foram passado por uma outra peneira a 250 mesh. Em seguida, as amostras foram caracterizadas por Difração de Raios - X (DRX) e Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV).

2.2 Testes fotocatalíticos

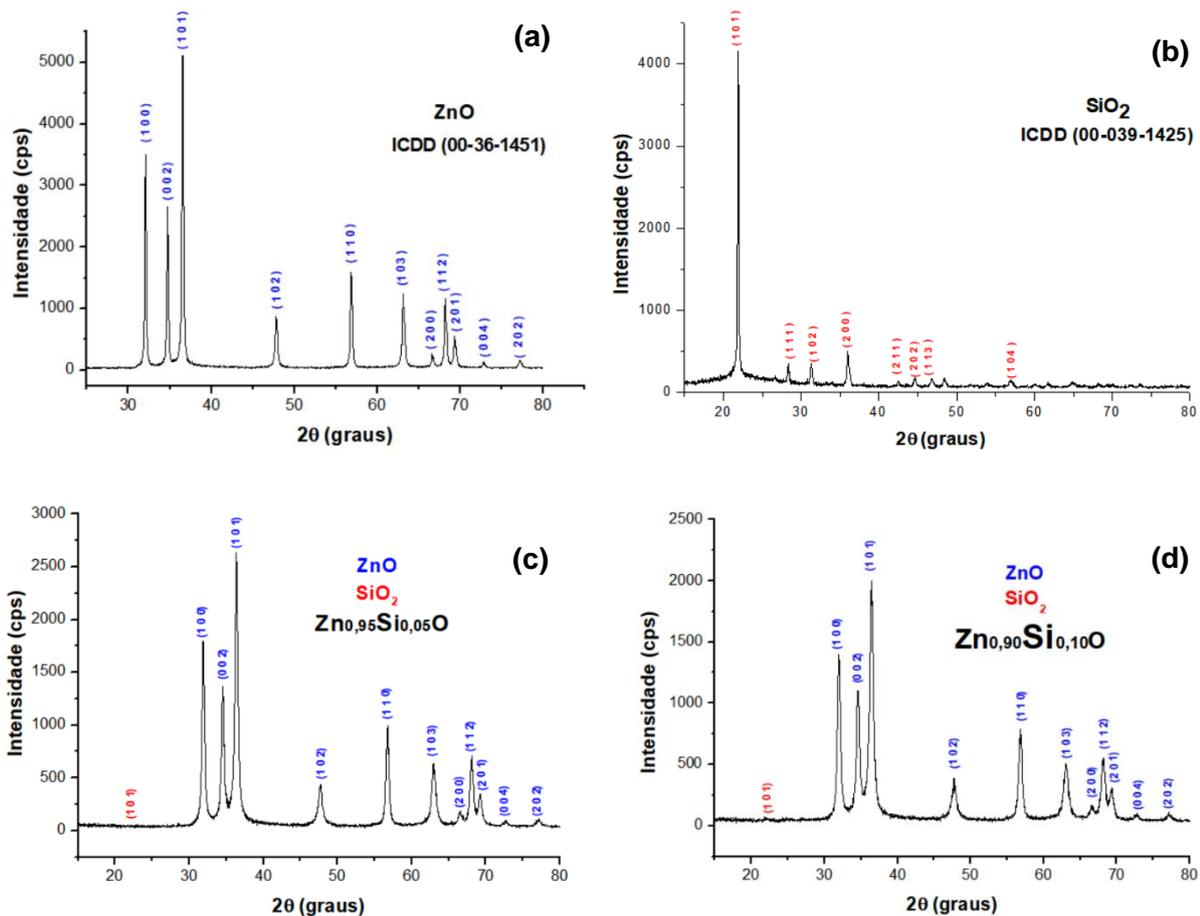
O corante Verde de Malaquita (MG) que foi testado como modelo de degradação, está na forma de oxalato P.A. sendo um sólido tóxico de massa molecular 927,03 g.mol⁻¹, fabricado pelo laboratório Neon. O sistema reacional é bastante simples. O reator foi confeccionado em madeira cujas dimensões são de aproximadamente 25 cm (altura) x 27 cm (largura) 39 x 90 cm (comprimento), onde foram instaladas 3 lâmpadas UVC (254 nm) Phillips de 30 W de potência cada, na parte superior do reator, com sistema de resfriamento por ventosas. A degradação e descoloração fotocatalítica do corante foi monitorada por espectrofotometria UV-Visível. Os ensaios fotocatalíticos com o corante Verde Malaquita foram realizados fixando os seguintes parâmetros: Concentração do corante = 5 mg.L⁻¹; Volume da solução = 200 mL; Massa do catalisador = 0,1000g; Número de lâmpadas= 1 de 30 W; Tempo reacional= 0, 2, 4 e 6 horas.

3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raio-X

A Difração de Raio-X (DRX) foi a primeira caracterização realizada nas amostras. Através da indexação das cartas cristalográficas ICDD (00-36-1451) para o Óxido de Zinco (ZnO) tratado a 800 °C por 2 horas representado pela figura 1 (a), picos bem intensos e definidos foram observados em: 31,76°; 34,42°; 36,25°; 47,53°; 56,60°; 62,86°; 66,37°; 67,96°; 69,09°; 72,55; 76,95°. Destacando os picos entre 30-40° por mostrar uma maior intensidade. Todos esses picos correspondem aos planos cristalográficos, em concordância com os índices de Miller (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1), (0 0 4), (2 0 2) obtendo uma estrutura hexagonal para ZnO.

Figura 1 - Difratogramas de Raios-X dos Óxidos simples e binários tratados à 800° C por 4 horas (a) ZnO, (b) SiO₂ (c) Zn_{0,95}Si_{0,05}O e (d) Zn_{0,90}Si_{0,10}O.



Fonte: Própria

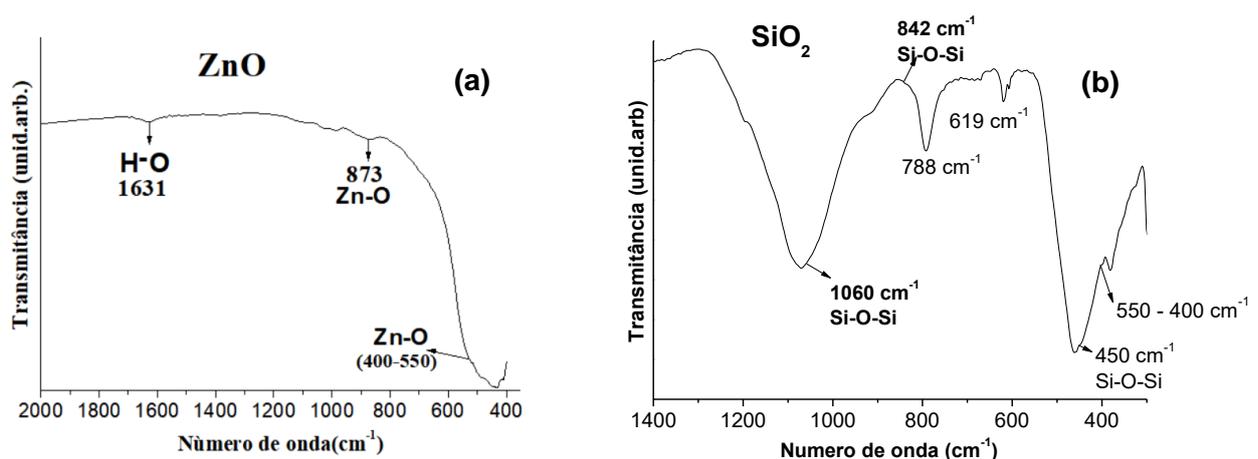
Para o SiO_2 tratado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas o difratograma de DRX está representado pela figura 1 (b). Foram observados picos em: $21,98^\circ$; $28,43^\circ$; $31,46^\circ$; $36,07^\circ$; $42,65^\circ$; $44,84^\circ$; $47,06^\circ$; $48,60^\circ$; $56,21^\circ$ correspondente as planos cristalográficos, de acordo com os índices de Miller (1 0 1), (1 1 0), (1 1 1), (1 0 2), (2 0 0), (2 1 1), (2 0 2), (1 1 3), (2 1 2), (1 0 4) comprovando uma estrutura tetragonal para o SiO_2 , conforme a carta (ICDD 00-039-1425), utilizada na indexação, tendo uma maior intensidade do pico em $21,98^\circ$. Todos os materiais não mostraram a presença de fases secundárias, conforme a indexação das cartas cristalográficas.

Para as amostras substituídas figura 1, letra (c) e (d) notamos uma predominância de picos referentes ao ZnO, apenas um pico de baixa intensidade em torno de $21,98^\circ$ foi evidenciado para as amostras substituídas com uma melhor visualização para a amostra com 10% de Silício na matriz, indexado com base na carta ICDD (00-039-1425), acreditamos que pode estar relacionado a pequena porcentagem do Si^{4+} no sítio tetraédrico do óxido de zinco.

3.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Em busca de avaliar bandas relacionadas a cada material, assim comprovando a formação dos mesmos, a técnica de espectroscopia na região de infravermelho aplicada, gerou espectros de absorção na região do infravermelho para o ZnO e SiO_2 , como mostra a figura 2.

Figura 2 – Espectros na região do infravermelho óxidos simples tratados à $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas (a) ZnO, (b) SiO_2 .



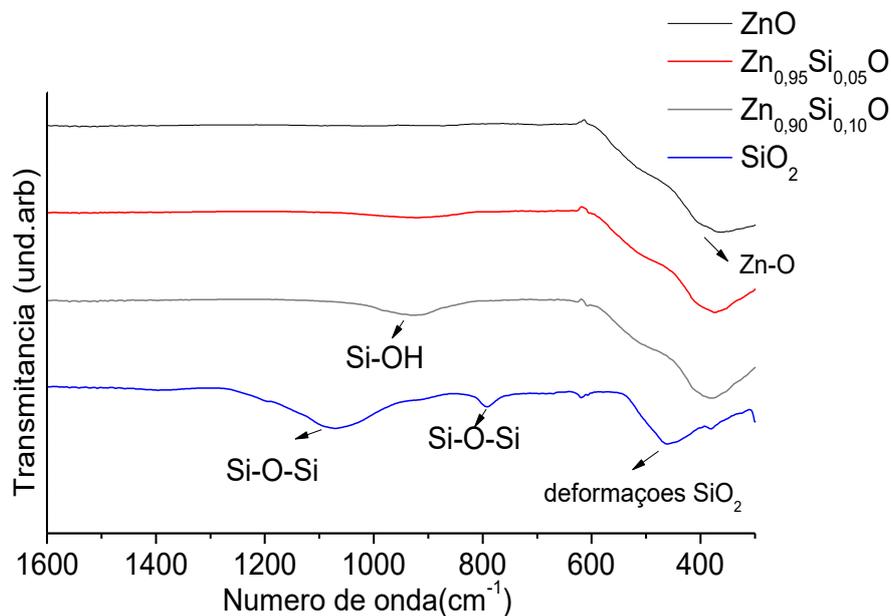
Fonte: Própria

O Espectro de ZnO exibe uma banda de absorção alargada e intensa na região entre $400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$, acredita-se que seja uma sobreposição de bandas referentes ao estiramento da ligação Zn-O

do Óxido de Zinco, com certo grau de assimetria a curto alcance (PEREIRA et al, 2017). Observa-se também uma pequena banda em torno de 873 cm^{-1} referente ao estiramento Zn-O coordenado tetraedricamente (PEREIRA et al, 2017). Em 1631 cm^{-1} uma banda característica do modo de estiramento da ligação O-H foi observada, referente à água da atmosfera absorvida pela amostra. Para as amostras binárias identificamos uma mudança no perfil de banda em torno de 400 cm^{-1} relacionada ao estiramento Zn-O, confirmando a presença do Si (Silício) na estrutura cristalina do ZnO.

Com base no que vem sendo relatado pela literatura banda na região de 1060 cm^{-1} está relacionada ao alongamento da ligação do Si-O-Si, como também banda encontrada em torno de 842 cm^{-1} está relacionada ao modo de flexão do Si-O-Si, ocorrendo deformação angular na região de 450 m^{-1} .

Figura 3 – Espectros na região do infravermelho para óxidos simples e binários tratados à 800 °C por 4 horas.



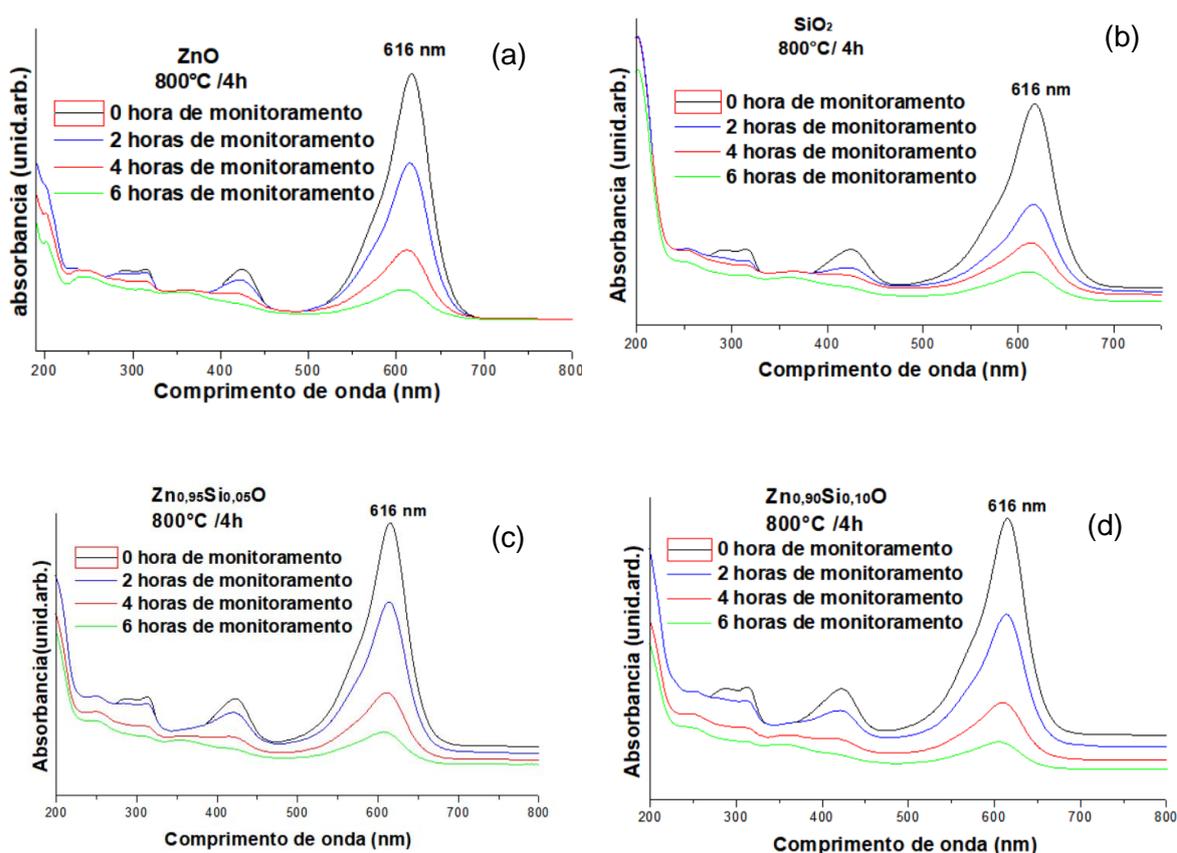
Fonte: Própria

Observa-se para a amostra substituída com 10% uma banda em torno de 920 cm^{-1} que pode ser atribuída às ligações de silanol (Si-OH), além da presença bandas sobrepostas na região $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ que pode estar relacionadas com as deformações da ligação Si-O para as amostras substituídas com 5 e 10% de Silício, a qual pode ser melhor evidenciado para a amostra substituída com 10%, o que pode confirmar a presença do Silício no sítio tetraédrico da estrutura cristalina do ZnO, corroborando com os resultados de DRX.

3.3 Testes fotocatalíticos

Os espectros registrados através dos testes fotocatalíticos evidenciam a absorção máxima da banda dos cromóforos em 616 nm, banda responsável pela coloração do corante Verde Malaquita (MG), com o valor do comprimento de onda bem próximo registrado por outros pesquisadores (RAMOS, 2018; LEITE, 2019).

Figura 4 – Espectros de absorção da solução do Verde Malaquita sob presença das diferentes amostras (a) ZnO, (b) SiO₂ (c) Zn_{0,95}Si_{0,05}O e (d) Zn_{0,90}Si_{0,10}O com o tempo de monitoramento de 0, 2, 4 e 6 horas.



Fonte: Própria

Percebe-se em todos os espectros registrados acima, mostra uma diminuição da intensidade da banda dos cromóforos em função da adição dos catalizadores, durante o tempo reacional de 0

a 6 horas. A tabela 2 expressa, em porcentagem, a atuação de cada catalizador na descoloração do MG.

Tabela 2: Porcentagem de descoloração do corante MG (monitoramento da Banda 616 nm)

Amostras	0 horas	2 horas	4 horas	6 horas
	%	%	%	%
Zn-Puro	0	36	71	87
Zn_{0,95}Si_{0,05}O	0	33	70	86
Zn_{0,90}Si_{0,10}O	0	30	74	88
SiO₂	0	51	70	83

Fonte: Próprio

Todas as amostras se mostraram eficientes na descoloração do corante Verde Malaquita no tempo reacional de 2 à 6 horas. Destacamos à amostra de Si-puro, com 51% de descoloração do MG, no tempo de 2 horas, à amostra Zn_{0,90}Si_{0,10}O apresentou melhor eficiência no tempo reacional de 4 à 6 horas, em comparação as demais amostras, logo sugerimos que pode está relacionado as deformações e à assimetria promovida na rede do ZnO devido a presença do Silício que irá favorecer as migrações eletrônicas na rede, formando o par de elétron buraco, que é o princípio da fotocatalise heterogênea, assim melhorando o processo de fotocatalise. Os dados apresentados também sugere que a substituição e o tempo reacional promoveram influência positiva na descoloração do corante Verde Malaquita (MG) com à aplicação das amostras puras e modificadas.

4.0 CONCLUSÕES

Os óxidos SiO₂, ZnO, Zn_{0,90}Si_{0,10}O e Zn_{0,95}Si_{0,05}O, foram obtidos com sucesso pelo método dos precursores poliméricos. As análises de DRX e as fichas cristalográficas ICDD confirmaram as fases cristalinas dos materiais puros e substituídos. Os espectros na região do infravermelho apresentaram bandas características dos óxidos ZnO e SiO₂, para as amostras substituídas foram confirmados a presença do Silício na rede cristalina do ZnO. Em relação a eficiência fotocatalítica dos materiais na descoloração do MG, todas as amostras apresentaram uma eficiência de 83 - 88% com tempo reacional de 6 horas. O Zn_{0,90}Si_{0,10}O apresentou um melhor resultado com 88% de descoloração em relação ao monitoramento de 4 e 6 horas, em comparação as demais amostras.

REFERÊNCIAS

BAEISSA, E.S. Photocatalytic degradation of malachite green dye using Au/NaNbO₃ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 672, page. 564-570, 2016.

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

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, R. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sob o Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, vol. 32, page. 2423-2428, 2009.

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

DJOUADI, L.; KHALAF, H.; BOUKHATEM, H.; BOUTOUMI, H.; KEZZINE, A.; SANTABALLA, J. A.; CANLE, M. Degradation of aqueous ketoprofen by heterogeneous photocatalysis using Bi₂S₃/TiO₂ – montmorillonite nanocomposites under simulated solar irradiation. **Applied Clay Science**, vol. 166, page. 27-37, 2018.

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

CASTAÑEDA-JUÁREZ, M.; MARTÍNEZ-MIRAND, V.; ALMAZÁN-SÁNCHEZ, P. T.; LIARES-HERNÁNDEZ, I.; SANTOYO-TEPOLE, F.; VÁZQUEZ-MEJÍ, G. Synthesis of TiO₂ catalysts doped with Cu, Fe, and Fe/Cu supported on clinoptilolite zeolite by an electrochemical-thermal method for the degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, vol. 380, 2019.

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

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

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

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

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

LOPES, O. F. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb₂O₅ e estudo de suas propriedades fotocatalíticas**. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo-SP, 2013.

LOPES, O.F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, vol. 38, page. 106-117, 2015.

MADHUVILAKKU, R.; PIRAMAM, S. Biodiesel Synthesis by TiO₂-ZnO mixed oxide nanocatalyst catalysed palm oil transesterification process. **Bioresource Technology**, vol. 150, page. 55-59, 2013.

OLIVEIRA, A. L. M. **Síntese e caracterização de filmes finos de SrSn_{1-x}Ti_xO₃**. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, 2013.

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

QAMAR, S. A.; ASHIQ, M.; JAHANGEER, M.; RIASAT, A.; BILAL, M. Chitosan – based hybrid materials as adsorbents for textile dyes – A review. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, 2020.

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

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

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

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

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

TEXEIRA, A. R. F. A.; NERIS, A. M.; LONGO, E.; FILHO, J. R. C.; HAKKI, A.; MACPHEE, D.; SANTOS, I. M. G. SrSnO₃ perovskite obtained by the modified Pechini method – insights about its photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, vol. 369, page. 181-188, 2019.

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

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

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

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

AGRADECIMENTOS

À Deus primeiramente por me permitir vivenciar tantas coisas boas, por ser tão grandioso em tudo que faz na minha vida, por não permitir em momentos de grandes vazios e angustias, eu esquecer que ele é a pessoa que mais me ama, por permitir chegar nessa etapa tão importante da minha vida.

Quero agradecer a minha mãe por está presente em minha vida, por vencer tantas batalhas para que eu estivesse aqui e mesmo sem entender me motiva a não desistir dos meus sonhos.

Quero agradecer a minha orientadora Mary Cristina por ser tão paciente e por me ensinar que devemos acreditar em si mesmo e por passar tantos conhecimentos.

Quero agradecer a todos os professores que passaram por minha graduação, por terem passado seus conhecimentos, e me aconselhar em tantos momentos.

Quero agradecer aos meus amigos de pesquisa do MATIPECA e do LabSIQ, em especial a mestranda Jéssica Luisa pelo auxílio nos testes fotocatalíticos e discussão dos resultados e aos demais amigos que me auxiliaram de todas as formas, que foram tão importantes para a construção desse trabalho.

Quero agradecer aos meus amigos e colegas da graduação, pelo companherismo e incentivo ao longo desses cinco anos.

Agradeço a banca por se prontificar em avaliar e contribuir com a melhoria desse trabalho de conclusão de curso.

Aos funcionários da limpeza, técnicos e secretários pela prontidão e amizade.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq, PAPESQ pelo apoio financeiro, NPE – Lacom/UFPB pelas caracterizações realizadas.

Muito obrigada!