



UEPB

UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INDUSTRIAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

MARIA NATHÁLIA ESTRELA BRAGA

**APLICAÇÃO DOS ÓXIDOS BINÁRIOS DE $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ e $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ NA
FOTODEGRADAÇÃO DO PESTCIDA ALDRIN**

**CAMPINA GRANDE
2024**

MARIA NATHÁLIA ESTRELA BRAGA

**APLICAÇÃO DOS ÓXIDOS BINÁRIOS DE SnO₂-NiO e SnO₂-ZnO NA
FOTODEGRADAÇÃO DO PESTCIDA ALDRIN**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento do Curso de Bacharelado em Química Industrial 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

2024

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

B813a Braga, Maria Nathalia Estrela.

Aplicação dos óxidos binários de SnO₂-NiO e SnO₂-ZnO na fotodegradação do pesticida Aldrin [manuscrito] / Maria Nathalia Estrela Braga. - 2024.

28 p. : il. colorido.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2024.

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

1. Aldrin. 2. Óxidos Binários . 3. Sustentabilidade. I. Título

21. ed. CDD 660

MARIA NATHÁLIA ESTRELA BRAGA

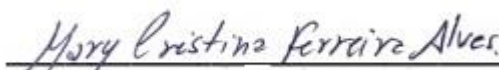
**APLICAÇÃO DOS ÓXIDOS BINÁRIOS DE SnO₂-NiO e SnO₂-ZnO NA
FOTODEGRADAÇÃO DO PESTCIDA ALDRIN**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento do Curso de Bacharelado em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

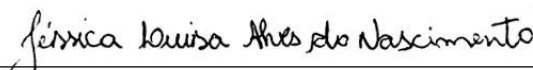
Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em: 21/06/2024.

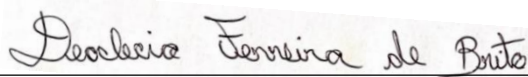
BANCA EXAMINADORA



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



Me. Jéssica Luisa Alves do Nascimento
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)



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

À Deus, primeiramente, por ter me dado força e ter me ajudado até aqui, à minha mãe Vera Lúcia Estrela de Araújo (sei que do céu estará comemorando junto comigo essa vitória e torcendo muito por mim), e ao meu pai, Nildon de Oliveira Braga, que lutaram muito e foram o meu apoio muitas vezes para que eu chegasse até aqui, DEDICO.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do norbornadieno e do borneol.....	13
Figura 2 - Síntese do Aldrin e a oxidação do Dieldrin.....	14
Figura 3 - Mecanismo geral da fotocatalise heterogênea, semicondutor hipotético.....	15
Figura 4 - Fotoreator utilizado nos testes fotocatalíticos.....	20
Figura 5 - Padrões de DRX do SnO ₂ e óxidos binários obtidos a 700°C por 2h.....	21
Figura 6 - (A) Espectros de IV do SnO ₂ e (B) Espectros de IV dos óxidos binários.....	23

FLUXOGRAMA

Fluxograma 1 - Síntese do citrato de SnO ₂	18
Fluxograma 2 - Síntese dos óxidos binários.....	19

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades, fórmula molecular e estrutural do pesticida Aldrin.....	12
Tabela 2 - Propriedades, Fórmula molecular e Estrutural do Dieldrin.....	12
Tabela 3 - Reagentes utilizados para preparação da síntese do SnO ₂	17
Tabela 4 - Parâmetros de rede e volume da célula unitária dos óxidos obtidos.....	22
Tabela 5 - Valores do band gap do SnO ₂ puro e dopado com Ni ²⁺ e Zn ²⁺	24
Tabela 6 - Porcentagem de degradação da solução do pesticida Aldrin/Dieldrin (215nm).....	24

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CB	Banda de condução
CV	Banda de valência
DRX	Difração de raio-x
Eg	Bang gap
e ⁻	Elétron
eV	Elétrons-volt
h ⁺	Buracos
IV	Espectroscopias na região do infravermelho
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
KVA	Kilovoltampere
KV	Kilovolt
NBD	Norbornadieno
mA	Ampere
nm	Nanômetro
NOX	Número de Oxidação
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
POA`s	Processos Oxidativos Avançados
RhB	Rodamina B
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta-visível
Vm	Verde Malaquita
W	Watts

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de Onda
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
%	Porcentagem

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1	Pesticida Aldrin e Dieldrin.....	12
2.2	Fotocatálise Heterogênea.....	15
2.3	SnO ₂ puro e modificados.....	16
3	METODOLOGIA.....	17
3.1	Preparação dos catalisadores	17
3.2	Caracterizações dos materiais	19
3.2.1	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho</i>	19
3.2.2	<i>Difração de raio-x</i>	19
3.2.3	<i>Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)</i>	19
3.3	Testes preliminares de fotocatalise	19
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
5	CONCLUSÃO	24
	REFERÊNCIAS	25
	AGRADECIMENTOS.....	27

APLICAÇÃO DOS ÓXIDOS BINÁRIOS DE SnO₂-NiO e SnO₂-ZnO NA FOTODEGRADAÇÃO DO PESTCIDA ALDRIN

Maria, Braga¹

RESUMO

A utilização constante e desenfreada de produtos químicos nas atividades agrícolas desde as décadas passadas ocasionaram problemas ambientais, assim como para os ecossistemas aquáticos e solos, de maneira que se despertou um aumento na conscientização pública. Os pesticidas apresentam grande estabilidade química tornando-os resistentes a degradação fotoquímica, química e bioquímica. Neste contexto, a aplicação dos pesticidas no controle de ervas daninhas, pragas, insetos, doenças fúngicas e entre outros, vem trazendo grandes impactos ao meio ambiente. O pesticida Aldrin possui alta resistência à degradação, capacidade de bioacumular com ampla distribuição ambiental, volatilidade e toxicidade. A fotocatalise heterogênea, utiliza semicondutores na produção de radicais hidroxila por meio da irradiação de luz tem sido uma tecnologia promissora no tratamento desses poluentes persistente. O presente estudo, objetivou a preparação de óxidos binários a base de SnO_{1-x}-Ni_xO e SnO_{1-x}-Zn_xO (x = 0,03 e 0,06 mols), pelo método dos precursores poliméricos, visando a aplicação na fotodegradação do Aldrin. Os óxidos binários foram caracterizados por DRX, espectroscopias na região do infravermelho e UV-visível, de forma que os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando-se um reator com apenas uma lâmpada UV-C Phillips de 30 W ($\lambda = 254$ nm) (4.9 eV). Os padrões de DRX confirmaram a obtenção dos óxidos binários devido a presença das fases majoritária de ambos sistemas SnO₂ (110), NiO (200) e ZnO (101), sem a presença de fases secundárias e com qualidade cristalina, conforme as fichas cristalográficas ICDD (88-0287(SnO₂), 00-047-1049 (NiO) e 00-036-1451 (ZnO)). Além disso, através dos dados obtidos realizamos os cálculos de parâmetro de rede e volume da célula unitária, onde verificamos uma diminuição do volume da célula e dos parâmetros de rede em função da substituição com os íons de Zn²⁺ e Ni²⁺ no sistema majoritário do SnO₂, sendo que os sistemas com Zn²⁺ apresentaram menores valores em relação ao Ni²⁺, podendo estar relacionado com os diferentes sítios ocupados pelos respectivos íons utilizados, que poderá levar maior perda de simetria a longo alcance, além dos defeitos eletrônicos devido a diferença de cargas (Sn⁴⁺ e Zn²⁺). Os espectros de infravermelho apresentaram bandas que são características dos materiais obtidos, o *band gap* dos materiais calculados pelos espectros Uv-visível variaram entre 3,0 a 3,1 eV, fator importante para fotocatalise uma vez que se encontram dentro da faixa da lâmpada utilizada é de 4,9 eV. Em relação aos testes fotocatalíticos realizados para o pesticida Adrin, todas as amostras apresentaram atividade fotocatalítica, destacando-se as amostras com Zn²⁺ que apresentaram melhores resultados com 70,34 e 67,24% no tempo reacional de 2 horas, para a amostras dopadas com 3 e 6%, respectivamente e para o tempo reacional de 6 horas obtiveram 88,27% e 85,51 %, respectivamente. Dessa forma, os resultados indicam a viabilidade na aplicação dos materiais obtidos na fotodegradação do pesticida estudado.

Palavras Chaves: Aldrin; óxidos binários; sustentabilidade.

ABSTRACT

The constant and unrestrained use of chemical products in agricultural activities since past decades has caused environmental problems as well as for aquatic ecosystems and soils,

¹ Universidade Estadual da Paraíba. E-mail: maria.braga@aluno.uepb.edu.br

resulting in an increase in public awareness. Pesticides have great chemical stability, making them resistant to photochemical, chemical and biochemical degradation. In this context, the application of pesticides to control weeds, pests, insects, fungal diseases, among others, has had major impacts on the environment. The pesticide Aldrin has high resistance to degradation, ability to bioaccumulate with wide environmental distribution, volatility and toxicity. Heterogeneous photocatalysis, using semiconductors in the production of hydroxyl radicals through light irradiation, has been a promising technology in the treatment of these persistent pollutants. The present study aimed to prepare binary oxides based on $\text{SnO}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ and $\text{SnO}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ ($x = 0.03$ and 0.06 mols), using the polymeric precursor method, aiming for application in the photodegradation of Aldrin. The binary oxides were characterized by XRD, spectroscopy in the infrared and UV-visible region, so that the photocatalytic tests were carried out using a reactor with only a 30 W Phillips UV-C lamp ($\lambda = 254$ nm) (4.9 eV). The XRD patterns confirmed the obtaining of binary oxides due to the presence of the majority phases of both systems SnO_2 (110), NiO (200) and ZnO (101), without the presence of secondary phases and with crystalline quality, according to the ICDD crystallographic records. (88-0287(SnO_2), 00-047-1049 (NiO) and 00-036-1451 (ZnO)). Furthermore, using the data obtained, we carried out calculations of the lattice parameter and unit cell volume, where we verified a decrease in the cell volume and lattice parameters due to the replacement with Zn^{2+} and Ni^{2+} ions in the majority SnO_2 system, and systems with Zn^{2+} presented lower values in relation to Ni^{2+} , which may be related to the different sites occupied by the respective ions used, which could lead to greater loss of symmetry in the long range, in addition to electronic defects due to the difference in charges (Sn^{4+} and Zn^{2+}). The infrared spectra showed bands that are characteristic of the materials obtained, the band gap of the materials calculated by the UV-visible spectra varied between 3.0 and 3.1 eV, an important factor for photocatalysis since they are within the range of the lamp used. is 4.9 eV. In relation to the photocatalytic tests carried out for the pesticide Aldrin, all samples showed photocatalytic activity, highlighting the samples with Zn^{2+} which presented better results with 70.34 and 67.24% in the reaction time of 2 hours, for the samples doped with 3 and 6%, respectively and for the reaction time of 6 hours they obtained 88.27% and 85.51%, respectively. Thus, the results indicate the feasibility of applying the materials obtained from the photodegradation of the studied pesticide.

Keywords: Aldrin; binary oxides; sustainability.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos tempos, a questão ambiental tornou-se de suma importância e tem despertado cada vez mais o interesse de toda sociedade, em especial de pesquisadores, que buscam novas alternativas, mais sustentáveis, que afetem cada vez menos o meio ambiente. A contaminação das águas e o despejo errôneo de efluentes acarretam na contaminação de solos, animais e biotas, afetando assim a saúde, causando desordens no sistema reprodutivo e imunológico, câncer, assim como o ar e o meio ambiente. As crianças em especial se tornam ainda mais vulneráveis, pois são expostas a altos níveis dessas substâncias por meio do leite materno e da alimentação, o que pode representar uma ameaça a reprodução e até mesmo a existência humana (Albuquerque, 2006).

Assim, todos os efluentes lançados no meio ambiente devem seguir os padrões estipulados por legislações, normas, resoluções e entre outros. Dessa forma, a nível nacional tem-se a Resolução CONAMA nº 430/2011 a qual classifica e estabelece condições e padrões para o lançamento desses efluentes, estabelecendo o valor de 0,5 mg/L para o limite máximo de fenóis nos corpos de água (CONAMA, 2011). Nesse contexto, os pesticidas são amplamente utilizados como aplicações químicas na agricultura para exterminar agentes indesejados

(fungos, ervas daninhas e insetos), que podem destruir as lavouras. Dessa forma, a remoção desses compostos tem-se tornado cada vez mais essencial devido as suas propriedades, natureza tóxica, estabilidade biológica e características químicas.

O Aldrin é um pesticida, poluente orgânico persistente, fotossensível à luz artificial, biocumulativo e de nível de toxicidade alto, destaca-se como um POP (Poluente Orgânico Persistente), devido a sua persistência e dificuldade de remoção (CETESB, 2008). Dessa forma, a fotocatalise heterogênea destaca-se como um processo químico de grande eficiência para a descontaminação, tanto em sua fase líquida quanto gasosa, a qual utiliza-se de semicondutores a base de óxidos simples e mistos, levando-se em consideração a eficiência e custo do processo, porém se faz necessário considerar que utilizar catalisadores com maior atividade catalítica e absorção efetiva são necessários para se obter melhores rendimentos, assim como reatores fotocatalíticos.

Logo, partindo desse quesito no presente estudo utiliza-se catalisadores mistos a base de SnO_2 puro, $\text{SnO}_{1-x}\text{-Ni}_x\text{O}$ e $\text{SnO}_{1-x}\text{-Zn}_x\text{O}$ ($x = 0,03$ e $0,06$ mols) em uma relação de 1:1, buscando-se resultados promissores para a utilização desses catalisadores na degradação do Aldrin ao ser exposto a uma lâmpada ultravioleta (UV) de laboratório ($\lambda = 254$ nm), já que encontra-se na literatura relatos de um alto potencial catalítico com o dióxido de estanho (SnO_2) e o óxido de níquel (NiO), no qual ambos são conhecidos por sua estabilidade térmica e química (Rocha *et al.* 2022).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos últimos anos, tem-se um crescente aumento dos problemas ambientais oriundos do crescimento populacional, do aumento da atividade industrial, descarte indevido de resíduos domésticos, hospitalares e entre outros, ocasionados principalmente pela ação humana, alcançam proporções catastróficas, como evidenciado pelas mudanças climáticas, do solo, ar e água, de forma que, tanto os resíduos agrícolas quanto os industriais vêm ocasionando a poluição dos recursos hídricos, devido à sua natureza tóxica, características químicas, físicas e biológicas, logo a contaminação da água tem sido um dos maiores empassos da sociedade moderna, visto sua importância como recurso natural, muito utilizado em processos produtivos, (Feng *et al.*, 2020).

Nesse contexto, os problemas ambientais vêm representando grande preocupação para a população, pesquisadores e ambientalistas, principalmente devido ao descarte desses resíduos no meio ambiente de forma desenfreada e inadequada, a natureza tóxica desses resíduos, como é o caso dos pesticidas, que são amplamente utilizados na agricultura para combate de pragas, ervas daninhas e entre outros, acabam dificultando a degradação dessas toxinas no ambiente. Assim, torna-se necessário evitar os efeitos nocivos desses rejeitos sobre os organismos vivos por meio da cadeia alimentar (Breno, 2023).

Dessa forma, tanto os resíduos agrícolas quanto os industriais têm sido uma dos causadores da poluição dos recursos hídricos. Devido à sua natureza tóxica, características químicas e estabilidade biológica, os pesticidas têm sido, amplamente utilizado na agricultura, porém sua remoção do meio ambiente torna-se necessária para evitar efeitos nocivos sobre os organismos vivos por meio da cadeia alimentar, devido as suas características (Yadav *et al.*, 2019).

Nesse contexto, temos os Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), os quais são substâncias químicas altamente tóxicas que persistem no meio ambiente e se acumulam nos organismos vivos. Eles representam uma grande ameaça para o ecossistema e para a saúde humana, pois podem causar câncer, desordens no sistema reprodutivo e imunológico, através do solo (dependendo da sua concentração no mesmo), da água, dos animais que residem nas proximidades das plantações, dentre outros. A exemplo desses, temos os fármacos, pesticidas,

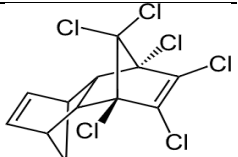
hormônios, corantes, produtos têxteis sintéticos, adoçantes artificiais, alguns microrganismos e toxinas de algas. As crianças, em especial, são particularmente vulneráveis a essas toxinas, pois são expostas a altos níveis desses compostos por meio do leite materno e da alimentação, representando uma ameaça à reprodução humana (Albuquerque, 2006).

Sendo assim, tem-se que o risco de efeitos adversos à saúde humana relacionados ao uso de pesticidas dependerá do perfil toxicológico do produto, do tipo e da intensidade da exposição da população exposta, com isso acredita-se que seja possível reduzir esses riscos de maneira mais segura adotando-se as medidas de proteção e cumprindo as normas de segurança (Delgado; Paunmgarten, 2004).

2.1 Pesticida Aldrin e Dieldrin

O Aldrin e o Dieldrin são compostos organoclorados sintéticos, que em temperatura ambiente são sólidos, praticamente insolúveis em água possuem coloração parda quando grau técnico (90% de pureza para o Aldrin e 85% para o Dieldrin) e quando puros apresentam-se como pó branco. Foram muito utilizados, por volta das décadas de 50 e 70, para o controle de pragas, principalmente nas culturas de algodão e milho, porém devido à falta de conhecimento, mau descarte e uso dos mesmos, foi-se proibido sua utilização, devido à alta persistência no meio ambiente e capacidade de bioacumulação do mesmo, pertencendo assim a lista de poluentes orgânicos persistentes (POPs) da Convenção de Estocolmo ocorrida de 22 a 23 de maio de 2001 (tratado internacional que garante a eliminação segura desses tipos de poluentes, limitando a sua produção e uso, do qual o Brasil é signatário) (CETESB, 2012). Dessa forma, nas Tabelas 1 e 2, pode-se verificar melhor as propriedades e características específicas dos mesmos.

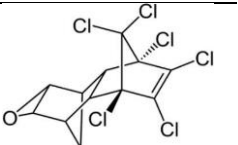
Tabela 1: Propriedades, Fórmula Molecular e Estrutural do pesticida Aldrin.

Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Ponto de Fusão (°C)	Pressão de Vapor (mmHg) ^a	Adsorção UV-vis (nm)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹) ^b	Fórmula Estrutural
C ₁₂ H ₈ Cl ₆	364,91	104-105,5	1,2x10 ⁻⁴	257	0,027	

Condições: ^a Temperatura a 25°C; ^b Temperatura a 27°C

Fonte: Breno; Adaptada do PubChem, 2023.

Tabela 2: Propriedades, Fórmula Molecular e Estrutural do Dieldrin.

Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Ponto de Fusão (°C)	Pressão de Vapor (mmHg) ^a	Adsorção UV-vis (nm)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹) ^b	Fórmula Estrutural
C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380,91	175-176	3,1x10 ⁻⁶	215	1	

Condições: ^a Temperatura a 25°C; ^b Temperatura a 25°C

Fonte: Breno; Adaptada do PubChem, 2023.

Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o Dieldrin e o Aldrin metabolizado a dieldrin como prováveis cancerígenos para o ser humano (Grupo 2A) com base em evidência limitada em humanos para câncer de mama e evidência inadequada para linfoma

não-Hodgkin e outros tipos de câncer, e evidência suficiente em animais experimentais para carcinoma hepatocelular (CETESB, 2022).

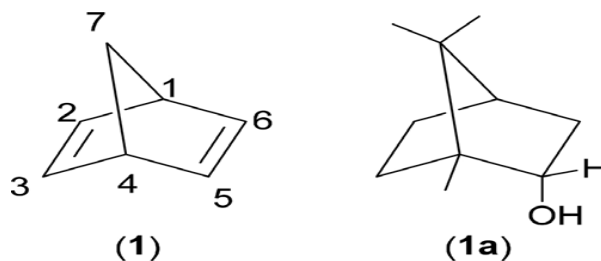
A exposição à esse pesticida, principalmente nos alimentos ou até mesmo através das vias respiratórias, pode ocasionar casos de intoxicação aguda em pacientes expostos ao mesmo, de ambos os sexos e com idades entre 1 a 37 anos, apresentando sintomas leves, como por exemplo: náusea, desconforto e em alguns casos permaneceram assintomáticos. Além disso, podendo levar à presença do dieldrin em níveis muito baixos nos órgãos, tecido adiposo, sangue e leite materno (CETESB, 2022).

Dessa forma, regiões altamente povoadas e industrializadas muitas das vezes não possuem água suficiente para sanar a quantidade de resíduos que são liberados constantemente por esses poluentes, além do mau uso e descarte errôneo dos mesmos. Assim, outro fator predominante, são os tratamentos disponíveis que por vezes não conseguem ser suficientes para acompanhar o acúmulo desses (Leite, 2019).

Em contato com a luz e bactérias, o Aldrin é transformado em Dieldrin, tornando-se mais predominante mesmo quando o Aldrin foi previamente utilizado. Dessa forma, quando na atmosfera, a partir de arraste pelo vento devido a aplicação na lavoura, evaporação de águas contaminadas e adsorção a partículas em suspensão tanto o Aldrin quanto o Dieldrin pode se converter em fotoaldrin ou fotodieldrin, que são produtos resultantes da degradação dos mesmos através da radiação solar.

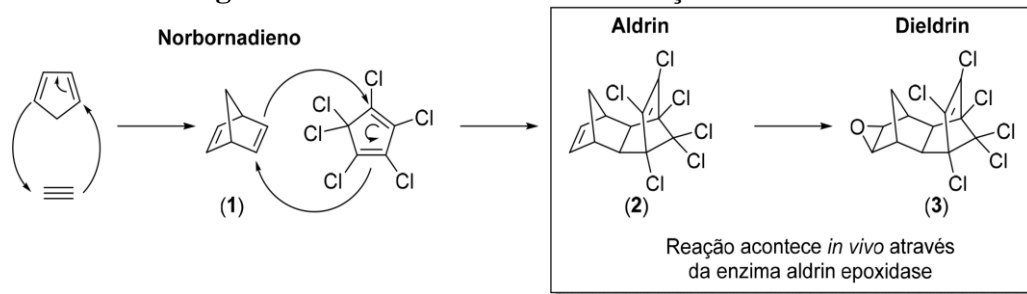
O hepta-2,5-dieno (Figura 1 (1)) é um alqueno de sistema dieno homoalílico, reportado pela primeira vez na década de 1950 como composto químico sintético. A semelhança estrutural desse biciclo com o borneol (Figura 1 (1a)), produto natural encontrado em plantas na ilha de Bornéu, no sudeste da Ásia, tornou essa molécula conhecida como norbornadieno (NBD) (Figura 1(1)), o qual junto com seus derivados sintéticos podem ser obtidos através da reação de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e um alquino substituído.

Figura 1: Estrutura química do norbornadieno (1) e do borneol (1a)



Fonte: Anni, 2022.

Um dos primeiros relatos da utilização do NBD (Figura 1 (1)) ocorreu como precursor do inseticida Aldrin (Figura 2 (2)). Tal agroquímico, pertencente ao grupo dos organoclorados, foi amplamente utilizado na década de 1950 para controle de insetos do solo, principalmente cupins. A síntese desse pesticida (Figura 2 (2)) foi realizada através de duas reações de Diels-Alder subsequentes (Figura 2). A primeira etapa consistiu na formação do norbornadieno (Figura 2 (1)), seguida da obtenção do Aldrin (Figura 2 (2)). O mecanismo de ação do Aldrin (Figura 2 (2)), quando em contato com os insetos, consiste na sua oxidação levando à formação do composto tóxico dieldrin (Figura 2 (3)).

Figura 2: Síntese do Aldrin e a oxidação do Dieldrin.

Fonte: Anni, 2022.

Portanto, inicialmente, ocorre uma retro Diels-Alder com formação do hexaclorociclopentadieno e óxido de nornbornadieno. Logo, a elevada energia de ativação necessária para ocorrer a primeira etapa dessa reação é a causa para a persistência desse composto no meio ambiente, por anos. Dessa forma, a etapa subsequente corresponde à decomposição do óxido de NBD, que ocorre a baixas temperaturas.

No solo, a sua persistência varia de acordo com o clima da região. Em países de clima temperado, cerca de 75% do Aldrin é oxidado a dieldrin em um ano, já em países de clima tropical 90% do Aldrin e dieldrin evaporam em apenas um mês. Já em águas subterrâneas, não é comum a presença dos mesmos devido à sua resistência à lixiviação no solo. Assim, são compostos lipossolúveis, o que, aliado à sua alta persistência, contribui para sua capacidade de bioacumulação e biomagnificação (CETESB, 2022).

Sendo assim, tem-se despertado cada vez mais o interesse da comunidade científica em buscar alternativas de tratamentos para os poluentes orgânicos persistentes, tais como pesticidas, solventes industriais e compostos químicos derivados de atividades humanas. Com isso, diferentes métodos físicos, químicos e biológicos são utilizados para degradar e remover poluentes presentes na água, no ar e no solo, entre os quais adsorção, eletrocoagulação e processos oxidativos avançados (POA's). Nesse contexto, tem-se que os POA's têm se destacado como alternativa viável no tratamento e/ou remediação destes compostos (Silva, 2010).

Os processos oxidativos avançados (POA's), são métodos químicos, que se destacam devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos, onde encontram-se os processos homogêneos e heterogêneos, fotoquímicos e não fotoquímicos (Araújo *et al.*, 2016). Dessa forma, são representados por um grupo de técnicas caracterizadas pela geração de radicais livres, como por exemplo, o radical hidroxila, espécie instável e muito reativa (Primo *et al.*, 2007). Esses processos, caracterizam-se por transformar, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação por tecnologias comuns, segundo Pignatello, Oliveros e Mackay (2006).

Porém, mesmo que os processos oxidativos avançados apresentem significativas vantagens sobre os métodos convencionais de tratamento, um dos obstáculos para a aplicação desse em larga escala tem sido atribuído ao elevado custo dos reagentes, e ao custo operacional envolvendo as fontes de energia como a luz ultravioleta (Amorin *et al.*, 2009). No entanto, é importante salientar que em alguns casos os produtos de degradação utilizados nesse processo, podem ser mais tóxicos e menos biodegradáveis do que os compostos originais, sendo assim deve-se levar em conta na avaliação dessas tecnologias de tratamento, à formação potencial de poluentes orgânicos persistentes (POPs) e outros subprodutos tóxicos. Com isso, vários métodos têm sido considerados no desenvolvimento de uma abordagem eficiente para destruir os POPs, como fotólise, fotocatalise, ozonólise, oxidação Fenton, tratamento de água supercrítica, biodegradação, entre outros (Araújo *et al.* 2016).

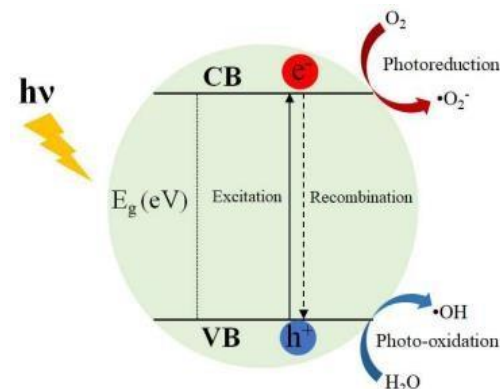
No caso dos POAs fotoquímicos, que consistem em tecnologias simples e mais

eficientes que os POAs químicos, possuem a capacidade de desinfetar águas e exterminar uma alta porcentagem de poluentes (Araújo *et al.*, 2016). Devido, a associação da irradiação UV com agentes oxidantes fortes como, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e catálise com dióxido de titânio (TiO_2), origina diversos tipos de POAs fotoquímicos capazes de degradar ou destruir com os poluentes através de três reações: foto-decomposição (baseada na irradiação UV, excitação e degradação de moléculas de poluentes), oxidação por ação direta de H_2O_2 e O_3 , e oxidação por fotocatalise com TiO_2 levando à formação de radicais hidroxila.

2.2 Fotocatálise Heterogênea

Nesse contexto, um outro tipo de POA Fotoquímica é a fotocatalise heterogênea, que possui tecnologia de foto-indução atuando sobre o catalisador sólido (superfície e suspensão) semiconductor, sob irradiação UV ou luz visível. Com isso, utiliza-se desses semicondutores para produção de radicais livres, como por exemplo o radical hidroxila, por meio da irradiação de luz, o que a torna uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes industriais e descontaminação ambiental (Waki *et al.*, 2020). O mecanismo simplificado do processo é descrito na Figura 3.

Figura 3: Mecanismo de geral da fotocatalise heterogênea, utilizando-se de um semiconductor hipotético.



Fonte: Nascimento *et al.* 2022.

No processo de fotocatalise, um semiconductor é irradiado com energia superior ou igual à energia de seu band gap (E_g) que é a energia mínima necessária para excitar o elétron do catalisador e promovê-lo de uma banda de menor energia (banda de valência (BV)) para outra de maior energia (banda de condução (BC)). Esta absorção de energia resulta na excitação eletrônica, levando à formação de pares de cargas positivas (buracos ou h^+) e negativas (elétrons ou e^-).

Dessa forma, os pares elétrons-buracos (e^-/h^+) gerados apresentam potenciais eletroquímicos bastante positivos, que dão ao semiconductor suas propriedades oxirredutoras. Esses, podem migrar para a superfície do material e interagir com espécies adsorvidas, onde podem ser capturados em estados intermediários de energia, ou sofrer recombinação (Teixeira, *et al.*, 2019).

Neste sentido os semicondutores possuem um papel importante nesse processo, pois são utilizados como catalisadores nas reações de degradação dos compostos orgânicos. Assim, óxidos simples (SnO_2 , TiO_2 , ZnO_2 , NiO , WO_3) vêm sendo bastante explorados por apresentarem bons resultados de degradação de diferentes poluentes orgânicos (Castañeda *et al.*, 2019; Lopes *et al.*, 2015; Khanizadeh *et al.*, 2020). Porém, os materiais dopados têm chamado atenção da comunidade científica devido a sua capacidade de potencializar as

propriedades já apresentada por esses óxidos.

A exemplo disso, no estudo das nanopartículas de ZnO dopadas e co-dopadas com La e Mg, foram aplicados na degradação de Rodamina B (RhB), utilizando como fonte excitação uma lâmpada UVA-15 W ($\lambda=370$ nm), onde o Mg5%- La5% /ZnO apresentou uma maior capacidade fotocatalítica do RhB em comparação com o óxido de zinco puro e dopado apenas com Mg ou La (Khanizadeh *et al.*, 2020).

Ao sintetizar o óxido zinco puro e dopado com partículas de dióxido de estanho (ZnO-SnO₂), incorporando em uma matriz polimérica pela reação de fotopolimerização, testou na fotodegradação do corante verde malaquita (VM). Os filmes de ZnO puro e dopado com SnO₂ apresentaram bom desempenho fotocatalítico, com maior destaque o filme de ZnO dopado com SnO₂ (híbrido) que apresentou melhor performance chegando a 100% de degradação do corante VM (Podasca; Damaceanu, 2020).

Assim, em relação a utilização desses materiais na degradação de pesticidas, por exemplo, já se foi utilizado nanopartículas de óxido de titânio dopado com cério e depositados em óxido de grafeno reduzido (Ce-TiO₂ / RGO), aplicando na fotocatalise heterogênea do corante catiônico azul de metileno e duas pesticidas quinalphos e imidacloprida. Onde, avaliou-se os efeitos da dopagem de Ce em TiO₂, e obteve-se que os resultados dos testes fotocatalíticos realizados, promoveu a degradação de 92% dos pesticidas utilizados no presente estudo, respectivamente, no tempo reacional de 8h (Behera; Barik; Mohapatra, 2021).

2.3 SnO₂ puros e modificados

Nesse sentido, o SnO₂ puro e modificado vem sendo investigado, devido ao seu potencial em aplicação como catalisador em diferentes processos fotocatalíticos visando a degradação de poluentes persistentes, tais como corantes, fármacos, herbicidas e mais especificamente os pesticidas, já que esses poluentes, podem ser introduzidos em larga escala no meio ambiente e devido sua alta toxicidade, podem afetar a vida aquática, os seres humanos, o solo e o ar, provocando impactos ambientais por um longo período de tempo.

Assim, devido a suas características intrínsecas, tais como: condutividade do tipo-n, boas características ópticas, elétricas, elevada estabilidade térmica, seu valor de intervalo de banda entre 3,6 e 4,0 eV alto potencial de oxidação, inércia química, resistência a corrosão e não toxicidade e entre outras qualidades, o SnO₂ tem-se destacado como um ótimo semicondutor a ser utilizado puro e modificado, despertando cada vez mais o interesse da comunidade científica (Das *et al.* 2018),

O SnO₂ tem apresentado excelentes resultados como catalisador em processos de fotocatalise heterogêneos devido às suas características intrínsecas, como visto anteriormente. Logo, conseqüentemente a escolha do método de síntese e das condições experimentais, é possível evidenciar diferentes morfologia, tamanho de partícula, área superficial, modificações estruturais, energia de band gap óptico e defeitos superficiais e de volume, e, portanto, obter excelentes resultados na aplicação de SnO₂ puro e modificado na degradação de poluentes orgânicos persistentes (POPs). Em geral, fotocatalisadores à base de SnO₂ têm mostrado eficiência promissora na degradação de uma série de diferentes corantes orgânicos.

Najjar *et al.* (2021), utilizou em seu estudo nanopartículas de SnO₂ que foram sintetizadas pelo método sol-gel em diferentes temperaturas: 500, 700, 800 e 1000°C. Porém, de acordo com os autores a temperatura de 700°C destacou-se, pois apresentou um menor tamanho de partícula. Assim, em relação à atividade fotocatalítica das nanopartículas de SnO₂, a eficiência delas foi avaliada frente a degradação do corante Eriocromo Preto T, cerca de 77%.

Bertuzzo *et al.* (2021), destaca que os processos fotocatalíticos são capazes de gerar grupos hidroxilas que promovem a degradação de poluentes complexos e o descoloramento

de corantes orgânicos presentes em efluentes aquáticos. Além disso, ressaltam que os POA_s demonstram um ótimo desempenho fotocatalítico ao empregar o nanocompósito de Fe₂O₃-SnO₂ para degradação do corante Rodamina-B. Com isso, os resultados mostraram que esse nanocompósito apresentou eficiência notória na descoloração do corante utilizado, atingindo um potencial de degradação de 98%, em apenas 120 minutos de irradiação UV.

Nanocompósitos de ZnO/SnO₂, com diferentes composições foram sintetizados pelo método de coprecipitação e posteriormente caracterizados por DRX e TEM. Fotocatalisadores sintetizados foram empregados para a degradação de um pesticida persistente, o Triclopyr (TC), o qual é um herbicida e fungicida bem conhecido. Fotocatalisadores acoplados de ZnO/SnO₂ mostraram melhor degradação de TC do que ZnO ou SnO₂ puros. O nanocompósito contendo 10% de conteúdo de SnO₂ (ZS-2) exibiu a maior atividade fotocatalítica em relação à degradação de TC. A maior atividade dos óxidos acoplados é atribuída à recombinação reduzida de espécies carregadas fotogeradas devido à formação de heterojunções entre ZnO/SnO₂, comprovando mais uma vez uma maior eficácia na utilização de catalisadores modificados (Yadav, 2019).

3 METODOLOGIA

Para realização das sínteses dos óxidos binários, que compõe o presente trabalho, utilizou-se os reagentes presentes na Tabela 3, para a preparação do SnO₂, base de todas as sínteses realizadas, já que o mesmo é a parte majoritária dos óxidos binários analisados.

Tabela 3: Reagentes utilizados para preparação da síntese do SnO₂.

FÓRMULAS	REAGENTES	FABRICANTES	PUREZA
C ₆ H ₈ O ₇	Ácido cítrico anidro	Neon	99,5
HNO ₃	Ácido Nítrico	Química Moderna	65,0
HOCH ₂ CH ₂ OH	Etilenoglicol	Química Moderna	99,0
SnCl ₂ ·2H ₂ O	Cloreto de Estanho	Dinâmica	99,9

Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

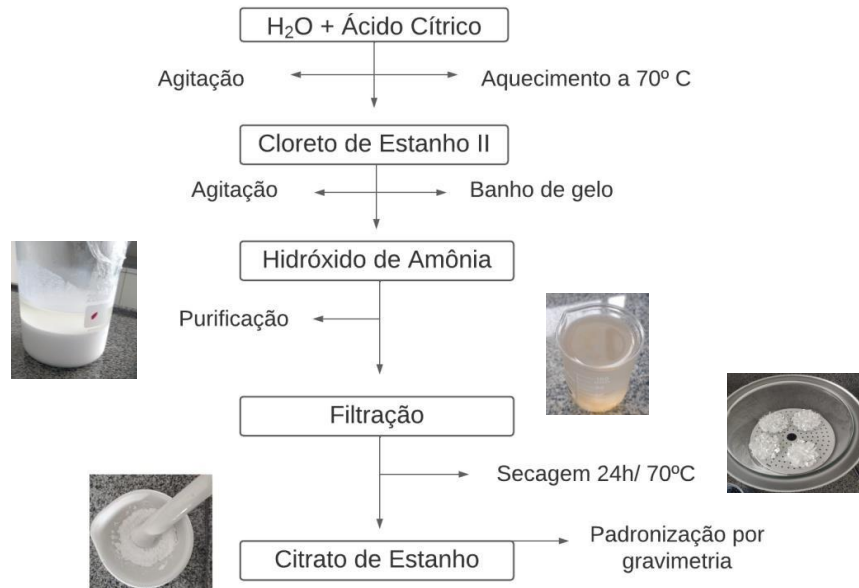
3.1 Preparação dos catalisadores

A preparação do SnO₂ foi realizada em duas etapas, respectivamente: síntese do citrato de estanho e síntese da resina polimérica. O citrato de estanho foi preparado, inicialmente, adicionando em um béquer a massa de ácido cítrico calculada estequiometricamente, dissolvida em água destilada com agitação constante e aquecimento de 60 a 70 °C. Em seguida, adicionou-se o cloreto de estanho, na relação de 1 mol do estanho para 3 mols do ácido cítrico (Pechini, 1967), até total dissolução, onde posteriormente foi parcialmente imerso em recipiente contendo gelo, para o abaixamento da temperatura em aproximadamente 0°C (temperatura ideal para ocorrer a precipitação), e adicionou o hidróxido de amônio com o auxílio de uma bureta, a fim de precipitar o citrato de estanho.

Com isso, realizou-se a verificação do pH, utilizando papel pH, o qual permaneceu menor ou igual a 3, evitando a formação de Sn(OH)₄ ou Sn metálico, onde verificou-se a

formação do precipitado branco (citrato de Sn), logo foi realizada a eliminação dos cloretos, ‘lavando’ várias vezes o precipitado com água destilada. Eliminado o cloreto, através da verificação com a reação do AgNO_3 , chamado teste do íon cloreto (Cl^-), podendo-se confirmar a sua eliminação, o precipitado foi filtrado e colocado em estufa a 70°C por 6 h. Seco, o pó foi desaglomerado e armazenado em um recipiente no dessecador. Por fim, realizou-se a gravimetria do citrato de estanho a fim de utilizá-lo na etapa posterior de síntese do SnO_2 , como visto no Fluxograma 1.

Fluxograma 1: Síntese do citrato de SnO_2 .



Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

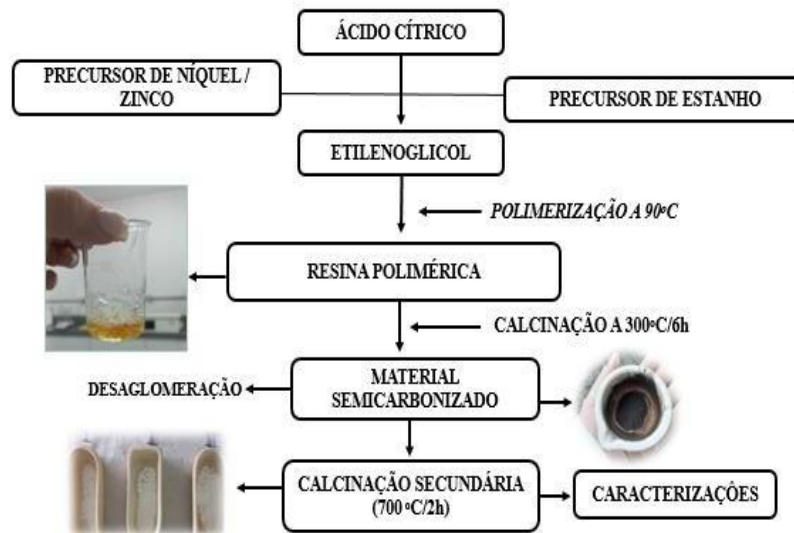
A preparação da resina polimérica do SnO_2 puro foi realizada, inicialmente, preparando-se uma pasta de citrato de estanho com água destilada e adicionado ácido nítrico (HNO_3), posteriormente, a fim de dissolver a amostra, formando uma solução contendo o Sn^{4+} ocorrendo a liberação do NOX. Com isso, a solução foi aquecida a 60°C sob agitação constante e após completa homogeneização adicionou-se o etilenoglicol em uma proporção de 40:60 (etilenoglicol: ácido cítrico total) sob agitação, elevando a temperatura a 90°C a fim de reduzir o volume e formar a resina polimérica (poliesterificação).

Dessa forma, a resina polimérica foi submetida ao tratamento térmico primário a $300^\circ\text{C}/2$ horas em uma mufla para eliminação da matéria orgânica, em seguida ocorreu a pulverização do material, passando-se por uma peneira de 100 mesh. O pó precursor foi submetido a uma segunda calcinação de cristalização a 700°C em diferentes tempos de calcinação (2 e 6h) a fim de avaliar as modificações estruturais no material, em seguida foi passado na peneira de 250 mesh, foi caracterizado por difração de raios – X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis).

As resinas poliméricas para os óxidos binários $\text{SnO}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Zn}_x\text{O}$ ($x= 0,03$ e $0,06$ mols), foram sintetizados, preparando-se uma pasta de citrato de estanho com água destilada e adicionado ácido nítrico (HNO_3), ocorrendo a liberação do NOX e dissolução da amostra, aquecendo a 60°C sob agitação. Em seguida, preparou-se a solução de (nitrato de níquel e/ou nitrato de zinco) com água destilada, a qual também foi aquecida a 60°C sob agitação. Após isso, uniu-se as duas soluções lentamente para formação do quelato metálico, adicionando posteriormente o etilenoglicol numa proporção de 40:60 (etilenoglicol: ácido cítrico total), sob

agitação, elevando a temperatura a 90°C para redução do volume e formação da resina polimérica, levando a um forno tipo mufla, para realização das duas calcinações, obtenção dos materiais desejados, caracterização e testes fotocatalíticos, como visto no Fluxograma 2.

Fluxograma 2: Síntese dos óxidos binários.



Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

3.2 Caracterizações dos materiais

Todas as caracterizações DRX, IR e Uv-visível, foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão - LACOM, da UFPB, através de uma parceria consolidada com o grupo de pesquisa.

3.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As amostras foram analisadas utilizando um espectrofotômetro IRPRESTIGE-21 (SHIMADZU). Pelo método de pastilha de KBr. A varredura foi feita de 4000- 400cm⁻¹.

3.2.2 Difração de Raios X

As amostras foram analisadas utilizando um difratômetro de raios-X DRX-6000, da SHIMADZU, com potência de 2 kVA, tensão de 30 kV e corrente de 30 mA.

3.2.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)

Os espectros de absorção na região do UV-vis, para as amostras, foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro de marca SHIMADZU, modelo UV-2550. Os espectros foram registrados na região de 800 a 190 nm.

3.3 Testes preliminares de fotocatalise

Os testes fotocatalíticos foram realizados no laboratório de Síntese Inorgânica e Quimiometria (LABSIQ) localizado no complexo de laboratório Edivaldo Oliveira (Mará) do CCT/UEPB. As condições experimentais foram determinadas a partir de otimizações experimentais realizadas em trabalhos anteriores do grupo (KAFKLE, et al., 2021), utilizando-

se um fotoreator feito de madeira cujas dimensões são de aproximadamente 25 x 27 x 90 cm³ (altura x largura comprimento), contendo três lâmpadas UV-C Phillips de 30 W ($\lambda = 254$ nm) de potência cada, fixadas na parte superior do fotoreator, conforme apresentado na Figura 4. Porém, no presente trabalho, apenas uma lâmpada foi utilizada, visando manter a temperatura interna do reator próxima da temperatura ambiente (28°C), para análise das bandas de absorção do pesticida Aldrin através do monitoramento de um espectrofotômetro Uv-vis, com a massa dos catalisadores 0,2000g, tempo reacional de 2-6 horas e pesticida Aldrin na concentração de 5 ppm.

Figura 4: Fotoreator utilizado nos testes fotocatalíticos

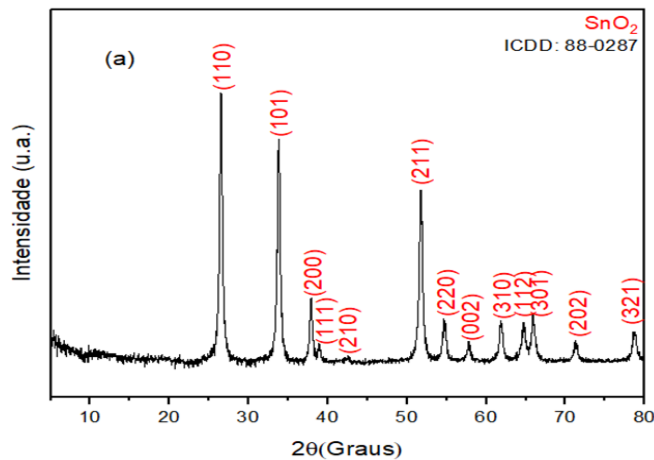


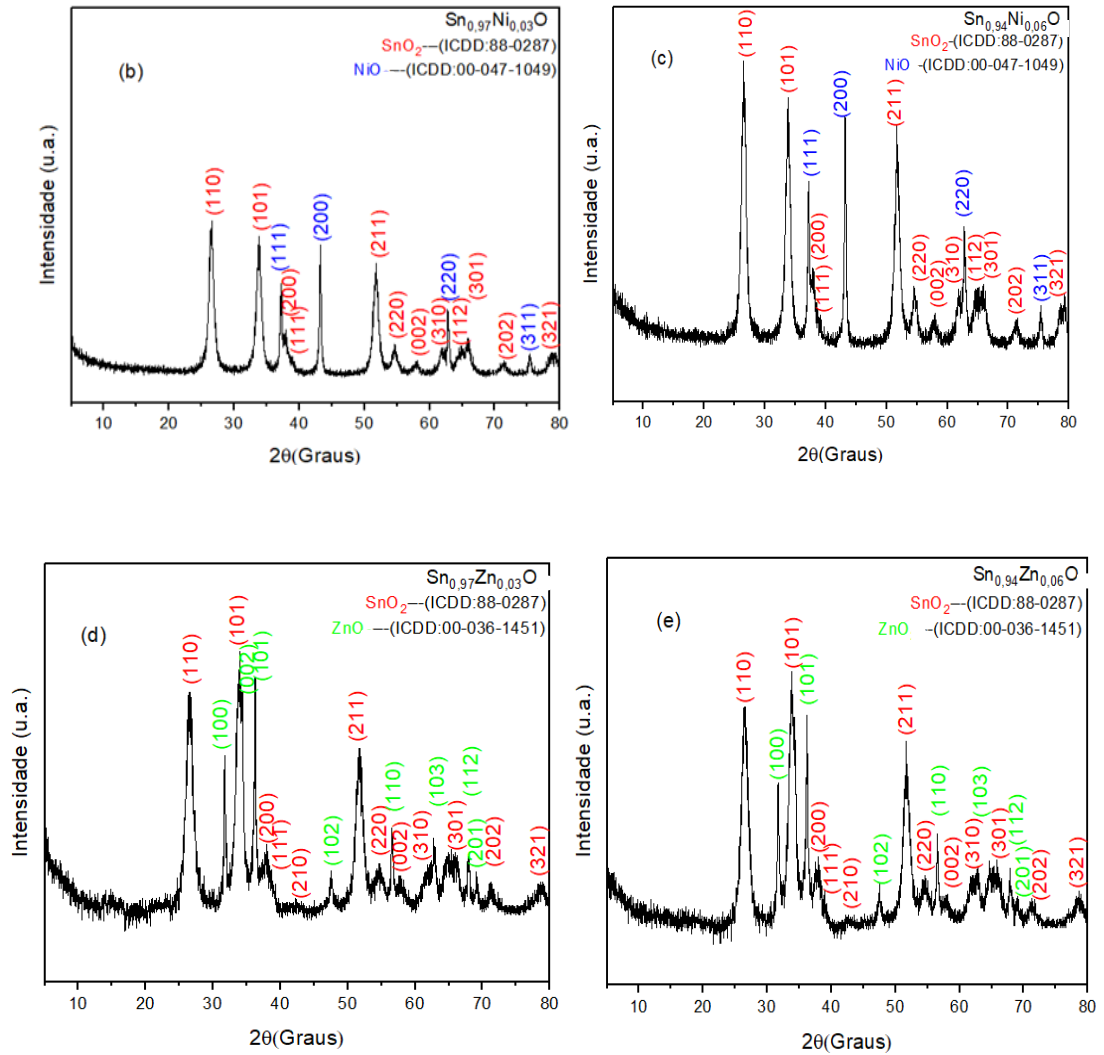
Fonte: Nascimento, 2021.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 5, apresenta os padrões de DRX do SnO₂ e dos óxidos binários obtidos a 700 °C por 2 horas pelo método dos precursores poliméricos em diferentes quantidades em mol de Ni²⁺ e Zn²⁺ no sistema Sn_{1-x}Ni_xZn_xO (x= 0,03 e 0,06 em mol). Os fotocatalisadores foram obtidos com sucesso com picos bem definidos e cristalinos, conforme apresentado na Figura 5 e cartas ICDD 88-0287(SnO₂), ICD 00-047-1049 (NiO) e ICDD 00-036-1451 (ZnO), utilizadas para a indexação dos materiais obtidos.

Figura 5: Padrões de DRX do SnO₂ e óxidos binários obtidos a 700 °C por 2 h.





Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

Para melhor avaliarmos as modificações estruturais nas amostras, calculamos os parâmetros de rede e volume da célula unitária para as amostras utilizando o software UNITCELL a partir dos padrões de DRX e cartas ICDD das amostras, a Tabela 4 apresenta dos dados obtidos.

Tabela 4 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária dos óxidos obtidos.

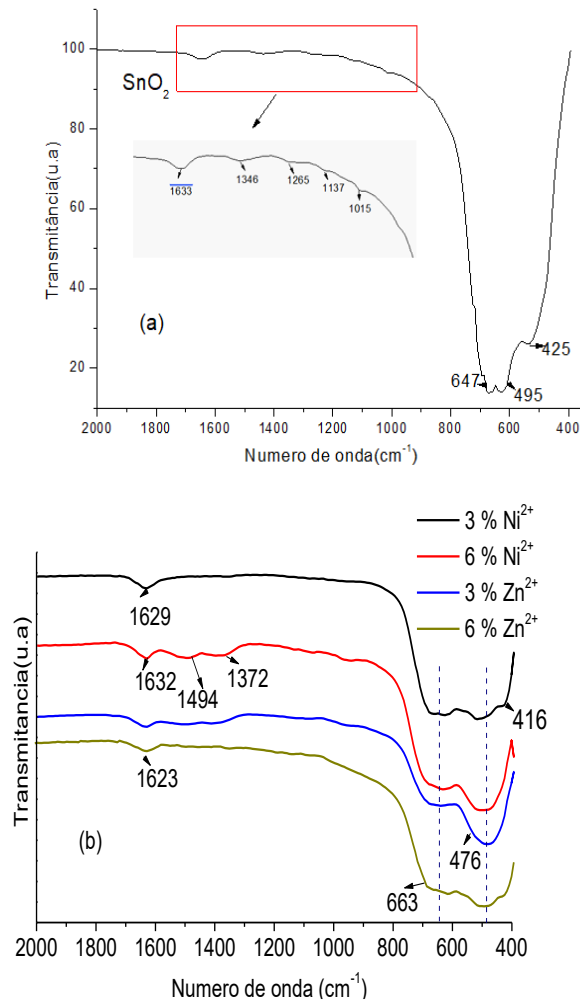
Amostras	Sistema	Parâmetros (Å)	Volume (Å ³)
SnO_2 (teórico)	Tetragonal	$a = 4.7373$ $c = 3.1864$	71.50
ZnO (teórico)	Hexagonal(Hc)	$a = 3.2498$ $c = 5.2066$	47,62
NiO (teórico)	Cubico de Face Centrada(CFC)	$a = 4,1770$	72.88
SnO_2 (exp)	Tetragonal	$a = 4.7438$ $c = 3.1880$	71.76

Sn_{0,97}Ni_{0,03}O	Tetragonal/CFC	a = 4.5344 c = 3.2965	67.78
Sn_{0,94}Ni_{0,06}O	Tetragonal/CFC	a = 4.5535 c = 3.2400	67.18
Sn_{0,97}Zn_{0,03}O	Tetragonal/Hc	a = 4.2711 c = 3.3763	61.59
Sn_{0,94}Zn_{0,06}O	Tetragonal/Hc	a = 4.2712 c = 3.3656	61.40

Fonte: Elaborada pela autora, 2024.

De acordo com os valores observados na Tabela 4, podemos verificar uma diminuição nos parâmetros de redes e conseqüentemente no volume da célula unitária em função do condicionamento do SnO₂ com o Ni²⁺ e Zn²⁺ no sistema do SnO₂ em comparação aos valores teóricos e experimental para o SnO₂ (Tabela 4), sendo que os sistemas binários com Zn²⁺ apresentaram menores valores de parâmetros de rede e volume da célula unitária. Este comportamento pode estar relacionado ao tipo de sítio ocupado normalmente pelo Zn²⁺ quando esta no sistema ZnO, Hexagonal e sítio tetraédrico com volume de célula unitária menor que do sistema SnO₂ (ver Tabela 4), favorecendo maior perda de simetria local nos sistemas binários de com zinco, em contra partida o Ni²⁺ cristaliza em sistemas CFC quando forma o NiO, onde o Ni²⁺ ocupa sítios com coordenação de oxigênio igual a 12, com volume de célula unitário próximo ao do sistema tetragonal do SnO₂ (Tabela 4), o que poderá justificar a menor perda de simetria no sistema binário com níquel. Além disso, a substituição de Sn⁴⁺ por Zn²⁺ ou Ni²⁺ promoverá defeitos eletrônicos devido as deficiências de cargas para os íons Zn²⁺ e Ni²⁺ em relação ao Sn⁴⁺.

Os espectros de IV dos óxidos são apresentados nas Figuras 6a e 6b, observamos vibrações em torno de 1800-1400 cm⁻¹ referente a grupos OH⁻ e C-H proveniente dos resíduos orgânicos (HAQ *et al.*, 2020; KELES *et al.*, 2020). E bandas na região de 1630 e 1285 cm⁻¹ referentes à molécula de água e grupos hidroxilas complexadas ao metal, também observamos bandas relacionadas em torno de 508 cm⁻¹ referente ao modo acústico A_{2u}(TO) para ambas amostras e uma em torno de 614 cm⁻¹ referente ao modo acústico duplamente degenerado Eu (TO), (Rehman *et al.*, 2019). As bandas intensas, em torno de 430 e 570 cm⁻¹ correspondem aos modos de estiramento vibracional Ni-O, que caracteriza a formação do NiO (Figura 6b), corroborando com os resultados de DRX e com a literatura de Usharani e Bhattacharya (2020); Kayani *et al.* (2018). As bandas localizadas no espectro de absorção (Figura 6b) para o Zn²⁺ a 3 e 6%, são apresentadas em torno de 750 e 400 cm⁻¹, atribuídas a ligação ZnO, mostrando a formação do óxido de zinco.

Figura 6: (a) Espectros de IV do SnO₂ e (b) Espectros de IV dos óxidos binários

Fonte: Elaborada pela autora, 2024.

A partir das curvas de absorvância dos óxidos binários foi possível calcular as energias do band gap. A tabela 5, apresenta os valores de band gap dos óxidos binários, onde observamos uma sutil variação com gaps variando entre 3,0 a 3,1 eV. Os valores observados são semelhantes aos do SnO₂, relatados pela literatura. (Lavanya *et al.*, 2015, Stöwe *et al.*, 2020).

Tabela 5: Valores de band gap do SnO₂ puro e dopado com Ni²⁺ e Zn²⁺.

Fotocatalisador	Valores de band gap (eV)
SnO ₂	3,1
SnO ₂ : 3% Ni ²⁺	3,0
SnO ₂ : 6% Ni ²⁺	3,1
SnO ₂ : 3% Zn ²⁺	3,1
SnO ₂ : 6% Zn ²⁺	3,0

Fonte: Elaborada pela autora, (2024).

Os resultados dos testes fotocatalíticos com o pesticida Aldrin são apresentados na tabela 6. Todas as amostras apresentaram atividade fotocatalítica, sendo que, as amostras com 3% e 6% de Zn^{2+} apresentaram melhores resultados com 70,34 e 67,24% para 2 h de reação e 88,27% e 85,51 % para 6 h de reação, respectivamente.

Tabela 6: Porcentagem de degradação da solução do pesticida Aldrin/Dieldrin (215nm).

Amostras	Tempo reacional (2 horas)	Tempo reacional (4 horas)	Tempo reacional (6 horas)
SnO₂: 3% Ni²⁺	13,79%	43,44%	59,31%
SnO₂: 6% Ni²⁺	3,10%	12,75%	49,65%
SnO₂: 3% Zn²⁺	70,34%	81,72%	88,27%
SnO₂: 6% Zn²⁺	67,24%	78,27%	85,51%
SnO₂	44,21%	54,75%	68,12%

Fonte: Elaborada pela autora, 2024.

5 CONCLUSÃO

Os óxidos binários foram obtidos com sucesso pelo método dos precursores poliméricos a 700°C por 2 h, DRX e cartas ICDD 88-0287 (SnO₂), ICDD 047-1049 (NiO) e ICDD 00-036-1451 (ZnO). Os espectros de Infravermelho apresentaram os modos vibracionais previstos pela literatura para o NiO, SnO₂ e ZnO. Os valores de band gap foram calculados a partir das curvas de absorção dos óxidos binários, onde observou-se valores entre 3,0 a 3,1 e.V, o que indica que está dentro do esperado já que a lâmpada utilizada possui um potencial de 4,9 eV evidenciando que a mesma é capaz de degradar o Aldrin nas condições utilizadas. Sendo assim, os testes fotocatalíticos foram realizados com sucesso para a degradação do pesticida Aldrin, observando-se que o óxido Sn_{0,97}Zn_{0,03}O apresentou o melhor resultado entre as amostras analisadas com 70,34% em tempo reacional de 2 horas e 88,27% em 6 horas o que pode ser explicado devido à maior perda de simetria no sistema binário, formado com o zinco, além dos defeitos eletrônicos presentes devido a substituição de Sn⁴⁺ por Zn²⁺ ou Ni²⁺.

Assim, temos que os resultados obtidos indicam que os catalisadores heterogêneos a base de SnO_{1-x}-Ni_xO e SnO_{1-x}-Zn_xO (x = 0,03 e 0,06 mols) apresentaram excelentes potenciais na degradação do pesticida Aldrin, em especial o sistema binário SnO_{0,97}Zn_{0,03}O, que apresentou maior potencial de degradação se apresentando como uma alternativa promissora para a remoção de pesticidas e outros poluentes orgânicos em águas residuais.

REFERÊNCIAS

ANNI C. S.; *et al.* **Norbornadieno: Síntese e aplicações.** Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 36570-900 Viçosa – MG, Brasil. *Quim. Nova*, Vol. 45, No. 9, 1114-1132, 2022.

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

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

BEHERA, L.; BARIK, B.; MOHAPATRA, M. Improved photodegradation and antimicrobial activity of hydrothermally synthesized 0.2Ce-TiO₂/RGO under visible light. ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***, 620, 126553, 2021.

BRENO, F. **Obtenção de catalisadores heterogêneos ZnO-SiO₂ para aplicação na degradação do pesticida Aldrin**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Campina Grande, p. 75. 2023.

BERTUZZO, V. Síntese, caracterização e avaliação das propriedades fotocatalíticas de nanocompósitos de Fe₂O₃-SnO₂ sintetizados pelo método Poliol. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito à obtenção do título de Doutor. Bauru, p. 126, 2021.

CASTAÑEDA, J. M.; *et al.* 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.

CETESB. Aldrin, Dieldrin e Endrin: Valores de Referência: Toxicidade para a Saúde Humana, São Paulo: **CETESB**, 2008. 98p. (Série Valores de Referência para a Saúde Humana, v. 1.

CETESB – A Convenção. <https://cetesb.sp.gov.br/>, 2022. Disponível em: Acesso em: 13 de dezembro de 2023.

CONAMA. Resolução nº 430 de 16 de março de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. [S. l.], 16 mar. 2011. Disponível em: <https://acesse.dev/WdjEv>. Acesso em: 28 jun. 2024.

DAS, O. R.; *et al.* Highly active carbon supported Sn/SnO₂ photocatalysts for degrading organic dyes. *Journal of Physics*, 1086, 012011, 2018.

DELGADO, I. F.; PAUMGARTTEN, F. J. R. Intoxicações e uso de pesticidas por agricultores do Município de Paty do Alferes, Rio de Janeiro, Brasil. ***Cadernos de Saúde Pública***, v. 20, p. 180-186, 2004.

FENG, Y.; *et al.* (2020). Uma visão geral da degradação do fungicida estrobilurina: situação atual e perspectiva futura. Frente. Disponível em: <https://acesse.dev/wVgzz>. Acesso em: 04/07/2024.

HAQ, S.; *et al.* Green synthesis and characterization of tin dioxide nanoparticles for photocatalytic and antimicrobial studies. ***Mater. Res. Express*** 7, 025012, 2020.

KAYANI, Z. N.; *et al.* Synthesis of NiO nanoparticles by sol-gel technique. **Materials Science-Poland**, vol. 36, n. 4, p. 547-552, 2018.

KELES, E.; *et al.* Hydrothermally synthesized UV light active zinc stannate:tin oxide (ZTO:SnO₂) nanocomposite photocatalysts for photocatalytic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing* 110, 104959, 2020.

KHANIZADEH, B.; *et al.* Mg and La Co-doped ZnO Nanoparticles Prepared by Sol-gel Method: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity. **Period. Polytech. Chem. Eng.**, 64, 61– 74, 2020.

LAVANYA, N.; *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 221, p. 1412–1422, dez. 2015.
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.

LOPES, O. F.; *et al.* Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, vol. 38, pag. 106-117, 2015.

NAJJAR, M.; *et al.* Green chemical approach for the synthesis of SnO₂ nanoparticles and its application in photocatalytic degradation of Eriochrome Black T dye. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 242, 167152, 2021.

NASCIMENTO, J. L. A; *et al.* A influência dos métodos de sínteses e das condições experimentais nas propriedades fotocatalíticas do SnO₂: Uma revisão. *Catalisadores*, 2022.

NASCIMENTO, J. L. A. **Efeitos estruturais e suas influências nas propriedades fotocatalíticas de SnO₂ sintetizado pelo método dos precursores poliméricos.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em química. Campina Grande, p.69. 2021.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (2023). PubChem Compound Summary for CID 2087, Aldrin. Acesso em 23 de agosto, 2023 em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Aldrin>.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (2023). PubChem Compound Summary for CID 969491, Dieldrin. Acesso em 23 de agosto, 2023 em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dieldrin>.

PECHINI, M. P. United States Patent Office, N° 3.330.697. Julho, 1967.

REHMAN, M.; *et al.* Fabrication of Titanium–Tin Oxide Nanocomposite with Enhanced Adsorption and Antimicrobial Applications. *J. Chem. Eng*, 2019.

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

PODASCA, V.; DAMACEANU, M. Photopolymerized Films with ZnO and Doped ZnO Particles Used as Efficient Photocatalysts in Malachite Green Dye Decomposition. *Appl. Sci.* 2020, 10,1954.

ROCHA, D. da G., *et al.* Síntese e caracterização dos fotocatalisadores SnO₂, NiO e SnO₂/NiO5%, aplicados na degradação do potencial poluente orgânico azul de metileno. 2022.

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

SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂: testes fotocatalíticos. **Química nova**, 2010, 33: 85-89.

STÖWE K.; WEBER, M. *Anorg. Allg. Chem.*, 646, 1–12, 2020.

TEIXEIRA, A. R. F. A.; *et al.* SrSnO₃ perovskite obtained by the modified Pechini method—Insights about its photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry** 369, 181–188, 2019.

WAKI, M.; *et al.* Heterogeneous water oxidation photocatalysis based on periodic mesoporous organosilicaimmobilizing aBtris(2,20-bipyridine) ruthenium sensitizer. *RSCAdv.*, 10, 13960, 2020.

YADAV, S. *et al.* Photocatalytic degradation of Triclopyr, a persistent pesticide by ZnO/SnO₂ nano-composities. **Materials Today: Proceedings**, v. 19, p. 642-645, 2019.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer à Deus, pois sem Ele acredito que não conseguiria, por toda força, sabedoria e graça concedida até aqui.

À minha mãe e ao meu pai, por todo apoio, amor e por nunca ter desistido de acreditar em mim, sempre batalhando para que tivesse uma educação de qualidade. Em especial, à senhora, mãe, embora fisicamente ausente, senti sua presença ao meu lado, dando-me forças.

Ao meu esposo, por todo amor, apoio, incentivo, por nunca também ter desacreditado de mim e sempre estar ao meu lado, também não teria conseguido sem você.

À minha madrinha, irmã e tia, Creusa, Maria Natali e Luciana Estrela, por todo o apoio e por todo incentivo, assim como a todos os meus familiares que direta ou indiretamente me incentivaram e apoiaram durante toda essa jornada.

À professora e orientadora Mary Cristina Ferreira Alves, por todo incentivo, dedicação e por toda confiança depositada, seus conhecimentos fizeram total diferença nos resultados deste projeto, além de ser um exemplo de inteligência e sabedoria.

À todos os professores, tanto do ensino médio como da graduação, por todo apoio, conselhos, dedicação, visto que todos os dias se esforçam para entregar o máximo possível de conhecimentos e da melhor maneira possível, com certeza contribuíram, por meio das disciplinas e debates, para o desenvolvimento desta pesquisa.

A minha amiga, Irla Fernanda, por toda ajuda, apoio e incentivo durante esses 5 anos. Amiga, você foi um instrumento de Deus para a minha vida, me ajudando e estando sempre do

meu lado, não foi fácil, mas conseguimos, graças à Deus.

Aos funcionários da UEPB, pela presteza e atendimento quando nos foi necessário.

A todos os meus amigos e colegas do curso de graduação, que compartilharam dos inúmeros desafios que enfrentamos, sempre com espírito colaborativo.

Aos colegas que fazem parte do Matipeca, assim como a todos que de forma direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.