

DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO UTILIZANDO ALUMINOFOSFATO DE ZINCO COMO FOTOCATALISADOR

Data de aceite: 01/09/2023

Antônio Carlos Marangoni

Professor da Universidade do Estado de Minas Gerais – UEMG

Omar José de Lima

Professor da Universidade do Estado de Minas Gerais – UEMG

Tais Arthur Corrêa

Professora da Universidade do Estado de Minas Gerais – UEMG

Rafael Junqueira Marangoni

Graduando do curso de Engenharia Civil.
Universidade de São Paulo – EESC – USP

RESUMO: O tratamento de efluentes tem se tornado um grande aliado dos ambientalistas e beneficiado a população em geral, não só pelo volume de efluentes gerado e sua composição, mas também pela referência em níveis de saúde pública. Os efluentes industriais têm como característica a geração de grandes volumes de resíduos, principalmente corantes. A fotocatalise heterogênea tem tornando-se uma alternativa no tratamento desses efluentes. Neste trabalho estudou-se a utilização da fotocatalise heterogênea

com a utilização do Aluminofosfato de Zinco na degradação do efluente contendo o corante sintético azul de metileno. O material foi sintetizado via processo sol-gel não hidrolítico (NHG) e caracterizado por análise térmica, difração de raios-X e infravermelho sendo os resultados acompanhados por espectroscopia no UV-Vis indicando através dos resultados para a síntese a incorporação do zinco na matriz de aluminofosfato $AlPO_4Zn$ e para a aplicação como fotocatalisador resultados positivos foram encontrados. Nos experimentos, os parâmetros de pH, tempo de exposição a luz ultravioleta, concentração do catalisador, concentração do poluente foram monitorados. Os resultados de descoloração do azul de metileno apresentou valores significativos de remoção de até 99% para as concentrações do corante de 50 mg.L^{-1} e concentração do catalisador de 1 g.L^{-1} .

PALAVRAS-CHAVE: Efluentes Industriais. Fotocatálise heterogênea.

ABSTRACT: The treatment of effluents has become a great ally of environmentalists and has benefited the population in general, not only by the volume of effluents generated and its composition, but also by reference to public health levels. The industrial effluents

are characterized by the generation of large volumes of waste, mainly dyes. Heterogeneous photocatalysis has become an alternative in the treatment of these effluents. In this work the use of heterogeneous photocatalysis with the use of Zinc Aluminofosfato in the degradation of the effluent containing the methylene blue synthetic dye was studied. The material was synthesized via a non-hydrolytic sol-gel (NHG) process and characterized by thermal analysis, X-ray diffraction and infrared, the results being monitored by UV-Vis spectroscopy indicating by the results for the synthesis the incorporation of zinc in the matrix of AlPO_4Zn aluminum phosphate and for the application as a photocatalyst positive results were found. In the experiments, the parameters of pH, time of exposure to ultraviolet light, concentration of the catalyst, concentration of the pollutant were monitored. The methylene blue discoloration results showed significant removal values of up to 99% for the dye concentrations of 50 mg.L⁻¹ and the catalyst concentration of 1 g.L⁻¹.

KEYWORDS: Industrial Effluent. Heterogeneous Photocatalysis.

1 | INTRODUÇÃO

A água é o principal elemento para a vida, indispensável à sobrevivência dos seres vivos e às atividades humanas, incluindo o abastecimento público e industrial. Porém a disponibilidade de água doce na natureza é limitada, considerando que representa 2,5% da quantidade total dos recursos hídricos disponíveis no planeta. Este fator ficou ainda mais crítico com a crescente expansão demográfica e industrial observada nas últimas décadas, que ocorreu sem um planejamento ambiental adequado (GRZECHULSKA; MORAWSKI, 2003). A poluição da água tem-se apresentado como uma das maiores preocupações do mundo atual. Esta poluição decorre do lançamento de substâncias tóxicas nos corpos hídricos tais como lagos, rios e oceanos podendo estar dissolvida, suspensa na água ou depositado no fundo desses sistemas, diminuindo assim a qualidade da água. Os corantes podem ser caracterizados como uma classe dos poluentes mais importantes que tem como fontes, indústrias têxteis, tintas, papel e plástico (HASSANPOUR et al. 2017).

Os corantes são classificados por sua estrutura química ou por sua aplicação. Pela estrutura química podem ser classificados como: nitrofenol, nitrosofenol, azo, trifenilmetano, antraquinona, ftalocianina, vinilsulfônico, pirimidina e triazina, por aplicação é classificado de acordo com o tipo de fibra a ser tingida (TWARDKUS, 2004). Existem muitos tipos de corantes, os principais classificados pelo modo de fixação são apresentados a seguir (TROTMAN, 1984; ANDRADE FILHO E SANTOS, 1987; GUARATINI E ZANONI, 2000):

Corantes diretos: Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose como o algodão e a viscose, através de interação de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela configuração da molécula do corante ou a dupla-ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corante é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo) ou pré-transformados em

complexos metálicos (ALCÂNTARA; DALTIM. 1996).

Corantes Reativos: Os corantes deste grupo possuem como característica alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligações de menor intensidade. A montagem (fixação) se efetua pela adição de um eletrólito (ALCÂNTARA; DALTIM. 1996).

Os primeiros corantes reativos foram lançados no mercado somente em 1956 pelo fabricante ICI, sendo estes obtidos a partir do Cloreto Cianúrico. Onde os grupos reativos eram os Dicloro triazina e Monocloro triazina. A partir desta descoberta, ocorreu um grande desenvolvimento científico e tecnológico e foram criados inúmeros grupos químicos reativos que possibilitavam ligações mais ou menos estáveis com a celulose. Com o surgimento dos corantes reativos estabeleceu-se um quarto princípio para o tingimento de fibras celulósicas (SALEM, 2000).

Corantes Azóicos: São obtidos sinteticamente sobre as fibras no momento do tingimento, a partir da aplicação, no material têxtil, de dois compostos, o naftol e uma base. O naftol é um composto aromático insolúvel em água, mas que pela solubilização com hidróxido de sódio, torna-se um naftolato, que monta (fixa) na celulose. Após esta montagem, o material têxtil adquire coloração amarela, que não solubilizado por meio de nitrito de sódio e ácido clorídrico, tornando-se uma base diazotada. Após a obtenção dessa base diazotada, faz-se sua montagem sobre o material têxtil naftolato. A ligação do naftol com a base produz o corante através de um processo que se denomina copulação (ALCÂNTARA; DALTIM. 1996).

Corantes diretos ou substantivos: São corantes solúveis em água. Tingem diretamente as fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através das interações de Van der Waals. O banho aquoso deve ser acrescido de um eletrólito, para aumentar a afinidade pela fibra. A grande vantagem desta classe é o grau de exaustão durante a aplicação (ALCÂNTARA; DALTIM. 1996).

Corantes Ácidos: São solúveis em água. Tingem diretamente as fibras protéicas e poliamídicas. O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, cetonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação (ALCÂNTARA; DALTIM. 1996).

Corantes a cuba: Também chamados de corantes à tina e de redução, são insolúveis em água. Através de redução com hidrossulfito de sódio em meio alcalino, se transformam em leuco derivados solúveis e tingem os materiais têxteis celulósicos. A maior aplicação deste tipo de corante tem sido a tintura de algodão, embora devido às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais também são utilizados. Como a produção

química de hidrossulfito de sódio pode causar problemas ecológicos, o custo desta classe de corantes tem sido bastante alto (ALCÂNTARA; DALTIM. 1996).

Corantes ao Enxofre: São insolúveis em água. São aplicados após solubilização com sulfureto de sódio. Após a montagem são oxidados convertendo-se nos corantes insolúveis originais. São ideais para fibras celulósicas na obtenção de cores intensas (castanho, azul marinho, preto) (ALCÂNTARA; DALTIM. 1996).

Corantes dispersos: Constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Durante o processo de tingimento, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finamente dividido) sobre o substrato têxtil. Para sua aplicação são necessários agentes dispersantes (ALCÂNTARA; DALTIM. 1996).

Corante Pré-Metalizados: Tingem principalmente fibras protéicas e poliamida. São caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. A desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito (ALCÂNTARA; DALTIM. 1996).

Corantes Branqueadores: São também chamados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. São aplicados para diminuir a aparência amarelada das fibras (ALCÂNTARA; DALTIM. 1996).

1.1 Azul de metileno

O azul de metileno é um corante básico e pertence à classe das fenotiazinas (SCHIAVO et al., 2000 apud POGGERE, 2011), é orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água ou álcool (LIMA et al. 2007). É comumente empregado na produção de papel e outros materiais como poliésteres e nylons (FABRICIO et al. 2009). De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), corantes básicos são solúveis em água e produzem cátions coloridos em solução, por isso, refere-se a eles como corantes catiônicos. Alguns corantes básicos apresentam atividade biológica e são utilizados como anti-sépticos. O azul de metileno apresenta em sua composição a estrutura da fenotiazina, composto que está presente em antihistamínicos e antipsicóticos (SILVA, 2012).

Durante as sínteses e usos de corantes orgânicos (azul de metileno por exemplo), ao menos 4% da produção de corantes é perdida nos efluentes industriais por ano (PETERNEL, I.; KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. U. V, 2006). A Figura 1 ilustra a estrutura molecular do corante azul de metileno.

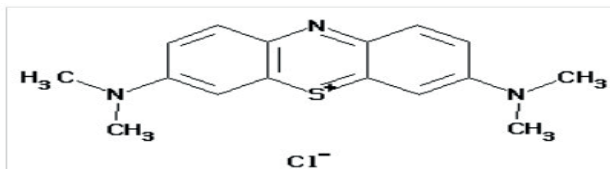


Figura 1. Estrutura molecular do corante azul de metileno

Fonte: (MERK, 2011)

As características dos efluentes industriais contendo corantes são bastante variáveis quanto aos tons e concentrações de cor, o que torna mais difícil quantificar a cor de um efluente industrial. Os efluentes têxteis, em particular, apresentam problemas estéticos e ambientais ao absorver luz e interferir nos processos biológicos próprios do corpo hídrico. Poluentes coloridos têm sido apontados como substâncias potencialmente tóxicas (KAO et al., 2001).

Porém, mesmo corantes menos tóxicos, se não tratados, causam impacto evidente ao corpo hídrico. Além da interferência estética e do fato de dificultar ou encarecer o processo de tratamento de água para abastecimento público, corantes podem causar modificações nas atividades fotossintetizantes de plantas aquáticas.

O pensamento de que os recursos naturais disponíveis no meio ambiente podem se esgotar se não forem utilizados de maneira consciente está gerando novas formas de produção e de consumo, que fazem parte do desenvolvimento sustentável (LEITE, 2009).

No meio industrial, ocorre à geração de resíduos em volumes e composições que variam de acordo com o segmento. Define-se como resíduo os restos as sobras provenientes de um processo produtivo, e que são considerados como inúteis, indesejáveis ou descartáveis. Podem se apresentar sob estado sólido, semi-sólido ou semi-líquido (JARDIM et al., 2000).

Segundo a Norma Brasileira (NBR 9800/1987) os efluentes líquidos industriais são os despejos líquidos provenientes do estabelecimento industrial, compreendendo como efluentes de processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico. Possui características físicas (sólidos sedimentáveis, temperatura, cor, turbidez etc.), químicas (pH, alcalinidade, acidez, metais pesados etc.) e biológicas (coliformes totais e fecais etc.), variando conforme o tipo de atividade industrial e a matéria prima utilizada.

O descarte de efluentes domésticos e industriais, sem tratamento prévio, contaminam rios e mananciais, provocando redução do oxigênio dissolvido, aumento da turbidez, mudanças do pH, entre outros efeitos (WEIGEL et al., 2004). Muitos dos efluentes podem conter também poluentes que apresentam estabilidade à decomposição natural e persistência, com conseqüências ainda mais preocupantes (QAMAR et al., 2005).

Atualmente, estudos promovendo alternativas de tratamento de efluentes estão

cada vez mais frequentes, com a utilização de energias renováveis e materiais recicláveis ou de baixo custo, voltados principalmente para atender populações de baixa renda e que não possuem saneamento básico (SILVA; NOUR, 2005). Essas alternativas de tratamentos são desenvolvidas com o intuito de melhorar a qualidade de água, tanto para o reuso, quanto para o consumo humano.

A indústria têxtil, tomada de exemplo, tem grande relevância em termos de capacidade produtiva. A grande quantidade de efluentes provenientes de tingimentos com corantes sintéticos torna-os difíceis para serem tratados em processos de tratamento convencionais.

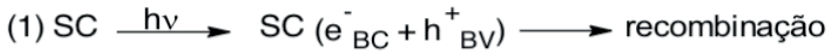
Nas últimas décadas, foram desenvolvidos alguns processos, entre eles os processos oxidativos avançados (POAs), que consistem em uma tecnologia efetiva para o tratamento de água e efluentes para a remoção de poluentes orgânicos que não podem ser totalmente tratados nas estações de tratamento convencionais devido a sua baixa biodegradabilidade e toxicidade elevada.

1.2 Processos fotoquímicos

A “fotocatálise” é ainda objeto de alguns debates. Argumenta-se que a idéia de uma reação fotocatalisada é fundamentalmente incorreta, uma vez que implica que na reação, a luz está agindo como um catalisador ou considerado como um reagente que é consumido no processo químico. Na realidade, o termo “fotocatálise” é utilizado de forma generalizada e não implica em catálise pela luz, mas sim na aceleração “de uma fotorreação pela presença de um catalisador”, por diminuição de sua energia de ativação. O termo “fotorreação” às vezes é elaborado como um sistema “fotoinduzido” ou reações “fotoativadas”. A definição de “fotocatálise” inclui o processo de “fotossensibilização”, ou seja, um processo pelo qual uma alteração fotoquímica ocorre em espécies químicas como resultado da absorção da radiação inicial por outra espécie química chamada de fotossensibilizador.

Processos oxidativos avançados (POAs) têm sido eficientemente aplicados sobre a degradação de uma variedade de contaminantes orgânicos. (GIANOTTI et al. 2002). Esses processos incluem tecnologias como o O_3 , $O_3/UV-B$, $H_2O_2/UV-C$, Fenton, foto-Fenton, $TiO_2-ZnO/UV-A$, $TiO_2-ZnO/UV-B$, etc, (NAVARRO et al. 2009; PARDESHI; PATIL. 2008; HERRMANN; GUILLARD. 2000; CHIRON et al. 2000; EVGENIDOU et al. 2005), que são caracterizados por um fator comum: a geração de radicais hidroxila (OH^\bullet) (NAVARRO et al. 2009; PARDESHI; PATIL. 2008; PEI et al. 2004).

Os princípios básicos da fotocatalise heterogênea podem ser resumidos brevemente da forma como indicado na Equação 1. Um semicondutor (SC) é caracterizado por uma estrutura de banda eletrônica, em que um estado de menor energia é chamado banda de valência (BV), e um estado de maior energia que é vazia, é chamado banda de condução (BC); essas bandas são separadas por um *bandgap*, ou seja, uma região de energias proibidas em um cristal perfeito. (DA FONSECA ARAUJO et al. 2006)



As espécies que ficam adsorvidas ou enclausuradas na superfície da partícula podem levar à reações redox anódica e também catódica, podendo ser iniciadas como observado na Figura 2.

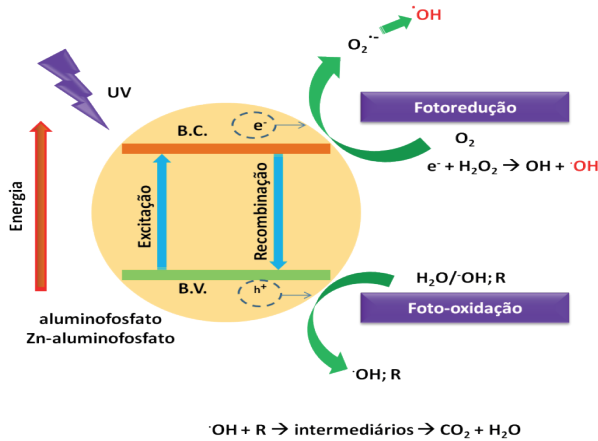


Figura 2: Esquema de processo de foto-oxidação adaptado.

Fonte: AHMED et al. (2010).

O processo fotocatalítico heterogêneo ocorre por meio das etapas descritas abaixo e é compreendido como uma complexa sequência de reações que podem ser expressas pelo intermédio do seguinte conjunto de etapas simplificadas (CHIRON et al. (2000):

- Difusão dos reagentes para a superfície da partícula do catalisador;
- Adsorção dos reagentes na superfície;
- Reação na superfície do catalisador;
- Dessorção dos produtos formados;
- Difusão dos produtos da superfície.

Os radicais hidroxila podem ser formados pela reação entre a lacuna gerada (h^+) e a água adsorvida na superfície do semicondutor ou entre a lacuna e o grupo OH^- adsorvido na superfície do semicondutor .

Na degradação de poluentes orgânicos, o radical hidroxila gerado a partir da oxidação de moléculas de água, e adsorvido como OH^\cdot é o oxidante primário, e a presença de oxigênio pode impedir a recombinação de par elétron/lacuna. O radical OH^\cdot gerado pode atacar compostos orgânicos clorados, fosforados, aromáticos, anilinas, e nitrofenóis que resultam em vários intermediários de reação, dependendo da natureza dos compostos. (CHIRON et al. 2000). Os intermediários resultantes podem ainda reagir com OH^\cdot levando

à completa degradação, com a geração de produtos como CO_2 e H_2O .

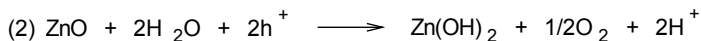
Os radicais gerados durante o processo mostram pouca seletividade de ataque, sendo assim capazes de oxidar uma variedade de compostos orgânicos, decorrentes de sua alta capacidade oxidativa (potencial de redução do radical hidroxila OH^\cdot ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) (EVGENIDOU et al. 2005. AGUSTINA et al. 2005). A versatilidade dos POAs também é reforçada pelo fato de que eles podem oferecer diferentes formas possíveis de produção desses radicais, e assim permitir um melhor cumprimento dos requisitos específicos de cada tipo de tratamento (WANG et al. 2005).

A tecnologia de oxidação fotocatalítica pode utilizar semicondutores fotoativados para degradar os baixos níveis de contaminantes no ar e na água. O papel de óxidos é essencial na remoção fotocatalítica e degradação de poluentes orgânicos, pois eles apresentam algumas vantagens sobre outros materiais, como por exemplo, seu baixo preço, simples preparação, estabilidade fotoquímica e alta segurança ao meio ambiente (KONG et al. 2009).

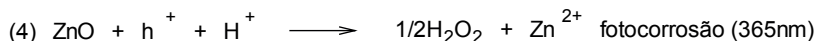
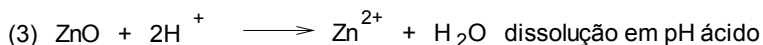
O óxido de zinco (ZnO) é considerado um semicondutor por ter *bandgap* semelhante ao TiO_2 . No entanto, a maior vantagem de ZnO em comparação ao dióxido de titânio é que este absorve mais de uma fração do espectro UV e o correspondente limiar do ZnO é 425 nm (DANESHVAR et al. (2007), (SILVA, 2015; SAKTHIVEL et al. 2003; CHAKRABARTI; DUTTA, 2004; HUANG et al. 2008. Algumas pesquisas têm destacado o desempenho de ZnO sobre a degradação de alguns compostos orgânicos (SAKTHIVEL et al. 2003). Neste sentido nanomateriais de ZnO apresentam eficiência fotocatalítica próxima a do TiO_2 , e, por isto, apresentam-se como uma alternativa para o uso em oxidação de corantes, contaminantes e águas residuais (SAKTHIVEL et al. 2003).

Materiais utilizando Zn^{2+} tem se apresentado como fotocatalisadores mais eficientes sobre desintoxicação de água devido a geração de OH^\cdot de forma mais eficiente (SAKTHIVEL et al. 2003, CHAKRABARTI; DUTTA, 2004). Além disso, o ZnO já provou ser mais eficiente do que o TiO_2 na fotodegradação de pesticidas e herbicidas (NAVARRO et al. 2009). Sua maior eficiência em relação ao uso de TiO_2 tem sido relatada na oxidação fotocatalítica e branqueamento de águas residuais em fábrica de celulose, (DEVIPRIYA; YESODHARAN, 2005), 2,4,6-triclorofenol e 4-clorofenol (HUANG et al. 2008).

Nestas aplicações em potencial, a estabilidade do ZnO é vital. O ZnO pode sofrer corrosão sob condições eletroquímicas, em meios ácidos e sob luz UV (PARIDA et al. 2006). Estudos relatam uma deterioração gradual da produção de H_2 em uma suspensão $\text{ZnO}/\text{água}$ irradiadas por luz ultravioleta. Apesar de não ser provado de forma inequívoca, alguns autores (AHMED et al. 2010) suspeitaram que a diminuição da eficiência do sistema pudesse ter ocorrido em função da fotodissolução do ZnO sob luz UV. O aparecimento de bandas intensas correspondentes a vibrações $\nu\text{-OH}^\cdot$ foi observado no espectro infravermelho, sugerindo a Equação 2 abaixo (TANAKA et al. 2010):



O modelo eletroquímico para a dissolução ZnO em função do pH são sugeridos de acordo com as Equações 3 e 4 (Tanaka et al. (2010):



É bem conhecido que a incorporação de elementos fotoativos em peneiras moleculares podem apresentar uma alta atividade fotocatalítica decorrente do estado de alta dispersão dessas espécies. Geralmente, as atividades fotocatalíticas de peneiras moleculares com elementos metálicos de transição incorporados podem ser reforçadas pela alta dispersão dos sítios fotoativos na rede de peneiras moleculares e uma separação efetiva de elétrons e lacunas. Em experimentos isolados, foi relatado que a clivagem de H₂O em elementos fotoativos (como Zr ou Ti) incorporados na rede da zeólita MCM-41 apresentou alta eficiência, com um aumento em mais de 80 vezes, se comparado com o ZrO₂ (MILLER; WILKINS, 1952).

Com base nesses relatos, a substituição isomórfica em aluminofosfatos utilizando íon Zn²⁺ parece ser uma boa alternativa para aumentar a eficiência desse semiconductor para degradação de corantes.

A flexibilidade da rede de aluminofosfatos oferece grandes possibilidades de incorporação de metais de transição como Mg, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Co, Zn com tamanho e coordenação similares nas estruturas microporosas de aluminofosfatos. Tal modificação muitas vezes leva à geração de sítios com propriedades ácidas e/ou redox, que são de considerável interesse para diversas aplicações em catálise e fotocatalise (RISTIĆ et al. 2002; YANG et al. 2007).

Os aluminofosfatos (AIPO-n) são uma família de materiais cristalinos microporosos. A principal desvantagem do AIPO-n é sua rede neutra e, portanto, a ausência de sítios ácidos fortes (YANG et al. 2007).

A rede neutra de AIPOs é formada em seus vértices pelo compartilhamento de espécies AlO₄ e PO₄ dispostos em unidades tetraédricas nas quais a substituição de Si (IV) por P (V) produz cargas negativas nos oxigênios que estão equilibrados por prótons. A acidez de Bronsted pode ser produzida pela substituição em metal-aluminofosfatos (MeAPOs).

A possibilidade de substituir Al e/ou P, por outros elementos (Si, Mg, Mn, Co, Zn, etc) permite a formação de materiais com características especiais como SAPO-n, MeAPO e MeAPSO-n. Assim, cargas negativas são formadas e, muitas vezes, equilibrado pelo H⁺ para produzir um material com sítios ácidos fortes que é dotado de habilidade para a catálise e fotocatalise (YANG et al. 2007).

É neste contexto que se insere o presente trabalho, cujo objetivo principal consistiu

em avaliar a utilização de um processo de fotocatalise heterogênea, usando Aluminofosfato de Zinco, na remoção da cor do corante azul de metileno.

1.3 Processo sol-gel

Materiais como óxidos metálicos e óxidos mistos apresentam uma grande importância na área da catálise e fotocatalise heterogênea, por servirem como catalisadores ou como suportes para outras espécies cataliticamente ativas (nanopartículas metálicas, óxidos, compostos organometálicos, enzimas, etc). Óxidos são selecionados por sua estabilidade térmica, química e resistência mecânica, ao serem usados como suporte e também para atividades intrínsecas (ácidos, básicos, redox), quando empregados como catalisadores (COJOCARIU et al. 2010; BARBOSA et al. 2001).

No caso de óxidos mistos, as propriedades catalíticas não variam linearmente com a composição média, e são fortemente dependentes do nível de homogeneidade. Neste contexto, não é de estranhar que o processo sol-gel, baseado na formação de pontes oxo por hidrólise e policondensação de precursores moleculares, é tão importante no sucesso da elaboração e aplicação desses materiais em catálise e fotocatalise (COJOCARIU et al. 2010; SILVA, 2015). De fato, a química do processo sol-gel pode oferecer várias vantagens, entre elas: (i) elevado grau de pureza dos materiais, (ii) controle preciso da composição, da estrutura e de homogeneidade em nível molecular e (iii) controle da textura.

A formação de ligações oxo a baixa temperatura de condensação de precursores moleculares ocupa um lugar significativo na química de materiais como uma forma versátil de sintetizar óxidos e materiais híbridos orgânico-inorgânicos, seja por processos de polimerização (precipitação e métodos sol-gel, associados ou não a tratamentos hidrotérmicos) ou por modificação da superfície de substratos inorgânicos (COJOCARIU et al. 2010).

Nas últimas duas décadas, várias alternativas foram propostas para alteração das rotas do processo sol-gel, em que as ligações oxo originassem a partir de outros doadores de oxigênio que não a água (por exemplo, alcóxidos, éter ou álcool), surgindo assim o termo “sol-gel não-hidrolítico”, proposto por Vioux e colaboradores em 1994 (ACOSTA et al. 1994).

Em muitos casos, a formação de pontes oxo ocorre a baixas temperaturas em meio aquoso ou aquo-orgânico. Na verdade, a formação de ligações oxo envolve sucessivas reações de hidrólise e condensação que ocorrem de forma separada, ou em uma série de etapas, que resultam em diferentes processos de crescimento e nucleação. Somado a isso, as taxas de reação que envolve hidrólise e condensação são, muitas vezes, demasiadamente rápidas, especialmente com a utilização de precursores metálicos, o que cria uma série de dificuldades para o controle e repetibilidade dos processos. Esta pode ser uma grande desvantagem de se empregar baixas temperaturas em processos nos quais pequenas mudanças nos parâmetros físico-químicos podem resultar em mudanças

drásticas na estrutura, textura e na morfologia final desses materiais (DEBECKER; MUTIN, 2012).

O desejo de explorar alternativas para reações a baixas temperaturas levou a um aumento do interesse pelos processos que ocorressem na ausência de água (não hidrolítico) (COJOCARIU et al. 2010; DEBECKER; MUTIN, 2012). Na rota não hidrolítica, prepara-se óxidos e materiais híbridos orgânico-inorgânicos com base em reações não hidrolíticas (NH) de condensação, isto é, reações de condensação em que ligações oxo originam-se de oxigênio de outros doadores que não seja a água [78, 80, 83, 98, 99]. (DEBECKER; MUTIN, 2012; COJOCARIU et al. 2010). Condensações NH podem ser realizadas utilizando soluções orgânicas como solventes ou em meios incomuns como polímeros, líquidos iônicos, fluidos supercríticos, bem como na fase gasosa (MUTIN; VIOUX, 2009; BARBOSA et al. 2001; DEBECKER; MUTIN, 2012).

Reações de condensação que não envolva qualquer grupo hidroxila, ou seja, apróticos são consideradas estritamente NH. Assim, as reações que envolvem grupos hidroxila devido à formação de água por condensação M-OH, são impedidas pela cinética. Reações que envolvem a geração *in situ* de água não podem ser consideradas como estritamente NH (MUTIN; VIOUX, 2009; BARBOSA et al. 2001; DEBECKER; MUTIN, 2012).

Processos não hidrolíticos são classificados de acordo com a natureza do precursor metálico (alcóxido, haleto, acetilacetato etc), a natureza do doador de oxigênio (alcóxido, álcool, éter, etc) ou a natureza da molécula predominante eliminada (haleto de alquila, éster, éter, etc.) A classificação parece ser mais informativa sobre o processo quando associada a um caminho específico de reação NH, apesar de várias moléculas serem liberadas em um processo, em relação às reações sucessivas ou competitivas. Neste sentido, o que se tem é uma visão geral, sendo as principais: baixa temperatura, reações de condensação apróticas e reações de hidroxilação NH (MUTIN; VIOUX, 2009; BARBOSA et al. 2001; DEBECKER; MUTIN, 2012).

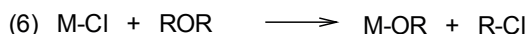
As rotas utilizadas para obtenção de materiais por processo sol-gel não hidrolítico para preparação materiais aplicados em catálise são baseadas na reação de precursores de cloreto metálico com éter, alcóxido ou álcool como doadores de oxigênio, acompanhada da eliminação de cloreto de alquila. A reação entre um cloreto e um alcóxido metálicos (“rota alcóxido”) leva diretamente à formação de ligações oxo, com eliminação de cloreto de alquila, assim representado na Equação 5:



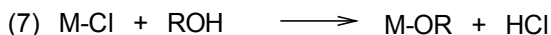
No caso dos metais e metais de transição, esta reação não-hidrolítica de condensação ocorre em baixa temperatura (80-150 °C) com grupos R primários ou secundários simples. As taxas de reação são, portanto muito inferiores ao processo sol-gel convencional. A reatividade é ainda menor quando se utiliza silício e catálise por ácidos de Lewis como FeCl₃ ou AlCl₃, *terc*butil ou grupos que podem também ser utilizados com sucesso (MUTIN;

VIOUX, 2009; DEBECKER; MUTIN, 2012; LAFOND et al. 2002).

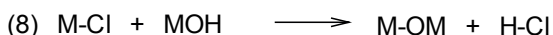
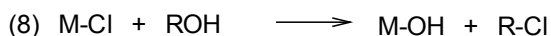
Em todos os casos, deve-se ter em mente que as reações iniciais que ocorrem quando cloreto e os precursores alcóxidos são misturados, funcionam como ligantes de troca (ou redistribuição) e levam a reações de uma mistura de cloroalcóxidos, que são assim os verdadeiros precursores neste processo de condensação não-hidrolítica (MUTIN; VIOUX, 2009; DEBECKER; MUTIN, 2012). Na “rota éter”, formação de ligações oxo levam inicialmente à formação *in-situ* de grupos alcóxido, Equação 6, por reação de grupos cloretos com éter orgânico (muitas vezes éter diisopropílico, iPr_2O).



As rotas éter e alcóxido são as mais empregadas para a preparação de uma ampla variedade de óxidos metálicos, ao mesmo tempo em que têm se revelado particularmente úteis para a síntese de óxidos mistos com um excelente controle sobre a sua homogeneidade e sua textura (MUTIN; VIOUX, 2009). Na rota em que se emprega álcool como doador de oxigênio, as reações envolvidas dependem da natureza do mesmo. Álcoois primários e secundários levam à formação *in situ* de grupos alcóxidos, Equação 7, que reagem em uma segunda etapa com grupos de cloreto, conforme a Equação 5:



Álcoois terciários e benzílicos levam também à formação *in situ* de grupos hidroxila, Equação 6, que reagem em uma segunda etapa com grupos cloreto, Equação 8. Além disso, o HCl liberado (Equação 6 e 8) podem catalisar reações secundárias, e direcionam a caminhos complexos (MUTIN; VIOUX, 2009).



A rota do álcool tem sido muito menos investigada para a preparação de óxidos e óxidos mistos do que as rotas éter e alcóxido [78, 83, 101, 102]. (MUTIN; VIOUX, 2009; DEBECKER; MUTIN, 2012; MUTIN et al. 2006). No entanto, na reação de precursores cloreto em 40-175 °C, o álcool benzílico é utilizado como solvente, doador de oxigênio e agente de nivelamento (“rota do álcool benzílico”) e tem demonstrado ser altamente eficiente para a síntese de nanopartículas de óxidos cristalinos.

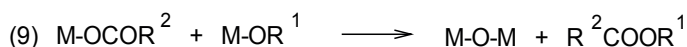
Segundo Orsini e Vincenzo Tricoli, o mecanismo pelo qual se utiliza alcoóis lineares, a exemplo do etanol como doador de oxigênio consiste na coordenação do átomo de oxigênio ao alumínio do cloreto de alumínio, com a formação de um complexo intermediário e eliminação de ácido clorídrico.

O íon H^+ do complexo intermediário atua como um bom grupo abandonador, o que facilita a formação do alcóxido de alumínio. A formação da rede de alumina ocorre pela reação de condensação entre o alcóxido produzido e os grupos haleto. O haleto de alquila é formado via substituição nucleofílica no centro do carbono do alcóxido. Portanto, o uso

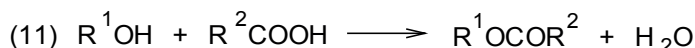
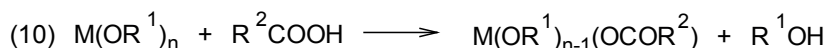
de alcoóis primários é uma boa alternativa à rota éter uma vez que o HCl eliminado poderia atuar como catalisador de reações secundárias, levando a um aumento de grupos OH residuais no meio.

Esta rota foi mais tarde estendida a outros precursores, como alcóxidos metálicos ou acetilacetatos. Temperaturas mais elevadas nesses casos (entre 200 e 250 °C) são então necessárias. As reações envolvidas dependem da natureza do precursor e podem envolver a eliminação de dibenzileter ou complicadas reações de formação de ligação C-C com a eliminação do 4-fenil-2-butanol ou 1,2 difeniletanol.

A condensação entre carboxilatos metálicos $M(OCOR)_x$ e alcóxidos metálicos $M(OR')_y$, Equação 9, em solventes apróticos apolares, também podem levar diretamente à formação de pontes oxo e a sua utilização numa proposta como rota sol-gel para obtenção óxidos metálicos mistos.

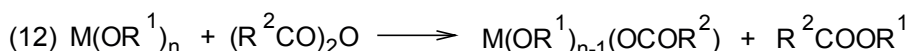


A reação de precursores alcóxidos com ácidos carboxílicos não é considerada estritamente não-hidrolítica, uma vez que água pode ser gerada *in situ* por meio da reação do ácido com o álcool, formando em um primeiro passo a troca de grupos carboxilato e alcóxi, de acordo com as Equações 10 e 11.



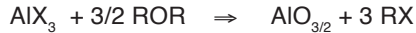
Dessa forma, o ácido fórmico ou ácido acético é utilizado com sucesso para a síntese de sílica e materiais híbridos. A reação de precursores alcóxidos com ácidos carboxílicos é particularmente interessante para a síntese utilizando o processo sol-gel em meios incomuns (MUTIN; VIOUX, 2009; DEBECKER; MUTIN, 2012).

Por outro lado, a reação de alcóxidos metálicos ou de silício com anidrido ácido, Equação 12, leva à formação *in situ* de grupos carboxilato, que podem condensar com grupos alcóxidos, Equação 9, proporcionando uma verdadeira rota sol-gel não hidrolítica (DEBECKER; MUTIN, 2012).



As reações que empregam a rota NH podem ser realizadas em tubos selados, a temperaturas maiores ou igual a 110 °C, mas também podem ser conduzidas em frascos normais, à pressão atmosférica (utilizando-se atmosfera de nitrogênio ou argônio). Os tempos de gelação variam de acordo com o doador de oxigênio.

Géis monolíticos de alumina, sílica, titânio entre outros metais de transição e óxidos binários podem ser obtidos pelos processos acima relatados com altos rendimentos. A reação abaixo ilustra a obtenção de alumina por este método.



O processo NH assim como o hidrolítico (convencional) emprega temperaturas baixas da ordem de 100 °C, porém apresenta a vantagem de levar à formação de materiais híbridos mais homogêneos, além de ser possível por esta metodologia maior reprodutibilidade na obtenção dos materiais em sínteses diversas (MUTIN; VIOUX, 2009; VIOUX, 1997). Outras vantagens que podem ser citadas com este método são:

- Não há necessidade do uso de solventes;
- Pode-se reduzir ou eliminar totalmente a formação de grupos Metal-OH, residuais.

Além disso, por meio do método NH é possível sintetizar materiais com estruturas especiais e propriedades químicas e térmicas não obtidas pela rota hidrolítica. Estas características determinam com grande extensão a propriedade dos produtos finais (filmes, xerogéis, aerogéis e cerâmicas densificadas) (VIOUX, 1997). Em geral, a estabilidade térmica dos materiais, sua estrutura de poros e área superficial são fatores de grande importância na área de (MUTIN; VIOUX, 2009; DEBECKER; MUTIN, 2012; ACOSTA et al. 1994; CORRIU et al. 1992; CORRIU et al. 1992; DE OLIVEIRA et al. 2012).

A rota NH possibilita a preparação de suportes com características bastante peculiares (MUTIN; VIOUX, 2009; DEBECKER; MUTIN, 2012; ACOSTA et al. 1994). Na preparação de catalisadores e fotocatalisadores heterogêneos constituídos de metais de transição e suportados em matrizes poliméricas de aluminas, aluminossilicatos, aluminofosfatos ou de redes poliméricas nas quais estes metais substituem um constituinte da matriz (VIOUX, 1997).

A viabilidade de incorporação em matrizes poliméricas inertes de íons de metais de transição, como o zinco (II), confere a estes suportes atividades catalíticas e fotocatalíticas “redox”, o que possibilita em muitos casos a ativação das propriedades fotocatalíticas de diversos materiais. Outros benefícios apontados na imobilização são: maior controle do meio e condições reacionais, prevenção de envenenamento, aumento da estabilidade, além de possibilitar a reutilização do catalisador fato que minimiza o seu custo e gera menos lixo industrial e maior economia de energia.

2 | OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo principal desenvolver novos materiais contendo íons zinco (II) incorporados em matrizes de aluminofosfatos, para aplicar em fotocatalise heterogênea. Para tanto, os objetivos específicos foram:

Otimizar metodologia para obtenção de matrizes de aluminofosfatos, utilizando o processo sol-gel NH.

Caracterizar os materiais obtidos mediante as técnicas: espectroscopia vibracional e eletrônica, difração de raios X, termogravimetria e área superficial.

Testar os materiais obtidos em reações de foto-oxidação do corante azul de metileno

Estabelecer relação entre a atividade fotocatalítica dos materiais obtidos e sua estrutura.

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação zinco em matrizes de aluminofosfato pela rota sol-gel não hidrolítica (NH)

O material foi sintetizado via modificações do método descrito por (CORRIU et al. 1992; BOURGET et al. 1998; LIMA, 2001). Em um balão de duas bocas, colocou-se 9.393×10^{-2} mol de cloreto de alumínio (AlCl_3), 2,79 mol de éter isopropílico (iPr_2O) e 2.674×10^{-2} mol cloreto de zinco (II). A mistura permaneceu em refluxo por 4h, a 110°C , sob atmosfera de argônio. O condensador foi adaptado a um banho termostático, conforme ilustrado na Figura 3, e mantido a temperatura de -8°C . Ao sistema reacional, após a verificação da formação de um gel, adicionou-se 1.484×10^{-1} mol de H_3PO_4 . Após o refluxo, resfriou-se a mistura a temperatura ambiente, deixando-a envelhecer por uma noite em líquido-mãe. O solvente foi eliminado sob vácuo, com o auxílio em rota-evaporador sendo o material lavado posteriormente, com diferentes solventes na seguinte ordem: diclorometano, acetonitrila e metanol. O material recebeu tratamento térmico nas temperaturas de: 260, 400, 750, 1000 $^\circ\text{C}$, dando origem às amostras Zn-AlPO_4 , seguido de suas respectivas temperaturas de tratamento térmico.

O material denominado controle da reação (branco) foi conduzido nas mesmas condições, porém sem a presença do cloreto de zinco (II) ZnCl_2 . Após o processo de envelhecimento e retirada do solvente, tratou-se o branco às mesmas temperaturas, ou seja, 260, 400, 750 e 1000 $^\circ\text{C}$, dando origem ao material denominado AlPO_4 .

3.2 Reações de fotocatalise

As reações de fotocatalise foram conduzidas em uma câmara fechada, conforme demonstrado na Figura 3, contendo uma lâmpada de potência 95 Watts que emite radiação UV-C de ondas curtas, com um pico de 253,7 nm e com ação germicida.

Esta câmara para fotoreação foi projetada com base em outros modelos descritos na literatura, propiciando assim a obtenção de um equipamento necessário para a condução das reações de fotodecomposição de maneira simples e custo reduzido. A lâmpada é envolvida em um tubo de quartzo, permitindo que a mesma possa ser utilizada diretamente dentro da solução contendo a substância a ser degradada.



Figura 3: Câmara para reações de fotocatalise.

Fonte: Os autores

3.3 Caracterizações

Os espectros eletrônicos foram obtidos em um espectrofotômetro Hewlett-Packard 8453, Diode Array, acoplado a um microcomputador HP KAYAK- XA e respectivo programa.

Os resultados da análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA) foram obtidos em um aparelho de análise térmica TA Instruments- SDT Q600 -Simultaneous DTA-TGA utilizando um gradiente de temperatura entre a temperatura ambiente 25°C até 1000°C, em uma velocidade de 20°C por minuto, com o fluxo de ar a 100 ml/ min.

Os difratogramas de raios X das amostras foram medidos à temperatura ambiente com um equipamento MiniFlex II DESKTOP X-ray DIFFRACTOMETER (RIGAKU) utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). O passo empregado foi de 0,04 °/s e intervalo angular entre 17 - 80° (2 θ).

As áreas superficiais foram determinadas por meio da análise das isotermas de adsorção de nitrogênio de acordo com o método BET [35], utilizando um analisador de adsorção física (MICROMETRICS ASAP 2020).

As análises dos materiais por espectroscopia no infravermelho foram realizadas no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/ Universidade de São Paulo Laboratório de Inorgânica e Materiais sob a responsabilidade do Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira em um espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier ABB Bomem, modelo ME 100, em pastilhas prensadas de KBr, preparadas a partir de misturas a 2% das amostras em KBr. Os espectros foram obtidos com 20 varreduras, de 4000 a 400 cm^{-1} .

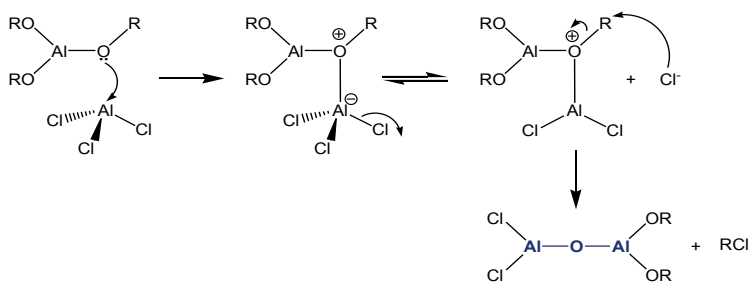
4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese dos materiais pelo processo sol-gel

O Zn^{2+} foi inserido em matriz de aluminofosfato pelo processo sol-gel via rota não

hidrolítica, segundo adaptações à metodologia descrita por Corriu, gerando um gel não hidrolítico (NH).

O método é baseado na condensação do haleto de alumínio com o éter isopropílico, por meio da clivagem da ligação O-R e da formação do haleto de alquila, Esquema 1. O gel contendo o Zn^{2+} foi preparado pela reação na proporção de 1:1,5 mols de cloreto de alumínio para éter isopropílico, em presença de $ZnCl_2$. A reação foi realizada em meio totalmente anidro e em atmosfera de argônio.



Esquema 1: Mecanismo básico da condensação.

Fonte: VIOUX, 1997

O aquecimento da solução na presença do complexo leva à formação da matriz de aluminofosfato contendo zinco, como comprovado em análise por espectroscopia no infravermelho e difratogramas de raios X.

O refluxo é mantido após a gelação, levando à precipitação do $Zn-AlPO_4$ na forma de um sólido. É importante o contato do sólido com o líquido-mãe durante o envelhecimento do gel, pois observou-se em experimentos realizados por nosso grupo que tempos mais longos de envelhecimento levaram a maiores rendimentos e maior ancoragem de íons metálicos na matriz. Até este estágio, a rede é flexível e reações adicionais de condensação e formação de novas ligações cruzadas ocorrem durante o envelhecimento no líquido mãe e durante a remoção lenta do solvente. Este estágio é de grande importância para consolidar as redes de aluminofosfato, as novas ligações formadas ajudam a conter o zinco no interior da rede de aluminofosfato.

Após a precipitação do material sólido e remoção de solventes foi realizado um tratamento térmico dos materiais nas seguintes temperaturas: 260, 400, 750 e 1000 °C escolhidas com base em trabalhos anteriores do grupo (DE LIMA, 2001).

4.2 Análises térmicas

As Figuras 5 e 6 apresentam as curvas termogravimétricas (TG/DTG e DTA) das amostras de aluminofosfatos sintetizadas com e sem a presença do íon Zn^{2+}

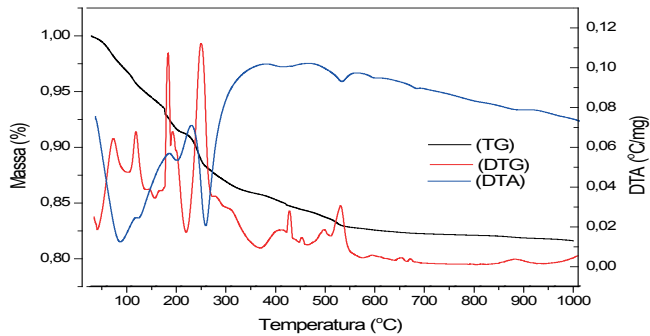


Figura 5: TG e DTA do AlPO_4 em atmosfera oxidante à velocidade de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Fonte: Os autores

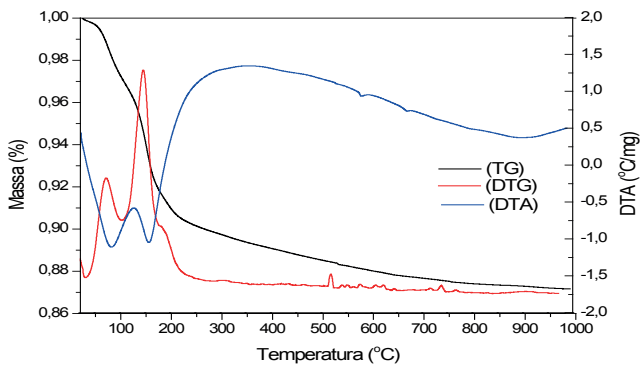


Figura 6: TG e DTA do Zn-AlPO_4 em atmosfera oxidante à velocidade de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Fonte: Os autores

Para a amostra AlPO_4 , Figura 5, foi observado sucessivas perdas de massa desde o início de seu aquecimento 25 até 200°C , provenientes de materiais voláteis e moléculas de água adsorvidas do ambiente, pois os materiais foram tratados até 260°C para a eliminação total de líquidos retidos no mesmo após síntese, o que leva a conclusão de que essas perdas só poderiam ter origem nessas fontes. Esse fato já foi observado por nosso grupo para matrizes de alumina preparadas pela mesma rota (DE LIMA, 2001).

As perdas ocorridas a partir de 200°C , em torno de 12% , são atribuídas à eliminação de grupos residuais haletos de alquila, provenientes dos precursores de partida utilizados na síntese do material. Verificamos também a existência de picos endotérmicos com pequena perda de massa na curva DTA, nas temperaturas 523 , 589 , 671 e 870°C , em que revelam que o material sofre sucessivos arranjos e rearranjos estruturais com o aumento de temperatura. Esses resultados serão comprovados pelos difratogramas de raios X, na qual a estrutura do material obtido é altamente dependente da temperatura empregada devido ao seu caráter cristalino.

A análise dos materiais contendo Zn^{2+} , Figura 6, revelou que entre 63 e 200 °C houve perda de moléculas de água fracamente ligadas ou adsorvidas nos complexos (8,0% de massa). Essas moléculas de água foram adsorvidas ao material após a sua síntese, já que os materiais com e sem a presença de Zn^{2+} foram aquecidos até 260 °C para a completa eliminação de líquidos após a síntese.

Observou-se também perda de massa entre 200 e 600 °C, corresponde à pirólise e oxidação de grupos residuais haletos de alquilas (KITULAGODAGE et al. 2008). Pode-se também verificar na Figura 6, na curva DTA, a presença de dois picos endotérmicos em 578 e 670 °C, região esta, em que não ocorre perda de massa, sendo apenas região de indicação de transição de fase na rede do material, resultado esse que comparado com os dados apresentados pelos difratogramas de raios X e infravermelho, podem ser atribuídos a um aumento da cristalinidade do material e também a alterações nos modos vibracionais das espécies P-O e Al-O.

4.3 Difração de raios X

A identificação das fases presentes nos materiais obtidos com e sem a presença de Zn^{2+} , Figuras 7 e 8, foram realizadas comparando a posição dos picos e planos de difração, e sua intensidade com as correspondentes fichas da National Bureau Standards (NBSCAA-00-010-0423) para compostos cristalinos puros.

Nos difratogramas de raios X das matrizes preparadas são observadas para os materiais sem a presença de Zn^{2+} , Figura 7, a prevalência de uma fase com estrutura hexagonal do tipo Berlinita ($2\theta = 26,43^\circ$ e $54,34^\circ$) com planos de difração típicos para essa fase (1,0,2) e (2,0,4) (NBSCAA-00-010-0423). A existência de planos em (1,0,0), (1,1,0) e (2,0,0) em ângulos maiores podem indicar a presença de uma fase hexagonal do tipo wurtzita, o que leva a considerar a existência de um material policristalino.

O $AlPO_4$, estrutura Berlinita, possui a mesma estrutura atômica do quartzo, obtidos por meio da substituição de átomos de Si com átomos de Al e P, alternadamente (TANAKA et al. 2010).

Considerando as amostras tratadas a diferentes temperaturas, as etapas de extração do solvente do meio reacional após a síntese e a calcinação dos materiais alteram significativamente seus padrões de difração. As presenças desses planos indicam também a presença da fase wurtzita que pode levar à formação de distâncias interplanares variadas (TANAKA et al. 2010).

Na Tabela 2 estão relacionados os picos obtidos para amostras obtidas com diferentes tratamentos térmicos, assim como os planos hkl e a sua intensidade relativa.

Amostras	Sinal em graus 2θ	Hkl	Intensidade relativa
AlPO ₄ -260 °C	20,74-26,43-36,33- 42,19-54,34	(1,0,0)(1,0,2)(1,1,0) (2,0,0)(2,0,4)	25-100-12-10-8
AlPO ₄ -400 °C	20,74-26,43-36,33- 42,19-54,34	(1,0,0)(1,0,2)(1,1,0) (2,0,0)(2,0,4)	25-100-12-10-8
AlPO ₄ -750 °C	20,74-26,43-36,33- 42,19-54,34	(1,0,0)(1,0,2)(1,1,0) (2,0,0)(2,0,4)	25-100-12-10-8
AlPO ₄ -1000 °C	20,74-21,81-26,00- 35,89-52,54	(1,0,0)(1,0,1)(1,0,2) (1,1,0)(2,0,4)	25-100-12-10-8

Tabela 2: Planos de difração para as amostras AlPO₄ (NBSCAA-00-010-0423).

Fonte: Os autores

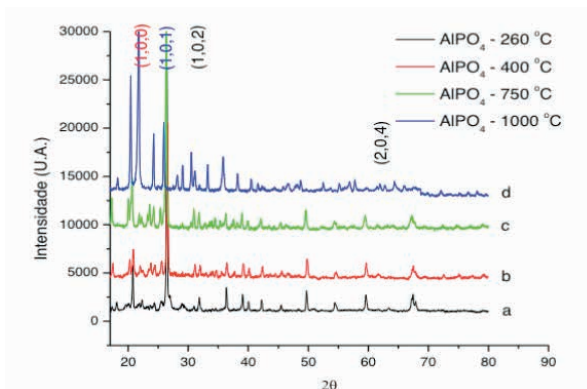


Figura 7: Difratomogramas de raios X dos pós dos materiais AlPO₄ tratados a : (a) 260, (b) 400, (c) 750 e (d) 1000 °C.

Fonte: Os autores

Podemos constatar, de acordo com a Tabela 2 e Figura 7, que para as amostras AlPO₄ os planos de difração se repetem nas temperaturas de tratamento térmico 260, 400 e 750 °C, com prevalência da fase Berlinita. Para a amostra tratada a 1000 °C, observamos a presença da fase Berlinita, porém há também a existência de outra fase não identificada, atribuída a defeitos estruturais do material.

Nos difratogramas das amostras Zn-AlPO₄ tratados a 260 e 400 °C, notamos na Figura 8 e Tabela 3, a existência da fase predominante Berlinita - sistema hexagonal. Para os materiais tratados a 750 e 1000 °C, observa-se uma mudança nos planos de difração indicando da formação de configurações diferentes em relação aos outros materiais. Na amostra tratada a 750 °C, temos uma fase trigonal atribuída à formação da molécula AlZnP₂O₈ (ACHSE7-00-052-1506) e para o material tratado a 1000 °C, uma fase ortorrômbica atribuída à formação de AlPO₄.

Amostras	Sinal em graus 2θ	Hkl	Intensidade relativa
ZnAlPO ₄ -260 °C	20,74-26,43-36,33- 42,19-54,34	(1,0,0)(1,0,2)(1,1,0) (2,0,0)(2,0,4)	25-100-12-10-8
ZnAlPO ₄ -400 °C	20,74-26,43-36,33- 42,19-54,34	(1,0,0)(1,0,2)(1,1,0) (2,0,0)(2,0,4)	25-100-12-10-8
ZnAlPO ₄ -750 °C	20,74-26,43-36,33- 42,19-54,34	(1,0,0)(1,0,2)(1,1,0) (2,0,0)(2,0,4)	25-100-12-10-8
ZNAIPO ₄ -1000°C	21,76-28,16-35,99- 44,36	(1,1,1)(2,0,1)(0,2,2) (2,2,2)	100-9.3-3.6-1.8

Tabela 3: Planos de difração para as amostras ZnAlPO₄ (NBSCAA-00-010-0423) (ACHSE7-00-052-1506) (ACCRA9-01-072-1161)

Fonte: Os autores

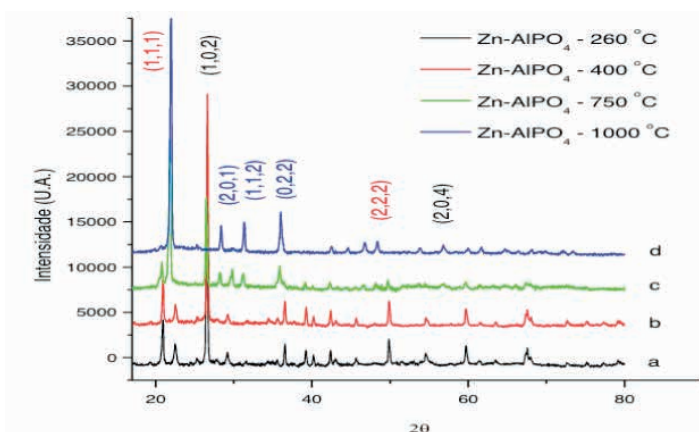


Figura 8: Difratoogramas de raios X dos pós dos materiais Zn-AlPO₄ tratados a (a) 260, (b) 400, (c) 750 e (d) 1000 °C

Fonte: Os autores

4.4 Espectroscopia vibracional no infravermelho (IV)

A espectroscopia vibracional fornece várias informações sobre a estrutura dos materiais. No caso de estruturas de materiais moleculares-iônicos (silicatos, fosfatos, boratos, etc), a interpretação dos resultados se torna muito difícil devido à influência do campo cristalino, as interações pontuais na rede e a alteração dos movimentos de translação e vibrações adicionais nas rotações em um cristal (HANDKE et al. 1999).

Embora cada estrutura zeolítica apresente um espectro típico, existem características espectrais comuns entre as zeólitas, silicatos e peneiras moleculares contendo o mesmo tipo de subunidades estruturais, tais como anéis duplos, grupamentos poliédricos de tetraedros, cavidades e aberturas de poros. As bandas observadas são classificadas em grupos: (i) vibrações internas dos tetraedros TO₄, que são insensíveis às modificações estruturais e (ii) vibrações externas, relacionadas principalmente às ligações entre tetraedros, as quais são sensíveis à topologia estrutural e a às ligações entre tetraedros, formando SBU's (do inglês

Secondary Building Units: unidades secundárias de construção) que vibram de maneiras distintas e são específicas de cada subunidade. Estas bandas tornam-se referência para a comprovação da formação de estruturas constituídas por estas SBU's.

Na Tabela 4 estão resumidos os sinais obtidos e suas atribuições para os materiais AlPO_4 .

Sinal (cm^{-1})	Atribuição	Modo vibracional
3800 – 3200	O-H (associado)	Deformação axial
3200 – 2500	O-H (quelato)	Deformação axial
1250 – 1150	T-O (TO_4)	Estiramento assimétrico- TI
1050 – 850	T-O (TO_4)	Estiramento simétrico- TE
820 – 750	O-P-O (PO_4)	Deformação angular
720 – 650	O-T-O ($\text{Al, Zn})\text{O}_4$)	Deformação angular
650 – 400	O-Zn-O, O-Al-O	Deformação angular

TI – Vibração das ligações internas aos tetraedros

TE- Vibrações das ligações externas aos tetraedros

Tabela 4: Atribuição das bandas dos espectros infravermelhos para aluminofosfatos AlPO_4 .

Fonte: Os autores

As Figuras 9 a 12 mostram a variação nos espectros de infravermelho que acompanham a transição de fases sob aquecimento, como já verificados nas análises de raios X e análises térmicas.

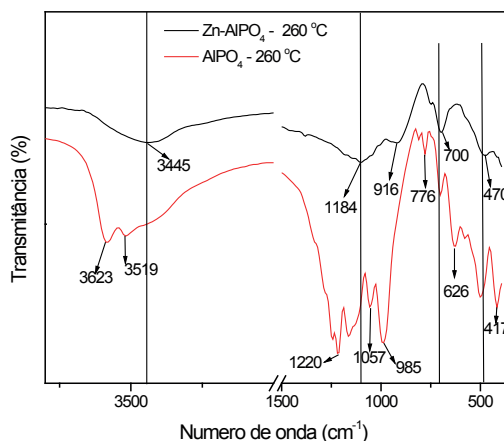


Figura 9: Espectros de infravermelho (IV) das amostras Zn-AlPO_4 e AlPO_4 tratadas a 260 °C.

Fonte: Os autores

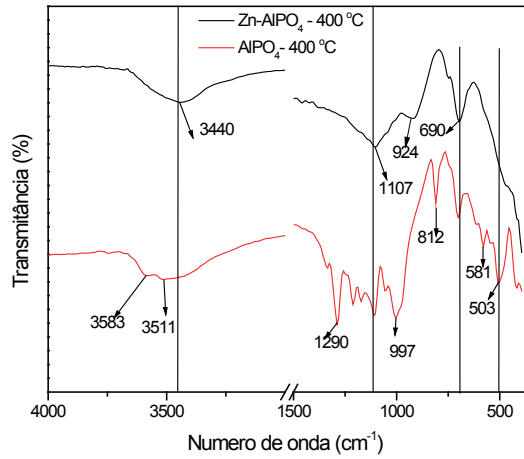


Figura 10: Espectros de infravermelho (IV) das amostras Zn- AlPO_4 e AlPO_4 tratadas a 400 °C.

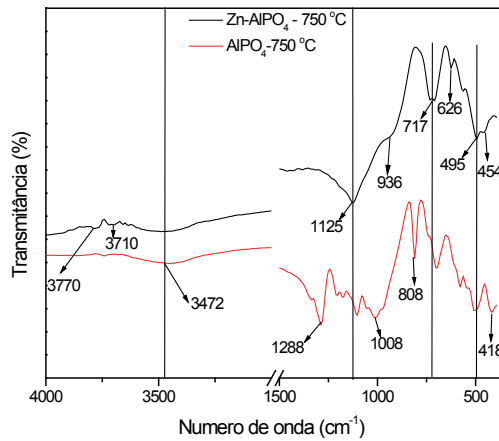


Figura 11: Espectros de infravermelho (IV) das amostras Zn- AlPO_4 e AlPO_4 tratadas a 750 °C.

Fonte: Os autores

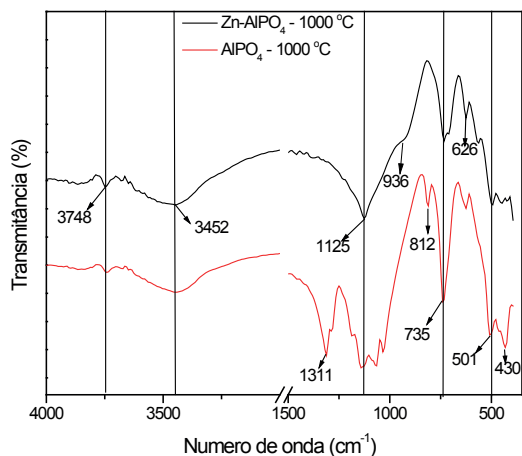


Figura 12: Espectros de infravermelho (IV) das amostras Zn-AlPO₄ e AlPO₄ tratadas a 1000 °C.

Fonte: Os autores

A presença de uma banda larga na região de 3650-2900 cm⁻¹, centrada em 3500 cm⁻¹, pode ser evidenciada em todas as análises obtidas dos materiais, com e sem a presença do íon Zn²⁺. Esta banda é atribuída por diversos autores às vibrações dos grupos hidroxila da superfície do fósforo livre e perturbado por uma ponte de hidrogênio da banda superficial do grupo hidroxila.

As vibrações das hidroxilas são observadas entre 3000 e 4000 cm⁻¹ e permitem a detecção de diferentes tipos de grupos OH como, por exemplo, Al-OH, P-OH e Zn-OH resultantes de defeitos nos cristais e de hidroxilas “ponte”, que causam acidez de Bronsted (YANG et al. 2007; G. LISCHKE a, B. PARLITZ u, U. LOHSE u, E. SCHREIER b, 1998). Desta maneira, é possível verificar o tipo de incorporação do metal nos MeAlPO e MeSAPO, isto é, se o metal substitui isomorficamente Al, P ou Si ou se ocorre apenas troca iônica. A substituição isomórfica resulta da formação de novos grupos OH ligando o metal a outro íon tetraédrico na estrutura da zeólita ou da peneira molecular. Ao contrário, na troca iônica, as vibrações estruturais típicas não são alteradas. Podemos então afirmar que houve a substituição isomórfica para os materiais sintetizados.

Observa-se também que os materiais em presença ou ausência de zinco na matriz, tratados a diferentes temperaturas, possuem vibrações (n-OH) de 3445 até 3500 cm⁻¹ características de grupos OH, que podem ser provenientes de água fisissorvida na pastilha de KBr ou mesmo no material após exposição ao ambiente depois de sofrer tratamento térmico, sendo que a presença de água devido ao manuseio do material já ter sido constatada pela termogravimetria. As bandas observadas em 3583, 3623, 3710 e 3748 cm⁻¹ são atribuídas à presença de grupos terminais -Al-OH, -P-OH. Para os materiais contendo

zinco, o mesmo também pode apresentar interações do tipo -P-OH + Zn(OH)₂ (G. LISCHKE a, B. PARLITZ u, U. LOHSE u, E. SCHREIER b, 1998; RISTIĆ et al. 2002; ZIOLLI; JARDIM, 1998).

Sinal (cm ⁻¹)	Atribuição	Modo vibracional
480 – 560	[Zn-Al-PO ₃]	Deformação e flexão das vibrações dos grupos PO ₃
1010	v(P-O)	Vibração de valência dos grupos PO ₃
1110	v(P-O)	Vibração de valência iônica
1260	P=O	Vibração de valência
1220-1050-870-550	[Zn-Al-PO ₄ , HPO ₄ , H ₂ PO ₄] d(P-OH), n ₃ (P-O), n ₁ (P-O), n ₄ (P-O)	Vibrações respectivas
560	δ(O-P-O)	Deformações angulares e externas dos grupos PO ₃
780	v _s (P-O-P)	Vibração simétrica de valência das pontes P-O-P
1010	v(P-O)	Vibração simétrica de valência
1100-1145	v _{as} (O-P-O)	Vibração assimétrica de valência
580	[Zn-Al-P ₃ O ₁₀] δ(O-P-O)	Deformação angular das vibrações externas dos grupos PO ₃
780	P-O-P	Deformação harmônica
900	v _{as} (P-O-P)	Vibração assimétrica de valência
980	v _s (P-O)	Vibração simétrica de valência
1215	v _{as} (O-P-O)	Vibração assimétrica de valência

Tabela 5: Atribuição das bandas dos espectros infravermelhos para os materiais contendo Zn²⁺.

Fonte: Os autores

Na Tabela 6 são apresentados os resultados por espectroscopia no infravermelho para os materiais contendo zinco na matriz e os resultados referentes aos materiais sem a presença de zinco.

Material	Temp. °C	Bandas cm ⁻¹
Zn-AlPO ₄	260	3445, 1184, 916, 700, 470
AlPO ₄	260	3623, 3519, 1220, 1057, 985, 776, 626, 470, 417
Zn-AlPO ₄	400	3440, 1107, 690
AlPO ₄	400	3583, 3511, 1290, 997, 812, 581, 503
Zn-AlPO ₄	750	3710, 1125, 717, 626, 495, 454
AlPO ₄	750	3472, 1288, 1008, 808, 495, 418
Zn-AlPO ₄	1000	3748, 3452, 1125, 735, 626, 501
AlPO ₄	1000	3748, 3452, 1311, 1125, 812, 735, 501, 430

Tabela 6: Atribuição das bandas para os materiais contendo zinco nas matrizes de aluminofosfato e do material sem a presença de zinco.

Fonte: Os autores

Os espectros de infravermelho, Figuras 9 a 12, mostram a comparação nas diversas temperaturas de tratamento térmico para os materiais AlPO_4 e Zn-AlPO_4 . Os espectros do AlPO_4 apresentaram vibrações características de uma estrutura Berlinita (HANDKE et al. 1999), (as bandas associadas com vibrações da unidade $[\text{PO}_4]^{3-}$ (1220, 1096, 504, 468 e 418 cm^{-1}), e aquelas das vibrações da pseudo rede de Al (700, 690, 626, e 580 cm^{-1}), e uma banda (735 cm^{-1}) pode ser atribuída a resultado de defeitos sub-rede de alumínio na Berlinita (RAVETON et al. 2007). Os espectros de Zn-AlPO_4 também apresentaram as bandas acima, algumas das quais foram deslocadas para números de onda mais baixos, provavelmente devido à incorporação de Zn na rede de Berlinita (RAVETON et al. 2007). Além disso, duas vibrações adicionais entre 1009 e 936 cm^{-1} também foram detectados no espectro do Zn-AlPO_4 comparada com a de AlPO_4 . Assim, as bandas em 1009 e 990 cm^{-1} devem ser causadas pela incorporação de Zn na rede da Berlinita e atribuídas às vibrações de Zn-OP. Vibrações de infravermelho característica de ZnO são observadas apenas na região abaixo de 600 cm^{-1} e uma banda larga na região 400-550 cm^{-1} foi relatada na literatura (LIU et al. 2005). Para o material Zn-AlPO_4 , as bandas nítidas atribuídas a grupos $[\text{PO}_4]^{3-}$ foram observadas na faixa de 550 cm^{-1} , fornecendo mais evidências da incorporação de Zn^{2+} na rede de berlinita (RAVETON et al. 2007). No caso dos materiais obtidos com a presença de Zn^{2+} podemos notar que a substituição isomórfica de Al^{3+} por íons Zn^{2+} é evidenciada pela alteração das vibrações entre 450 cm^{-1} e 1290 cm^{-1} , com uma vibração assimétrica centrada em 1125 cm^{-1} que se acentua com o aumento da temperatura do tratamento térmico, que de acordo com os resultados obtidos pelos difratogramas de raios X pode ser em função da formação de aluminofosfato de zinco AlZnP_2O_8 .

Estudos produzidos nos últimos anos têm reportado que tanto a atividade como a seletividade dentro de uma série de zeólitas e peneiras moleculares, como os aluminofosfatos, têm sua atividade catalítica em função da acidez total. Além de grupos hidroxila, outros tipos de sítios ácidos (por exemplo, centros de Lewis) contribuem para a acidez de peneiras moleculares (G. LISCHKE a, B. PARLITZ u, U. LOHSE u, E. SCHREIER b, 1998).

4.5 Isotermas de adsorção de nitrogênio e área superficial

A Tabela 7 apresenta os dados relativos às propriedades estruturais dos materiais preparados e tratados a diferentes temperaturas, para esta determinação usou-se o método BET.

Amostras	Área m ² /g < 1%	Volume cm ³ /g	Tamanho de poros (nm)
Zn- AlPO_4 -750 °C	0,1	$9,05 \times 10^{-4}$	44
Zn- AlPO_4 -1000 °C	0,2	$2,01 \times 10^{-3}$	49
AlPO_4 -1000 °C	0,3	$7,32 \times 10^{-3}$	12

Tabela 7: Propriedades estruturais dos materiais obtidos e tratados termicamente a diferentes temperaturas.

Fonte: Os autores

Nota-se que o tamanho dos poros é maior para os materiais tratados a 750 e 1000 °C contendo zinco na matriz. O aumento da temperatura leva a um rearranjo dos constituintes na rede da matriz, segue-se a isso a eliminação de resíduos orgânicos, produzindo uma estrutura cristalina mais ordenada. Um dos fatos que observamos para os materiais obtidos contendo ou não Zn^{2+} , é que os mesmos apresentam uma área superficial muito baixa em relação aos valores encontrados na literatura para os materiais sintetizados nesse trabalho.

A organização das estruturas de substâncias zeolíticas depende de uma série de fatores relacionada ao método de síntese bem como todos os procedimentos que se seguem após a mesma. O fato de não ter utilizado orientadores moleculares, tempos maiores de envelhecimento e cristalização do gel, como também ter submetido o material a tratamentos térmicos a alta temperatura para eliminação de resíduos líquidos provenientes da síntese, podem ter levado ao colapso dessas estruturas, justificando assim a baixa área superficial e ausência de fenômenos de adsorção do mesmo. A ausência desses fenômenos de adsorção pode ter influenciado os resultados positivamente no caso das reações de fotocatalise.

4.6 Degradação do corante azul de metileno

Os materiais AlPO_4 e ZnAlPO_4 foram estudados quanto ao seu efeito na fotodegradação do corante azul de metileno. Notamos a partir dos resultados obtidos, que todos os materiais foram eficientes na fotodegradação do azul de metileno.

Os tempos utilizados nesse estudo foram de 60 minutos, mantendo-se o pH, a concentração de H_2O_2 , a concentração de fotocatalisador e a temperatura.

Para os experimentos realizados sem utilização do fotocatalisador, brancos reacionais sob irradiação, verificou-se que o material preparado na ausência do metal semiconductor também possui eficiência fotocatalítica, pois apresentou resultados positivos para a foto oxidação do corante escolhido para teste. Quando se compara os tempos de exposição da irradiação nos materiais com e sem os íons Zn^{2+} , observa-se que para um mesmo tempo de exposição a sua eficiência é maior nos materiais contendo os íons zinco. Atribui-se a capacidade de decomposição do corante utilizando os sistemas luz UV/ AlPO_4 , pela presença de grupos reativos (S, N e Cl) na molécula do corante que podem

favorecer a formação de sítios reativos na superfície da matriz que mesmo na ausência do semiconductor podem gerar radicais oxidantes (NAVARRO et al. 2009).

O corante básico Azul de Metileno ($C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 2H_2O$, Cl: 52015, classe fenotiazínica), foi escolhido como molécula modelo para os estudos de oxidação. A estrutura molecular deste corante está representada na Figura 1. Foram preparadas soluções com uma concentração inicial de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ do corante solubilizado em água destilada. Peróxido de hidrogênio (20% v/v) foi utilizado como fonte inicial $\cdot OH$ e para manutenção do pH foi preparada uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

A eficiência de descoloração foi acompanhada por espectroscopia de absorção no UV-Vis em experimentos que tiveram duração de 60 minutos, onde as frações foram submetidas à análise de varredura para acompanhamento do perfil de absorção do corante azul de metileno. O pico máximo de absorção do azul de metileno foi determinado na região do visível a 665 nm que é correspondente ao grupo cromóforo do corante (ligação dimetilamino) enquanto os picos de absorção em 245 e 290 nm são atribuídos aos anéis benzênicos. O espectro de absorção do azul de metileno está apresentado na figura 13. A rápida diminuição da banda de absorção a 665 nm pode ser atribuída à N-desmetilação do corante, corroborando com a clivagem do grupo cromóforo responsável pela coloração. As bandas localizadas em 245 e 290 nm diminuíram significativamente, não sendo observada a formação de novas bandas que indica que a decomposição oxidativa de espécies fenotiazínicas ocorreram sem formação de intermediários, desta forma as reações de N-desmetilação, desaminação e degradação oxidativa se fizeram presentes durante a fotodegradação do corante (LIANG et al. 2012; PAULINO et al. 2015).

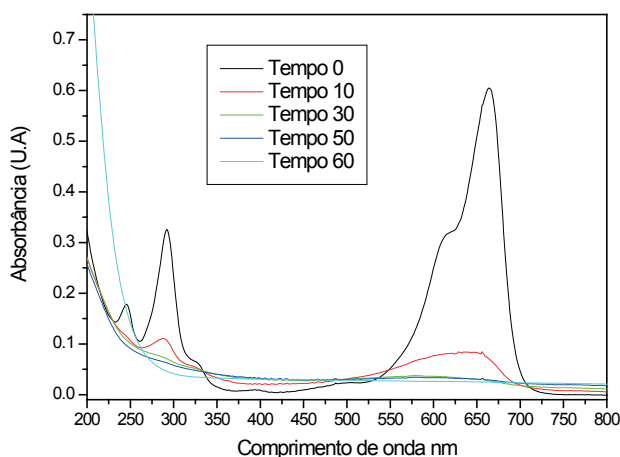


Figura 13 – Varredura para o azul de metileno

Fonte: Os autores

A estimativa foi calculada a partir da Equação 1, onde a_0 é a absorvância inicial da solução a ser degradada e a_t é a absorvância final da mesma em certo tempo reacional.

$$\text{Eficiência (\%)} = (1 - a_t/a_0) \times 100$$

Os resultados de eficiência final de descoloração (%) para os materiais AlPO_4 tratados a diferentes temperaturas estão apresentados na Tabela 8.

Material	Eficiência (%)
AlPO_4 -260	92
AlPO_4 -400	91
AlPO_4 -750	91
AlPO_4 -1000	90
AlPO_4 -400-s/ H_2O_2 e s/ H_2SO_4	9,5
AlPO_4 -400-c/ H_2O_2 e s/ H_2SO_4	31
AlPO_4 -400-s/ H_2O_2 e c/ H_2SO_4	20

Tabela 8: Eficiência de descoloração da solução de azul de metileno utilizando AlPO_4 tratado a diferentes temperaturas

Fonte: Os autores

Verificamos que o rendimento para os materiais sem a presença do Zn como metal semiconductor na rede de aluminofosfato apresentaram resultados interessantes Figura 14, variando essa eficiência de 12% a 92%.

Analisando os resultados na tabela 9 para experimentos controle onde ocorreu uma variação em relação aos ajustes de parâmetros como a adição de H_2SO_4 e H_2O_2 observa-se que esses têm papel importante como coadjuvantes na reação. Para a adição de H_2O_2 verifica-se que esse tem um papel crucial, onde o mesmo na presença de luz UV tem a capacidade de gerar radicais $\text{OH}\cdot$ que podem iniciar as reações de oxidação. Um dos fatores que podem justificar esse rendimento para os materiais sem a presença do zinco AlPO_4/UV é a presença de grupos reativos (S,N e Cl) na molécula do corante que podem favorecer a formação de sítios reativos na matriz de aluminofosfato mesmo na ausência do semiconductor. Através da análise do gráfico Figura 14 Verifica-se também que ocorreu um rápido decaimento da concentração inicial do corante alcançando um equilíbrio (15 minutos) exceto para o material AlPO_4 -1000 que apresentou rendimentos iniciais bem abaixo dos demais levando um tempo maior para atingir o equilíbrio. Os resultados observados também foram observados para os experimentos controle.

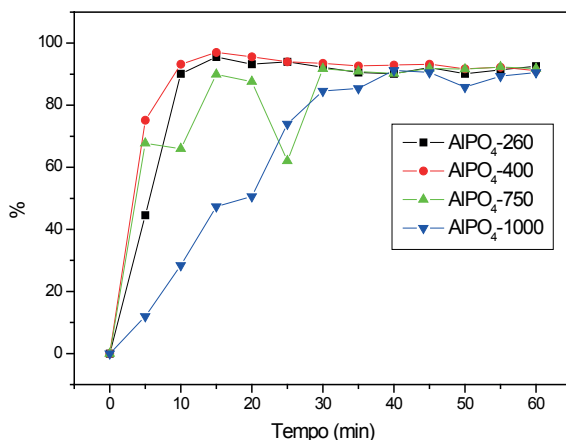


Figura 14: Análise de eficiência de degradação do corante azul de metileno utilizando AlPO_4 na presença de luz UV, H_2O_2 e H_2SO_4 .

Fonte: Os autores

Para os materiais contendo zinco na matriz de aluminofosfato AlPO_4Zn os rendimentos estão apresentados na tabela 9.

Material	Eficiência (%)
$\text{AlPO}_4\text{Zn-260}$	93
$\text{AlPO}_4\text{Zn-400}$	97
$\text{AlPO}_4\text{Zn-750}$	98
$\text{AlPO}_4\text{Zn-1000}$	90
$\text{AlPO}_4\text{Zn-400-s/H}_2\text{O}_2$ e s/ H_2SO_4	18
$\text{AlPO}_4\text{Zn-400-c/H}_2\text{O}_2$ e s/ H_2SO_4	96
$\text{AlPO}_4\text{Zn-400-s/H}_2\text{O}_2$ e c/ H_2SO_4	31

Tabela 9: Eficiência de descoloração da solução de azul de metileno utilizando AlPO_4Zn tratado a diferentes temperaturas.

Fonte: Os autores

Foi observado que o rendimento para os materiais com a presença do Zn como metal semiconductor na rede de aluminofosfato também apresentaram resultados favoráveis com altos rendimentos de degradação como demonstrado na FiguraX variando essa eficiência de 74% a 99%.

Analisando os resultados na tabela 10 para os experimentos controle onde ocorreu uma variação em relação aos ajustes de parâmetros como a adição de H_2SO_4 e H_2O_2 observou que apenas a adição de H_2O_2 apresentou modificações razoáveis para o sistema de degradação. Para a adição de H_2O_2 verifica-se que esse tem um papel importante,

onde o mesmo na presença de luz UV tem a capacidade de gerar radicais $\text{OH}\cdot$ que podem iniciar as reações de oxidação, para esse material mesmo na ausência de H_2SO_4 um ótimo rendimento foi observado o que pode ser interpretado que o ajuste do pH pode não ser um fator tão importante na degradação do corante azul de metileno utilizando-se Zn como semiconductor. Através da análise do gráfico Figura 15 Verifica-se também que ocorreu um rápido decaimento da concentração inicial do corante alcançando um equilíbrio neste caso para AlPO_4Zn em menos de (10 minutos) de experimento o que também foi observado para os experimentos controle.

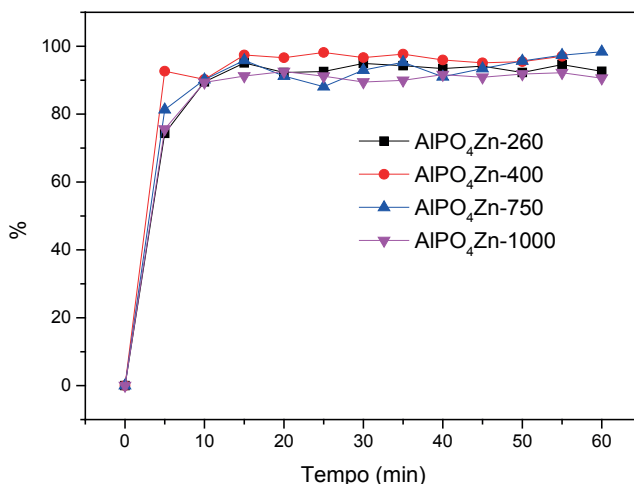


Figura 15: Análise de eficiência de degradação do corante azul de metileno utilizando AlPO_4Zn na presença de luz UV, H_2O_2 e H_2SO_4

Fonte: Os autores

A partir dos dados de concentração nos tempos pré-determinados foi aplicado o modelo cinético proposto por Chan; Chu (2003).

Através da análise de eficiência das reações controle pode-se constatar que a velocidade inicial da reação é dependente da adição de H_2O_2 constatando comportamento diferentes com e sem adição desse reagente.

Verifica-se através das análises da modelagem cinética para os materiais AlPO_4 e AlPO_4Zn nas figuras 16 e 17 abaixo, que o modelo proposto com o modelo obtido demonstrou elevada aplicabilidade apresentando coeficiente de regressão linear superior a 0,99 nos dois casos.

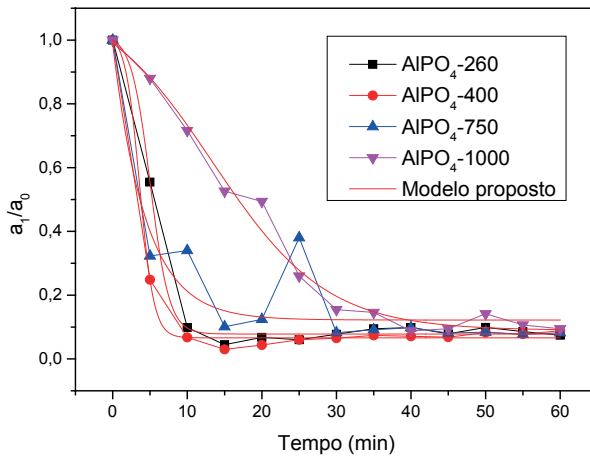


Figura 16 – Modelagem cinética de degradação do azul de metileno utilizando $ALPO_4$

Fonte: Os autores

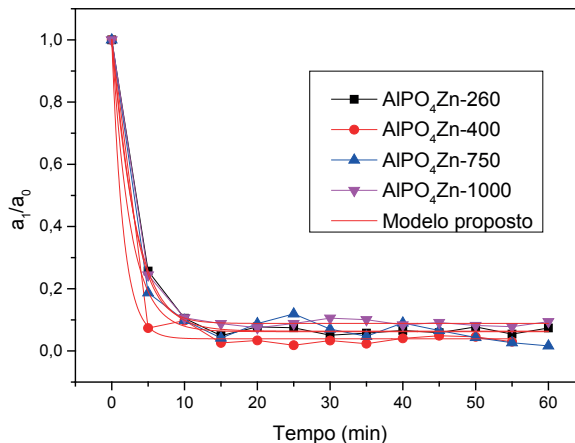


Figura 17 – Modelagem cinética de degradação do azul de metileno utilizando $ALPO_4Zn$

Fonte: Os autores

Para melhor avaliação outros estudos poderiam ser realizados com variação de parâmetros propostos em função de outras faixas de pH e também variações na concentração de H_2O_2 , porém com a corroboração dos resultados apresentados os objetivos principais do trabalho foram atingidos sendo o material obtido podendo ter sua aplicação estendida a outros corantes ou contaminantes orgânicos.

51 CONCLUSÕES

Novos materiais constituídos de matrizes de aluminofosfato foram preparados

pelo processo sol-gel, rota não hidrolítico, contendo zinco em sua estrutura. A inserção dos íons Zn^{2+} na rede de $AlPO_4$ foi realizada por substituição isomórfica comprovado por espectroscopia no infravermelho. As análises térmicas também nos indicaram que várias transições morfológicas também comprovadas por raios X, ocorrem durante o tratamento térmico possibilitando futuros estudos em relação a cada uma das fases formadas. O material predominante formado foi a Berlinita. Os materiais obtidos produziram resultados positivos na aplicação fotocatalítica do corante azul de metileno, indicando que sua utilização pode ser estendida a outros poluentes orgânicos utilizados em indústrias têxteis. O método utilizado na preparação desses materiais se mostrou bem mais simples e rápido em relação aos métodos hidrotérmicos utilizados na preparação de aluminofosfatos descritos na literatura o que no futuro pode ser explorado com a incorporação de outros metais nessas matrizes para obtenção de materiais com características especiais a serem utilizados como fotocatalisadores.

Os resultados de degradação da cor do azul de metileno foram satisfatórios e mostraram que é possível a aplicação do processo de fotocatalise com a utilização do catalisador $AlPO_4Zn$ no tratamento de efluentes na indústria têxtil que utiliza o corante azul de metileno. Nos experimentos, a melhor taxa de degradação aconteceu nos dez primeiros minutos de experimento e no restante do tempo, a degradação permaneceu praticamente constante, indicando assim que este tempo seria suficiente para atingir uma porcentagem de remoção considerável.

REFERÊNCIAS

ACOSTA, S.; CORRIU, R. J. P.; LECLERCQ, D.; et al. Preparation of alumina gels by a non-hydrolytic sol-gel processing method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 170, n. 3, p. 234–242, 1994.

AGUSTINA, T. E.; ANG, H. M.; VAREEK, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, n. 4, p. 264–273, 2005.

AHMED, S.; RASUL, M. G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, v. 261, n. 1–2, p. 3–18, 2010. Elsevier B.V.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIN, D. A Química Do Processamento Têxtil. **Química Nova**, 1996.

BARBOSA, R.; COSTA, E. G.; VIEIRA, L. G. F.; SILVA, A E. D. **Efeito do ZnO obtido pelo método sol-gel na microestrutura e nas propriedades elétricas** DOS. , p. 1167–1174, 2001.

CHAKRABARTI, S.; DUTTA, B. K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 3, p. 269–278, 2004.

CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, v. 51, n. 4, p. 305–311, 2003.

CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A. **Review Paper Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-Art**, v. 34, n. 2, p. 366–377, 2000.

COJOCARIU, A. M.; MUTIN, P. H.; DUMITRIU, E.; et al. Non-hydrolytic SiO₂-TiO₂ mesoporous xerogels - Efficient catalysts for the mild oxidation of sulfur organic compounds with hydrogen peroxide. **Catalysis Today**, v. 157, n. 1–4, p. 270–274, 2010.

CORRIU, R. J. P.; LECLERCQ, D.; LEFÈVRE, P.; MUTIN, P. H.; VIOUX, A. Preparation of monolithic gels from silicon halides by a non-hydrolytic sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 146, n. C, p. 301–303, 1992.

DANESHVAR, N.; ABER, S.; SEYED DORRAJI, M. S.; KHATAEE, A. R.; RASOULIFARD, M. H. Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. **Separation and Purification Technology**, v. 58, n. 1, p. 91–98, 2007.

DEBECKER, D. P.; MUTIN, P. H. Non-hydrolytic sol-gel routes to heterogeneous catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 9, p. 3624, 2012.

DEVIPRIYA, S.; YESODHARAN, S. Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 86, n. 3, p. 309–348, 2005.

EVGENIDOU, E.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I. Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 59, n. 1–2, p. 81–89, 2005.

DA FONSECA ARAUJO, F. V.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂ UV. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 11–14, 2006.

FRACHE, A.; GIANOTTI, E.; MARCHESE, L. Spectroscopic characterisation of microporous aluminophosphate materials with potential application in environmental catalysis. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 371–384, 2003.

G. LISCHKE A, B. PARLITZ U, U. LOHSE U, E. SCHREIER B, R. F. U'. Acidity and catalytic properties of MeAPO-5 molecular sieves. **Applied Catalysis A: General**, v. 166, n. 1908, p. 351–361, 1998.

GIANOTTI, E.; DELLAROCCHA, V.; OLIVEIRA, E. C.; et al. Impact of Zeolites and other Porous Materials on the new Technologies at the Beginning of the New Millennium, Proceedings of the 2nd International FEZA (Federation of the European Zeolite Associations) Conference. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 142, n. Iv, p. 1419–1426, 2002.

HANDKE, M.; ROKITA, M.; MOZGAWA, W. Spectroscopic studies of SiO₂-AlPO₄ solid solutions. **Vibrational Spectroscopy**, v. 19, n. 2, p. 419–423, 1999.

HASSANPOUR, M.; SAFARDOUST-HOJAGHAN, H.; SALAVATI-NIASARI, M. Degradation of methylene blue and Rhodamine B as water pollutants via green synthesized Co₃O₄/ZnO nanocomposite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 229, p. 293–299, 2017. Elsevier B.V.

- HERRMANN, J.-M.; GUILLARD, C. Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry**, v. 3, n. 6, p. 417–422, 2000.
- HUANG, J.; WANG, X.; HOU, Y.; et al. Synthesis of functionalized mesoporous TiO₂ molecular sieves and their application in photocatalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, n. 2–3, p. 543–552, 2008.
- KITULAGODAGE, M.; ASTHEIMER, L. B.; BUTTEMER, W. A. Diacetone alcohol, a dispersant solvent, contributes to acute toxicity of a fipronil-based insecticide in a passerine bird. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 71, n. 2, p. 597–600, 2008.
- KONG, J.-Z.; LI, A.-D.; ZHAI, H.-F.; et al. Preparation, characterization and photocatalytic properties of ZnTiO₃ powders. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 918–923, 2009.
- LAFOND, V.; MUTIN, P. H.; VIOUX, A. Non-hydrolytic sol-gel routes based on alkyl halide elimination: Toward better mixed oxide catalysts and new supports application to the preparation of a SiO₂-TiO₂ epoxidation catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 182–183, p. 81–88, 2002.
- LIANG, X.; ZHONG, Y.; ZHU, S.; et al. The contribution of vanadium and titanium on improving methylene blue decolorization through heterogeneous UV-Fenton reaction catalyzed by their co-doped magnetite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199–200, p. 247–254, 2012. Elsevier B.V.
- LIU, L.; MENG, H.; LI, G.; et al. Hydrothermal synthesis and characterization of a zinc-cobalt phosphate microporous material. **Materials Letters**, v. 59, n. 14–15, p. 1752–1755, 2005.
- MILLER, F. A.; WILKINS, C. H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. **Analytical Chemistry**, v. 24, n. 8, p. 1253–1294, 1952.
- MUTIN, P. H.; POPA, A. F.; VIOUX, A.; DELAHAY, G.; COQ, B. Nonhydrolytic vanadia-titania xerogels: Synthesis, characterization, and behavior in the selective catalytic reduction of NO by NH₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 69, n. 1–2, p. 49–57, 2006.
- MUTIN, P. H.; VIOUX, A. Nonhydrolytic processing of oxide-based materials: Simple routes to control homogeneity, morphology, and nanostructure. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 4, p. 582–596, 2009.
- NAVARRO, S.; FENOLL, J.; VELA, N.; RUIZ, E.; NAVARRO, G. Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2–3, p. 1303–1310, 2009.
- DE OLIVEIRA, P. R.; BECHARA, G. H.; DENARDI, S. E.; OLIVEIRA, R. J.; MATHIAS, M. I. C. Genotoxic and mutagenic effects of fipronil on mice. **Experimental and Toxicologic Pathology**, v. 64, n. 6, p. 569–573, 2012.
- PARDESHI, S. K.; PATIL, A. B. A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy. **Solar Energy**, v. 82, n. 8, p. 700–705, 2008.
- PARIDA, K. M.; DASH, S. S.; DAS, D. P. Physico-chemical characterization and photocatalytic activity of zinc oxide prepared by various methods. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, n. 2, p. 787–793, 2006.

PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. DOS S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 3, p. 347–352, 2015.

PEI, Z.; YITONG, L.; BAOFENG, L.; GAN, J. J. Dynamics of fipronil residue in vegetable-field ecosystem. **Chemosphere**, v. 57, n. 11, p. 1691–1696, 2004.

RAVETON, M.; AAJOUND, A.; WILLISON, J.; et al. Soil distribution of fipronil and its metabolites originating from a seed-coated formulation. **Chemosphere**, v. 69, n. 7, p. 1124–1129, 2007.

RISTIĆ, A.; TUŠAR, N. N.; ARČON, I.; et al. Synthesis and characterization of triclinic MeAPO-34 ($\text{Me}=\text{Zn}, \text{Fe}$) molecular sieves. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 56, n. 3, p. 303–315, 2002.

SAKTHIVEL, S.; NEPPOLIAN, B.; SHANKAR, M. V; et al. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO_2 . **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 77, n. 1, p. 65–82, 2003.

SILVA, J. F. **Avaliação do processo oxidativo avançado UV/ H_2O_2 no pós-tratamento de efluentes industriais**. , p. 39–75, 2015.

TANAKA, Y.; KOJIMA, T.; TAKATA, Y.; et al. Determination of structural chirality of berlinite and quartz using resonant x-ray diffraction with circularly polarized x-rays. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 81, n. 14, p. 1–9, 2010.

VIoux, A. Nonhydrolytic Sol – Gel Routes to Oxides Nonhydrolytic Sol - Gel Routes to Oxides. , v. 9, n. 11, p. 2292–2299, 1997.

WANG, C.; XU, B.-Q.; WANG, X.; ZHAO, J. Preparation and photocatalytic activity of $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ mixture. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 11, p. 3500–3506, 2005.

YANG, X.; MA, H.; XU, Z.; et al. Hydroisomerization of n-dodecane over $\text{Pt}/\text{MeAPO-11}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$ or Zn) catalysts. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 8, p. 1232–1238, 2007.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2 . **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319–325, 1998.