



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ REITORIA DE PÓS -GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS -GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AMBIENTAL**

**PREPARAÇÃO DE NANOESPUMAS DE POLIESTIRENO
IMPREGNADAS COM NANOPARTICULAS DE SnO₂: APLICAÇÃO EM
FOTOCATALISE HETEROGÊNEA**

**CAMPINA GRANDE – PB
2016**

GEOVÂNIA CORDEIRO DE ASSIS

**PREPARAÇÃO DE NANOESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS
COM NANOPARTICULAS DE SnO₂: APLICAÇÃO EM FOTOCATALISE
HETEROGÊNEA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento aos requisitos necessários para obtenção do título de mestre.

ORIENTADOR: PROF. Dr. RODRIGO JOSÉ DE OLIVEIRA

CO-ORIENTADOR (A): PROF. Dra. MARY CRISTINA FERREIRA ALVES

**CAMPINA GRANDE – PB
2016**

E expressamente proibida 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 da dissertação.

A848p Assis, Geovânia Cordeiro de.
Preparação de nanoespumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de SnO₂ [manuscrito] : aplicação em fotocatalise heterogênea / Geovânia Cordeiro de Assis. - 2016.
130 p. : il. color.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental)
Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e
Tecnologia, 2016.

"Orientação: Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira,
Departamento de Química".

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

1. Rodamina B. 2. Fotocatalise heterogênea. 3.
Nanoespumas. I. Título.

21. ed. CDD 628.166 3

GEOVÂNIA CORDEIRO DE ASSIS

**PREPARAÇÃO DE NANOESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS
COM NANOPARTICULAS DE SnO₂: APLICAÇÃO EM FOTOCATALISE
HETEROGÊNEA**

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 26/02/2016

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento aos requisitos necessários para obtenção do título de mestre.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. RODRIGO JOSÉ DE OLIVEIRA

(Orientador- Universidade Estadual da Paraíba-UEPB)



Prof. Dra. MARY CRISTINA FERREIRA ALVES

(Co-orientadora- Universidade Estadual da Paraíba-UEPB)



Prof. Dr. FERNANDO FERNANDES VIEIRA

(Examinador interno-Universidade Estadual da Paraíba)



Prof. Dr. WAGNER DE MENDONÇA FAUSTINO

(Examinador externo – Universidade Federal da Paraíba-UFPB)

*"Você não sabe o quanto eu caminhei
Pra chegar até aqui
Percorri milhas e milhas antes de dormir
Eu nem cochilei,
Os mais belos montes escalei
Nas noites escuras de frio chorei
(...)"*
(CIDADE NEGRA)

AGRADECIMENTOS

À Deus. Pela dádiva da vida, pela proteção e por iluminar meu caminho e guiar meus passos. Toda honra e glória, a tí Senhor.

Aos meus pais, Sr. Vivaldo Luiz e Dna. Severina Assis, pelo apoio incondicional, amor, cuidado e pela educação, e ao meu irmão Geová Cordeiro, pelo companheirismo. Família é o bem mais precioso que já existiu na face da terra, família é quem nunca te abandona em momento nenhum.

Ao Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira, pela excelente orientação na pesquisa. Meu muito obrigada pela confiança, por acreditar no meu trabalho e pelas oportunidades que a mim foram oferecidas durante o mestrado e, acima de tudo, obrigada pela amizade. Seus ensinamentos foram essenciais. Levarei seu nome por toda minha vida acadêmica e profissional.

A Prof. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves, pela co-orientação na pesquisa. Obrigada pelos ensinamentos, seu conhecimento foi fundamental para o bom desenvolvimento do trabalho, obrigada pelas críticas construtivas, e, acima de tudo, pela amizade.

Aos colegas da turma de mestrado 2014.1, pelas manhãs, tardes, noites e madrugadas de estudos, além dos sábados, domingos e feriados. Nossa união fez a diferença para o bom desempenho nas disciplinas. Agora, o que fica é a saudade.

A Yohanna Klafke, que foi um presente do mestrado e tornou-se uma grande amiga e parceira de laboratório no cotidiano, muito obrigada pelos concelhos, por ser uma amiga tão verdadeira, por me conhecer tão bem e por semear paz e alegria a todos ao seu redor. Você é exemplo e sua amizade foi/é essencial na minha vida.

Aos amigos do Laboratório de Química Sanitária e Ambiental – LAQUISA, Virgínia Albuquerque, Eyre Katrine, Andreza Miranda e Aluísio, sou grata a Deus por ter colocado no meu caminho amigos de um coração tão nobre. Vocês foram demais, e vão permanecer.

Aos colegas da EXTRABES que fizeram dos meus dias mais agradáveis e alegres, em especial à Fernanda Patrício, Edilma Bento, Elaine Gurjão, Nélia Luna, Ysa luna, Wilza Lopes, Graciele Rodrigues, Sabrina Lira e Fábio.

Ao prof. Valderi Duarte Leite, pelo espaço do laboratório de Química na EXTRABES, e pelo auxílio com materiais, sempre que solicitado.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental/UEPB, especialmente aos que tive o prazer de conviver em sala de aula, sou grata por tamanha aprendizagem e crescimento acadêmico.

Ao prof. Marcelo Oliveira Rodrigues do Instituto de Química da Universidade de Brasília, pela colaboração durante a pesquisa, pelas caracterizações dos materiais (Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Área Superficial (B.E.T)), e por abrir as portas do Laboratório de Inorgânica e Materiais (LIMA), onde tive a oportunidade de aprimorar conhecimentos relacionados com a pesquisa. Meu muito obrigada.

A Euzébio Skovroinski do Departamento de Química Fundamental da UFPE, pela colaboração nas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão, foi fundamental.

Ao professor Wagner de Mendonça Faustino pelas análises de Espectroscopia de Reflectância Difusa.

Aos professores que compuseram a banca da Qualificação, Prof. Fernando Fernandes Vieira e o Prof. Wilton Lopes Silva, suas contribuições foram de extrema importância para o resultado final.

Aos professores que compuseram a banca da Dissertação de mestrado, Prof. Fernando Fernandes Vieira (Examinador Interno) e o Prof. Wagner de Mendonça Faustino (Examinador Externo- UFPB), muito obrigada pelas colocações extremamente válidas.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Grande parte do potencial poluente adjunto às atividades antrópicas está relacionado com a emissão de grandes volumes de resíduos domésticos e industriais, os quais, mesmo tratados pelos métodos convencionais disponíveis apresentam espécies químicas resistentes e tóxicas que contaminam o meio hídrico. Em função disso, muitos esforços têm sido dedicados ao desenvolvimento de tecnologias alternativas, com destaque para os processos de oxidação avançada e, dentro deste contexto, para a fotocatalise heterogênea. Dentre os óxidos metálicos aplicados na fotocatalise heterogênea, destaca-se o dióxido de estanho (SnO_2) na forma nanoestruturada que apresenta propriedades que favorecem a atividade fotocatalítica. O objetivo do trabalho foi preparar nanoespumas de poliestireno e impregnar nanopartículas de SnO_2 para degradação fotoquímica da Rodamina B. As nanopartículas de SnO_2 foram sintetizadas através do método dos precursores poliméricos, baseado no método de Pechini, as temperaturas investigadas de calcinação do óxido foram 700, 800 e 900 °C. As nanopartículas de SnO_2 foram caracterizadas através de Difração de Raio-X, Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS), Análise de área superficial (B.E.T) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). As nanopartículas de SnO_2 foram impregnadas em nanoespumas de poliestireno através do mecanismo de Separação de Fases Induzido Termicamente (TIPS), formando os fotocatalisadores PS/ SnO_2 -700; PS/ SnO_2 -800 e PS/ SnO_2 -900 °C. As nanoespumas PS/ SnO_2 foram caracterizadas através de DRX, B.E.T e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O corante utilizado para os testes desses fotocatalisadores foi a Rodamina B. Os ensaios mostraram a eficiência desses catalisadores na degradação do corante rodamina B, sendo que a impregnação na matriz de Poliestireno aumentou um pouco a atividade fotocatalítica de todos os catalisadores e o fotocatalisador que obteve o melhor resultado com 94 % foi o dióxido de estanho calcinado a 700 °C, bem como a nanoespuma PS/ SnO_2 -700 °C com 98 %. Foram feitos ensaios de reuso desse catalisador, calcinado a 700 °C em pó, e impregnado, onde foi comprovado que além de ter uma atividade fotocatalítica a nanoespuma PS/ SnO_2 pode ser removida com mais facilidade, o que favorece a separação entre a solução e o fotocatalisador.

Palavras-Chave: Fotocatálise Heterogênea. Nanoespumas. Rodamina B

ABSTRACT

Much of the pollution potential adjunct to human activities is related to the emission of large volumes of household and industrial waste, which, even if treated by conventional methods available, have resistant and toxic chemical species that contaminate the water environment. As a result, many efforts have been devoted to the development of alternative technologies, especially the advanced oxidation processes and, in this context, for heterogeneous photocatalysis. The tin dioxide (SnO_2) stands out as an excellent photocatalytic activity material. The objective was to study the photodegradation of rhodamine B mediated by UV irradiation / SnO_2 and SnO_2 impregnated polystyrene nanofoams in order to evaluate the use of the catalyst impregnated polystyrene nanofoams and its reuse. The nanoparticles of SnO_2 were synthesized by the polymeric precursor method, based on the Pechini method, calcination temperatures investigated oxide were 700, 800 and 900 ° C. SnO_2 nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), surface area analysis (B.E.T) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The nanoparticles of SnO_2 were impregnated in nanofoams polystyrene by Thermally Induced Phase Separation mechanism (TIPS), forming the photocatalysts PS/ SnO_2 -700; PS/ SnO_2 -800 and PS/ SnO_2 -900 ° C. The nanofoams PS/ SnO_2 were characterized by XRD, B.E.T and Scanning Electron Microscopy (SEM). The dye used for testing these photocatalysts is Rhodamine B. The tests showed the effectiveness of these catalysts in the degradation of rhodamine B dye, wherein the impregnation with the polystyrene matrix increased a little photocatalytic activity of all the catalysts and the photocatalyst that obtained the best results with 94% tin dioxide was calcined at 700 ° C and the nanofoams PS/ SnO_2 -700 ° C with 98%. Reuse tests were made that catalyst calcined at 700 ° C powder and impregnated, where it was proven that besides having a photocatalytic activity nanofoams PS/ SnO_2 can be removed more easily, which facilitates the separation of solution and photocatalyst.

Keywords: Photocatalysis heterogeneous. Nanofoams. Rhodamine B

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 3

Figura 1: Estrutura química da Rodamina B.....	24
Figura 2: Estruturas da N-desetilização da degradação da RhB e máximos de absorção.....	26
Figura 3: Princípios eletrônicos de um processo fotocatalítico	29
Figura 4: Níveis energéticos dos materiais.	35
Figura 5: Representação da célula unitária do SnO ₂	36
Figura 6: Representação Esquemática do método dos Precursores Poliméricos.	38

Capítulo 4

Figura 1: Fluxograma das etapas experimentais a serem seguidas.	44
Figura 2: Procedimento experimental para preparação do Citrato de estanho.....	46
Figura 3: Citrato de estanho seco.....	47
Figura 4: Resina polimérica, A) processo de preparação; B) Concluída.	48
Figura 5: Resina polimérica expandida, tratada à 350 °C/ 2 horas.	48
Figura 6: Fase inicial da dispersão; B) Processo de dispersão do SnO ₂ na solução polimérica e C) Dispersão coloidal formada.....	52
Figura 7: Processo de formação das nanoespumas impregnadas com nanopartículas de SnO ₂	53
Figura 8: Sistema para o mecanismo de Separação de Fases Induzida Termicamente combinando com liofilização.	54
Figura 9: Câmara de radiação para testes fotocatalíticos.	60

Capítulo 5

Figura 1: Difratoograma de Raios-X do SnO ₂ em diferentes temperaturas.	62
Figura 2: Correlação entre os valores de FWHM e o Tamanho do Cristalito em função da temperatura de cristalização do SnO ₂	63
Figura 3: Micrografias de TEM das nanopartículas de SnO ₂ tratadas termicamente a A) 700 B) 800 e C) 900 °C.....	65
Figura 4: Isoterma Adsorção-Dessorção SnO ₂ /700 °C.	66
Figura 5: Isoterma Adsorção-Dessorção SnO ₂ /800 °C.	67
Figura 6: Isoterma Adsorção-Dessorção SnO ₂ /900 °C.	67
Figura 7: Espectros de reflectância difusa da região do UV-vis das amostras de SnO ₂ calcinados à 700, 800 e 900°C.	69

Figura 8: Distribuição de massa molar do poliestireno.....	70
Figura 9: Espumas de Poliestireno impregnadas com SnO ₂ 2,5 % de PS (m/v) e 5,0% de SnO ₂ (m/m).....	72
Figura 10: Difratoogramas de raios-X da nanoespuma impregnadas com nanopartículas de SnO ₂	73
Figura 11: Isotermas adsorção-dessorção / Nanoespuma PS/SnO ₂ -700 °C.....	74
Figura 12: Isotermas adsorção-dessorção / Nanoespuma PS/SnO ₂ -800 °C.....	75
Figura 13: isotermas adsorção-dessorção / Nanoespuma PS/SnO ₂ -900 °C.....	75
Figura 14: Micrografias de Microscopia eletrônica de Varredura da nanoespuma PS/SnO ₂ -700°C.....	77
Figura 15: Espectro de absorção molecular da Rodamina B.....	78
Figura 16: Curva de calibração.....	78
Figura 17: Processo de fotólise direta.....	80
Figura 18: A) Avaliação da concentração inicial do corante.....	81
Figura 19: Avaliação da influência da massa do catalisador.....	84
Figura 20: A) Influência do pH na atividade fotocatalítica sob radiação UV- SnO ₂ /700 °C.....	86
Figura 21: Melhor pH observado para as diferentes temperaturas investigadas.....	88
Figura 22: Porcentagem de degradação na presença das nanopartículas de SnO ₂ em pH=4,0.....	88
Figura 23: Espectro de absorção molecular da Rodamina B durante 120 minutos.....	90
Figura 24: Representação da geração de subprodutos durante o tempo reacional.....	92
Figura 25: Identificação de subprodutos gerados na degradação da Rodamina B.....	93
Figura 26: Cinética de pseudo- primeira ordem para a degradação da rodamina B na presença das nanopartículas de SnO ₂	95
Figura 27: Avaliação da concentração de poliestireno presentes nas nanoespumas impregnadas com SnO ₂	97
Figura 28: Representação dos resultados de sistemas com a nanoespuma PS/SnO ₂ -700 °C e com a nanoespuma sem PS, ambos na presença de irradiação UV.....	99
Figura 29: Variação da concentração versus o tempo reacional, em pH=4,0.....	100
Figura 30: Porcentagem de degradação após 120 minutos de reação.....	100
Figura 31: Espectro de absorção molecular da rodamina B durante 120 minutos.....	102
Figura 32: Representação da geração de subprodutos durante o tempo reacional.....	103
Figura 33: Cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação da rodamina B na presença das nanoespumas impregnadas com SnO ₂	104
Figura 34: Ciclos de reutilização das nanoespumas PS/SnO ₂	108

LISTA DE TABELAS

Capítulo 3

Tabela 1: Características gerais da Rodamina B	25
---	-----------

Capítulo 4

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese do SnO ₂	45
--	-----------

Tabela 2: Reagentes utilizados na síntese das nanoespumas de PS impregnadas com SnO ₂	49
---	-----------

Capítulo 5

Tabela 1: Relação da temperatura de tratamento térmico e tamanho dos cristalitos.....	64
--	-----------

Tabela 2: Análise superficial para as amostras de SnO ₂	68
---	-----------

Tabela 3: Valores de band gap relacionados com a temperatura de calcinação.....	69
--	-----------

Tabela 4: Propriedades superficiais das nanoespumas impregnadas com SnO ₂	76
---	-----------

Tabela 5: Valores das constantes de velocidade para o SnO ₂ puro	96
--	-----------

Tabela 6 : valores das constantes de velocidade para as nanoespumas.....	105
---	------------

Tabela 7: Valores das constantes de velocidade e percentual de degradação para todos os sistemas.....	105
--	------------

LISTA DE ABREVIATURAS

BC	Banda de condução
B.E.T	Brunauer-Emmet-Teller
B.J.H	Barret-Joiner-Halenda
BV	Banda de valência
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difratometria de Raio-X
e⁻	Elétron
E_g	Energia de <i>Band Gap</i>
Ev	Elétron-volt
FWHM	Largura a meia altura, do inglês <i>full width at half maximum</i>
GPC	Cromatografia Permeável em Gel
JCPDS	<i>Joint Committee of Powder Diffraction Standards</i>
PDI	Polidispersividade
pH	Potencial Hidrogeniônico
POAs	Processos Oxidativos Avançados
PS	Poliestireno
RhB	Rodamina B
TC	Tamanho de cristalito
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TIPS	Separação de Fases Induzida Termicamente
UV	Ultra-violeta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	19
2.1 GERAL.....	19
2.2 ESPECÍFICOS	19
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
3.1 CORANTES TÊXTEIS.....	21
3.1.1 CORANTES ÁCIDOS	23
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)	27
3.2.1 FOTOCATÁLISE	28
3.3 DIÓXIDO DE ESTANHO (SnO ₂)	35
3.4 CATALISADORES IMOBILIZADOS EM SUPORTES APLICADOS NA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	39
3.5. SEPARAÇÃO DE FASES INDUZIDA TERMICAMENTE (TIPS).....	41
04 METODOLOGIA.....	44
4.1 SÍNTESE DO SnO ₂	45
4.2 SÍNTESE DAS NANOESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS COM SnO ₂	49
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	53
4.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	53
4.3.2 ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (B.E.T.) E DISTRIBUIÇÃO DE POROS (B.J.H).	55
4.3.3. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRS)	56
4.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM).....	56
4.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	56
4.4 EXPERIMENTOS DE AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	58
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1 NANOPARTÍCULAS DE SnO ₂	61
5.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	63
5.1.3 AREA SUPERFICIAL (B.E.T.)	65
5.1.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (DRS-UV-vis)	68
5.2 POLIESTIRENO.....	69
5.2.1 DISTRIBUIÇÃO DE PESO MOLECULAR	69
5.3 NANOESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS COM SnO ₂ (PS/SnO ₂)	70
5.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS NANOESPUMAS IMPREGNADAS COM SnO ₂	71
5.3.2 ÁREA SUPERFICIAL E DIÂMETRO DOS POROS	73
5.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	76
5.4 ESPECTRO DE ABSORÇÃO MOLECULAR DA RODAMINA B	76
5.4.1 CURVA PADRÃO DE CALIBRAÇÃO.....	77
5.5 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	78
5.5.1 ESTUDOS SOBRE A MOLÉCULA RODAMINA B	78
5.5.2 EXPERIMENTO DE FOTÓLISE	78
5.5.3 FOTODEGRADAÇÃO DA RODAMINA B ATRAVÉS DE SnO ₂ /UV	79
5.5.4 FOTODEGRADAÇÃO DA RODAMINA B ATRAVÉS DE NANOESPUMAS PS/SnO ₂	96
6.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o crescimento populacional exacerbado, a urbanização mal planejada, a expansão das atividades industriais e o aumento da produção agrícola têm promovido uma grande poluição no meio ambiente, principalmente em função do fornecimento de grandes volumes de resíduos domésticos, industriais e agrícolas que são despejados de maneiras inadequadas, apresentando elevado potencial poluente (MAZZER & CAVALCANTI, 2004). De acordo com Salgado (2008), a poluição do meio ambiente por efluentes industriais tem aumentado gradativamente nas últimas décadas, tornando-se um grave problema social e ambiental. Os efluentes produzidos frequentemente contêm poluentes tóxicos e biologicamente refratários e não removíveis com eficiência por sistemas convencionais de tratamento (coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado, precipitação, degradação biológica).

Pesquisadores de diversas áreas vêm buscando alternativas que propiciem a solução ou minimização dos efeitos gerados pelos efluentes das indústrias têxteis no meio ambiente. Os resíduos têxteis são caracterizados por apresentar uma intensa coloração, a qual em ambientes aquáticos pode causar uma interferência nos processos de fotossíntese (CASTANHO et al., 2006; QUEIROZ & STEFANELI, 2011). Aderir a estratégias e desenvolver novos materiais economicamente viáveis que ofereçam uma maior eficiência nos processos de recuperação dos efluentes torna-se cada vez mais necessárias.

Neste contexto, a literatura tem reportado trabalhos envolvendo a degradação de corantes têxteis por processos biológicos (QUEIROZ & STEFANELI, 2011), precipitação química (SILVA et al., 2014), oxidação química (RAGHU et al., 2009), adsorção (RAIZADA et al. 2014) e processos fotocatalíticos (BRITO & SILVA, 2012; CATANHO et al., 2006). Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são baseados na geração de radicais livres, em especial o radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$). Este radical possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos (HIRVONEN et al., 1996; VINODGOPAL et al., 1998).

Nos últimos anos é crescente o interesse na utilização de semicondutores em processos fotocatalíticos heterogêneos para degradação de poluentes orgânicos. Os óxidos semicondutores mais citados pela literatura são, TiO_2 (YASMINA et al., 2014), ZnO (CHAKRABARTI & DUTTA, 2004), ZrO_2 (KARUNAKARAN et al., 2012) e SnO_2 (CHEN

et al., 2014). O SnO₂ é um semicondutor com características interessantes para o uso, uma vez que é considerado foto-estável, viável economicamente, eficiente sob a irradiação de luz ultravioleta (sua energia da banda de 3,8 eV), não é tóxico (MACIEL et al., 2003), além de apresentar um excelente potencial fotocatalítico na degradação de corantes e poluentes universais quando comparado com outros óxidos semicondutores de alta eficiência como o TiO₂.

Várias técnicas estão sendo investigadas para impregnar óxidos metálicos em diferentes suportes. Pesquisadores relatam que o uso dos semicondutores dispersos em solução pode dificultar a separação entre a solução de contaminante e o fotocatalisador impossibilitando a reutilização (MOURÃO & MENDONÇA, 2009). Dessa forma, estudos indicam que o uso de materiais porosos impregnados com óxidos metálicos vem sendo uma alternativa de suporte (FRANCO, 2013).

Uma variedade de morfologias foi estudada por Plantard et al., (2011), incluindo fibras e redes tridimensionais, bem como outros formatos complexos. Graças à sua estrutura macroscópica de arranjo, as espumas têm mostrado que a sua estrutura desempenha um papel fundamental no aproveitamento da radiação e parece promissor como um meio para impregnar fotocatalisadores, ele também impregnou nanopartículas de TiO₂ em espumas mistas com celulose e SiO₂, com o objetivo de avaliar a atividade fotocatalítica da espuma na degradação de 2,4-Diclorofenol obtendo um rendimento quântico eficaz quando comparado com o TiO₂ puro. Observou também a facilidade em separar o material suporte da amostra tratada. Velasco et al., (2010), investigou a atividade fotocatalítica de espumas de carbono fotoativo impregnadas com nanopartículas de TiO₂ e relatou que os átomos de carbono presente na espuma apresentaram uma sinergia na presença das nanopartículas de TiO₂, comparando com o TiO₂ puro onde foi observado um rendimento menor. Dessa forma, a imobilização de óxidos metálicos pode apresentar vantagens como a possibilidade de quando combinado com determinados materiais, elevar a atividade fotocatalítica no meio reacional.

Nesta perspectiva, este trabalho sintetizou nanopartículas de SnO₂ pelo método dos precursores poliméricos, caracterizou e impregnou em nanoespumas de poliestireno através do mecanismo de Separação de Fases Induzida Termicamente (TIPS), aplicando-as no processo de fotocatalise heterogênea, de modo a testar sua eficiência na degradação da molécula teste Rodamina B.

CAPÍTULO 2

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Preparar nanopartículas de SnO₂ e impregnar em nanoespumas de poliestireno através do mecanismo TIPS (Separação de Fases Induzida Termicamente) para aplicação na degradação fotoquímica da rodamina B.

2.2 ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar nanopartículas de SnO₂ empregando o método dos precursores poliméricos;
- ✓ Caracterizar as nanopartículas de SnO₂, através de Difração de raios-X, Microscopia eletrônica de Transmissão, Análise de área superficial (B.E.T.) e Espectroscopia de Reflectância difusa;
- ✓ Obter nanoespumas de poliestireno impregnadas com SnO₂ através da técnica TIPS;
- ✓ Caracterizar as nanoespumas PS/SnO₂ através de Difração de raios-X, B.E.T e Microscopia Eletrônica de Varredura.
- ✓ Testar em laboratório a ação fotocatalítica do SnO₂ e das nanoespumas utilizando soluções de Rodamina B;

CAPÍTULO 3

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CORANTES TÊXTEIS

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, uma das causas é o crescimento populacional e o aumento da atividade industrial. Com estes fatores, os problemas devido à ação antrópica têm atingido dimensões catastróficas, podendo ser observado através de alterações na qualidade do solo, ar e água (GUARATINI & ZANONI, 2000). O setor têxtil é atualmente responsável por grande parte da economia dos países desenvolvidos e a principal atividade econômica de alguns países emergentes (IGNACHEWSKI, 2009). A indústria têxtil pode consumir de 25 a 250 m³ de água por tonelada de fibra processada, sendo que o consumo depende do tipo de processo, do equipamento utilizado, da qualidade do produto final e do tipo de fibra beneficiada (IGNACHEWSKI et al., 2010).

Estima-se que pelo menos 20% dos corantes têxteis sejam descartados em efluentes devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação de tintura nas fibras. A remoção desses compostos dos rejeitos industriais é um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil, sobretudo, considerando que os corantes não pertencem a uma mesma classe de compostos químicos, mas englobam diversas substâncias com grupos funcionais diferenciados com grande variedade na reatividade, solubilidade, volatilidade, estabilidade, dentre outras, que por sua vez requerem métodos específicos para identificação, quantificação e degradação (ZANONI & CARNEIRO, 2001).

Efluentes provenientes de processos envolvendo tingimento têxtil não tratados convenientemente antes de serem lançados em águas naturais capazes de atingir reservatórios hídricos, é uma das preocupações ecológica mais emergente (IMMICH et al., 2009). Atualmente os resíduos gerados de processos de têxtil vem causando preocupação, principalmente pelo potencial de risco à saúde humana (GUARATONI & ZANONI, 2000). Franco, (2009) ressalta que os principais riscos crônicos dos corantes relacionam-se principalmente às etapas de biotransformação, ou seja, a rota do metabolismo dos organismos presentes nos efluentes ou mesmo no ambiente.

De acordo com Baldez et al., (2007), a contaminação de corpos de águas naturais pode ser considerada um grande problema da sociedade atual, uma vez que existe clara

dependência da humanidade em relação a este recurso natural. Deste modo foram criadas no Brasil legislações específicas com o intuito de prevenir este problema, tais como a resolução CONAMA, nº 23 de 12 de dezembro de 1996, a Lei nº 6938 e a Instrução Normativa nº 96 de 30 de março de 2006, do Ministério do Meio Ambiente. Um dos importantes parâmetros de qualidade de águas considerado por estas leis é a coloração, este parâmetro é fortemente afetado pela descarga de efluentes provenientes de diversas indústrias que utilizam corantes como matérias-primas. A legislação brasileira (CONAMA 357/05), fixa limites de DQO, pH, temperatura e de outros padrões para o descarte de efluentes líquidos, já quanto a coloração, é especificado que o efluente não cause alteração na cor do corpo receptor.

De acordo com Cerqueira, (2006), os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo e etc.) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são mostrados a seguir:

Corantes Reativos: São corantes contendo grupos capazes de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila, tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas (SOUZA, 2006).

Corantes Diretos: Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra (VASQUES, 2008).

Corantes Azóicos: são compostos coloridos, insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (e.g. naftol) que apresenta alta afinidade por celulose (CERQUEIRA, 2006).

Corantes Ácidos: Corresponde a um grande grupo de corantes portadores de grupos substituintes ionizáveis, que tornam o corante solúvel em água, e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras proteicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. No processo de tintura o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato, etc.) se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na

forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação (DEL MONEGO, 2007).

Dentre os tipos classificados acima, vale salientar que todos são de alguma forma prejudicial ao meio ambiente. Contudo, o grupo de corantes ácidos engloba numerosas substâncias com estrutura química baseada em diversos compostos, desse modo, os corantes pertencentes a esse grupo devem ser enfatizados com atenção.

3.1.1 CORANTES ÁCIDOS

Os corantes ácidos são normalmente sais de sódio de ácidos sulfônicos, ou menos frequentemente, de ácidos carboxílicos e são corantes aniônicos em solução aquosa. Estes corantes tingem as fibras com cargas positiva em solução. Isto implica normalmente a substituição de grupos de íons amônio em fibras como a lã, seda e poliamida. Estas fibras absorvem ácidos, o ácido protona os grupos amina da fibra e então eles tornam-se catiônicos. (MARTINS DE SÁ, 2008).

Os corantes ácidos têm um peso molecular entre 300-1000 g.mol^{-1} . Os que apresentam moléculas grandes têm elevada afinidade para a lã e a poliamida. Por outro lado, estes corantes têm uma difusão lenta na fibra e por isso menos capacidade de migrar e de tingi-la. Os corantes ácidos têm diferentes estruturas químicas apresentando vários sistemas cromóforos. Dessa forma, permitem obter um largo espectro de cores e podem ser aplicados sob várias condições (INGAMELLS, 1993).

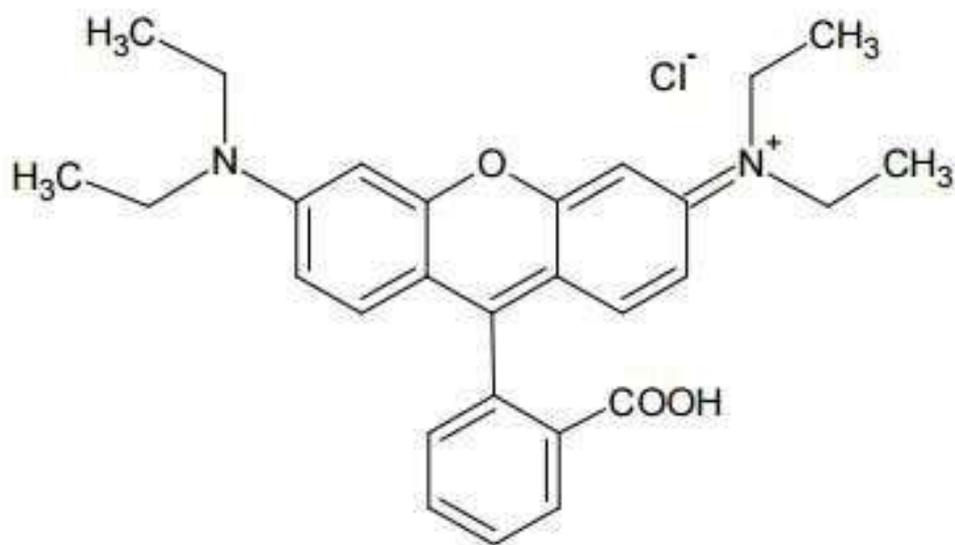
Das substâncias que estão classificados como corantes ácidos, pode-se destacar a classe dos xantenos, classe à qual fazem parte inúmeros corantes de degradação complexa, como é o caso da Rodamina B (RhB).

3.1.1.1 RODAMINA B

A Rodamina B (Figura 1) é um corante orgânico que pertence à família de corantes chamados fluoronas do tipo xanteno (WILHELM & STEPHAN, 2007) considerada um corante ácido, é solúvel em água, metanol e etanol, e apresenta uma forte coloração variando

entre vermelho e rosa, sendo considerado potencialmente carcinogênico em estudo com aplicação subcutânea em ratos (BALTAR, 2015).

Figura 1: Estrutura química da Rodamina B



Fonte: MILLER et al., (2013)

A Rodamina B é usada principalmente na indústria têxtil para tingimento de algodão, lã e seda (LIU et al., 2015) e na manufatura de cartuchos para impressoras a jato de tinta, em tingimento de ágata (SCHENEIDER, 2000). A utilização de rodamina B no processo industrial produz volumes significativos de efluentes líquidos de cor indesejável, além de seus produtos de degradação serem potencialmente tóxicos aos seres vivos e ao meio ambiente. A RhB provoca irritação da pele, olhos e sistema respiratório e estudos apontam que esse corante pode causar carcinogenicidade, toxicidade reprodutiva, neurotoxicidade e toxicidade crônica para os seres humanos e animais (NAGARAJA et al., 2011) e em menor extensão alergias (ZOLLINGER, 1987). Outra preocupação é o fato de que águas altamente coloridas impedem a penetração da luz solar, diminuindo a atividade fotossintética. Dessa forma, o desenvolvimento de metodologias para a degradação deste corante em efluentes industriais assume elevada importância (BALDEZ et al., 2007).

A molécula de Rodamina B possui dois anéis aromáticos, um grupo de sal de amônio e as funções alceno, amina, éter e ácido carboxílico. O sal de amônio forma uma base tão forte quanto os hidróxidos de sódio ou potássio, não podendo promover hidrólise. A função

amina possui um caráter fortemente básico, porém como seu nitrogênio está diretamente ligado ao anel aromático, seu par de elétrons responsável por seu comportamento básico se desloca neste, diminuindo drasticamente sua basicidade em até seis ordens de grandeza (10^{-3} para 10^{-9}), impossibilitando a ocorrência de hidrólise. O grupamento éter é uma base mais fraca que a água, também não reagindo com esta (MENDONÇA, 2010).

Outra importante característica do sistema deve ser notada é que trabalhos sobre a degradação fotocatalítica da rodamina B tratam a molécula como um composto que possui uma carga positiva, devido sua natureza catiônica (WU et al., 1998). Porém, em solução esta carga é contrabalanceada pela dissociação do grupamento carboxílico que gera uma carga negativa. Devido aos pares de elétrons livres e dos sistemas insaturados conjugados, a molécula de Rodamina B deve se apresentar com uma “carga efetiva” muito próxima de zero. Este fato se torna importante ao ponto de descartamos diferenças entre as atividades fotocatalíticas dos materiais provenientes do mecanismo de degradação por adsorção do poluente na superfície do catalisador e transferência eletrônica direta entre estes (MENDONÇA, 2010).

Tabela 1: Características gerais da Rodamina B

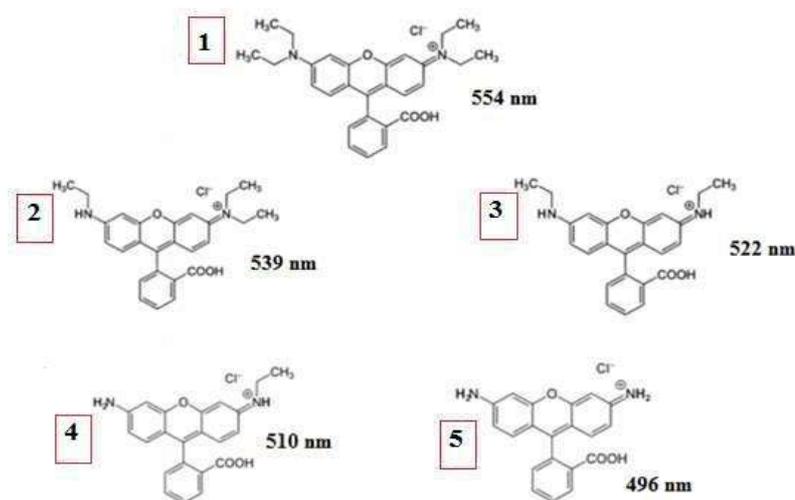
Número genérico	CI 45107*
Absorbância máxima no comprimento de onda	546-557 nm
Massa molecular	479,02 g/mol
Fórmula química	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl
Classe química	Xanteno
<i>* Número de classificação em Português (Color Index, em inglês)</i>	

3.1.1.1.1. MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DA RODAMINA B

Na degradação da rodamina B pode haver uma alteração espectral que indica a via de degradação do corante. Existem pelo menos duas vias de degradação da RhB: a clivagem na estrutura do cromóforo conjugado e a N-desetilação (FAN, et al., 2012). Após a via denominada clivagem, a posição do pico permanece constante e há uma diminuição na

intensidade do pico. Durante a via na qual ocorre a N-desetilação a posição do pico principal de absorção sofre o *blue-shift*, de acordo com os máximos de absorção (Figura 2). (FAN, et al., 2012), devido a perda do grupo etila ligado ao nitrogênio amínico.

Figura 2: Estruturas da N-desetilação da degradação da RhB e máximos de absorção.



Fonte: Adaptado de FAN et al., (2012)

Através do deslocamento da banda principal de absorção da rodamina B são identificados os produtos provenientes da degradação deste corante (FAN et al., 2012). A molécula da rodamina B tem máximo de absorção em 554 nm e é representada pela estrutura 1 na Figura 2 e as moléculas de trietil-rodamina (539 nm), dietil-rodamina (522 nm), N-etil-rodamina (510 nm) e rodamina (496 nm), e seus máximos de absorção são representados pelas estruturas 2, 3, 4 e 5, respectivamente (Figura 2).

Numerosos processos têm sido propostos para o tratamento de corantes com coloração intensa, especificamente na descoloração e degradação, como precipitação, floculação, coagulação, adsorção e oxidação (GUARATINI & ZANONI, 2000). Não há um método universalmente utilizado para o tratamento de efluentes têxteis, provavelmente por causa da variedade de estruturas químicas e complexidade desses compostos. Uma classe que vem sendo extensivamente documentada pela sua alta eficiência na degradação de compostos recalcitrantes são os Processos Oxidativos Avançados (POA's).

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

A eliminação de substâncias coloridas no efluente é baseada principalmente em métodos físico-químicos que apresentam uma enorme aplicabilidade em sistemas ambientais como desinfecção e purificação de água em efluentes industriais. Dentre os processos físico-químicos de eliminação de compostos poluentes, há métodos bastante discutíveis, como por exemplo, a precipitação e a incineração. A precipitação, assim como os métodos físicos, promove somente uma mudança de fase dos compostos, não eliminando completamente o problema ambiental (FREIRE et al., 2000). A incineração constitui-se como um dos procedimentos mais clássicos para a degradação de resíduos e espécies contaminantes, principalmente os organoclorados. No entanto, sua utilidade é muito duvidosa, porque além de apresentar um custo alto, pode levar a formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente, tipicamente dioxinas e furanos (SHAABANI et al., 2014). Os Processos Oxidativos Avançados são processos oxidativos combinados que empregam agentes oxidantes e o uso da luz solar ou artificial para descolorir e acelerar a degradação de compostos orgânicos, com o intuito de mineralização dos mesmos.

A oxidação química é o processo no qual elétrons são removidos de uma substância aumentando o seu estado de oxidação. As reações envolvendo agentes oxidantes, tais como H_2O_2 ou O_3 , são geralmente termodinamicamente espontâneas. Entretanto, são cineticamente lentas (DEZOTTI & RUSSO, 1998). Na presença de radicais livres altamente oxidantes como o radical hidroxila, $\bullet OH$, as reações tornam-se inevitavelmente muito rápidas. A geração destes radicais é o passo fundamental para a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados. Quanto mais eficientemente estes radicais forem gerados, maior será a capacidade oxidativa (HU et al., 2015).

Os processos oxidativos avançados mais conhecidos são: ozonização com peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2), fenton, oxidação eletroquímica, processos fotoquímicos, fotólise de peróxido de hidrogênio (UV/H_2O_2), decomposição do ozônio (UV/O_3), fóton-fenton e a fotocatalise heterogênea (VELANI, 2005). Existem muitos métodos disponíveis para geração de radicais livres $\bullet OH$, podendo ser fotoquímicos (absorvem luz UV) ou não fotoquímicos (não ocorre absorção da luz ultravioleta) (ROCHA, 2010).

De acordo com Liang et al., (2010), dentre os métodos fotoquímicos, existem duas estratégias para geração de radicais $\bullet\text{OH}$:

- **Fotocatalise homogênea:** Soluções homogêneas contendo H_2O_2 , O_3 , ou uma combinação dos dois submetidos a luz ultravioleta.
- **Fotocatalise heterogênea:** Partículas coloidais de semicondutores absorvem a luz ultravioleta gerando o radical $\bullet\text{OH}$ na interface partícula/solução. Neste caso, a fotoexcitação é transferida para comprimentos de onda maiores (com menor energia) pelo uso do semicondutor como fotoreceptor.

3.2.1 FOTOCATÁLISE

O termo fotocatalise refere-se ao aumento da velocidade de uma fotoreação na presença de um catalisador. Essa reação química é causada pela absorção de fótons de luz ultravioleta, visível ou infravermelho, por compostos (catalisadores) que possuam a capacidade de produzir radicais livres como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), e pela absorção de radiação por um semicondutor formando par de elétron em sua estrutura eletrônica, esse sistema ocorre entre os processos oxidativos avançados, especificamente na fotocatalise heterogênea (MOURÃO & MENDONÇA, 2009).

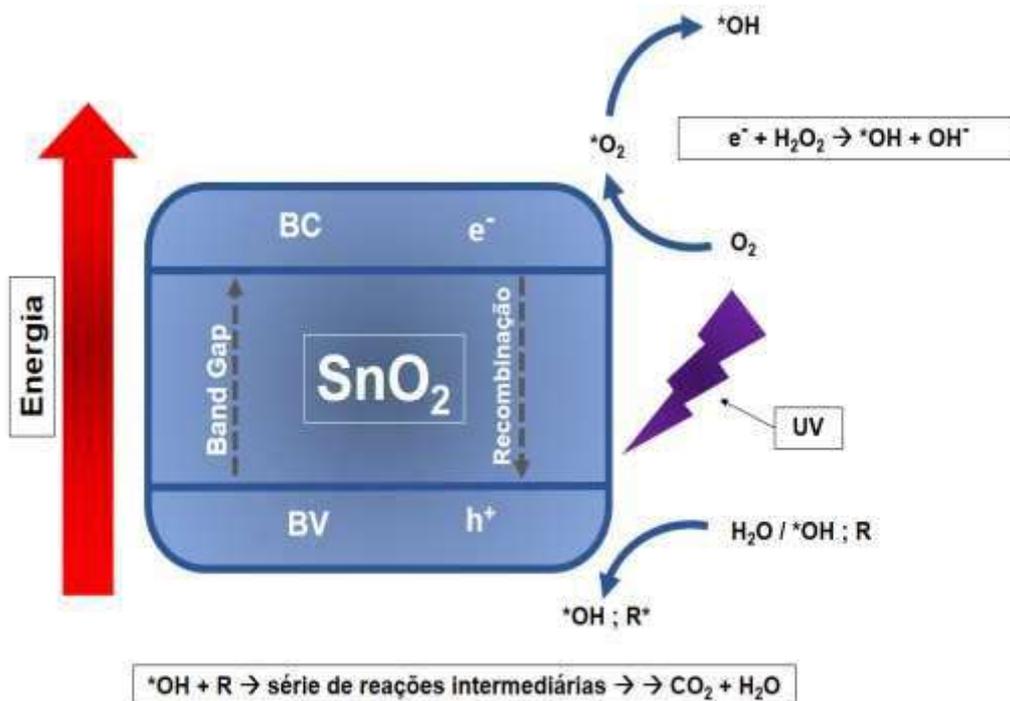
O catalisador para ser efetivo na fotocatalise deve apresentar características de um semicondutor. Os semicondutores são óxidos de metais cristalinos cuja condutividade elétrica se situa entre a de um metal condutor e um material isolante. Os materiais que preenchem essa exigência são alguns óxidos e alguns sulfetos (HOFFMANN et al., 1995). Os fotocatalisadores mais utilizados são: TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ZnS , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, SrTiO_3 , que podem ser utilizados tanto em suspensão quanto em fase imobilizada (YUAN & XU, 2010).

As limitações e desafios para oxidar compostos orgânicos por meio da fotocatalise heterogênea estão na produção de semicondutores que estejam enquadrados às condições adequadas, por exemplo: alta estabilidade, baixo custo, área superficial alta, bom desempenho e que possuam uma alta atividade fotocatalítica.

Na fotocatalise heterogênea, uma espécie semicondutora é exposta a luz ultravioleta, promovendo um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) que se caracteriza pela geração de um par elétron-buraco (e^- , h^+). A região intermediária entre as bandas BV e BC é denominada de “band gap”. O elétron que é promovido da banda de

valência para a banda de condução pode sofrer recombinações internas. Isso acontece quando a energia que foi incidida não foi suficiente para promover o elétron e ele retorna para sua banda de origem (BRITO & SILVA, 2012). Os princípios eletrônicos envolvidos no processo fotocatalítico são apresentados resumidamente na Figura 3.

Figura 3: Princípios eletrônicos de um processo fotocatalítico



Fonte: Adaptado de YOU-JI & WEI, (2012)

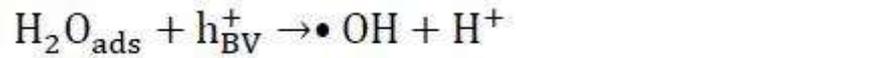
Onde: BV = Banda de Valencia; BC = Banda de Condução; e^- , h^+ = par elétron-buraco

As reações de oxidação podem ocorrer também entre a lacuna da banda de valência e a água ou com os íons hidroxila produzindo radicais hidroxila. As reações de redução podem ocorrer entre o elétron da banda de condução e o oxigênio, produzindo o íon radical superóxido, o qual pode produzir peróxido de hidrogênio, este por sua vez produz radicais hidroxila (SHINDE et al., 2012).

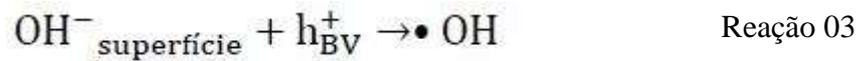
O dióxido de estanho absorve um fóton com a transição eletrônica de um elétron da BV para a BC. Nesse processo, é gerado um elétron na banda de condução e uma lacuna é gerada na banda de valência (MACEDO, 2012).



Na banda de valência, a água adsorvida reage com a lacuna formada, dando origem à $\bullet\text{OH}$ e H^+ ,



A hidroxila originada reage com a lacuna na superfície do dióxido de estanho,



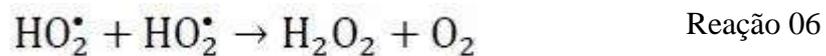
Na banda de condução, ocorre a formação do íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), na presença do oxigênio molecular,



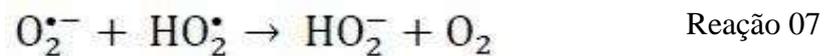
Ainda na banda de condução, o íon radical superóxido formado reage com íon de hidrogênio formando peridroxila,



Os radicais peridroxila formam peróxido de hidrogênio e oxigênio:

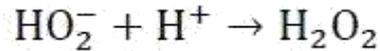


Superóxido também reage com o radical peridroxila formando o ânion peridroxila e oxigênio:

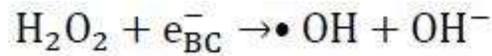


O ânion peridroxila, por sua vez, reage com o cátion de hidrogênio produzindo peróxido de hidrogênio:

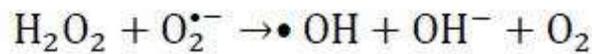




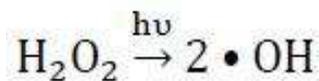
Radicais hidroxilas surgem pela quebra do peróxido de hidrogênio:



Reação 09



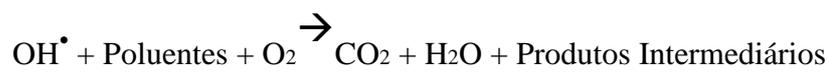
Sob irradiação (fotólise), a molécula de peróxido de hidrogênio se quebra e produz radicais hidroxilas:



Reação 10

Esses radicais estarão em solução ou na superfície do catalisador, dependendo do substrato e das condições de reações, na maioria dos casos, ambos os fenômenos. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre os processos de recombinação do elétron/lacuna e da retirada do elétron da superfície do semicondutor (MACEDO, 2012).

Os sítios oxidantes e redutores (e^- , h^+), são capazes de catalisar reações químicas que podem ser utilizados no tratamento de espécies contaminantes (NOGUEIRA & JARDIM, 1998). As reações podem ocorrer através de hidroxilas produzidas no sítio oxidante na banda de valência ou por redução do oxigênio na banda de condução. Os radicais gerados (OH^\bullet , O_2^\bullet e R^\bullet) são oxidantes e podem quebrar compostos (refratário poluentes, pesticidas, herbicidas e corantes têxteis.) adsorvidos na superfície do semicondutor. Os produtos finais deste mecanismo são principalmente água, dióxido de carbono e intermediários. É possível escrever a reação de fotocatalise como sendo (BRITTO & RANGEL, 2008):



Degradação Fotocatalítica de Poluentes

Reação 11

3.2.1.1 PARÂMETROS QUÍMICOS QUE INFLUENCIAM A CINÉTICA DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Independentemente do semicondutor empregado como fotocatalisador no processo de fotocatalise heterogênea, existem alguns parâmetros experimentais que influenciam de forma decisiva na eficiência de degradação dos compostos orgânicos poluentes. Dentre diversos parâmetros, destacam-se como mais importantes, o pH da solução, a massa de catalisador empregado, a concentração dos compostos poluentes e a radiação empregada na excitação do semicondutor, por isso serão brevemente discutidos neste item.

pH da solução

O pH tem um papel importante na degradação fotocatalítica. Contudo, a interpretação dos efeitos do pH sobre a eficiência do processo de fotodegradação do corante é uma tarefa muito difícil devido às suas múltiplas funções (KONSTANTINO & ALBANIS, 2004). Em primeiro lugar, está relacionado com o estado de ionização da superfície de semicondutores, onde alterações do pH pode influenciar a adsorção de moléculas de corante na superfície de óxidos semicondutores (FOX & DULAY, 1993). Bahnemann et al., (1994) já avaliou as propriedades ácido-base nas superfícies de óxidos metálicos e verificou que é possível ter implicações consideráveis no momento de sua atividade fotocatalítica.

Em segundo lugar, os radicais hidroxila podem ser formados pela reação entre os íons de hidróxido e lacunas positivas. As lacunas positivas são consideradas como as principais espécies de oxidação a pH baixo, enquanto que os radicais hidroxila são considerados como a espécie predominante a valores de pH neutro ou elevado (TUNESI & ANDERSON, 1991). Consalves et al., (1991) afirmou que em solução alcalina, radicais $\bullet\text{OH}$ são gerados com uma maior facilidade por oxidação dos íons hidroxilas disponíveis na superfície de alguns semicondutores, portanto, a eficiência do processo é melhorada logicamente. Resultados semelhantes são relatados na degradação fotocatalítica de azo corantes e triazina (TANG & AN, 1995); (GUILLARD et al., 2003) e (REUTERGARTH & IANGPASHUK, 1997), embora deva ser notado que em solução alcalina há uma repulsão de Coulomb entre a superfície carregada negativamente do fotocatalisador e os ânions de hidróxido. Este fato poderia impedir a formação de OH e assim, diminuir a fotooxidação.

Em terceiro lugar, também deve notar-se que partículas de alguns semicondutores tendem a aglomerar-se sob condições ácidas e a área da superfície disponível para absorção e adsorção entre corante e fóton seria reduzida (FOX & DULAY, 1993). A velocidade de degradação de alguns corantes azo e corantes ácidos aumenta com a diminuição do pH como descrito por Sakthivel et al., (2003).

Concentração inicial dos compostos orgânicos poluentes

Geralmente, a cinética neste tipo de sistema depende da adsorção dos reagentes na superfície do catalisador, sendo que a velocidade de degradação varia proporcionalmente com o grau de recobrimento do semiconductor até uma concentração igual ou superior ao número de sítios superficiais (saturação). Além disso, observa-se que para soluções mais concentradas a interação do composto alvo com a radiação torna-se um fator limitante (NAGARAJA et al., 2012).

Comprimento de onda

A dependência da reação fotocatalítica em função do comprimento de onda empregado correlaciona-se com o espectro de absorbância do catalisador. Para o SnO₂ tem-se um valor de $E_g = 3,8$ eV, que requer radiações com comprimento de onda menores que 360 nm (região do UV-próximo, UVA) para que ocorra a excitação eletrônica do semiconductor. Para a obtenção da eficiência máxima em relação a este parâmetro, é importante que as demais espécies presentes não absorvam a radiação a fim de que, idealmente, ela seja exclusivamente destinada para a fotoativação do fotocatalisador (QOURZAL et al., 2005).

Massa de catalisador

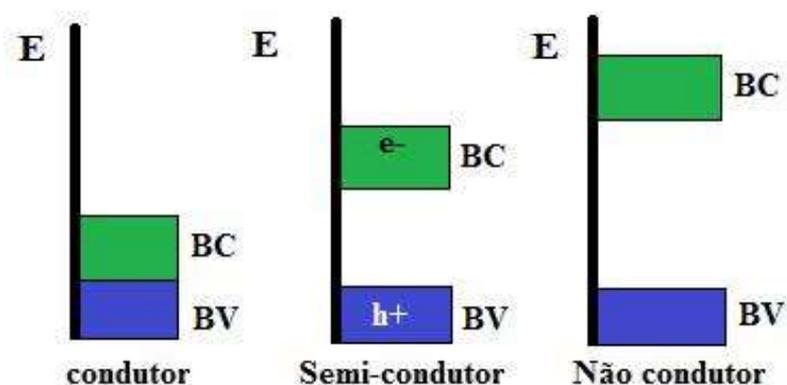
A velocidade inicial da reação de fotodegradação costuma ser diretamente proporcional à massa do catalisador de tal forma que aumenta o número de sítios ativos na superfície do material, provocando assim um aumento do número de radicais •OH. Chegando a certo limite de massa de fotocatalisador a solução pode ficar turva e impedir a entrada da radiação diminuindo a atividade do fotocatalisador (WANG et al., 2008; MACEDO et al., 2007). O desempenho de um catalisador num processo de degradação

depende de uma série de fatores, como: o catalisador propriamente dito, sua concentração, sua forma de estar presente na reação (impregnado ou disperso). Além disso, algumas características consideradas vantajosas dos catalisadores são: alta área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula e ausência de porosidade interna (MOURA, 2013).

3.3 DIÓXIDO DE ESTANHO (SnO₂)

Os semicondutores são materiais com propriedades elétricas intermediárias entre os condutores e os isolantes, e bastante sensíveis a pequenas alterações, como a presença de impurezas. Em um sólido condutor não há barreira energética para o processo de condução, em um isolante o band gap é largo o suficiente para que os elétrons possam ser excitados da BV para a BC, somente fornecendo bastante energia, e em um semicondutor esse band gap é estreito, geralmente com energias entre 1,0 e 3,0 eV (sendo que aqueles com E_g maior que 2,5 eV são chamados de semicondutores de banda larga, ou semicondutores cerâmicos) (CALLISTER, 2007), Figura 4.

Figura 4: Níveis energéticos dos materiais.

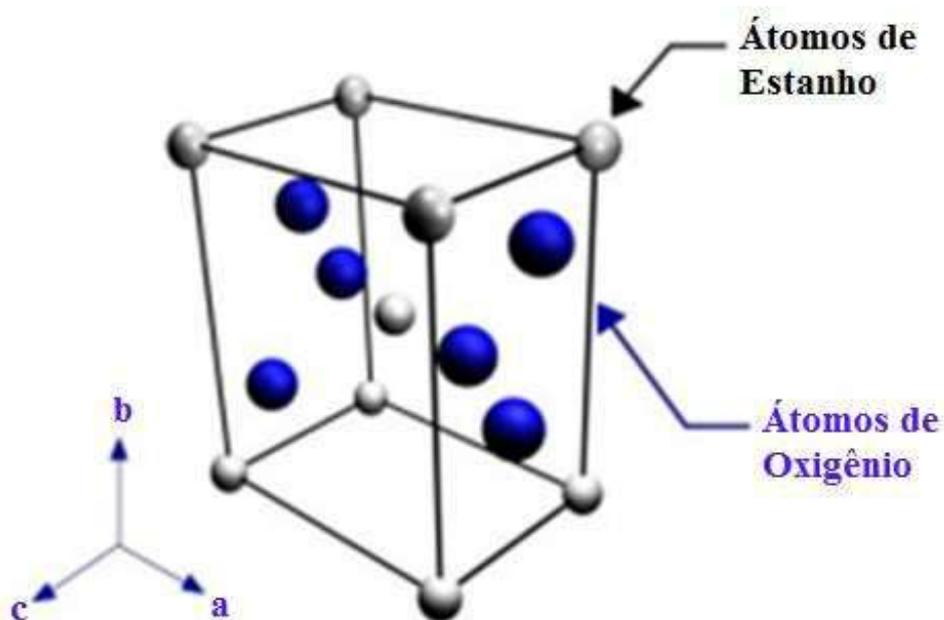


Adaptado de TEIXEIRA & JARDIN, (2004)

Dióxido de estanho é um composto inorgânico com a fórmula SnO₂. A forma mineral do SnO₂ é chamada de cassiterita (RANGEL et al., 2011), e este é o principal minério de estanho. Como muitos outros óxidos, o SnO₂ é uma matéria-prima de extrema importância na química. SnO₂ é um semicondutor do tipo-n com valor de gap em torno de ($E_g = 3,8$ eV). No estado nanoestruturado tem sido um material muito estudado devido às suas propriedades, tais como alta condutividade elétrica, alta transparência na região do visível, alta estabilidade térmica, mecânica e química, e devido também às suas diversas aplicações, como em materiais opticamente transparentes e displays de cristal líquido (BENHAOUA et al., 2015), catalisadores, sensor de gás (DAS & JAYARAMAN, 2014), desenvolvimento de células solares, entre outras, sendo esta última uma de suas principais aplicações.

Munnix et al., (1983) afirmam que o SnO₂ apresenta estrutura cristalina tetragonal, (conforme observado na Figura 5). De acordo com Oliveira (2002), essa estrutura é composta por 2 átomos de estanho e 4 átomos de oxigênio, sendo que cada átomo de estanho é rodeado por um octaedro distorcido de seis átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio tem três estanhos como vizinhos mais próximos, dispostos nos vértices de um triângulo aproximadamente equilátero.

Figura 5: Representação da célula unitária do SnO₂



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, (2002)

Quando utiliza-se POAs através de sistemas heterogêneos (como por exemplo, com o uso semicondutores), a efetividade do processo fotocatalítico, visto corresponder a um processo de catálise heterogênea, dependerá principalmente da área superficial do semicondutor, que é variável diretamente ligada ao tamanho da partícula utilizada (BOUDART & DJEGA-MARIADASSON, 1984). Desta forma, fotocatalisadores em escala nanométrica são bastante interessantes, pois tais materiais possuem alta área superficial específica.

Os materiais nanoestruturados são caracterizados quando possuem pelo menos uma dimensão na ordem de nanômetros. Dessa forma, existem materiais nanométricos em uma

dimensão, por exemplo, nanotubos; em duas dimensões, como os filmes finos; e em três dimensões: nanopartículas (MACIEL et al., 2003). A alta área superficial das nanopartículas lhes confere em muitos casos, excelentes propriedades de adsorção de metais e substâncias orgânicas (QUINA, 2004). Semicondutores nanoestruturados estão sendo aplicados como fotocatalisadores, tais materiais apresentam propriedades físico-químicas diferenciadas com relação às de outros materiais devido ao seu tamanho reduzido.

Para Figueiredo & Ribeiro (1987), as principais propriedades dos semicondutores, como, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica, estão intimamente relacionadas à sua composição e tecnologia de preparação. Essas propriedades dependem, principalmente, da seleção entre os diversos materiais e dos métodos de preparação.

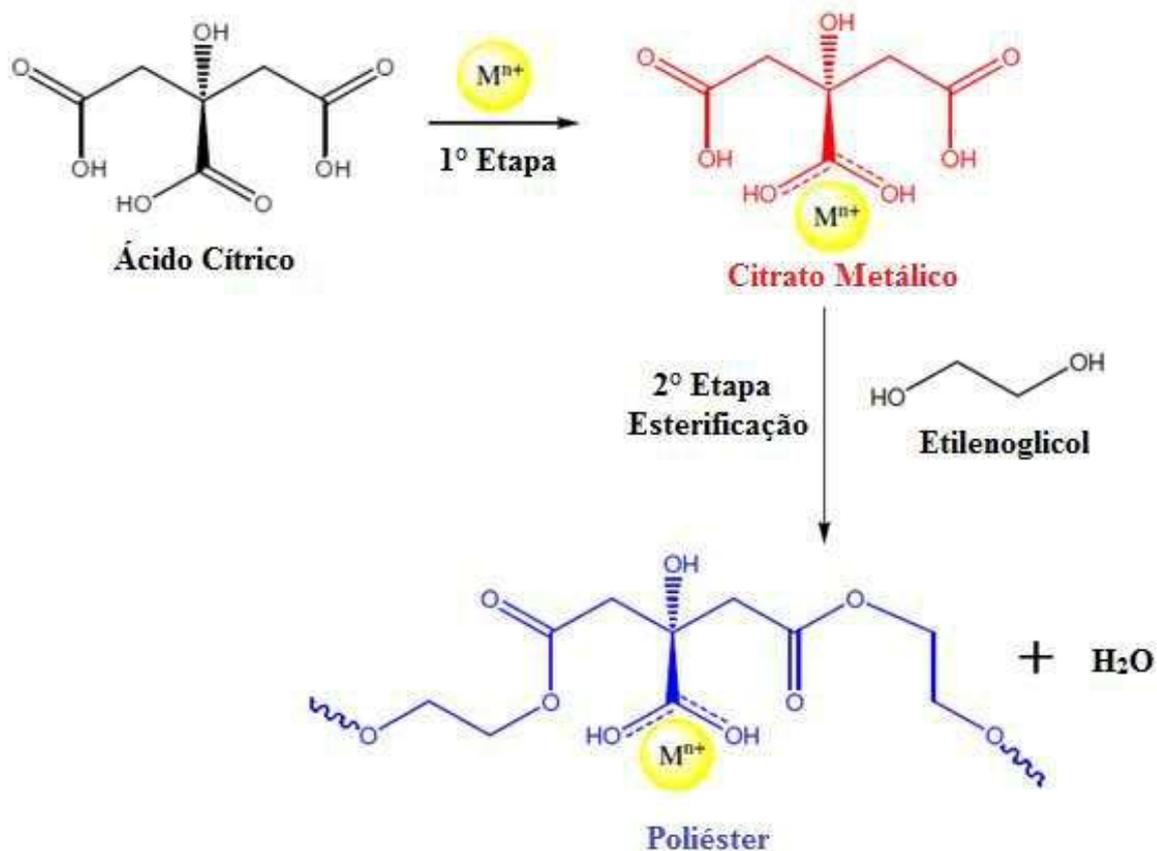
Algumas metodologias de síntese já reportadas para óxidos semicondutores são: a rota sol-gel (KESKENLE et al., 2013), síntese hidrotermal (TALEBIAN & JAFARINEZHAD, 2013), reação de estado sólido (ZONG et al., 2010), microemulsão (ZAMAND et al., 2014), oxidação do estanho metálico, condensação de fase gasosa (JIMÉNEZ et al., 1996), e o método dos precursores poliméricos, baseado no método de Pechini (RANGEL et al., 2011).

O método dos precursores poliméricos, derivado do Método Pechini, foi patenteado por Magio Pechini em julho de 1967 (FAROU, 2011). De acordo com Farou (2011), Pechini demonstrou a preparação de titanatos e niobatos por meio de uma resina polimérica obtida através de um ácido policarboxílico e de um poliálcool. Atualmente a utilização desse método dentro da pesquisa em materiais está cada vez mais difundida, pois apresenta boas vantagens como síntese a baixas temperaturas, baixa contaminação e possibilidade de obtenção de pós nanométricos, porém, pode apresentar algumas desvantagens, como o alto custo de alguns reagentes e a formação de pós aglomerados. Em muitos casos, toma-se por base a patente de Pechini e utilizam-se variações dela, sendo possível incorporar os mais diversos cátions metálicos na rede polimérica, os quais acabam distribuídos homogeneamente.

Trata-se da formação de complexos metálicos de ácidos α -hidroxicarboxílicos, como o ácido cítrico em solução e posterior adição de um poliálcool, como o etilenoglicol, que provoca a poliesterificação. Após a eliminação de água, o resultado é a obtenção de uma resina polimérica (poliéster) com vários cátions distribuídos uniformemente em proporções

estequiométricas (Figura 6), e quando calcinada em temperaturas adequadas cristaliza formando a rede do óxido desejado. A reação de condensação (ácido carboxílico + poliálcool) ocorre em temperaturas moderadas (70 °C), em recipiente aberto, sob agitação (KAKIHANA & YOSHIMURA, 1999).

Figura 6: Representação Esquemática do método dos Precursores Poliméricos.



Adaptado de COSTA, (2015)

A presença de três grupos carboxílicos no ácido cítrico leva a formação de polímeros ramificados aleatoriamente, fazendo com que o poliéster possua elevada viscosidade e impedindo a segregação dos cátions. Após esse estágio o poliéster é tratado à temperatura de aproximadamente 350 °C para pirólise, e conseqüente a eliminação do material orgânico na forma de CO_2 e água. O material obtido é desagregado e calcinado novamente para a eliminação de material orgânico residual. Assim, o material já está pronto para os tratamentos térmicos com o intuito de se obter o SnO_2 em pó. O composto de partida utilizado na obtenção do Sn^{4+} é o $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (MACIEL et al., 2003).

O catalisador pode ser utilizado na forma de semicondutores livres ou imobilizados. Prefere-se, geralmente, a utilização de semicondutores imobilizados, ou seja, aderidos à algum suporte. Isso porque, no caso da utilização de catalisadores em suspensão, ou seja, livres, pode haver dificuldades quanto a penetração da irradiação no meio reacional, podendo apresentar menor rendimento, além da dificuldade na separação dos produtos e do catalisador, e sua reutilização (BESSEGATO et al., 2012).

3.4 CATALISADORES IMOBILIZADOS EM SUPORTES APLICADOS NA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A maioria dos catalisadores industriais são sistemas suportados, em que as espécies ativas são dispersas em um suporte de alta área superficial. As propriedades do suporte têm um papel de destaque no desempenho catalítico do catalisador (RIBEIRO et al., 2010). Recentemente as propriedades de diferentes materiais como suportes catalíticos foram analisados, e ao impregnar catalisadores, os sistemas mostraram-se mais promissores do que comparando-os com a atividade dos catalisadores puros. Alguns desses estudos são reportados a seguir:

Altin & Sokmem (2013) estudaram a imobilização de partículas de dióxido de titânio anatase (TiO_2 , com tamanho de partículas: 44 nm) sobre poliestireno (PS) por processo de ligação térmica. O poliestireno foi usado como material de apoio. As propriedades fotocatalíticas do material produzido foram testadas para a remoção degradativa do azul de metileno, as experiências indicaram que empregando o poliestireno como suporte para TiO_2 e comparando-a com TiO_2 puro na presença de radiação UV, este último fornece um menor rendimento da remoção sob as mesmas condições.

Na investigação realizada por Lopez Munoz et al., (2005), dois tipos de materiais de sílica foram escolhidos como suportes para o TiO_2 , foram eles, sílica na forma amorfa (SiO_2) e SBA-15 sílica. O primeiro suporte foi obtido a partir de sílica comercialmente disponível, enquanto o segundo era um material mesoporoso auto preparado com tamanhos de poros bem definidos. Os efeitos estruturais da sílica como suporte de apoio ao catalisador na fotodegradação de compostos de cianeto foram investigados. Foi relatado que a maior degradação de compostos foi alcançada usando o TiO_2 suportado na sílica SBA-15 do que usando o TiO_2 suportado em sílica amorfa. Assim, concluíram que as propriedades de

superfícies dos materiais de suporte influenciam fortemente a atividade fotocatalítica do fotocatalisador imobilizado.

Velasco et al., (2010) desenvolveu espumas de carbono usando alcatrão de carvão como precursor. As espumas foram preparadas e investigadas como suporte para o óxido de titânio na degradação fotocatalítica de fenol. O desempenho da espuma de carbono / TiO₂ foi comparado com os de TiO₂ não suportado e outros compósitos de carbono ativado a partir da literatura. A taxa de fotodegradação de fenol sobre os catalisadores e sob iluminação UV foi montado para o modelo de Langmuir-Hinshelwood e os dados mostraram que a constante de velocidade aparente da espuma de carbono suportado em TiO₂ foi quase três vezes maior do que as constantes obtidas com o óxido de titânio puro.

Uma variedade de morfologias foi estudada por Plantard et al., (2011), incluindo fibras e redes tridimensionais, bem como outros formatos complexos. Graças à sua estrutura macroscópica de arranjo, as espumas têm mostrado que a sua estrutura desempenha um papel fundamental no aproveitamento da radiação e parece promissor como um meio para impregnar fotocatalisadores. Plantard et al., (2011), impregnou nanopartículas de TiO₂ em espumas mistas de celulose e SiO₂, com o objetivo de avaliar a atividade fotocatalítica da espuma na degradação de 2,4-Diclorofenol, obtendo um rendimento quântico eficaz, quando comparado com o TiO₂ puro.

Lí et al., (2014), impregnou nanopartículas de TiO₂ em nanoespumas de microgéis poliméricas, via mecanismo de Separação de Fases Induzida Termicamente (TIPS), seguido de tratamento térmico. Após secagem, tratamentos térmicos e caracterizações observou-se a formação de poros pequenos (~100 nm) ao longo das paredes macroporosas. Além disso, a atividade fotocatalítica do material imobilizado com TiO₂ foi avaliada através da medição da fotodegradação de Rodamina B em água. Os resultados revelaram que os materiais imobilizados com TiO₂ são bons fotocatalisadores. Este trabalho confirma ainda mais que a existência de poros desempenha papel fundamental no aumento da eficiência da fotoabsorção, e permite a difusão eficiente de moléculas orgânicas, resultando na melhoria do desempenho fotocatalítico do óxido.

Um dos primeiros procedimentos experimentais para a obtenção de espumas poliméricas micro e nano estruturadas foi publicado por Albert & Clough (1985), onde estudaram a mistura entre poliestireno (PS) e ciclohexano (CH)/benzeno. As espumas foram obtidas por arrefecimento rápido da mistura com a composição inicial dentro da região

espinodal de alta energia. A Separação de Fases Induzida Termicamente (TIPS) foi sugerida como mecanismo de formação da espuma, a remoção do solvente se deu através de uma das etapas da separação de fases, denominada liofilização. Para o sistema composto por poliestireno e ciclohexano, à temperatura de congelamento, deve ser inferior à temperatura crítica da mistura.

3.5. SEPARAÇÃO DE FASES INDUZIDA TERMICAMENTE (TIPS)

A separação de fases é usada para a preparação de membranas poliméricas porosas usadas em diversas aplicações industriais tais como a microfiltração, ultrafiltração, osmose invertida e a separação de gases (WITTE et al, 1996). Devido ao controle na separação de fases, essa é uma das mais úteis técnicas para preparação de materiais poliméricos porosos (GRAHAM & MCHUGH, 1998).

A técnica de separação de fases baseia-se na separação termodinâmica de uma solução polimérica homogênea em duas fases, sendo uma fase rica em polímero e a outra pobre em polímero. A separação termodinâmica é provocada por diminuição da temperatura da solução polimérica, abaixo de uma temperatura crítica de solubilidade (sistema polímero/solvente). A separação das fases pode ocorrer por separação de fases líquido-líquido (L-L) ou por separação de fases sólido-líquido (S-L) (TAVARES, 2014).

A estrutura dos materiais obtidos por separação de fases sólido-líquido (S-L) depende da temperatura escolhida para que ocorra a separação de fases e da concentração de polímero (TU et al., 2003). Assim, podem ser obtidas estruturas anisotrópicas e ditas em forma de “escadas” (*ladder like*) ou isotrópicas com poros ovais a esféricos. As estruturas anisotrópicas em forma de “escadas” são assim denominadas porque são formadas por canais tubulares abertos com pequenas divisões ou poros. Este tipo de estrutura é normalmente obtido usando temperaturas de separação de fases muito baixas (-196°C por exemplo) induzindo conseqüentemente uma maior taxa de arrefecimento ou usando concentrações de polímero elevadas.

No processo de separação líquido-líquido (L-L), a precipitação é instantânea e a separação de fases ocorre imediatamente após o contato da solução polimérica com o banho de arrefecimento. Nesse processo são formadas estruturas isotrópicas de poros ovais a esféricos e são obtidas com temperaturas mais altas (-15 °C por exemplo) e

consequentemente taxas de arrefecimento menores ou concentrações baixas de polímero (TU et al., 2003).

As baixas taxas de temperaturas são necessárias para a separação de fases ocorrer, e para ser obtido materiais com boa estrutura porosa, e subsequentemente o sistema deve ser submetido a liofilização para permitir que o solvente sublime dando origem a uma estrutura tridimensional porosa (GUAN et al., 2004). O tamanho dos poros na separação de fases sólido-líquido e líquido-líquido pode variar-se controlando a concentração de polímero no sistema polímero-solvente e a taxa de arrefecimento do sistema (TU et al., 2003).

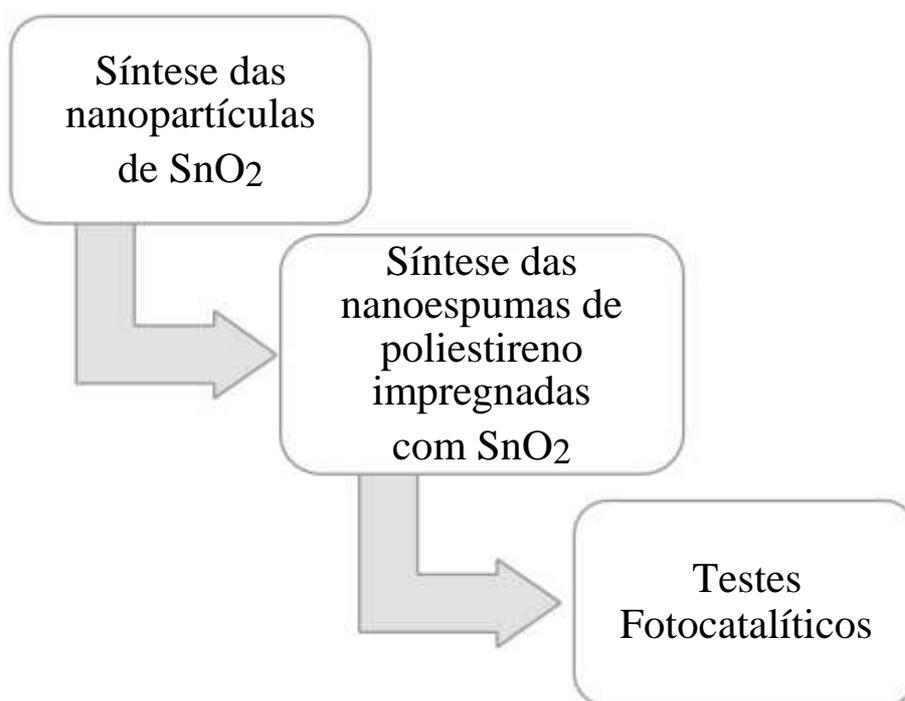
Exemplos de solventes para tais dispersões estão na classe dos alcanos. Os alcanos são solventes importantes nas determinações de propriedades físicas desses sistemas e são conhecidos por desempenhar um papel importante no controle da estabilidade dinâmica do coloide. Na maioria das vezes, os alcanos líquidos utilizados como meio de dispersão desses sistemas são hidrocarbonetos de tamanho médio, cadeia linear ou cadeia ramificada, por exemplo n-heptano ou iso-octano. No entanto, a temperatura normal de congelamento desses alcanos é por volta de -100°C , temperatura essa que dispersões coloidais envolvendo polímeros são instáveis. Mas, se o componente dispersivo for um alcano cíclico, por exemplo, o ciclohexano, a temperatura de transição é próxima da temperatura ambiente e os efeitos de solidificação do meio de dispersão pode ser estudado sem desestabilizar o coloide. O ponto de congelamento normal para o ciclohexano é $6,6^{\circ}\text{C}$ (STEYTLER, 1993).

CAPÍTULO 4

04 METODOLOGIA

A pesquisa foi executada no laboratório de Química localizado na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários – EXTRABES, área essa pertencente à Companhia de Água e Esgoto do estado da Paraíba (CAGEPA) situada no bairro do Tambor, em Campina Grande – PB/Brasil, que foi concedida como centro de pesquisa à Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) e a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). A metodologia seguida durante as etapas experimentais é apresentada no fluxograma abaixo:

Figura 1: Fluxograma das etapas experimentais a serem seguidas.



4.1 SÍNTESE DO SnO₂

Para a síntese do SnO₂, seguiu-se os procedimentos adiante descritos:

Os reagentes que foram utilizados nas sínteses do SnO₂ estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese do SnO₂

REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	PUREZA (%)	FABRICANTE
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	99,5	Cargill
Etileno Glicol	HO.CH ₂ .CH ₂ .OH	99,0	Avocado
Ácido Nítrico	HNO ₃	65,0	Dinâmica
Cloreto de Estanho (II)	SnCl ₂ .2H ₂ O	98,0-103,0	Dinâmica

4.1.1 PREPARAÇÃO DO CITRATO DE ESTANHO

Inicialmente foi preparado o citrato de estanho. A relação entre o cloreto de estanho (II) dihidratado e o ácido cítrico foi de 1 mol do cloreto para 3 mols do ácido. Primeiramente, adicionou-se a massa do ácido cítrico calculada estequiometricamente em um béquer contendo 500 mL de água destilada sob agitação constante e aquecimento de 60 a 70 °C. Após a dissolução completa do ácido cítrico foi adicionado o cloreto de estanho e, assim como para o ácido, houve total dissolução. Posteriormente, com o auxílio de uma bureta o hidróxido de amônio foi adicionado no béquer contendo ácido cítrico e cloreto de estanho, esse béquer estava imerso parcialmente em um recipiente contendo água gelada e gelo, afim de facilitar a precipitação do citrato de estanho. Nesta etapa foi necessário o controle do pH utilizando papel indicador de pH, o qual deve permanecer menor ou igual a 3, para evitar a formação de Sn(OH)₄ ou Sn metálico. Vale salientar que o pH inicial da solução é extremamente ácido (pH<1), por esse motivo dificilmente será formado o Sn(OH)₄ ou Sn metálico. Após a formação de precipitado branco, citrato de estanho, a eliminação do cloreto foi realizada com sucessivas trocas de água, “lavando” várias vezes o precipitado. Após eliminação de cloreto, o precipitado foi filtrado e colocado em estufa a 70 °C/4 h. A confirmação da eliminação desse cloreto foi dada através do chamado Teste do Cloreto, utilizando-se AgNO₃. Quando seco, o pó foi desaglomerado e armazenado em um recipiente no dessecador para seguir a gravimetria e suas devidas calcinações. Esse procedimento está descrito resumidamente na Figura 2.

Figura 2: Procedimento experimental para preparação do Citrato de estanho.



Fonte: Adaptado de SALES, (2009)

Figura 3: Citrato de estanho seco.

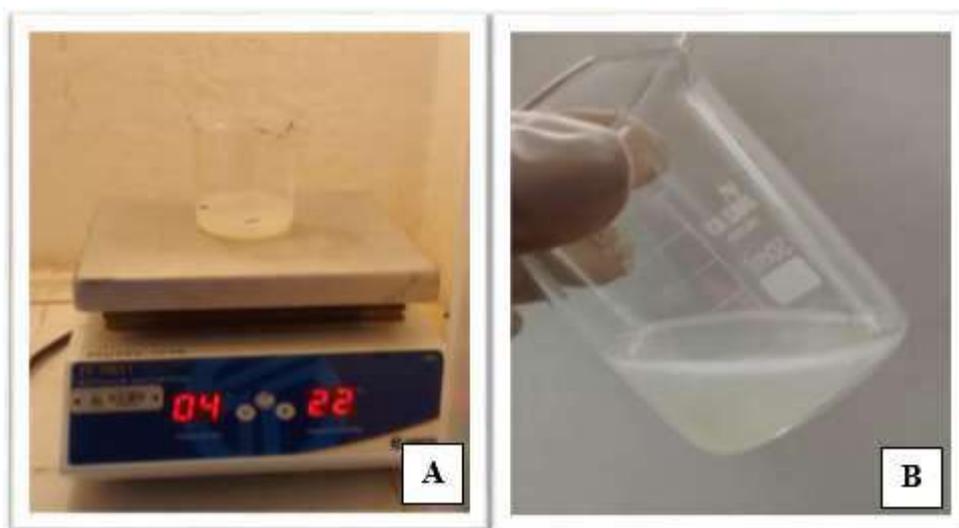


Fonte: Própria autoria

4.1.1.1 PREPARAÇÃO DA RESINA POLIMÉRICA

A síntese do SnO_2 foi baseada no método dos precursores poliméricos (RANGEL et al., 2011). O citrato de estanho foi dissolvido com o mínimo de H_2O à temperatura ambiente. Em seguida fez-se necessário a adição lenta de uma solução de ácido nítrico para dissolução completa, o que facilitou a polimerização. A esta solução adicionou-se etilenoglicol na razão 40:60 em relação a quantidade total de ácido cítrico e a mesma foi aquecida por volta de $70\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação constante em um agitador magnético TECNAL-TE 0651, para a eliminação dos gases NO_x e conseqüentemente a formação da chamada resina polimérica (Figura 4). A polimerização ocorreu por intermédio de uma reação de esterificação entre o citrato do íon metálico e o etilenoglicol, com isso, obteve-se um poliéster com íons metálicos homogeneamente distribuídos.

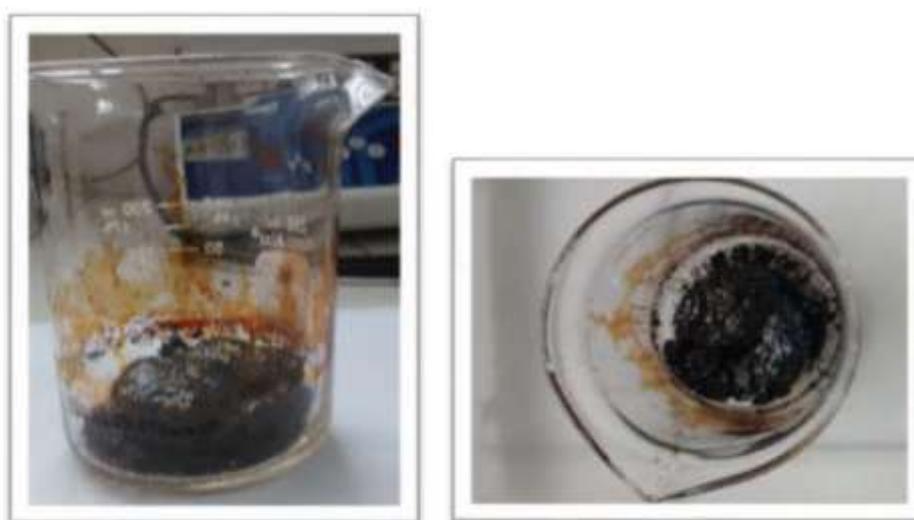
Figura 4: Resina polimérica, A) processo de preparação; B) Concluída.



Fonte: Própria autoria

Após a reação, uma resina polimérica foi formada. A resina foi então colocada em um forno mufla EDG-01 para calcinação primária a uma temperatura de 350°C por 2 horas para eliminação parcial de matéria orgânica. Nessa etapa, as cadeias poliméricas presentes na resina foram decompostas originando uma resina expandida denominada precursor, que é semelhante a um material esponjoso de coloração escura como mostrado na Figura 5.

Figura 5: Resina polimérica expandida, tratada à 350 °C/ 2 horas.



Fonte: Própria autoria

A resina expandida foi retirada do béquer e desagregada com o auxílio de um almofariz e pistilo formando um pó precursor. Em seguida, o material foi tratado termicamente nas temperaturas investigadas que foram de 700, 800 e 900 °C por patamares de queima de 2 horas para cada temperatura. Posteriormente as amostras foram submetidas a caracterizações quanto às fases cristalinas formadas e caracterizações superficiais.

4.2 SÍNTESE DAS NANOESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS COM SnO₂

As nanoespumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de SnO₂ foram obtidas via mecanismo de Separação de Fases Induzida Termicamente (TIPS) combinado com liofilização. Os reagentes que foram utilizados na síntese das nanoespumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de SnO₂ estão descritos na Tabela 2 deste capítulo.

Para facilitar as citações dos materiais obtidos será convencionado PS para o poliestireno puro, e PS/SnO₂ quando estiver fazendo referência às nanoespumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de SnO₂ e CH para o ciclohexano.

Tabela 2: Reagentes utilizados na síntese das nanoespumas de PS/SnO₂

REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	FABRICANTE
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	Sigma Aldrich
Poliestireno	-	Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos do Instituto de Química UnB
Dióxido de Estanho	SnO ₂	Sintetizado no Laboratório de Química da EXTRABES

4.2.1 PREPARAÇÃO DAS NANOESPUMAS

As nanoespumas foram preparadas pelo mecanismo de Separação de Fases Induzida Termicamente (TIPS) combinado com liofilização, a partir de soluções de PS/CH, variando o teor de poliestireno entre 1,0, 2,5 e 5,0% (m/v) e variando também a concentração de SnO₂ impregnado nas nanoespumas em teor de 2,5 e 5,0 % (m/m), em relação ao poliestireno.

Inicialmente preparou-se uma solução estoque de concentração de 5,0 % de poliestireno em ciclohexano. Para o preparo dessa solução foi necessário que a mesma permanecesse por 3 horas no banho de ultrassom para garantir que o poliestireno estivesse totalmente dissolvido no solvente. Posteriormente foi preparada a dispersão coloidal entre a solução polimérica (PS+CH) e as nanopartículas de SnO₂. Pesou-se a massa do catalisador nas concentrações desejadas e adicionou-se em 5 mL da solução polimérica. Os cálculos para as concentrações de SnO₂ desejadas foram realizadas em função da massa do poliestireno. Inicialmente foi nítida a separação de fases heterogênea entre a solução polimérica de PS-CH e o SnO₂, (Figura 6-A) isso porque o dióxido de estanho não é dispersável em ciclohexano. Para a formação da dispersão coloidal foi necessária que a amostra contendo a solução do polímero e o SnO₂ permanecesse por um período de 2 horas em banho de ultrassom (Figura 6-B) para que dessa forma o SnO₂ resultasse o mais disperso possível na amostra (Figura 6-C).

Figura 6: Fase inicial da dispersão; B) Processo de dispersão do SnO₂ na solução polimérica e C) Dispersão coloidal formada.



Fonte: Própria autoria

O passo prévio ao processo de Separação de Fases é o aumento da temperatura da dispersão até atingir a temperatura teta (θ) da mistura poliestireno/ciclohexano que é $34,6^\circ\text{C}$. Com o auxílio de um agitador magnético a dispersão ficou em estado de agitação por 30 minutos e temperatura constante de 38°C , seguido do congelamento afim de transformar a dispersão em um sistema bifásico, sendo uma fase rica em solvente e outra rica em soluto (STEYTLER et al., 1993). A dispersão foi congelada em baixas temperaturas no sistema de arrefecimento onde foi utilizado um banho termostático com sensor de temperatura instalado na parte interna do equipamento para garantir o controle da temperatura.

O ponto de congelamento do ciclohexano é de $6,6^\circ\text{C}$ (STEYTLER et al., 1993). As dispersões foram congeladas a -45°C por 30 minutos em um tubo de vidro 2 mm que já estava dentro do banho termostático sendo pré-resfriado. A etapa de congelamento é muito importante quando se tem por finalidade produzir estruturas porosas. Durante o processo de congelamento os cristais do solvente crescem e as moléculas do soluto são excluídas do solvente congelado até a amostra ser completamente congelada. As diferentes condições de congelamento, incluindo a temperatura de congelamento e a concentração de soluto podem influenciar fortemente na estrutura dos poros dos materiais resultantes. Quando uma dispersão é congelada em nitrogênio líquido, a temperatura é extremamente baixa (-196°C), isso resulta na rápida formação de núcleos, no entanto, quando o congelamento do processo é realizado a uma temperatura mais elevada (por exemplo, -20°C), a nucleação é lenta e os núcleos da estrutura tendem a um crescimento maior, o que leva à preparação de materiais com poros aleatórios (ZHANG et al., 1999). Após 30 minutos de imersão e congelamento,

o sistema foi ligado a uma bomba de vácuo que estava acoplada ao tubo de vidro com a finalidade de remover o solvente através da etapa de liofilização, essa técnica consiste numa estratégia de separação baseada na sublimação (mudança de fase diretamente de sólido para gasoso) (NIREESHA et al., 2013). A etapa de liofilização do solvente ocorreu durante 4 horas. Foram realizados testes com antecedência até encontrar o tempo que seria propício para a obtenção das espumas. A baixa pressão promovida pela bomba de vácuo levou à remoção do ciclohexano por sublimação que deixou na amostra um “esqueleto” rígido. O esquema detalhado na Figura 7 resume o processo de formação das nanoespumas.

Figura 7: Processo de formação das nanoespumas impregnadas com nanopartículas de SnO₂.

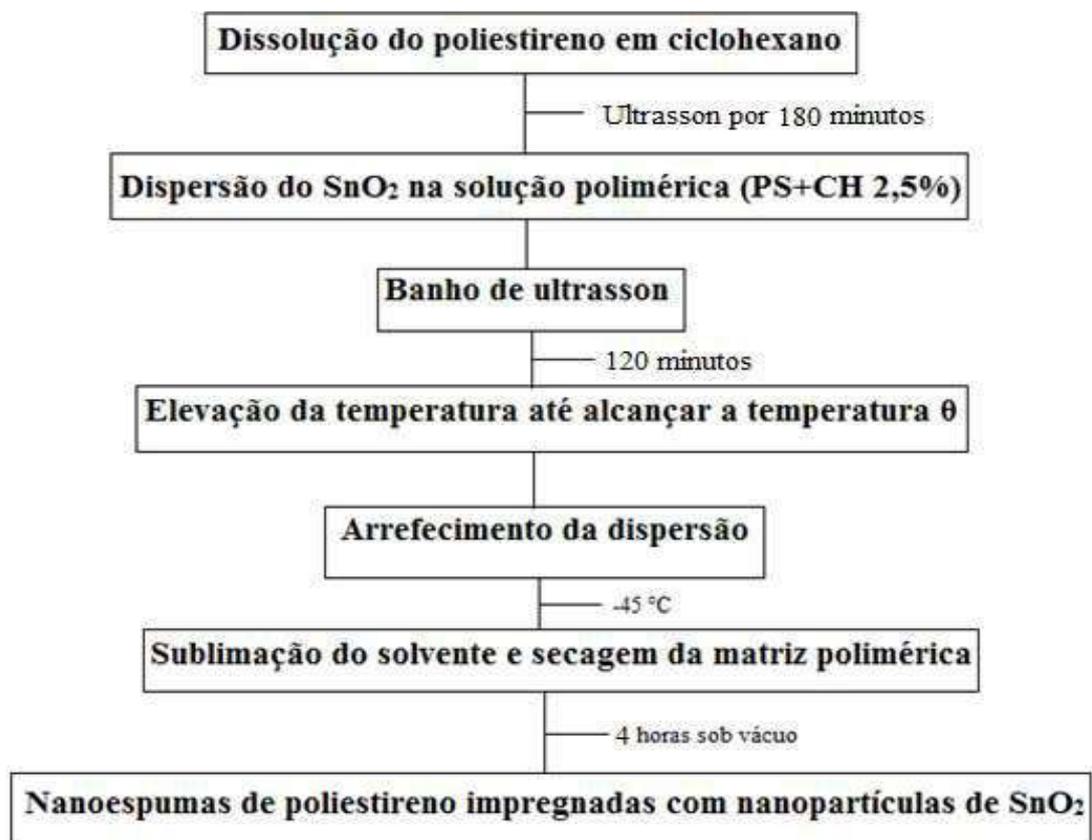
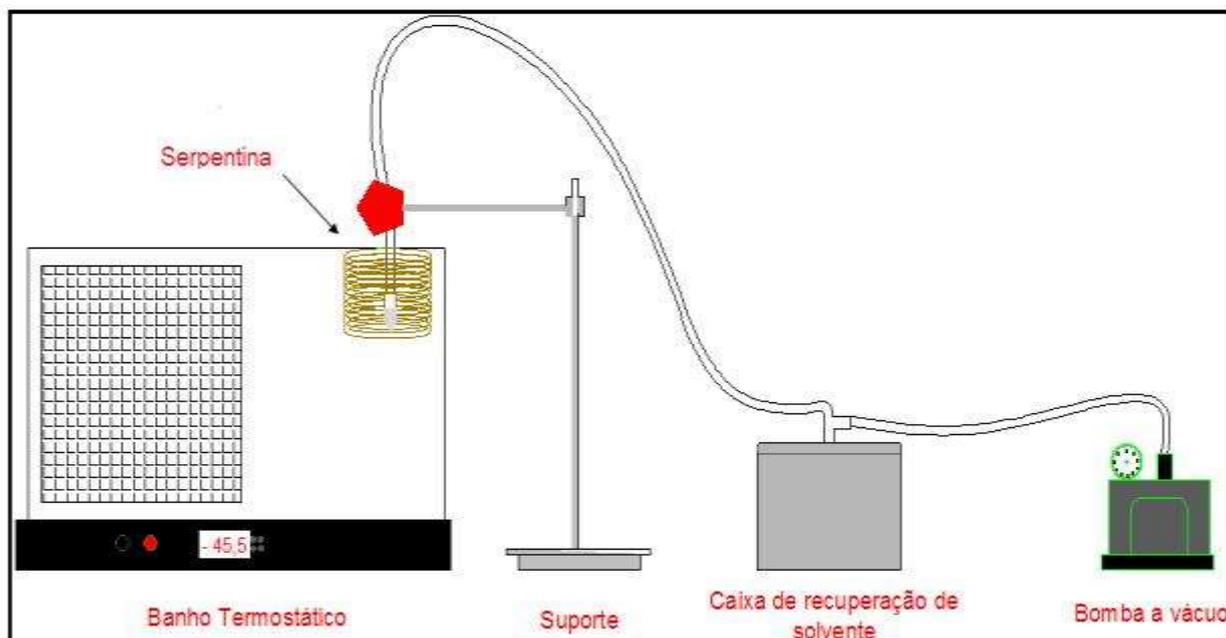


Figura 8: Sistema para o mecanismo de Separação de Fases Induzida Termicamente combinando com liofilização.



Fonte: Própria autoria

Para a extração do solvente acoplou-se um condensador do tipo “dedo frio” entre a bomba a vácuo e o banho termostático, o dedo frio foi instalado dentro de uma caixa térmica com gelo. Os vapores oriundos da sublimação voltam a solidificar no dedo frio de onde é posteriormente recuperado. Esse procedimento é importante, visto que na ausência desse instrumento, o solvente pode atingir a bomba a vácuo danificando-a, além de provocar poluição.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

As técnicas de caracterização utilizadas tiveram como principal objetivo identificar a formação dos materiais. As condições de análise estão descritas nos seus respectivos tópicos.

4.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A difratometria de raios-X para pó (DRX) corresponde a uma das principais técnicas de caracterização de materiais cristalinos. A difração pode ser definida como um fenômeno

de espalhamento de radiação eletromagnética por um arranjo periódico de centros de espalhamento, com espaçamento da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação incidente (TEIXEIRA, 2014). Utilizou-se essa técnica para determinar a fase cristalina das amostras e através da mesma é possível também estimar o tamanho médio dos cristalitos através dos valores da largura a meia altura (FWHM). Esses valores foram obtidos utilizando gaussianas dos picos dos difratogramas de raios-X, em especial o pico referente ao plano (110), que é o de maior intensidade da estrutura. Vale ressaltar que o plano (110), bem como os outros foram indexados de acordo com as fichas cristalográficas JCPDS 88-0287, referentes ao plano tetragonal da cassiterita. Os cálculos da FWHM foram efetuados a partir da deconvolução dos picos principais da cassiterita utilizando o programa PEAKFIT e os valores do tamanho de cristalitos foram obtidos a partir da equação de Scherrer. Neste também precisamos dos valores de FWHM previamente calculados no programa PEAKFIT.

Equação de Sherrer:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Equação 01

Onde:

D = tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada (CuK);

θ = ângulo de difração;

β = relação da largura à meia altura do pico, a qual é corrigida pela Equação abaixo:

$$\beta^2 = B^2 - b^2$$

Em que **B** é a largura à meia altura do pico difratado da amostra com intensidade 100% e **b** é a largura à meia altura de um padrão. Devido à não idealidade do equipamento, se faz essa correção, sendo que neste caso utilizou-se um padrão externo de quartzo.

A técnica DRX também foi utilizada nas caracterizações das nanoespumas PS/SnO₂, a fim de observar mudanças referentes a presença do poliestireno.

As amostras foram analisadas em um Difratômetro Miniflex 300 da RIGAKU com radiação K α do Cu, potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Foram feitas varreduras no intervalo de 2 θ entre 10 e 80°, com um passo de 0,02° e velocidade de

2° s⁻¹. As análises foram realizadas no laboratório da Central analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília-UnB.

4.3.2 ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (B.E.T.) E DISTRIBUIÇÃO DE POROS (B.J.H).

O conhecimento da área superficial dos materiais é de extrema importância para a compreensão dos fenômenos de superfícies dos materiais. O método B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller) e B.J.H. (Barret-Joyner-Halenda) consiste na fisissorção (adsorção/dessorção física) de um gás inerte (neste caso o N₂) a baixas temperaturas. Desse modo, obteve-se, através da isoterma de B.E.T., a área superficial específica das nanopartículas de SnO₂ que é uma informação importante no que tange à atividade e à seletividade desse material, obtendo-se desse modo, a área acessível à utilização. Essa técnica realiza a análise das propriedades superficiais dos materiais, área superficial, volume, tamanho, distribuição e geometria do poro. Para as nanoespumas PS/SnO₂ além do B.E.T, foi realizada também uma análise de volume de poros a partir do método B.J.H.

Os ensaios foram realizadas a partir de análises de adsorção de N₂ a 77 K em um Analisador de área superficial e tamanho do poro da Quanta Chrome Instruments, modelo Nova 2200e. As amostras foram tratadas a 80 °C durante 3 h sob vácuo, até se atingir a pressão de degaseificação menor que 10 µmHg. Este procedimento é realizado para liberar os gases adsorvidos na superfície do material que poderiam causar um erro na medida de área superficial. As análises foram feitas sob fluxo de nitrogênio e a baixa temperatura com N₂ líquido.

Através da técnica de B.E.T. é possível determinar o diâmetro médio das partículas, usando a seguinte equação:

$$D_{(nm)} = \frac{6000}{\rho A_s} \quad \text{Equação 02}$$

Em que:

$D(nm)$ = Diâmetro médio das partículas medido em nanômetros;

P = Densidade da fase;

A_s = Área superficial específica do material obtida por B.E.T.

As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais e Combustíveis (Pesquisa) do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

4.3.3. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRS)

Sabendo-se que os semicondutores são caracterizados por apresentarem um gap de energia, ou bandgap (E_g) característico, entre a banda de valência e a banda de condução, torna-se relevante a determinação do valor do bandgap. Logo, o cálculo pode ser realizado com auxílio da técnica Espectroscopia de Reflectância Difusa, na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis), sendo uma ferramenta de grande utilidade para o estudo da estrutura das bandas eletrônicas ou níveis de energia molecular (ALMEIDA, 2013).

4.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

Esta técnica consiste na emissão de um feixe de elétrons em direção a uma amostra ultrafina, interagindo com a amostra enquanto a atravessa. A interação dos elétrons transmitidos através da amostra forma uma imagem que é ampliada e focada em um dispositivo de imagem, como uma tela fluorescente em uma camada de filme fotográfico, ou detectada por um sensor como uma câmera CCD (PADILHA, 2013). Esta técnica foi utilizada no referido trabalho com o intuito de verificar a formação de partículas na ordem nanométricas nas amostras sintetizadas.

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram feitas no equipamento FEI de 200kV, modelo TECNAI 20. As análises foram realizadas no CETENE (Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste).

4.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Nessa análise, a superfície do material é varrida ponto a ponto por um feixe de elétrons. A imagem é formada a partir de elétrons secundários que partem da amostra quando a mesma é atingida pelo feixe de elétrons. Os elétrons secundários são captados e, após passagem por um amplificador, são transformados em imagem visível em um monitor. A partir das micrografias resultantes nessa caracterização, é possível observar a porosidade interna do material analisado.

4.3.6 DISTRIBUIÇÃO DE PESO MOLECULAR DO POLIESTIRENO

A Cromatografia Permeável em Gel foi a técnica utilizada para medir a polidispersividade do poliestireno utilizado nos experimentos. A massa molecular média de um polímero, no caso do poliestireno, pode ser calculada da seguinte forma:

Massa Molar Média Numérica:

$$M_n = \sum_{i=0}^n \frac{n_i \cdot M_i}{n_t}$$

Onde,

n_i : Número de cadeias de um determinado tamanho

M_i : Massa molar de uma determinada cadeia

n_t : Número total de uma determinada cadeia

Massa Molar Média Ponderal

$$M_{MMP} = \frac{\sum_i w_i \cdot M_i}{\sum w_i}$$

Onde:

w_i : Peso em gramas de material com massa molar M_i .

M_i : Massa molar de determinada cadeia

A distribuição de massa molar, bem como sua massa molar média, é determinada pelas condições operacionais e estequiométricas da reação, sendo que, condições operacionais diferentes, produzirão polímeros com massas molares diferentes. A razão entre as massas molares médias pode fornecer a forma da distribuição de massa molar do polímero, apresentando-se com uma forma monodispersa ou polidispersa, a essa razão é dado o nome de polidispersividade, sendo ela:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n}$$

Em que:

PDI: Polidispersividade;

M_w : Massa molar média numérica;

M_n : Massa molar média por peso

O poliestireno utilizado nesse experimento, bem como os resultados da Cromatografia Permeável em Gel (GPC) foram cedidos pelo Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

4.4 EXPERIMENTOS DE AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

O sistema experimental foi formado de uma câmara fotocatalítica retangular com dimensões 60 cm (altura) x 80 cm (largura) x 90 cm (altura) Figura 9, fechada de modo a não permitir o vazamento de radiação para o exterior da mesma. Na parte superior existem três suportes com 3 lâmpadas germicida Phillips de 15 W de potência cada, resultando em uma potência de 45 mW cm^{-2} , emitindo radiação UV com comprimento de onda de 254 nm. As lâmpadas foram posicionadas à uma distância de 30 centímetros do reator com a solução do corante. O reator consistiu-se de um vaso cilíndrico confeccionado em vidro pirex com um volume de 150 mL. Foram realizados testes afim de comparar e verificar qual concentração de RhB seria mais adequada. As concentrações de RhB utilizadas foram: $1,0 \times 10^{-4}$, $1,5 \times 10^{-5}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Realizou-se testes também com a finalidade de observar a influência da massa do catalisador, as concentrações investigadas foram 0,1, 0,4 e 0,8 g/L, e verificou-se qual pH favorecia a atividade fotocatalítica no meio reacional, variando o pH em 4,0, 7,0 e 8,0. Utilizou-se uma solução 0,1 M de NaOH para ajustar o pH alcalino, e uma solução 0,1 M de HCl para o ajuste ácido. Acoplou-se uma mesa agitadora dentro da câmara de radiação, ajustou-se a agitação (nível 5 de velocidade).

Figura 9: Câmara de radiação para testes fotocatalíticos.



Fonte: Própria autoria

Na primeira etapa, após a adição do fotocatalisador, o sistema foi mantido no escuro por 30 minutos para garantir o equilíbrio adsorção/dessorção da RhB na superfície do catalisador. O sistema reacional foi mantido sob agitação magnética e a temperatura de 25 °C com o auxílio de um banho aquoso. Ao final da etapa no escuro, iniciou-se a etapa reacional. Foram retiradas alíquotas (3 mL) para análise a cada 10 minutos durante 2 horas sob irradiação. Coletou-se a primeira amostra (tempo zero de reação). As próximas coletas (sempre de 3 mL) se deram nos tempos 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 e 120 minutos, totalizando um experimento de 2 horas e 30 minutos. As alíquotas retiradas dos experimentos foram centrifugadas por 10 minutos numa rotação de 5000 rpm numa centrífuga Centribio TDSO –2B a fim de garantir a ausência de partículas em suspensão nas amostras. Os ensaios foram realizados em triplicatas e as amostras foram armazenadas em tubos de ensaios recobertos por papel alumínio para evitar exposição à luz, e posteriormente foram analisados por espectrofotometria. Os espectros moleculares de absorção na região UV-Visível foram obtidos em um espectrofotômetro (SHIMADZU), modelo UV-2550. Já as medidas pontuais foram obtidas em um espectrofotômetro UV-Visível (SPECTRUN) em 554 nm.

CAPÍTULO 5

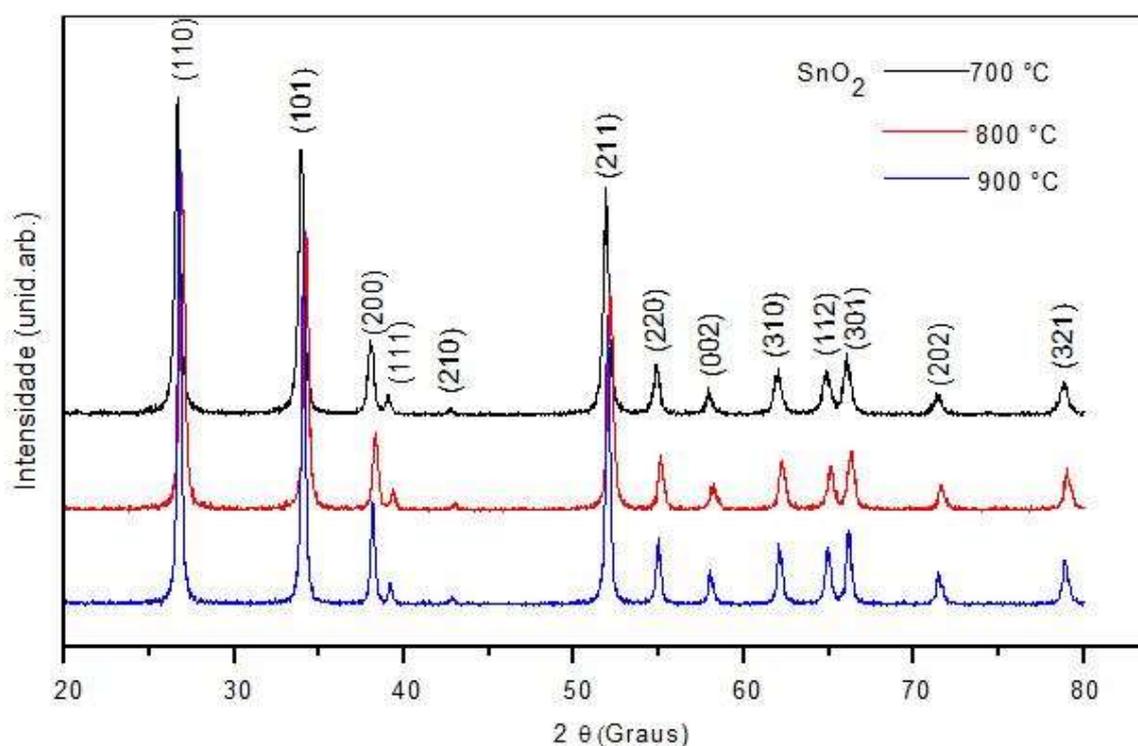
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 NANOPARTÍCULAS DE SnO₂

5.1.1 DRX (DIFRAÇÃO DE RAIOS-X)

Os materiais calcinados a 700, 800 e 900°C por 2 horas, foram analisados por difratometria de raios-X (DRX). Observou-se para todas as amostras a fase cristalina tetragonal da cassiterita do SnO₂ (JCPDS – 88-0287). Pode-se também verificar que a partir de 700° C os materiais apresentam fase cristalina bem definida. A partir destes resultados pode-se afirmar que tais tratamentos não resultaram em formação de fases secundárias no material, bem como, induzem a cristalização de partículas.

Figura 1: Difratoograma de Raios-X do SnO₂ em diferentes temperaturas.

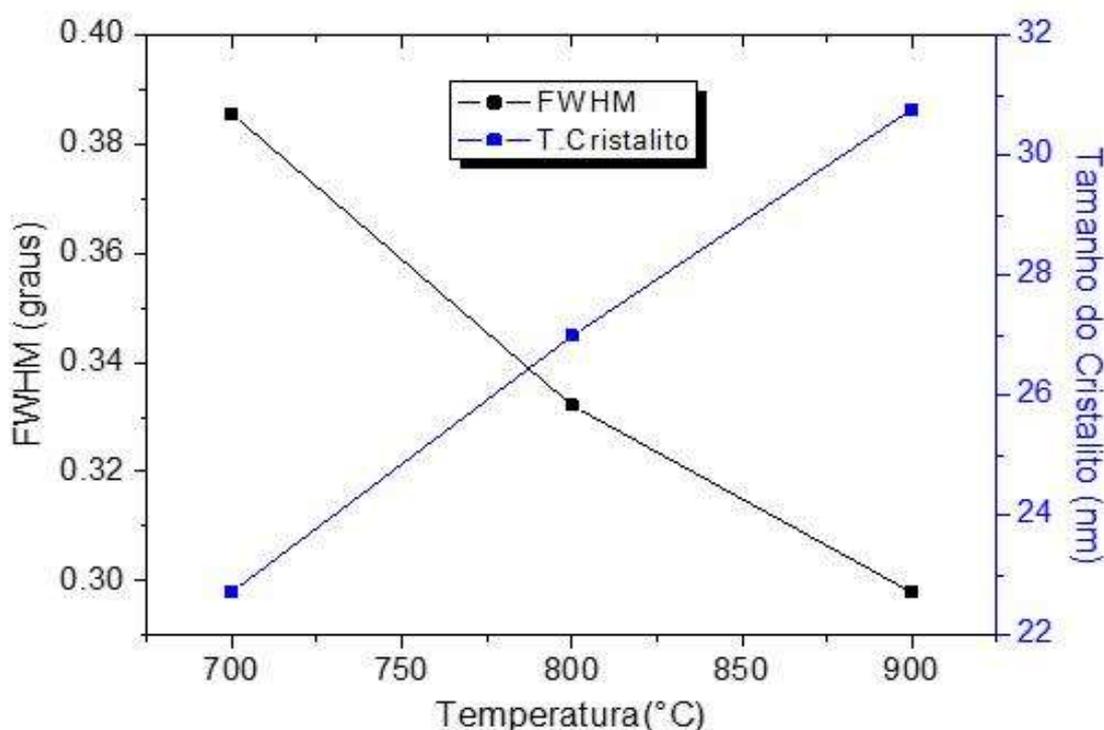


Dentre as diversas superfícies do SnO₂ a superfície (110) merece destaque, pois termodinamicamente e eletrostaticamente é a mais estável do material, embora as superfícies (101), (200) e (211) também sejam comuns. A face (110) apresenta a menor energia de superfície quando comparada com as demais faces do material (MATTI et al., 2001).

Outra superfície do SnO₂ que merece destaque é a (101), tendo em vista que o SnO₂ constituído de partículas nanométricas em geral têm a superfície (101) como dominante (BATZILL & DIABOLD, 2005).

Os resultados dos valores de FWHM (*Full Width at Half- Largura à meia altura*) e tamanho de cristalito foram obtidos a partir dos padrões de DRX e são apresentados na Figura 2.

Figura 2: Correlação entre os valores de FWHM e o Tamanho do Cristalito em função da temperatura de cristalização do SnO₂.



Observa-se que o aumento da temperatura de cristalização promoveu o crescimento do cristalito e menores os valores de FWHM. Isto é atribuído ao fato de que o tamanho de cristalito é termicamente ativado, ocorrendo primeiramente a nucleação dos cristalitos e em seguida, o seu crescimento com aumento da temperatura (devido a elevada taxa de coalescência), como consequência, o material apresentará melhor qualidade cristalina, conforme valores de FWHM apresentados em função do aumento da temperatura e menores áreas superficiais, como confirmado pelas análises de B.E.T.

A Tabela 1 apresenta a relação entre as temperaturas de tratamento térmico e o tamanho de cristalito (Dc) das amostras de SnO₂ obtidas pelo método dos precursores poliméricos. Os valores dos tamanhos de cristalitos foram calculados pela largura a meia altura do pico mais intenso (110).

Tabela 1: Relação entre temperaturas de tratamento térmico e tamanho dos cristalitos

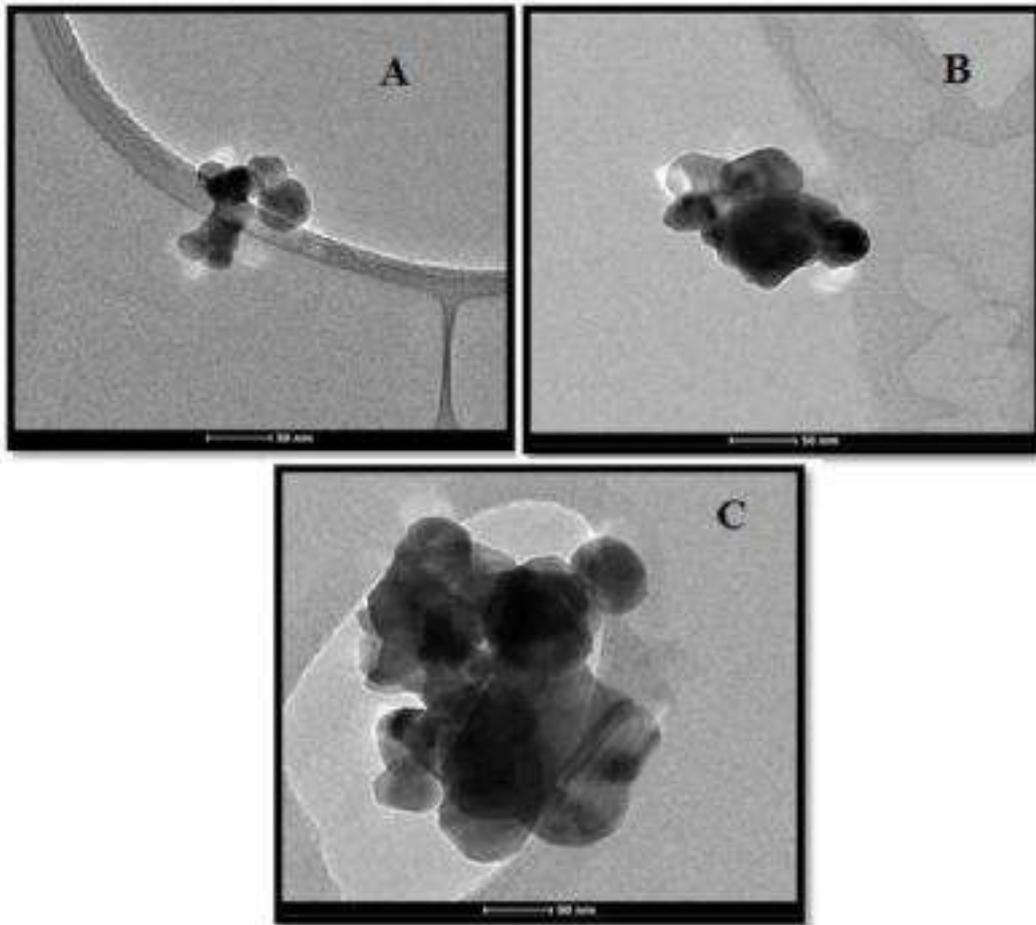
SnO₂	Tamanho do Cristalito (Dc)	FWHM
700 °C	22,72	0,30
800 °C	26,99	0,33
900 °C	30,77	0,29

Esse mesmo comportamento foi observado por Brito & Gouvêa (2010), quando estudaram a influência da temperatura do tratamento de cristalização no tamanho das partículas de diversos óxidos metálicos e observaram que o aumento da temperatura de calcinação promoveu um significativo aumento no tamanho dos cristalitos.

5.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Para observar o tamanho e a morfologia das partículas presentes nas amostras utilizou-se microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Nas Figuras 3- A, B e C aparecem grãos de morfologia cristalina com superfícies bem desenvolvidas. O SnO₂, apesar de aparentar estar aglomerado na Figura 3-C, apresenta diâmetro por volta de 20 nm, em concordância com os dados previamente discutidos.

Figura 3: Micrografias de TEM das nanopartículas de SnO₂ tratadas termicamente a A) 700 B) 800 e C) 900 °C.



Comparando este resultado com os valores de tamanho de cristalito obtidos por difração de raios-X nota-se uma corroboração entre os resultados a partir da relação da largura a meia altura, calculado a partir do DRX, visto que nas micrografias apresentadas pela TEM o aumento da temperatura promove também um aumento no tamanho das partículas e observou-se também que as amostras apresentaram tamanho nanométrico.

A temperatura de calcinação fornece um papel crítico no controle de tamanhos das nanoestruturas, bem como a aglomeração. Foi observado que as partículas sintetizadas a 700° eram menores e menos aglomeradas, em comparação com as partículas preparadas a 900 ° C, onde é possível observar o aumento na aglomeração das partículas, o que também pode provocar a diminuição da área superficial como discutido anteriormente.

5.1.3 AREA SUPERFICIAL (B.E.T.)

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras calcinadas nas temperaturas de 700, 800 e 900 °C estão apresentadas nas Figura 4, 5 e 6, respectivamente. De acordo com a classificação de Giles et al., (1970), as isotermas de adsorção são divididas em quatro classes (S, L, H e C) e quatro subgrupos (1,2,3 e 4). As isotermas obtidas do SnO₂ são do tipo, H-3, ou seja, isotermas do tipo H, aparecem quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta e, logo após, o equilíbrio é alcançado e isotermas do tipo 3, são caracterizadas por uma subida após um ponto de inflexão.

Figura 4: Isoterma Adsorção-Dessorção SnO₂/700 °C.

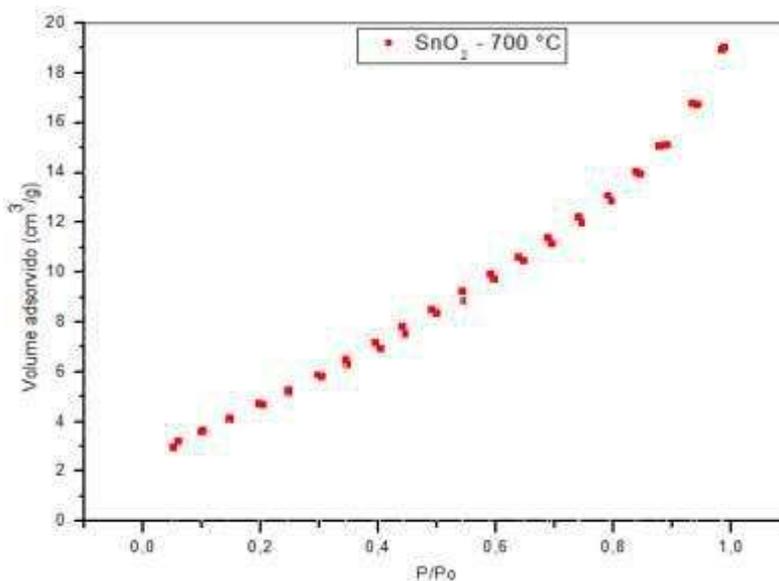


Figura 5: Isoterma Adsorção-Dessorção SnO₂/800 °C.

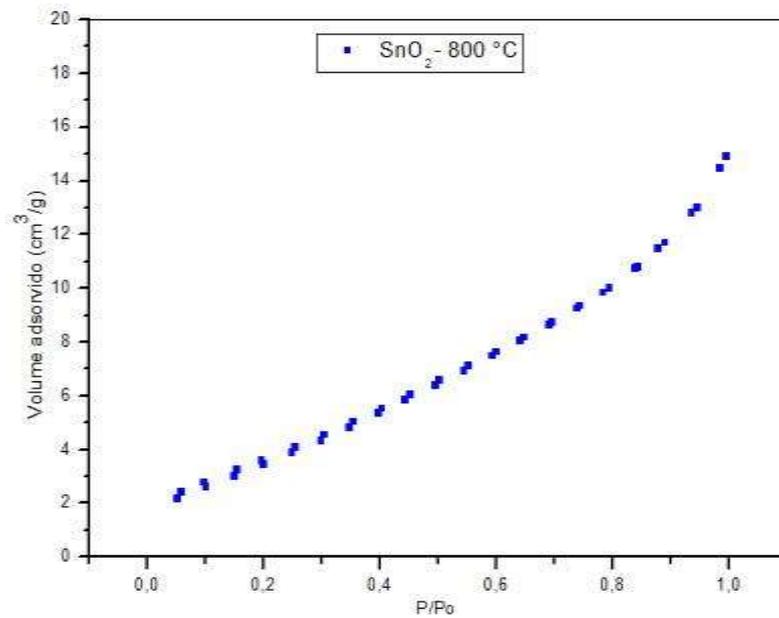
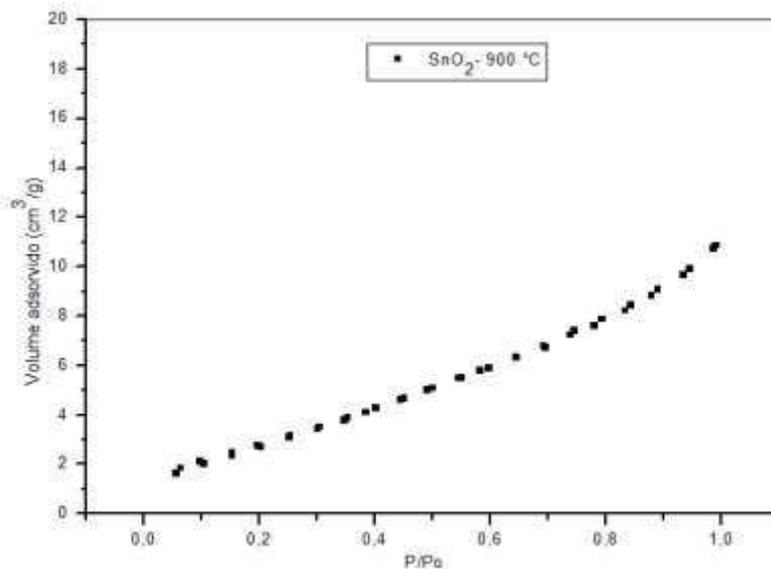


Figura 6: Isoterma Adsorção-Dessorção SnO₂/900 °C.



De acordo com os dados apresentados na Tabela 2, observa-se que na medida em que o valor da temperatura de calcinação aumentou, o valor da área superficial diminuiu para as amostras obtidas neste trabalho. O valor da área superficial da amostra calcinada a 700 °C, sendo o maior dentre as temperaturas investigadas é resultado de um menor grau de cristalização, o difratograma de raios-X referente a esta amostra confirma esta afirmação. Majundar, (2015) também realizou estudos envolvendo outros métodos de obtenção de

SnO₂, e concluiu que o valor da temperatura de tratamentos térmicos para cristalização influenciou diretamente nas propriedades superficiais, visto que em altas temperaturas, os óxidos estudados apresentaram significativa diminuição na área superficial.

Tabela 2: Análise superficial para as amostras de SnO₂ obtidos pelo método dos precursores poliméricos

Propriedades superficiais	SnO₂ (700 °C)	SnO₂ (800 °C)	SnO₂ (900 °C)
S_{B.E.T} (m²/g)	15.16	14.86	11,63
Diâmetro dos poros (Å)	18,96	15.31	15,08

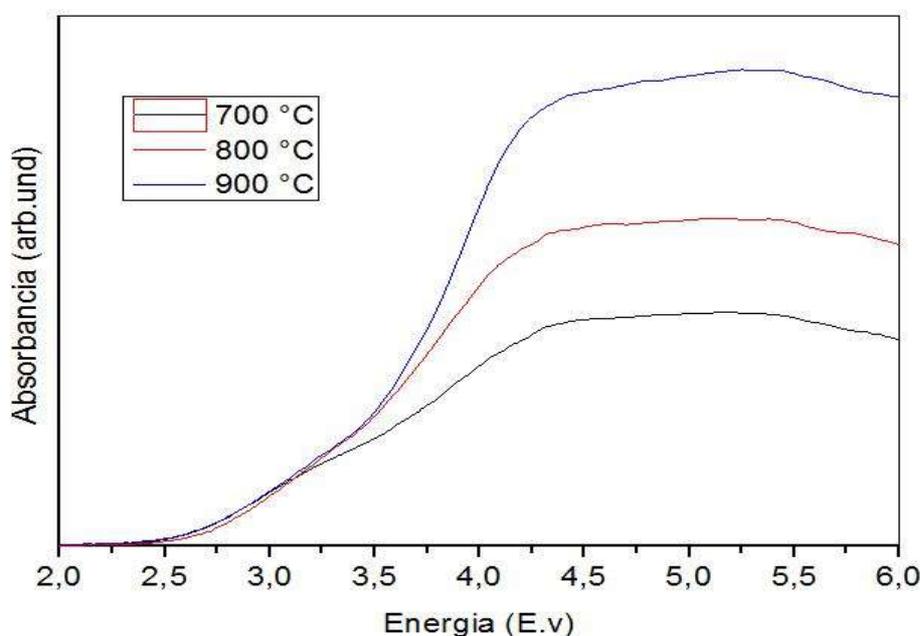
**Calculado a partir da área específica B.E.T*

Os catalisadores tratados a 700° C apresentaram uma área superficial mais elevada em relação as amostras tratadas a 800 e 900°C. Sugere-se que a calcinação a 800° C e 900° C tenha provocado uma maior contração da estrutura porosa, onde alguns poros coalizaram formando poros maiores e contribuindo para a diminuição da área superficial (RANGEL et al., 2011). Esses dados corroboram as micrografias apresentadas na Microscopia Eletrônica de Transmissão, onde confirmou-se que um dos motivos para a queda da área superficial é a formação de agregados/aglomerados com o aumento da temperatura de calcinação do SnO₂.

5.1.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (DRS-UV-vis)

Para interpretação dos dados de Reflectância Difusa, obtiveram-se os resultados demonstrados na Figura 7 que correspondem a absorbância em função da energia (eV) das amostras de SnO₂ tratadas em diferentes temperaturas. Através do método Tauc (WOOD E TAUC, 1972) foi calculado o valor do bandgap de cada amostra, esses valores obtidos corroboram para a análise do comportamento energético do Dióxido de estanho.

Figura 7: Espectros de reflectância difusa da região do UV-vis das amostras de SnO₂ calcinados à 700, 800 e 900°C.



A Tabela 3 apresenta os valores experimentais para o bandgap do SnO₂ de acordo com a temperatura de tratamento térmico realizado. Observa-se que, quanto maior a temperatura utilizada para o tratamento térmico, maior o valor da energia de gap.

Tabela 3: Valores de band gap relacionados com a temperatura de calcinação

Temperatura	Band gap (E.v)*
700 °C	2,8
800 °C	2,9
900 °C	3,0

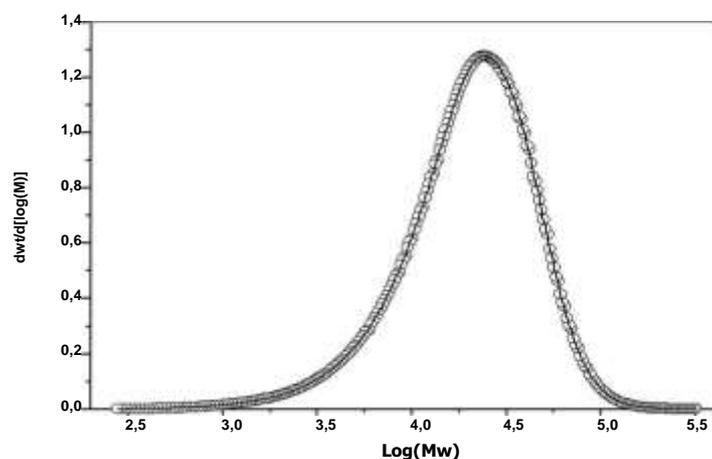
* Os valores foram calculados pelo método Tauc

5.2 POLIESTIRENO

5.2.1 DISTRIBUIÇÃO DE PESO MOLECULAR

A maioria dos polímeros são formados por cadeias de comprimentos diferentes. Por esse motivo, quando se trata de um polímero, não é possível a obtenção de único valor para sua massa molar, mas sim, uma distribuição de tamanhos de cadeias. Tal característica nos polímeros é decorrente do processo de polimerização, que assim como nas reações químicas, é governada pelas probabilidades de interação entre duas moléculas. As propriedades mecânicas e o comportamento do polímero durante seu processamento são dependentes da sua distribuição de massa molar (Figura 8). Mesmo se tratando de um polímero com mesma estrutura química, massas molares diferentes podem mudar completamente suas propriedades.

Figura 8: Distribuição de massa molar do poliestireno.



O cromatograma obtido foi analisado com o auxílio de um programa fornecido pela SHIMADZU, obtendo-se o Mn (massa molar média numérica), o Mw (massa molar média por peso) e a polidispersidade. Através da GPC, obtive os seguintes valores para a amostra de poliestireno utilizado no experimento:

Massas molares médias e a dispersão de massa molar (Mw/ Mn):

Mn = 13, 255 g/mol Mw = 26,033 g/ mol ; PDI = 1,96

É válido mencionar que polímeros com estreita distribuição de massa molecular, tem melhor resistência à baixas temperaturas (GRECO, 2008). Conhecendo-se os valores de M_n e de M_w para uma amostra de poliestireno, foi possível medir a polidispersividade (também denominada de Distribuição de Peso Molecular –DPM). De acordo com Atkins et al., (2011) a polidispersividade é caracterizada pela largura de distribuição, ou seja, quanto mais afastado de 1,0 for esse quociente (M_w/M_n), mais larga a distribuição de peso molecular molecular (DPM), ou ainda, mais heterogêneo é o material em estudo.

5.3 NANOESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS COM SnO_2 (PS/ SnO_2)

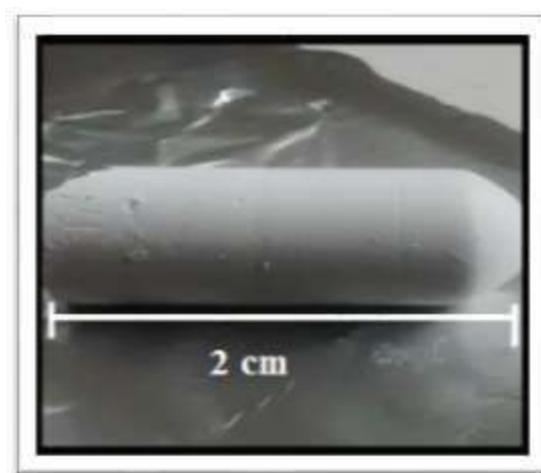
A temperatura elevada, à qual a dispersão foi submetida é um fator primordial na preparação das nanoespumas pelo fato de que a mistura deve alcançar ou está acima da temperatura θ . Caso a temperatura θ não seja obedecida, a solução será separada em duas fases, uma fase rica em polímero e outra fase pobre em polímero, o que resultará numa má distribuição de polímero na estrutura porosa do material desejado (STEYTLER et al., 1993).

A separação de fases consistiu em três etapas: congelação, secagem primária e secagem secundária. O processo de congelamento é realizado pelo contato da dispersão líquida com o banho frio. A amostra congelada foi então liofilizada quando ainda estava congelada, esse procedimento foi necessário para remover o solvente congelado por sublimação. Durante o processo de secagem a amostra congelada manteve-se abaixo do ponto de fusão, e o solvente foi removido congelado sob vacuum, com isso estruturas porosas foram formadas a partir dos espaços vazios deixado pela remoção do solvente. Assim, o solvente congelado atua como porogénio para produzir materiais porosos (ZHANG & QIAN, 2011).

De acordo com Aubert & Clough (1985), parâmetros importantes para a produção de espumas de alta qualidade são: A escolha do solvente, esse deve possuir uma temperatura θ que deve estar acima do ponto de congelação do solvente. No arrefecimento rápido da dispersão é importante que a transferência de calor ocorra entre a parte resfriada do banho termostático e em toda a parte externa do molde que contém a dispersão. Assim, todas as superfícies são altamente recobertas pelo resfriamento. Um Resfriamento não uniforme no molde pode criar rachaduras indesejáveis nas amostras congeladas (AUBERT & CLOUGH, 1985).

Foram preparadas nanoespumas de poliestireno em três concentrações diferentes do polímero, afim de avaliar a influência da concentração do polímero na estrutura do material, bem como a influência na aplicação fotocatalítica. As nanoespumas de concentração 1,0 % de poliestireno não apresentaram resistência mecânica estrutural, e resultou em uma estrutura sensível que não se aplicaria ao objetivo de impregnar fotocatalisadores. Já as nanoespumas de concentração 2,5 e 5,0% de poliestireno mantiveram-se compactas e foram utilizadas nas investigações experimentais, Figura 9.

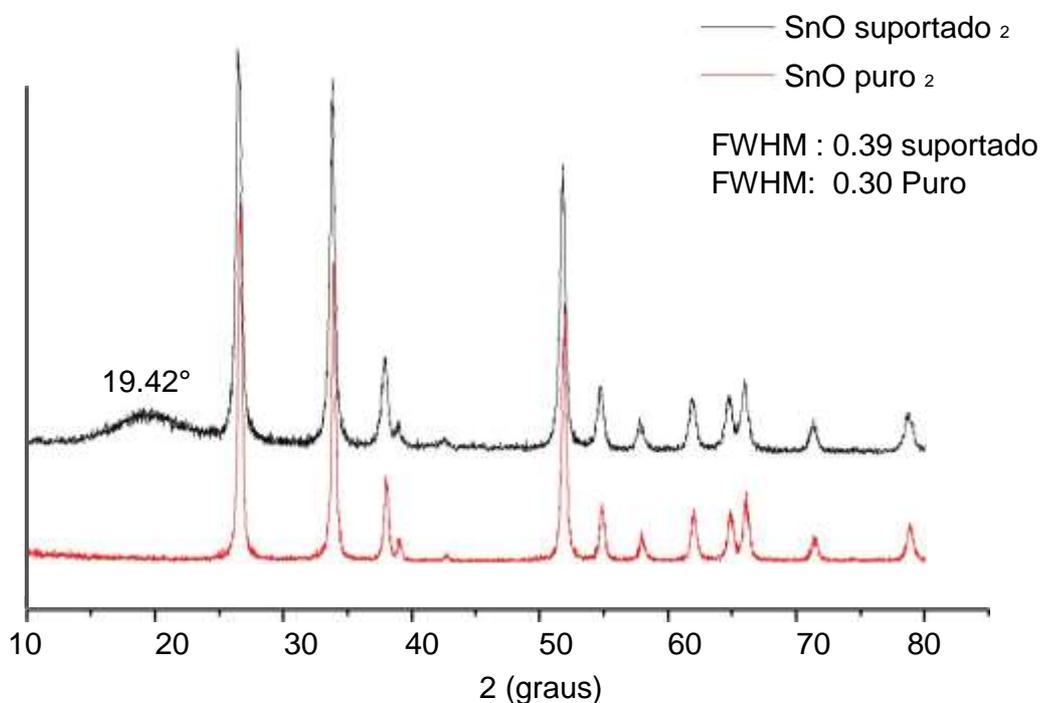
Figura 9: Espumas de Poliestireno impregnadas com SnO₂ 2,5 % de PS (m/v) e 5,0% de SnO₂ (m/m).



5.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS NANOESPUMAS IMPREGNADAS COM SnO₂

A Figura 10 apresenta os padrões de DRX para nanoespumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de SnO₂ obtidas na composição de 5% (m/m) de SnO₂ e 2,5% (m/v) de poliestireno e o DRX das nanopartículas a fim de comparar possíveis mudanças. O poliestireno sendo um polímero amorfo não apresenta nenhum pico significativo no DRX. (DE MORAIS et al., 2004).

Figura 10: Difratomogramas de raios-X da nanoespuma impregnadas com nanopartículas de SnO₂



A difração de raios-X do sistema Poliestireno/SnO₂ comprova a presença do óxido de estanho nas nanoespumas PS/SnO₂, sendo observada a alterações referente a presença do poliestireno. Comparando o difratograma do SnO₂ antes e após a impregnação nas espumas de PS, observa-se a confirmação da presença do semiconductor na nanoespuma, pela presença de todos os planos tetragonal da cassiterita que já havia sido observado anteriormente no difratograma do SnO₂ puro (Figura 1-capítulo 5). Pode-se notar que na região entre 10 e 20 ° uma banda indica a formação de uma estrutura intercalada e esfoliada, que segundo Botan et al (2015) é característica do poliestireno, além de um pequeno alargamento dos picos, como mostra os valores de FWHM calculados a partir do DRX (Figura 10). Como observado no DRX do material a estrutura do polímero foi mantida durante a separação de fases induzida termicamente.

5.3.2 ÁREA SUPERFICIAL e DIÂMETRO DOS POROS

Assim como foi realizada para as nanopartículas de SnO₂, as propriedades superficiais das nanoespumas PS/SnO₂ foram analisadas por adsorção/dessorção de nitrogênio. As isotermas de adsorção obtidas para as nanoespumas de poliestireno 2,5 % (m/v) e 5,0 % (m/m) de SnO₂, estão apresentadas nas Figuras 11, 12 e 13. As isotermas descritas abaixo são do tipo linear, que indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido.

Figura 11: Isotermas adsorção-dessorção / Nanoespuma PS/SnO₂-700 °C.

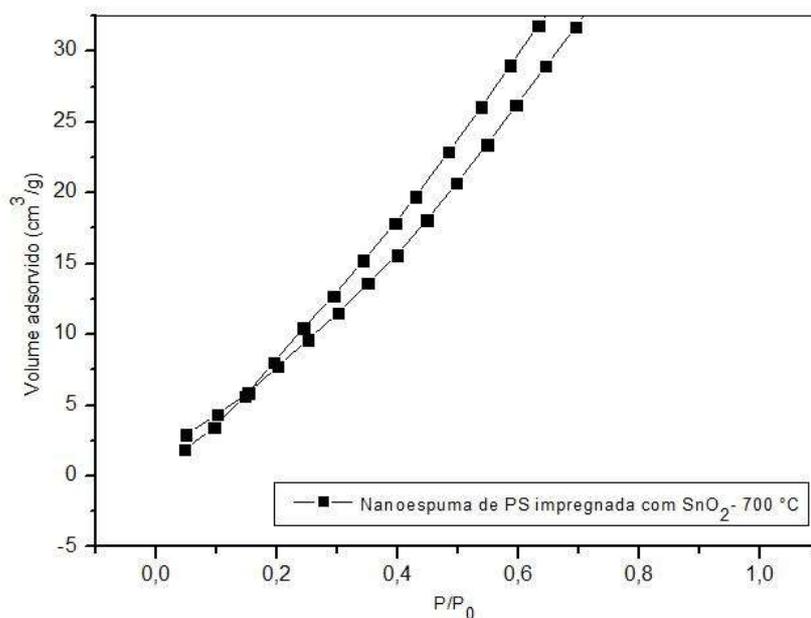


Figura 12: Isotermas adsorção-dessorção / Nanoespuma PS/SnO₂-800 °C.

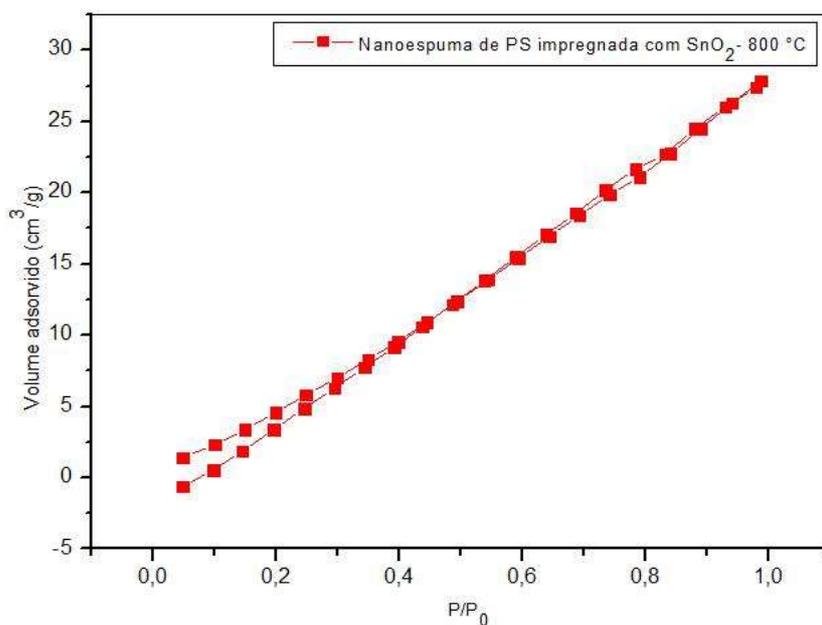
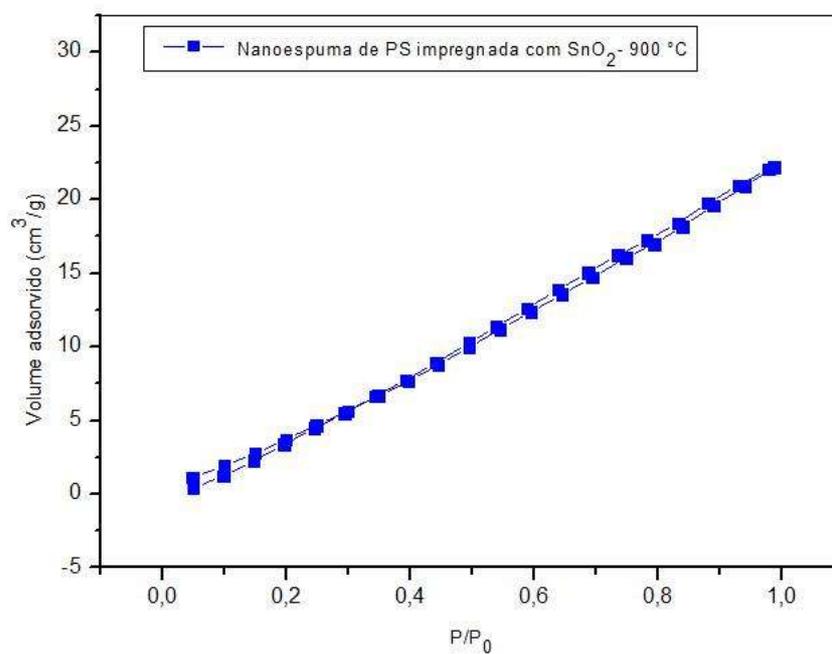


Figura 13: isotermas adsorção-dessorção / Nanoespuma PS/SnO₂-900 °C.



Para as nanoespumas de PS/SnO₂ também foi analisado o volume dos poros através do método B.J.H, os valores estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Propriedades superficiais das nanoespumas impregnadas

Propriedades	PS/SnO₂ (700 °C)	PS/SnO₂ (800 °C)	PS/SnO₂ (900 °C)
S_{B.E.T} (m²/g)	48,69	34,83	28,12
V_P (cm³/g)	46,37	37,69	28,15
D_P (Å)	26,31	25,11	24,44

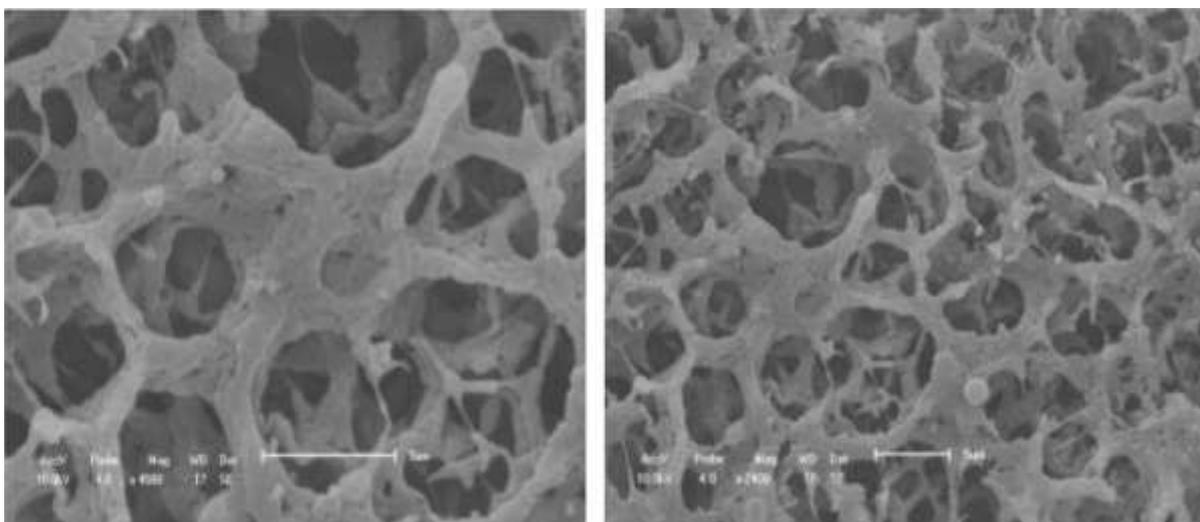
Os valores da tabela 4 mostram que a área superficial específica, o diâmetro médio dos poros e o volume dos poros das nanoespumas PS/SnO₂ diminuem com o aumento da temperatura de calcinação do óxido. Isso ocorreu pois à medida que aumentou-se a temperatura de calcinação do SnO₂, aumentou-se também o tamanho dos aglomerados formados pelo SnO₂-900 °C que passa a ocupar espaços maiores dentro da rede da nanoespuma diminuindo assim a porosidade, o diâmetro médio dos poros e consequentemente a área superficial.

Estudos realizados por Oliveira & Nunes (2008), confirmaram resultados semelhantes ao presente trabalho. Eles avaliaram a influência do tratamento térmico na área superficial específica e porosidade de MCM-41 suportado com óxido de níquel e observaram que o material imobilizado com o óxido e calcinado em temperaturas mais baixas resultaram em maior área superficial. Ainda de acordo com o trabalho, os óxidos calcinados em temperaturas elevadas e imobilizados em MCM-41 provocaram uma maior contração da estrutura porosa, resultando em poros de menor área superficial.

5.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia das nanoespumas de PS (2,5% m/v)) impregnadas com SnO₂- 700 °C (5,0% m/m) foi caracterizada através de MEV. As micrografias podem ser observadas na Figura 14.

Figura 14: Micrografias de Microscopia eletrônica de Varredura da nanoespuma PS/SnO₂- 700°C.

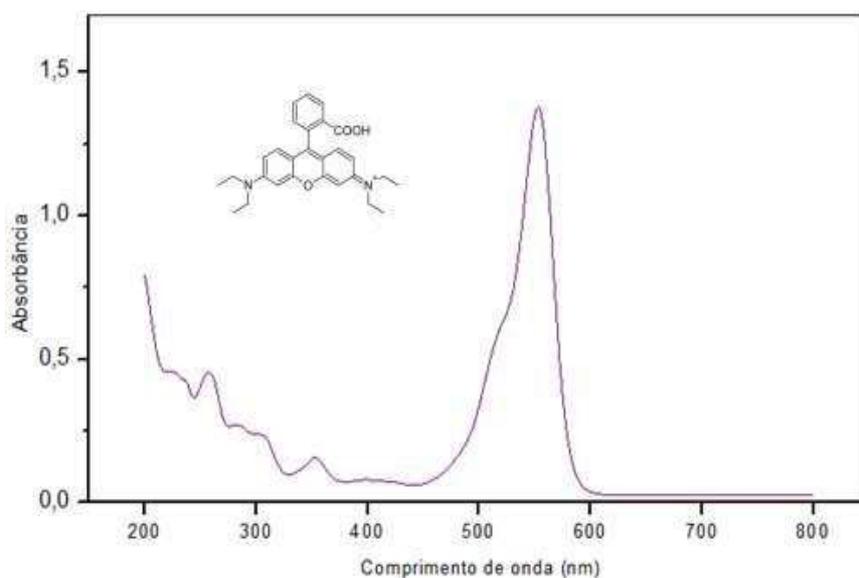


Através da análise das micrografias da amostra, observa-se que o material apresenta uma rede porosa ordenada com poros esféricos.

5.4 ESPECTRO DE ABSORÇÃO MOLECULAR DA RODAMINA B

A Figura 15 demonstra o espectro de absorção na região do ultravioleta-visível da rodamina B em solução aquosa com concentração molar igual a $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Nele é demonstrado o pico de absorção máxima deste corante em 554 nm, denominada região do visível, ou seja, nessa região em que a rodamina B apresenta o máximo da absorbância.

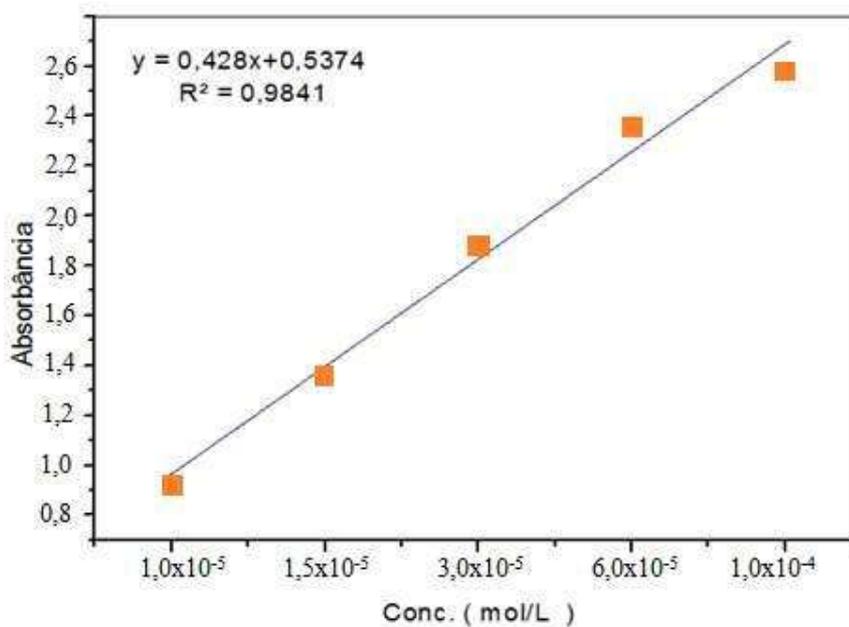
Figura 15: Espectro de absorção molecular da Rodamina B.



5.4.1 CURVA PADRÃO DE CALIBRAÇÃO

Na Figura 16 há uma linha de tendência ajustada através de um software e a equação da reta, relacionando a absorbância com a concentração do corante, além do valor do coeficiente de correlação entre a linha traçada e os pontos.

Figura 16: Curva de calibração.



5.5 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

5.5.1 ESTUDOS SOBRE A MOLÉCULA RODAMINA B

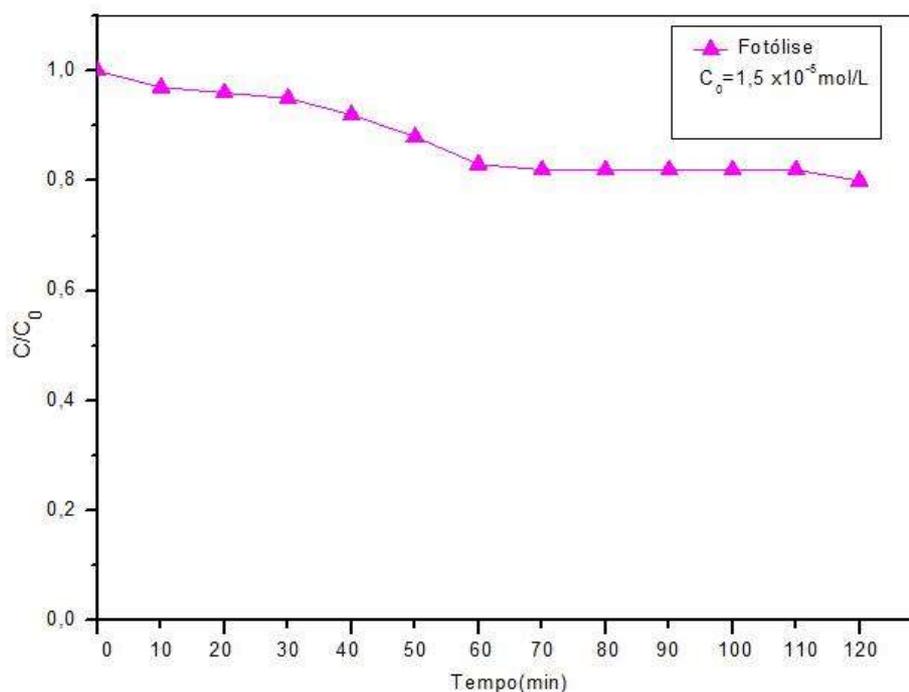
Antes de iniciar a apresentação dos dados de fotocatalise, é importante salientar que a atividade fotocatalítica de um material está intimamente relacionada com o composto a ser degradado (TEOH et al., 2007). Para estudar este fator, devemos ter em mente o comportamento do corante Rodamina B. Desta forma podemos verificar e justificar a viabilidade de adsorção da espécie na superfície dos fotocatalisadores, um importante mecanismo a ser considerado na fotocatalise (RANGEL et al., 2011).

Os experimentos relacionados com a atividade fotocatalítica foram divididos em três sistemas: inicialmente foi discutido o experimento da fotólise, em seguida a aplicação do SnO₂ em pó/UV na degradação da rodamina B e os devidos resultados obtidos, e posteriormente, os resultados referentes a aplicação das nanoespumas PS/SnO₂/UV na degradação da rodamina B, nas melhores condições observadas pelo SnO₂ em pó.

5.5.2 EXPERIMENTO DE FOTÓLISE

O processo de fotólise direta é aquele onde a degradação dos poluentes é realizada unicamente pela presença da luz (PARK & CHOI, 2005). Afim de avaliar a influência da fotólise na fotodegradação do corante RhB, foram realizados ensaios sob radiação UV na ausência de catalisador, cujos resultados são apresentados na Figura 17. A concentração inicial de RhB foi de $1,5 \times 10^{-5}$ mol/L, pH = 5,4, temperatura de 25 °C. Observou-se que após 120 minutos de reação, sob radiação UV, o valor de C/C₀ caiu para 0,80, o que indica que 20 % do corante foi degradado por fotólise.

Figura 17: Processo de fotólise direta.



Uma possível explicação para este comportamento, é que o corante rodamina B pode absorver a radiação UV, cuja energia é suficiente para quebrar ligações no grupo cromóforo (DAWSON et al., 2016). No entanto, a fotólise representa uma pequena fração do processo de fotodegradação e não leva a uma degradação de modo eficaz.

5.5.3 FOTODEGRADAÇÃO DA RODAMINA B ATRAVÉS DE SnO₂/UV

5.5.3.1 EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE E DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO DO SnO₂

A influência da concentração inicial de corante foi testada para as três amostras de nanopartículas de SnO₂ sintetizadas em diferentes temperaturas utilizando-se as concentrações iniciais de corantes de $1,0 \times 10^{-4}$, $3,0 \times 10^{-5}$ e $1,5 \times 10^{-5}$ mol/L, em pH natural da rodamina (pH=5,4, a pequena acidez da solução de Rodamina B se deve à ionização do grupo carboxílico (SKOOG, 2000), e investigou-se três temperaturas de tratamentos térmicos do SnO₂, 700, 800 e 900 °C, utilizou-se nesse teste a concentração de catalisador 0,4 g/L.

Figura 18: A) Avaliação da concentração inicial do corante

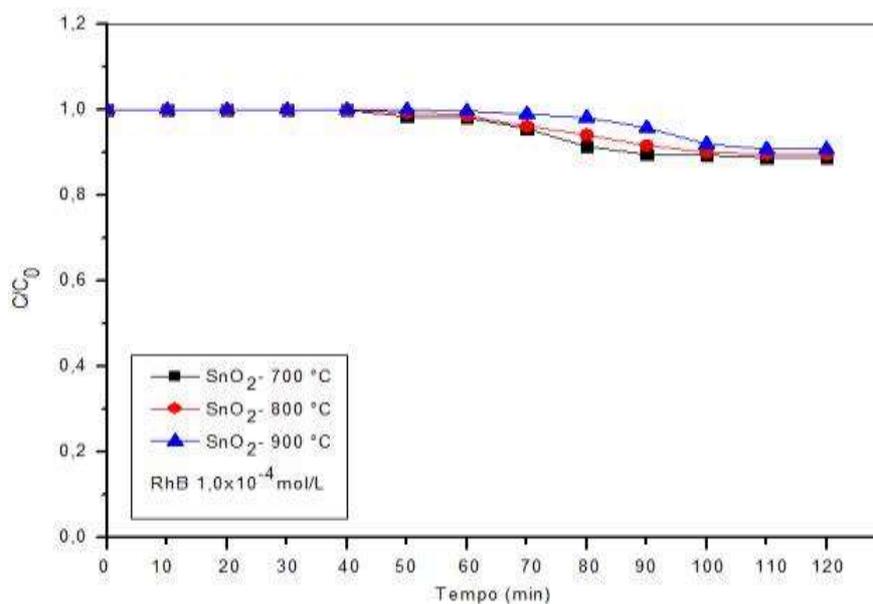


Figura 18: B) Avaliação da concentração inicial do corante

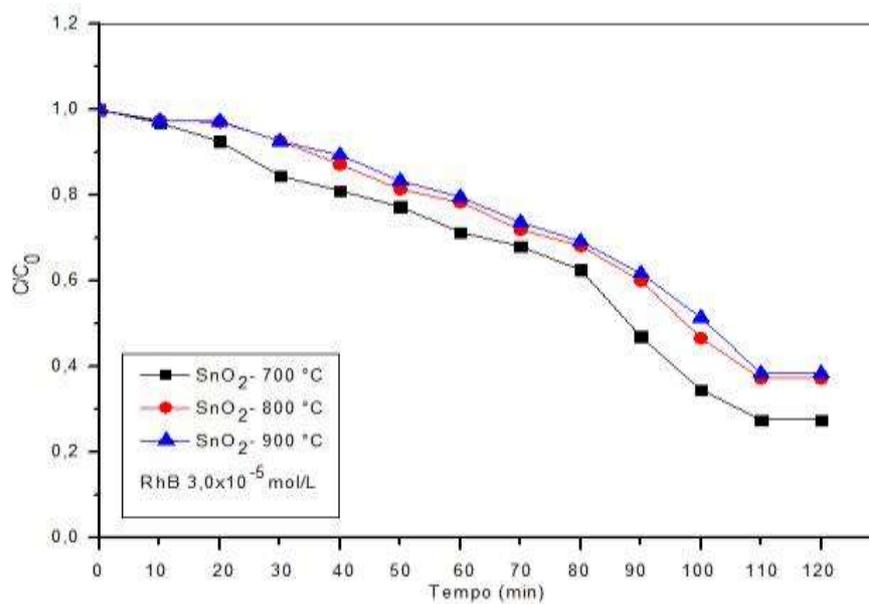
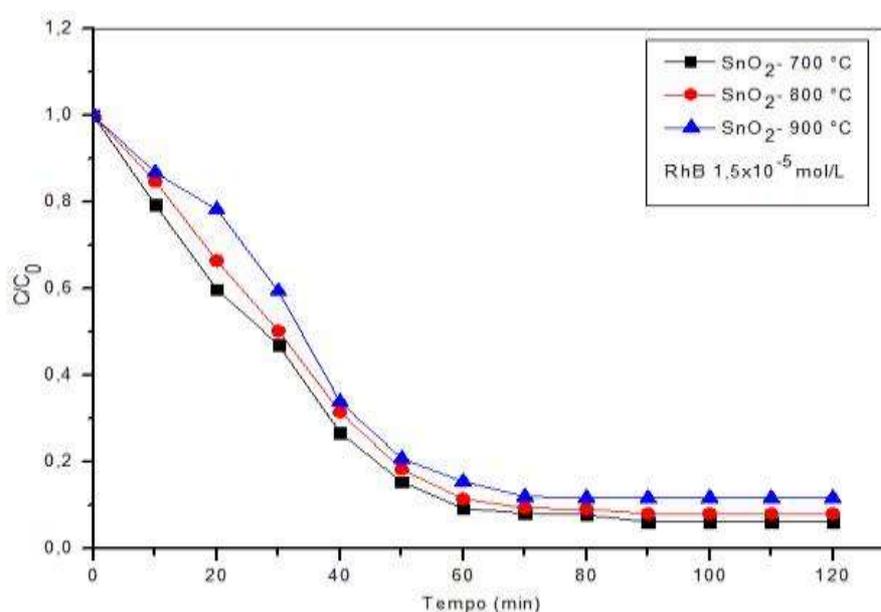


Figura 18: C) Avaliação da concentração inicial do corante



Os resultados apresentados nos gráficos 18-A, B e C, respectivamente, podem ser justificados considerando que as moléculas de rodamina B absorveriam a radiação UV mais do que as partículas de SnO₂, reduzindo a eficiência na fotocatalise devido à diminuição das concentrações de HO• e O₂•. (FANG et al., 2015).

Hu et al., (2015) apresentaram resultados semelhantes. Eles mostraram em seu estudo a degradação fotocatalítica da rodamina B em várias concentrações iniciais. Observaram que baixas concentrações iniciais de rodamina B em solução aquosa favoreceram a degradação fotocatalítica da RhB. Em 300 minutos, a degradação da RhB diminuiu de 94 para 70% quando a concentração inicial RhB aumentou de 10 a 25 mg L⁻¹. Hu et al., (2015) também relatam que isso pode ser atribuído ao fato de que o aumento da concentração de RhB resultaria em menor número de fótons que alcançam a superfície do fotocatalisador, conduzindo a uma menor taxa de degradação fotocatalítica.

Segundo Asiuturk et al., (2006), a concentração da solução aquosa de corante tem um efeito significativo sobre as taxas de degradação. Quanto maior a concentração, menor será a taxa de degradação. Este efeito negativo pode ser explicado pelos seguintes fatos: (a) quando a concentração de corante aumenta a quantidade de corante adsorvido na superfície do catalisador tende a aumentar. O aumento da concentração de corante também dificulta o percurso dos fótons de radiação UV entrar na solução do corante. Na concentração elevada

de corante uma quantidade significativa de radiação pode ser absorvida pelas moléculas de corante, em vez de serem absorvidos pelo catalisador, o que pode também reduzir a eficiência catalítica, com isso conseqüentemente, a eficiência da degradação do corante diminui à medida que o corante de concentração aumenta.

A influência da temperatura de calcinação sobre a degradação fotocatalítica da rodamina B sob irradiação de UV foi examinada. As temperaturas investigadas foram 700, 800 e 900°C. Comparando os diferentes catalisadores, o que apresentou melhor eficiência de degradação do corante sob irradiação UV foi o SnO₂-700 com 93,7 % de degradação, seguido pelo SnO₂-800 91,8 %, e SnO₂-900 com 88,2 %, devido a aglomeração das nanopartículas de acordo com o aumento da temperatura de calcinação, a área superficial tende a diminuir, e uma grande área superficial proporciona maior número de sítios ativos o que favorece a separação de elétrons-buraco, dessa forma a eficiência das amostras tratadas a 900 °C foi menor. Sabe-se que o efeito de um catalisador depende do tamanho do cristalito e área de superfície. Quanto menor as partículas, maior será a sua área superficial específica e a atividade fotocatalítica superior (DUAN et al., 2013).

Vale ressaltar que a atividade fotocatalítica de SnO₂ suspenso ou imobilizado pode ser atribuída ao pequeno tamanho do fotocatalisador, alta cristalinidade, morfologia do suporte e superfícies cristalinas das nanopartículas de SnO₂. A grande área de superfície do catalisador proporciona maior números de sítios ativos e promove a eficiência da separação do par elétron-buraco (WU et al., 2009). Enquanto isso, a cristalinidade maior significa menos defeitos. É bem conhecido que estes defeitos podem servir como os centros de recombinação de pares de elétrons-buraco que são fotoexcitados durante fotocatalise, o que reduziria a atividade fotocatalítica (WANG et al., 2007). Além disso, a atividade fotocatalítica também está relacionada com a morfologia e superfícies do suporte, quando este possui características porosas, favorece a atividade fotocatalítica (XU et al., 2006).

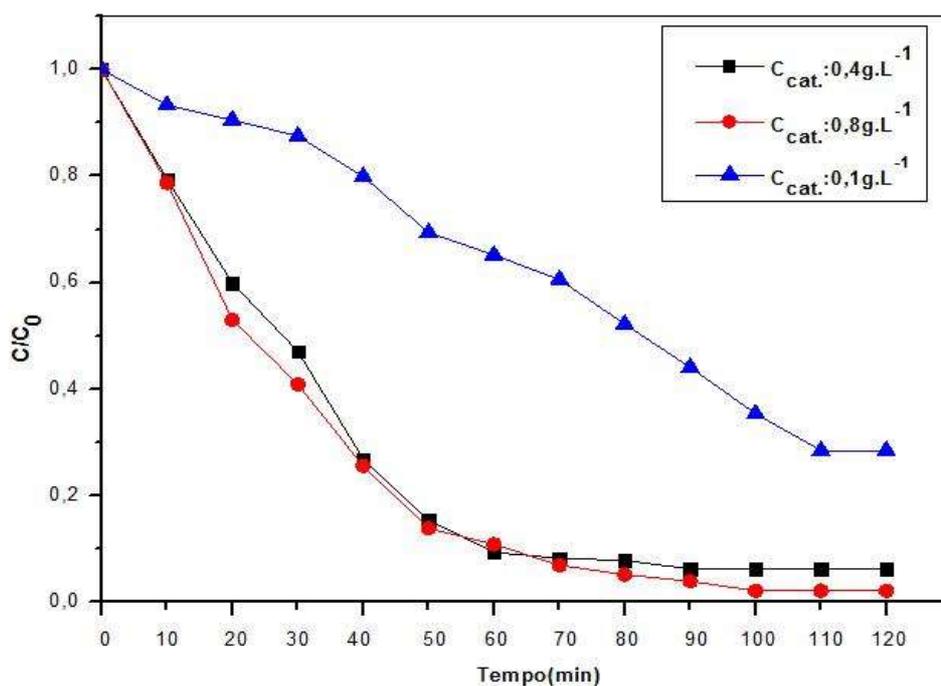
5.5.3.2 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR

A quantidade do fotocatalisador que se utiliza na solução é um parâmetro que muito influencia no processo fotocatalítico, visto que, para um sistema eficiente é necessário observar a concentração ótima de catalisador que deve ser trabalhada. A Figura 19 apresenta os resultados dos experimentos que foram realizados com a amostra de SnO₂ tratada a 700

°C, variando a concentração do óxido na solução. O intuito desse teste foi verificar a quantidade ideal de catalisador em solução. As condições utilizadas nos testes foram: $C_0 = 1,5 \times 10^{-5}$ mol/L, pH natural de rodamina B = 5,4.

A velocidade da reação está intimamente relacionada à massa do catalisador. Entretanto, acima de uma determinada dosagem de catalisador, a velocidade de reação torna-se independente da massa utilizada (RAJESHWAR, 1995). Quando se utiliza altas quantidades de catalisador ocorre um encobrimento da superfície das partículas, portanto a dosagem ótima de catalisador deve ser determinada para evitar excesso de catalisador e assegurar a total absorção de fótons (HERRMANN, 1999; RAJESHWAR, 1995; HOFFMANN et al., 1995).

Figura 19: Avaliação da influência da massa do catalisador.



Analisando os valores obtidos, com o uso de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$, obteve-se em 120 minutos cerca de 71% de degradação, já para a concentração de $0,4 \text{ g.L}^{-1}$, obteve-se 94% de degradação e 97% para a concentração de $0,8 \text{ g.L}^{-1}$. Esse resultado está relacionado ao aumento do número de sítios ativos de acordo com o aumento da quantidade de catalisador, o que favorece uma maior geração de radicais hidroxila e um aumento da adsorção do

corante na superfície do catalisador (JI e WEI, 2011; AHMED et al., 2011). Apesar da concentração de $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ ter apresentado um maior valor de degradação, a diferença em relação à concentração de $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ é pequena, e também, um aumento exagerado na concentração de catalisador causa um crescimento da opacidade do meio reacional, fazendo com que apenas as partículas de catalisador que estão na superfície do líquido recebam radiação (ISHIKI et al., 2005; GOGATE & PRANDIT, 2004)), em virtude disso, não se justifica o uso de concentrações maiores que $0,4 \text{ g/L}^{-1}$.

Konstantinou & Albanis (2014), observaram em estudos semelhantes que existe um limite de concentração de catalisador que pode ser utilizado para a fotodegradação de corantes, acima da qual, a taxa de fotocatalise pode chegar a diminuir ou até mesmo não ser mais dependente da massa do catalisador. Konstantinou & Albanis, (2014) também relataram que, uma taxa de degradação com concentração de catalisador ótima deve ser em torno de $0,4\text{-}0,5\text{g/L}$.

De acordo com estudos realizados por Leea & Adesina (1998), um aumento na massa do catalisador, pode causar dispersão da luz e efeito de blindagem no SnO_2 e, assim, reduzir a atividade específica do catalisador.

5.5.3.3 EFEITO DO pH

Os efeitos do pH na degradação fotocatalítica de corantes têm sido estudados por diversos pesquisadores (AKPAN & HAMEED, 2009; ALIABADI & SAGHARIGAR, 2011; AL-QARADAWI & SALMAN, 2002). A variação do pH não apresentou efeito significativo sobre a degradação do corante, porém, os resultados indicaram pequena diminuição da eficiência de degradação no sentido do aumento do pH.

Figura 20: A) Influência do pH na atividade fotocatalítica sob radiação UV- SnO₂/700 °C.

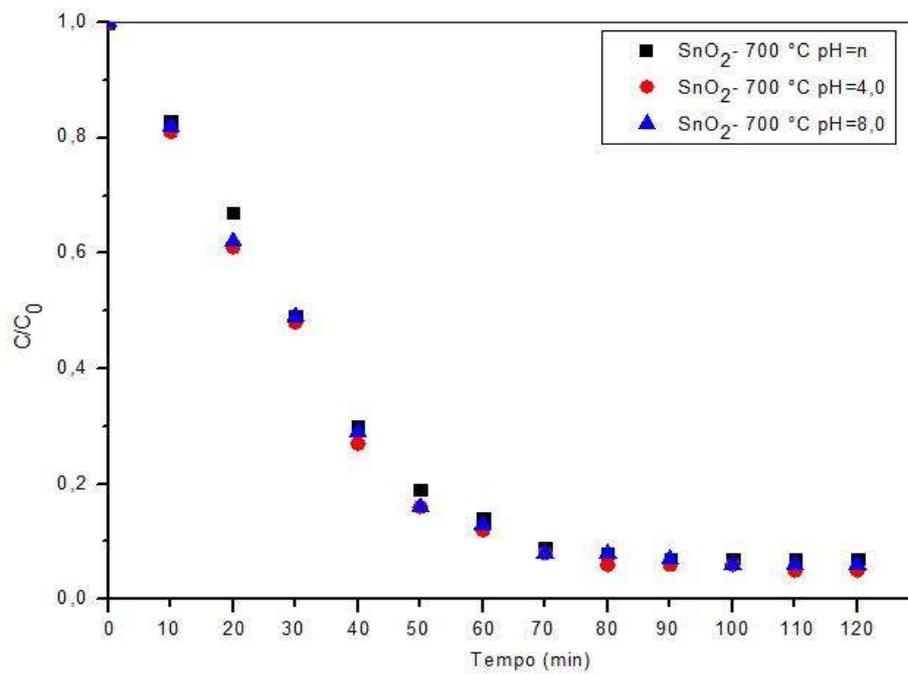


Figura 20: B) Influência do pH na atividade fotocatalítica sob radiação UV-SnO₂/800 °C

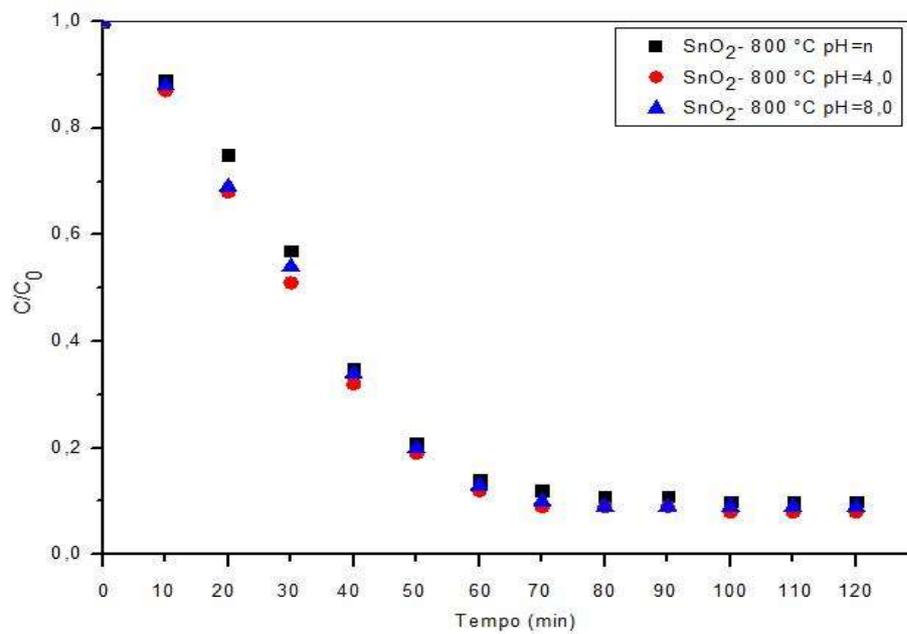
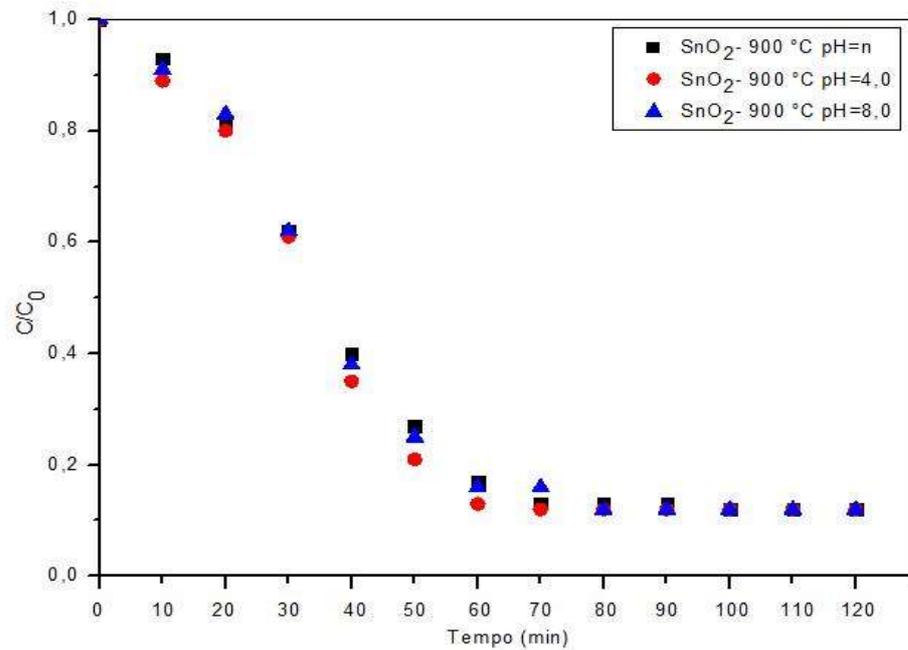


Figura 20: C) Influência do pH na atividade fotocatalítica sob radiação UV- SnO₂/900 °C



Através das figuras 20 - A, B e C, verificou-se que todas as amostras apresentaram comportamento similar de degradação em todos os pH, sendo que o pH que possibilitou os melhores resultados foi o pH 4,0, seguido pelo pH 7,0 e posteriormente, pelo pH 8,0.

As diminuições de concentração da RhB em função de tempo de reação sob pH ácido, nas temperaturas de calcinação de SnO₂ investigadas são mostradas na Figura 21. Em 120 minutos de reação, pH 4,0, a amostra SnO₂-700 °C apresentou cerca de 94% de degradação, enquanto que SnO₂-800, 91,8%, e SnO₂-900, 88,1%, Figura 22.

Figura 21: Melhor pH observado para as diferentes temperaturas investigadas.

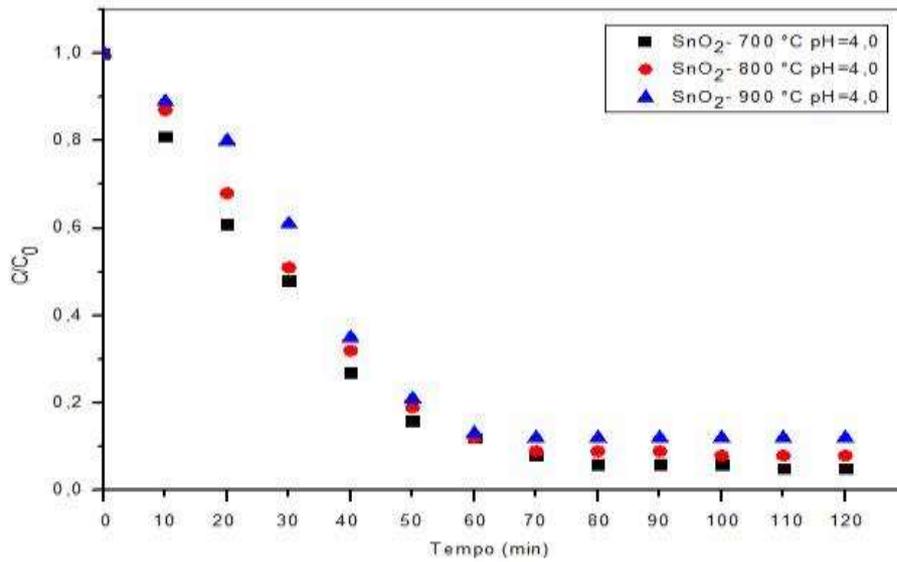
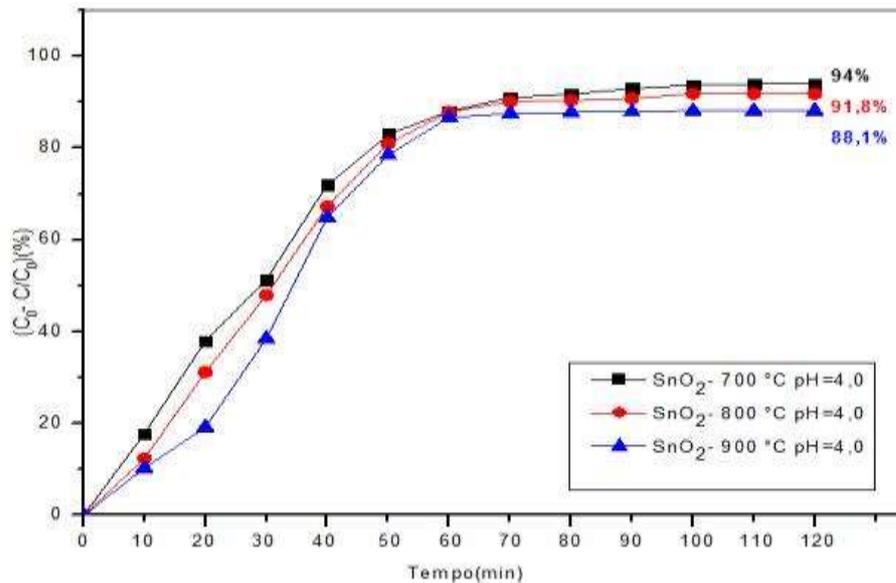


Figura 22: Porcentagem de degradação na presença das nanopartículas de SnO₂ em pH=4,0.



Segundo Xu et al., (2014) a taxa de degradação de corantes azoicos, aumenta com a diminuição do pH. No estudo realizado por Xu et al., (2014) A um pH < 6, uma forte adsorção do corante sobre as partículas de TiO₂ foi observado como um resultado da atração eletrostática da carga positiva de TiO₂ com o corante. A pH > 6 (8) como moléculas de corante são carregados negativamente em meio alcalino, a sua adsorção é também susceptível de ser afetada por um aumento na densidade de TiO⁻ na superfície do semicondutor.

Sleiman et al., (2015) relataram estudos sobre a influência do pH na degradação fotocatalítica de Rodamina B na presença de SnO₂ imobilizados em suportes de grafeno. Os resultados indicaram que a eficiência do processo não é afetada consideravelmente ao longo de um amplo espectro de pH (4-8). Acrescentaram que a interpretação do efeito do pH pode ser principalmente explicada por uma modificação da dupla camada eléctrica da interface sólido-eletrólito, que conseqüentemente afeta os processos de adsorção-dessorção e a separação dos pares de elétron-buraco fotogerados na superfície das partículas de semicondutores.

O estudo de Baran et al., (2009) também mostrou que a degradação do corante bromocresol roxo sob condição ácida foi favorecido quando comparado com o meio alcalino. Precisamente, depois que a solução foi acidificada a partir de pH 8,0 até pH 4,5, foi observado um aumento de seis vezes da eficácia de adsorção. Tal aumento na eficácia pode ser causada provavelmente por uma alteração do pH.

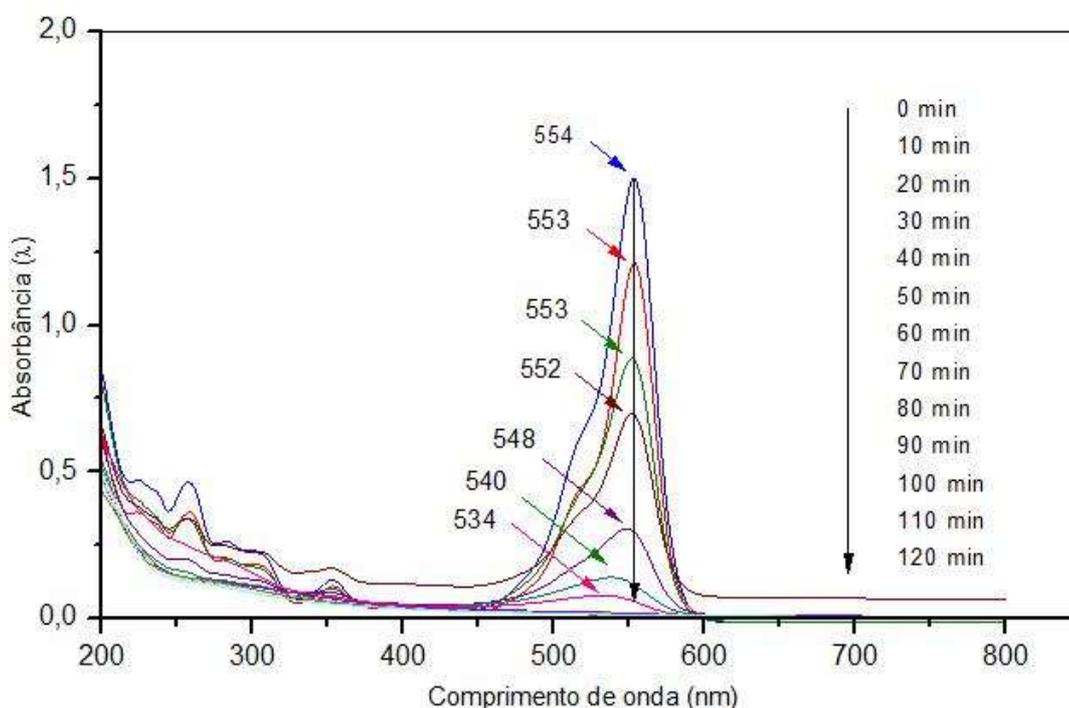
Zhiyong et al., (2007) estudaram o sistema ZnSO₄ dopado com TiO₂ com aplicação em processos fotocatalíticos, relataram sobre o efeito do pH na degradação fotocatalítica de Orange II, um corante aniônico com grupo -SO₃. Os seus resultados mostraram que a atividade fotocatalítica foi mais favorecida a um pH inferior (3,0), mas continuou a uma taxa mais lenta e ineficaz a um pH de 10,0. É importante ressaltar que a degradação fotocatalítica de alguns corantes é mais eficaz a pH neutro (DANESHVAR et al., 2004), e outros, em meio alcalino (SO et al., 2002).

5.5.3.4 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DA RODAMINA B ATRAVÉS DE SnO₂

As alterações espectrais durante a degradação fotocatalítica de RhB sob irradiação UV/SnO₂ estão descritas na Figura 23. Como pode ser visto, a banda de absorção característica da RhB diminuiu rapidamente, acompanhado por pequenas mudanças concomitantes de deslocamento hipsocrômico na absorção máxima entre de 554 a 534 nm. Estudos anteriores também relataram um fenômeno semelhante (YU et al., 2009). A diminuição acentuada na absorção máxima explica que RhB sofreu uma clivagem na estrutura do cromóforo com facilidade, ou seja, a posição do pico permanece constante e há uma diminuição na intensidade da absorbância, um dos fatores que esse resultado pode ser atribuído é a boa atividade fotocatalítica que as nanopartículas de SnO₂ possuem em meio aquoso. As espécies ativas fotogeradas como •OH podem atacar diretamente o centro de carbono da RhB e descolorir o corante rapidamente. Foi observado desvios de comprimento

de onda em função do máximo de absorção. Esses desvios são característicos da via de degradação N-desetilação, onde a posição do pico principal de absorção sofre o *blue-shift*, de acordo com os máximos de absorção. Na fase inicial da fotoreação, devido à alta concentração de RhB e o fraco rendimento de intermediários, a N-desetilação, pode ser ignorada. No entanto, entre 40 e 60 minutos de reação ocorre o aparecimento gradual de intermediários, onde o deslocamento para o azul do espectro foi mais pronunciado.

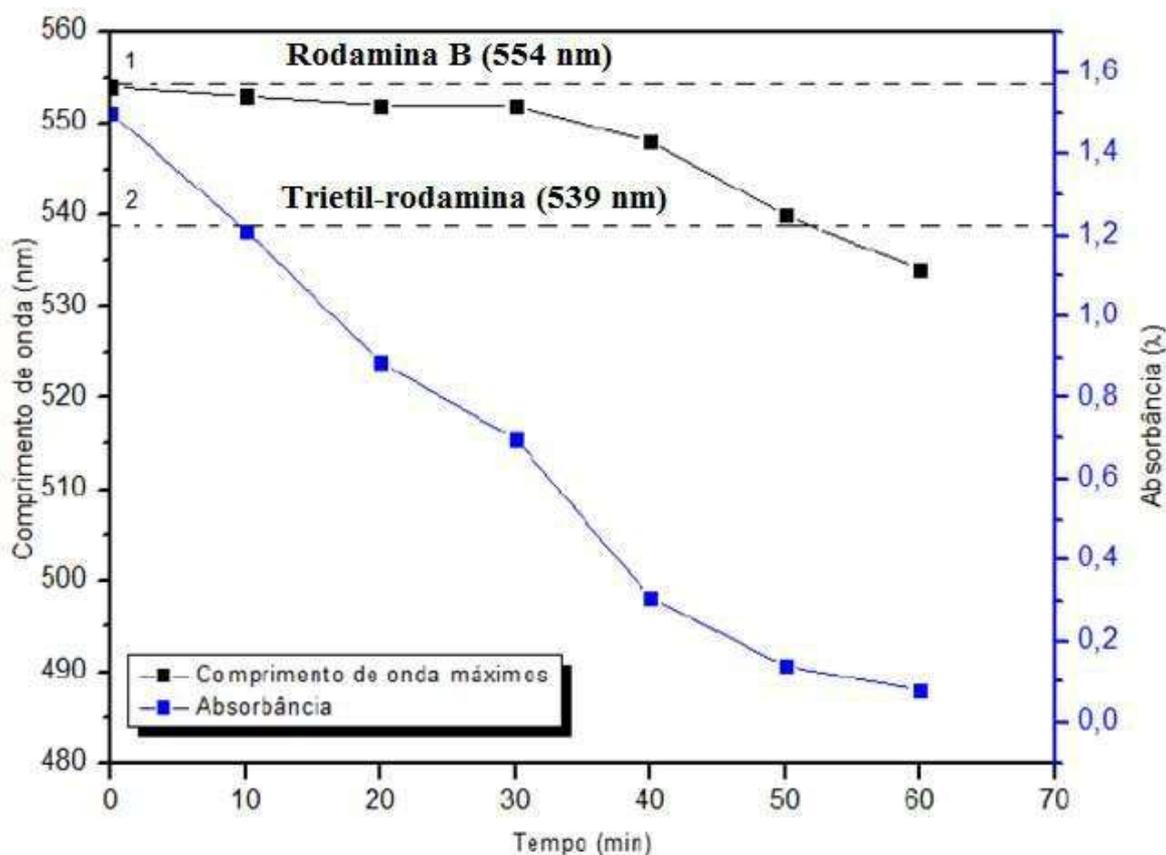
Figura 23: Espectro de absorção molecular da Rodamina B durante 120 minutos.



A irradiação UV conduz a uma diminuição contínua da absorbância de RhB na presença das nanopartículas de SnO₂ e a diminuição da intensidade de banda de absorção do corante indicou que foi degradado, porém, como pode ser visto a partir da figura 23, o desaparecimento da banda característica de corante RhB em 554 nm após 60 min indica a clivagem da estrutura do cromóforo. A rodamina B só deve ser considerada completamente desetilada pelo deslocamento da banda máxima de 554 até 498 nm onde é formado o subproduto “rodamina” (LIAO et al., 2011). Com isso, concluiu-se que o processo de N-desetilação da RhB sob irradiação UV na presença de SnO₂ como fotocatalisador existiu, porém, não foi o predominante durante a reação. Na verdade, a clivagem de toda a estrutura do cromóforo conjugado RhB dominou a fotodegradação.

Identificação de possíveis produtos intermediários durante a reação fotocatalítica é a melhor maneira de entender o mecanismo de reação de degradação. Através do deslocamento da banda principal de absorção da rodamina B foram identificados os produtos provenientes da degradação deste corante pela via N-desetilação. O gráfico da Figura 24 que mostra o comprimento de onda versus o tempo de degradação da rodamina B, demonstra que no decorrer do tempo de exposição à luz, a RhB sofre o processo de N-desetilação, onde é possível determinar os produtos gerados da fotodegradação da rodamina B como base no comprimento de onda máximo do pico característico.

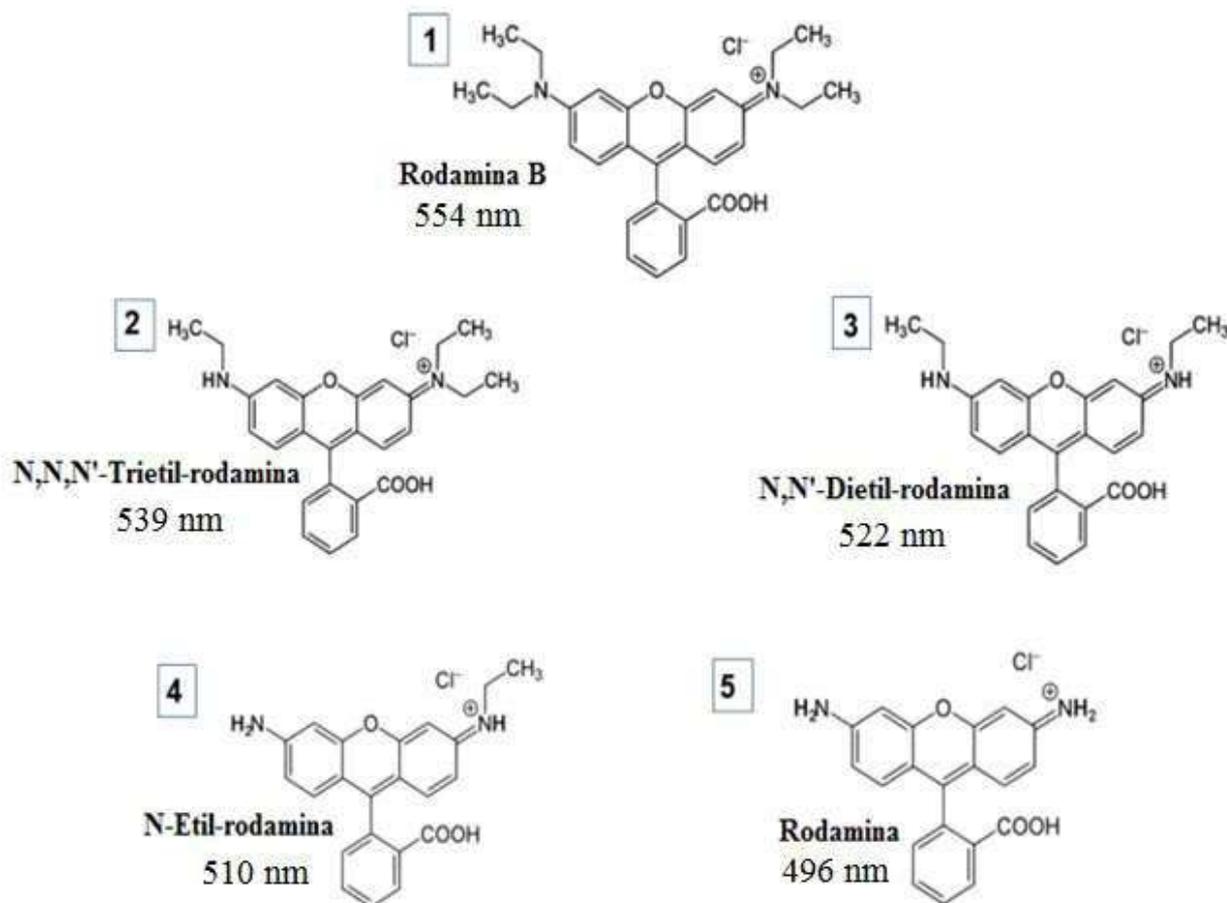
Figura 24: Representação da geração de subprodutos durante o tempo reacional.



Para cada produto gerado na fotoreação foi atribuído um número de identificação, conforme a Figura 25. Observando a linha tracejada no gráfico (Figura 24), que está paralelo entre a absorbância e comprimento de onda, denota-se uma queda progressiva na absorbância inicial, seguida de deslocamentos no pico de absorção. Esse *blue-shift*, como é denominado na literatura (FAN et al., 2012) é consequência da fotodegradação da rodamina B, que tem pico de absorção máxima (554 nm), em N,N,N'-Trietil-rodamina que tem máximo de absorção (539 nm).

Dessa forma, é possível observar que as nanopartículas de SnO₂ de concentração 0,4 g/L, foi mais eficiente na via de degradação denominada clivagem do cromóforo, onde predomina a descoloração, do que na N-desetilação, esse fato é notável pelo fato da ausência das bandas referentes a maioria dos subprodutos que são característicos da N-desetilação na rodamina B.

Figura 25: Identificação de subprodutos gerados na degradação da Rodamina B.



5.5.3.5 CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DA RODAMINA B ATRAVÉS DE SnO₂

Os resultados relacionados à cinética da degradação foram apresentados iniciando as discussões quanto aos experimentos na presença das nanopartículas de SnO₂ puras, enquanto que resultados referentes à cinética da degradação da RhB utilizando as nanoespumas PS/SnO₂ foram discutidos em outra seção mais adiante.

Para avaliar melhor a fotodegradação do corante, a cinética de reação do processo foi estudada. Este estudo é importante, pois verificou-se se os diversos fotocatalisadores encaminham a reação pelo mesmo mecanismo. Considerado que a fonte de radiação utilizada é constante, e o número de sítios ativos do fotocatalisador é dependente somente da sua área superficial, desde que não ocorra envenenamento destes durante o processo, espera-se que a reação siga uma cinética de pseudo primeira-ordem.

$$v = -\frac{d[\text{Rod. B}]}{dt} = k[\text{Rod. B}] \quad \text{Equação 03}$$

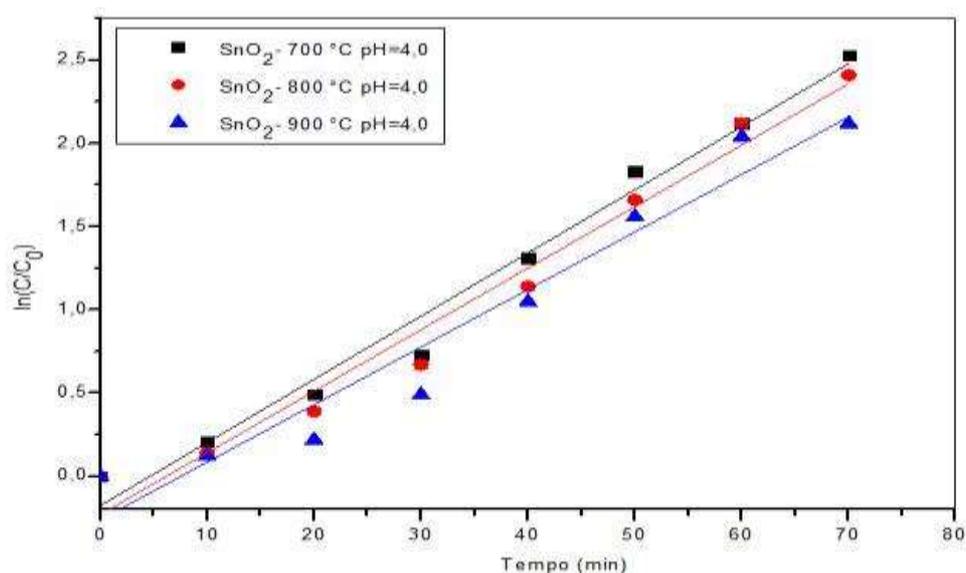
Onde, v é a velocidade da reação, $[\text{Rod. B}]$ é a concentração do corante, t é o tempo, e k é a constante cinética da reação. Integrando a lei de velocidade da reação acima, obtemos a seguinte equação

$$\ln \frac{[\text{Rod. B}]}{[\text{Rod. B}]_0} = -kt \quad \text{Equação 04}$$

De acordo com a equação acima, o gráfico de $\ln([\text{Rod. B}]/[\text{Rod. B}]_0)$ por t deve ser um ajuste linear com coeficiente angular igual a k . As constantes de velocidade de pseudo primeira ordem são apresentadas na Tabela 8, onde o ajuste da curva é mostrado pelos valores de coeficiente de determinação (R^2).

Na Figura 26 observa-se que o gráfico do logaritmo da concentração com o tempo corresponde a uma reta. Isto significa que o mecanismo da reação de degradação fotocatalítica da rodamina B em presença das nanopartículas de SnO_2 é de pseudo-primeira ordem. Com base nos resultados experimentais é possível propor um modelo cinético de pseudo-primeira ordem, válido para os primeiros 70 minutos de reação, visto que a partir desse tempo a reação entra em um estado de equilíbrio, após esse tempo ocorrem mínimas variações na degradação.

Figura 26: Cinética de pseudo- primeira ordem para a degradação da rodamina B na presença das nanopartículas de SnO₂.



A intensidade da banda de absorção da rodamina B no pico de 554 nm no espectro de UV-visível foi monitorada para determinar a cinética de degradação fotocatalítica de diferentes amostras. A Figura 21 mostrou o gráfico de C / C_0 em função do tempo de exposição à luz UV, em que C_0 é a concentração inicial e C é a concentração com o tempo de exposição da solução RhB. A Figura 26 apresenta o gráfico $\ln(C/C_0)$ versus o tempo de reação a partir do qual foram calculadas as constantes de velocidades da reação de fotodegradação para cada. A fotodegradação da rodamina B seguiu a cinética de pseudo-primeira ordem e a constante de velocidade (k) para a degradação RhB aumentou de $0,034 \text{ min}^{-1}$ (SnO₂- 900 °C) para $0,037 \text{ min}^{-1}$ (SnO₂-700 °C). Na Tabela 5 estão apresentados os valores da constante de velocidade para cada experimento e seus coeficientes de regressão.

Tabela 5: Valores das constantes de velocidade para o SnO₂ puro

AMOSTRA	pH	$k_{\text{Rod.B}} / \text{min}^{-1}$	R^2
SnO ₂ /700 °C	4,0	0,037	0,99
SnO ₂ /800 °C	4,0	0,036	0,98
SnO ₂ /900 °C	4,0	0,034	0,97

A eficiência de fotodegradação das amostras não apresenta grandes diferenças, porém, como foi observado nas micrografias de TEM, o aumento da temperatura de tratamento térmico do semicondutor, conduz à aglomeração das nanopartículas, com isso área superficial tende a diminuir, dessa forma a eficiência das amostras tratadas a 900 °C é menor.

Comparar os resultados obtidos neste trabalho com os que estão disponíveis na literatura não é simples, pois o processo de fotodegradação de corantes sob UV/semicondutores, depende de vários parâmetros como natureza e concentração do contaminante orgânico, concentração e tipo de semicondutor, fonte luminosa, potência e intensidade da lâmpada, pH, temperatura, etc (BYRAPPA et al., 2006). Em geral, cada autor utiliza diferentes condições, o que torna bastante difícil comparar o desempenho do catalisador no processo. No entanto pode-se tentar fazer um confronto entre os resultados obtidos neste trabalho e alguns resultados encontrados na literatura.

Xiao et al., (2016), relataram sínteses, caracterizações e aplicações fotocatalíticas de nanopartículas de SnO₂. As nanopartículas preparadas foram examinadas em termos das suas propriedades morfológicas, estruturais e porosas. Além disso, o desempenho fotocatalítico das nanopartículas de SnO₂ foram examinados para a fotodegradação do corante azul de metileno (MB), sob irradiação UV. Os resultados mostraram que ao utilizar uma concentração de 0,1 g.L⁻¹ das nanopartículas de SnO₂ preparadas pelo método hidrotermal, do corante (MB) após 90 minutos de reação 88 % do corante foi degradado.

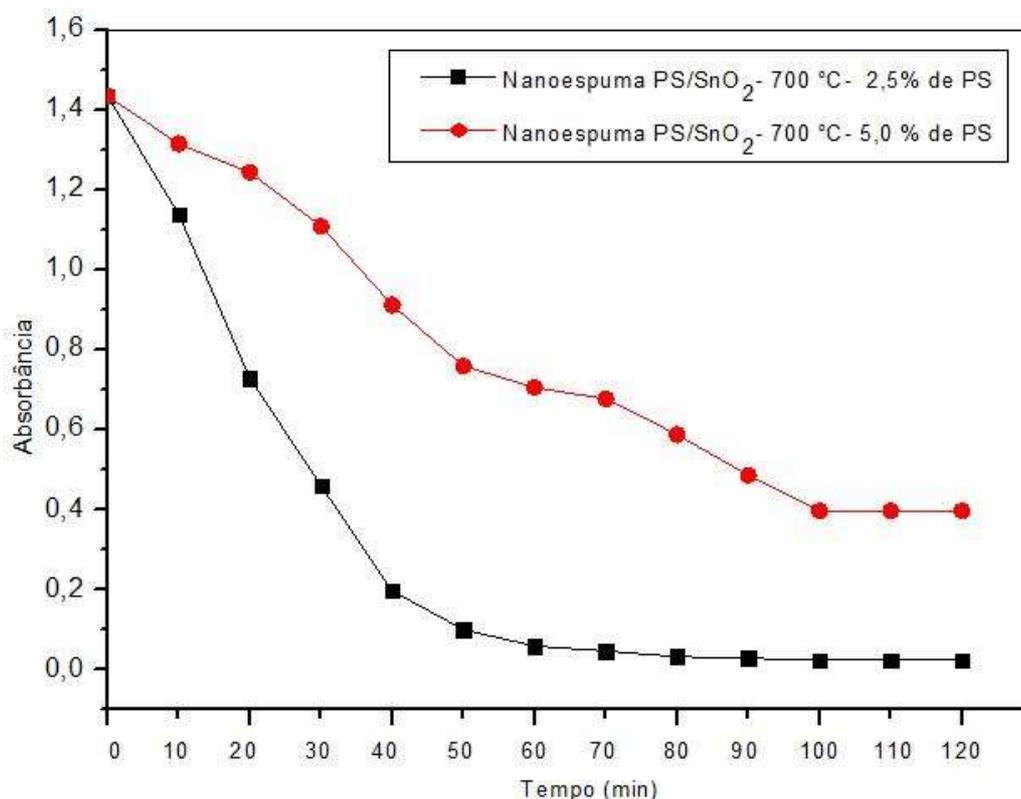
5.5.4 FOTODEGRADAÇÃO DA RODAMINA B ATRAVÉS DE NANOESPUMAS PS/SnO₂

Os parâmetros que influenciaram na degradação da rodamina B, como concentração inicial da solução de RhB, massa do catalisador e o pH, foram aqui utilizados de acordo com os experimentos anteriores que possibilitaram observar quais as melhores condições que favoreciam na degradação do corante.

5.5.4.1 EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO DE POLIESTIRENO

Nos experimentos utilizando as nanoespumas impregnadas com nanopartículas de SnO₂ realizou-se testes afim de observar se a concentração de polímero na estrutura das nanoespumas influenciava na atividade fotocatalítica do material obtido. A Figura 27 mostra os resultados na fotodegradação da rodamina B, utilizando 0,4 g.L⁻¹ de SnO₂ impregnadas em nanoespumas de PS com concentração 2,5 e 5,0 % de poliestireno.

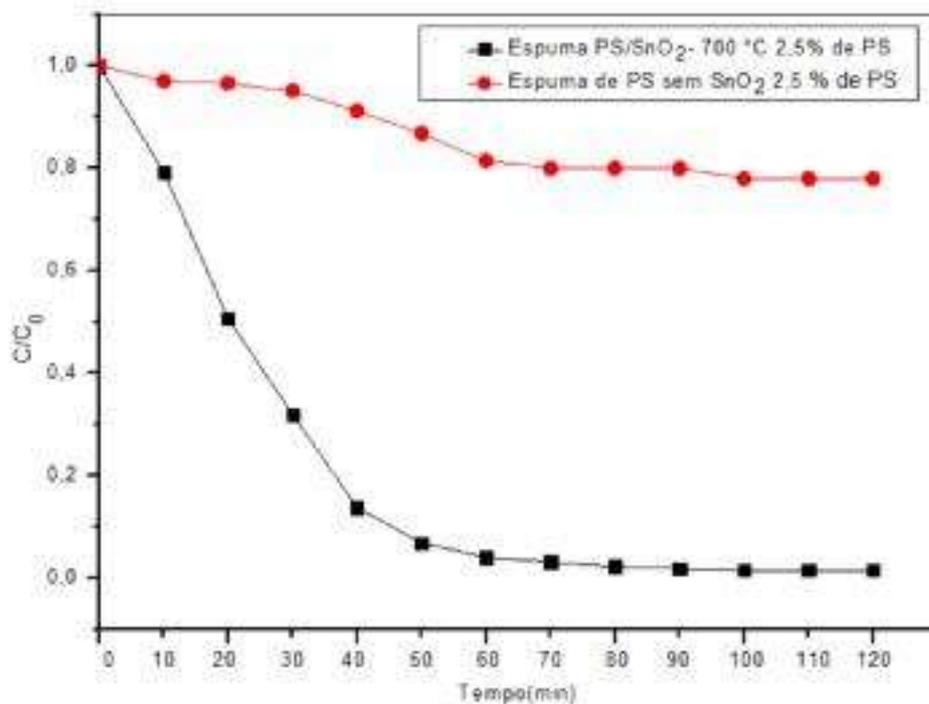
Figura 27: Avaliação da concentração de poliestireno presentes nas nanoespumas impregnadas com SnO₂.



A degradação fotocatalítica do corante rodamina B na presença das nanoespumas PS/SnO₂ de concentração 2,5 % (PS) apresentou-se mais promissora comparando com a nanoespuma PS/SnO₂ de concentração 5,0 % (PS). Esse fato é explicado pelo alto recobrimento das nanopartículas de SnO₂ pela alta concentração de polímero, impedindo que a radiação alcance os sítios ativos do catalisador. Outra observação, é que quanto maior a concentração de poliestireno, menores serão os poros formados na estrutura (BEIRA et al., 2009), dessa forma, o alcance do efluente na a área interna das nanoespumas é dificultada.

A Figura 28, apresenta os resultados dos testes realizados sob irradiação UV com a nanoespuma de poliestireno (2,5 %) impregnadas com SnO₂/700 °C (5,0 %) e com a nanoespuma de poliestireno (2,5 %) sem as nanopartículas de SnO₂ impregnadas. Para a nanoespuma sem a presença das nanopartículas de SnO₂ há uma degradação de 25 %, não possuindo eficiência na degradação do corante, isso por que a existência de partículas de SnO₂ é um pré-requisito importante para um bom desempenho fotocatalítico (WU et al., 1998)). Para a nanoespuma PS/SnO₂-700 °C observou-se um aumento na taxa de degradação, a solução aquosa do corante é quase completamente decomposta (98,2%) em 120 minutos. No caso de SnO₂-700 °C em pó a degradação é de 94 % no mesmo período de tempo. Todos estes dados em termos de percentagem de degradação são apresentados na Tabela 9.

Figura 28: Representação dos resultados de sistemas com a nanoespuma PS/SnO₂-700 °C e com a nanoespuma sem PS, ambos na presença de irradiação UV.



5.5.4.2 EFEITOS DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO

As Figuras 29 e 30 mostram os resultados observados em $\text{pH}=4,0$, $C_{\text{ORhB}}=1,5 \times 10^{-5}$ mol/L das nanoespumas PS/SnO₂ nas temperaturas investigadas de tratamentos térmicos do óxido. Para as nanoespumas os resultados foram semelhantes aos observados para o SnO₂ puro, houve uma diminuição na área superficial das nanoespumas de acordo com o aumento da temperatura de calcinação das nanopartículas de SnO₂ impregnadas na estrutura.

Figura 29: Variação da concentração versus o tempo reacional, em pH=4,0.

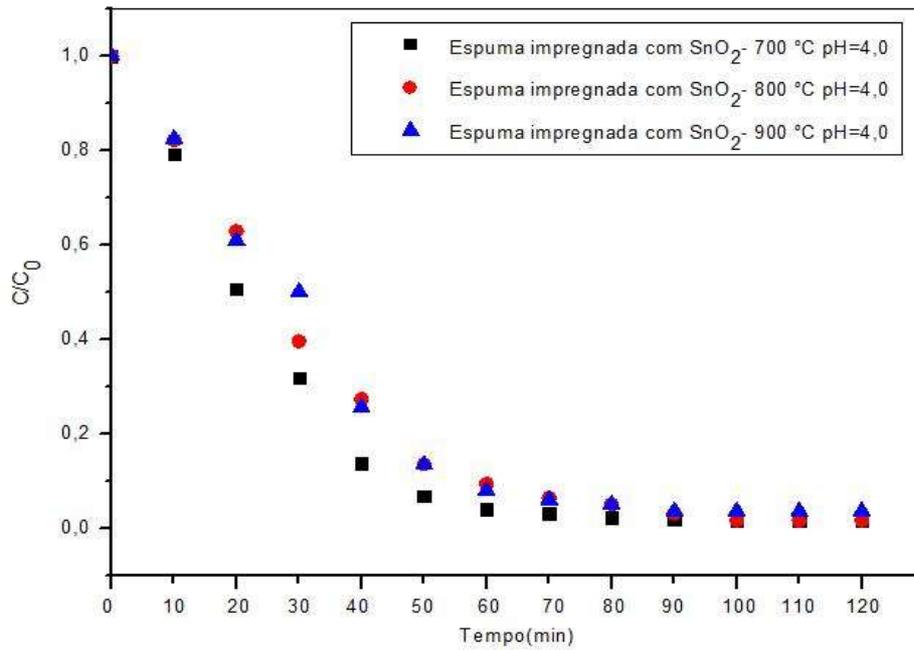
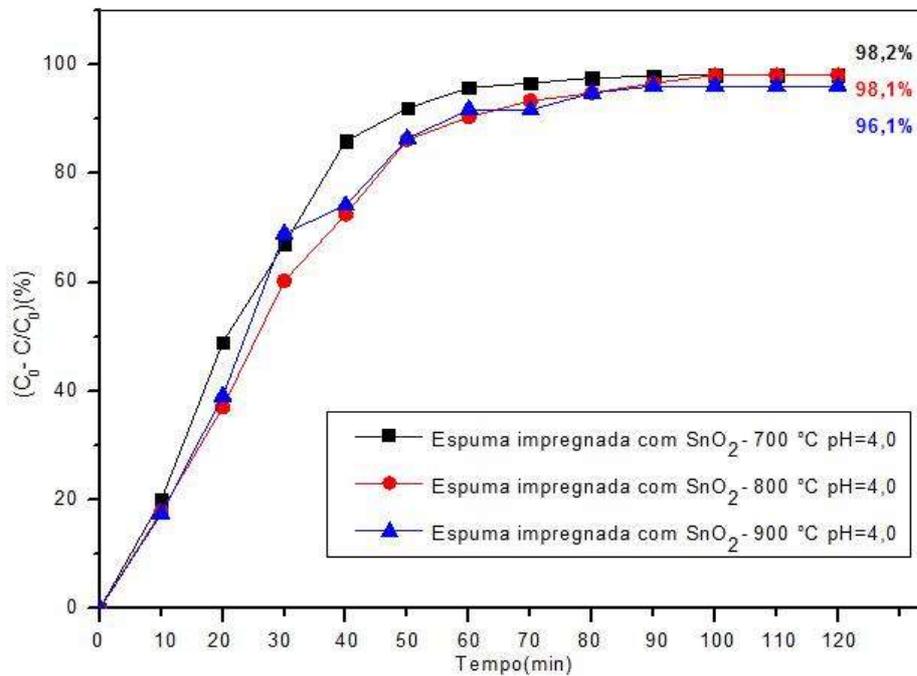


Figura 30: Porcentagem de degradação após 120 minutos de reação.



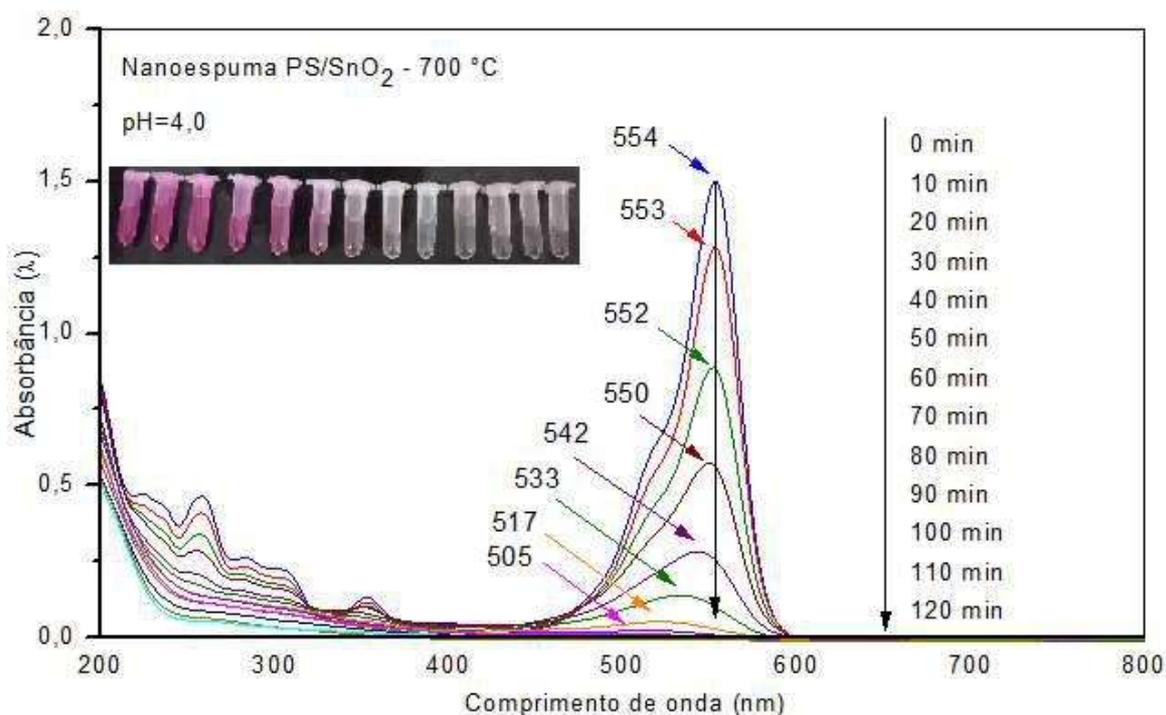
As características estruturais das amostras que foram investigadas por difração de raios-X (DRX) comprovou que as nanopartículas de SnO₂ estavam presentes na estrutura

das nanoespumas. A nanoespumas PS/SnO₂-700 °C, apresentou um aumento na degradação do corante de 4,2 %, em relação ao SnO₂ puro. Esse resultado pode ser explicado pelo aumento da área superficial das espumas na presença dos catalisadores, que quando puro apresentou área superficial de 15,16 m² e passou para 48,60 m²/g. Isso está associado também ao tamanho das nanopartículas que aumentou de acordo com o aumento da temperatura de obtenção do SnO₂, a mesma justificativa é observada para as nanoespumas PS/SnO₂-800 e 900 °C, onde temperaturas maiores de calcinação, resultou em menores áreas superficiais.

5.5.4.3 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DA RODAMINA B ATRAVÉS DE PS/SnO₂

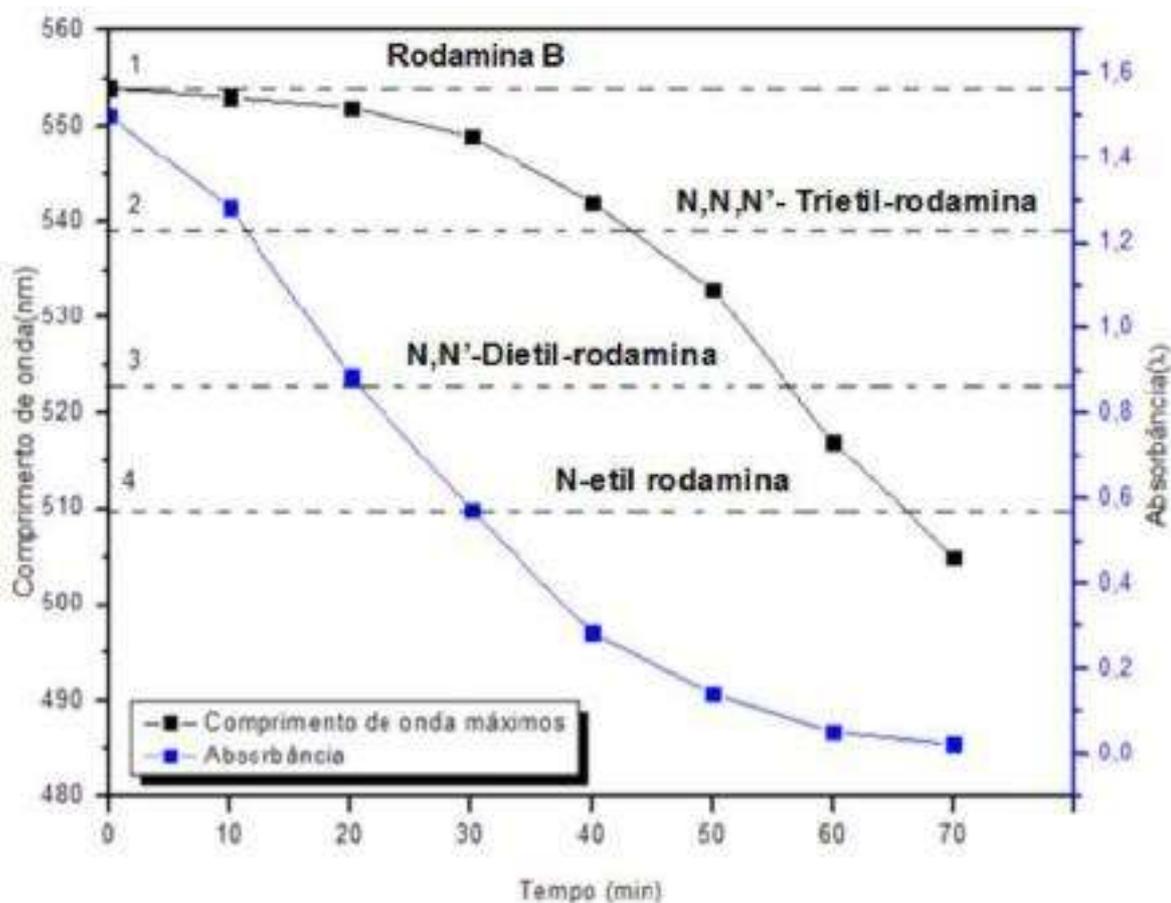
A evolução temporal e as alterações espectrais que ocorrem durante a fotodegradação de RhB na presença das nanoespumas PS/SnO₂-UV foram exibidas na Figura 31. Na medida em que o sistema com a solução do corante foi exposto à luz, a clivagem na estrutura do cromóforo conjugado foi rapidamente observada através da redução na absorbância. A via de degradação N- desetilção, provocou o deslocamento no comprimento de onda máximo da molécula, como pode ser observado na Figura 31, resultando na formação de uma série de intermediários da N-desetilção de RhB, ou seja, os grupos etílicos foram removidos um por um, como foi confirmado pelas mudanças gradual no pico do comprimento de onda para a região azul (FU et al., 2005). Nesse experimento a molécula desetilada RhB tem uma banda de absorção máxima em 505 nm, em conformidade com os espectros padrão de RhB observado por Fu et al (2005). A cor da solução desapareceu (após 60 min de irradiação), indicando que, pelo menos, a estrutura do cromóforo do corante foi destruída. Os subprodutos gerados foram identificados de acordo com a Figura 25, com isso, pode-se afirmar que as nanoespumas PS/SnO₂ além da clivagem na estrutura do cromóforo, provocaram uma maior N- desetilção do que as nanopartículas de SnO₂ suspensas em solução.

Figura 31: Espectro de absorção molecular da rodamina B durante 120 minutos



Comparando os sistemas SnO₂ e PS/SnO₂ podemos afirmar que não houve uma diferença significativa na fotodegradação por via da clivagem do cromóforo, em ambos os sistemas houve a destruição do cromóforo caracterizando-se visualmente pela total descoloração. Os resultados apresentaram-se mais satisfatórios no sistema onde utilizou-se as nanoespumas PS/SnO₂ como fotocatalisadores. Uma das principais razões pode ser devido à adsorção mais forte de RhB sobre a superfície de PS/SnO₂ do que sobre a superfície das nanopartículas de SnO₂ puras. Segundo Hariharan et al., (2006), um pré-requisito para que haja uma eficiência na interface do semicondutor é a efetiva adsorção das moléculas do contaminante na superfície das partículas, o que é favorecido quando existe uma alta área superficial. Além disso, o espectro de RhB na presença das nanoespumas PS/SnO₂ exibiu um deslocamento hipsocrômico evidente na banda principal de absorção. Os resultados demonstraram que no sistema onde utilizou-se SnO₂ puro houve um deslocamento da banda principal 554 à 534 nm, identificado a formação do N,N,N' – Trietil rodamina (único intermediário identificado no sistema) em 60 minutos de reação, e um deslocamento de 554 para 505 nm no sistema PS/SnO₂, observando que no segundo sistema a via de degradação N-desetilação ocorreu com maior eficiência, sendo possível identificar N,N,N'-Trietil-rodamina (539), N,N'-Dietil rodamina (522), N-Etil-rodamina (510). Estes deslocamentos observados na banda de absorção máxima do corante são denominados de *blue-shift's* e são atribuídos ao processo de N-desetilação sofrido pela rodamina B.

Figura 32: Representação da geração de subprodutos durante o tempo reacional.

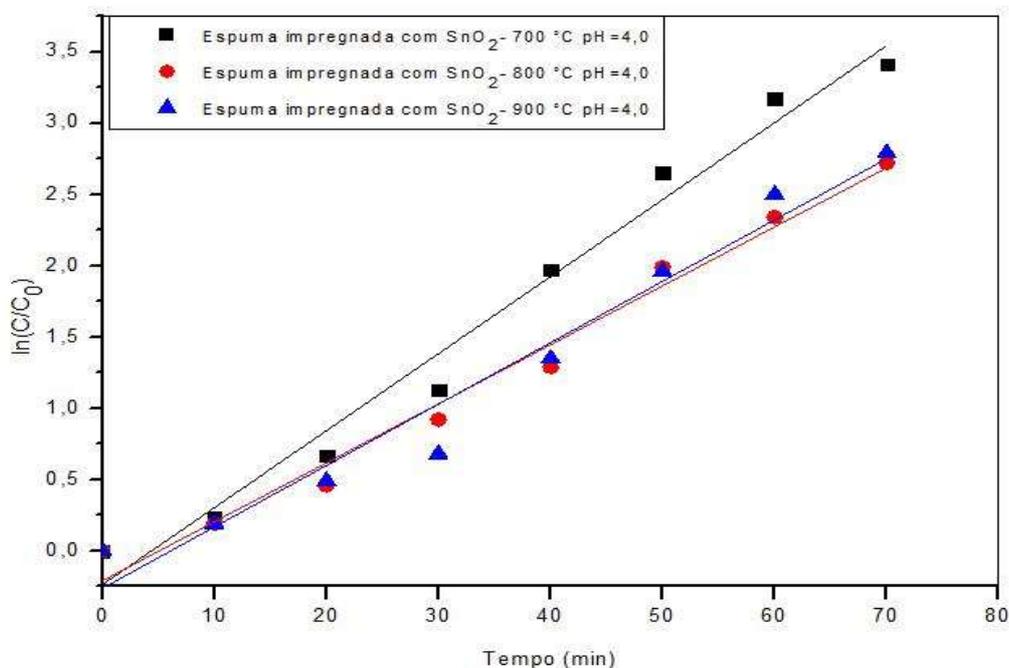


No geral, os resultados do presente estudo mostraram que as nanoespumas PS/SnO₂-700 °C na fotodegradação da RhB sob radiação UV também pode envolver dois processos competitivos, ou seja, N-desetilização e a clivagem do cromóforo. Ambas as formas acontecem simultaneamente e pode levar a molécula de RhB a se transformar em compostos incolores e, eventualmente, para CO₂ e H₂O (YU, et al., 2009). Considerando-se o desaparecimento rápido do cromóforo da RhB nos dois sistemas e a pequena quantidade de intermediários gerados na N-desetilização no sistema com SnO₂ puro, é razoável postular que o modo de clivagem do cromóforo é o percurso da reação predominante no experimento.

5.5.4.4. CINÉTICA REACIONAL DOS TESTES UTILIZANDO NANOESPUMAS IMPREGNADAS COM SnO₂

Tendências do modelo sugere que a taxa de fotodegradação global de rodamina B pelas nanoespumas PS/SnO₂ segue um mecanismo de pseudo-primeira ordem, Figura 33. Entre todos, a nanoespuma PS/SnO₂-700 °C mostra a constante de velocidade mais elevada na fotodegradação de 0,054 min⁻¹. A razão para a constante de velocidade mais elevada nesse resultado é devido a maior área superficial e o elevado volume de poros na nanoespuma impregnada com nanopartículas de SnO₂-700 °C.

Figura 33: Cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação da rodamina B na presença das nanoespumas impregnadas com SnO₂.



As nanoespumas PS/SnO₂-700 °C, exibiram maior eficiência fotocatalítica na presença de radiação UV quando comparado com SnO₂-700 °C puro, que indica que as nanoespumas podem ser excitados por mais fótons de luz UV. Em segundo lugar, o menor e mais uniforme tamanho das partículas calcinadas em temperaturas mais baixas proporcionam uma maior relação superfície/volume levando ao aumento da atividade fotocatalítica não somente nas amostras impregnadas, mas também, quando puras.

Tabela 6: valores das constantes de velocidade para as nanoespumas

AMOSTRA	pH	$k_{Rod.B}/ \text{min}^{-1}$	R^2
Nanoespuma-SnO ₂ /700 °C	4,0	0,054	0,99
Nanoespuma-SnO ₂ /800 °C	4,0	0,041	0,99
Nanoespuma-SnO ₂ /900 °C	4,0	0,043	0,98

Para uma melhor análise comparativa destes resultados, apresenta-se na Tabela 7 os valores para as constantes de velocidade e área superficial de todas as amostras de fotocatalisadores analisadas durante os testes. A presença do poliestireno favoreceu um melhor resultado, visto que as nanopartículas estavam agregadas em uma matriz com maior área superficial.

Tabela 7: Valores das constantes de velocidade e percentual de degradação para todos os sistemas em melhores condições

Fotocatalisador	B.E.T. (m²/g)	pH	K min⁻¹	R^2	% (Fotodegradação)
SnO₂-700 °C	15,16	4,0	0,037	0,99	94
SnO₂-800 °C	14,86	4,0	0,036	0,98	91,8
SnO₂-900 °C	11,63	4,0	0,034	0,97	88,1
Nanoespuma PS/SnO₂-700 °C	48,69	4,0	0,054	0,99	98,2
Nanoespuma PS/SnO₂-800 °C	34,83	4,0	0,041	0,99	98,1
Nanoespuma PS/SnO₂-900 °C	28,12	4,0	0,043	0,98	96,1

A eficiência de degradação do processo fotocatalítico mediado pela nanoespuma PS/SnO₂ foi significativamente melhor, visto que as espumas permitiram a recuperação, pelo fato da nanoespuma ser rígida. Em princípio, a referida melhora pode ser atribuída à maior

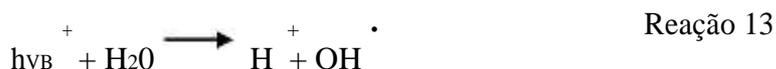
área superficial da nanoespuma quando comparado com os catalisadores puros suspensos em solução.

A atividade fotocatalítica de nanoespumas PS/SnO₂ pode ser atribuída também à estrutura porosa. A estrutura pode servir como os caminhos de transporte, permitindo o transporte mais eficaz para as moléculas do corante chegar aos sítios ativos, o que significa que a porosidade pode melhorar a eficiência na atividade fotocatalítica do semicondutor. (ZHU et al., 2012).

5.5.4.5 N-DESETILAÇÃO E CLIVAGEM DO CROMÓFORO: EFEITO DA MATRIZ

A degradação do corante rodamina B segue dois processos competitivos, que são, a N-desetilação e a destruição da estrutura do cromóforo (YU et al., 2009). Reconhece-se que a diminuição da absorbância em 554 nm corresponde à decomposição do anel xanteno conjugado em RhB, enquanto os espectros de absorbância em 554 nm, deslocando-se para a região azul, indicando a formação de subprodutos da rodamina B. Nesse estudo como discutido anteriormente, foram observados os dois processos em paralelo.

A decomposição do anel xanteno tanto para o SnO₂ puro, quanto impregnado nas nanoespumas, segue o mecanismo da descoloração que deve ser expresso como segue:



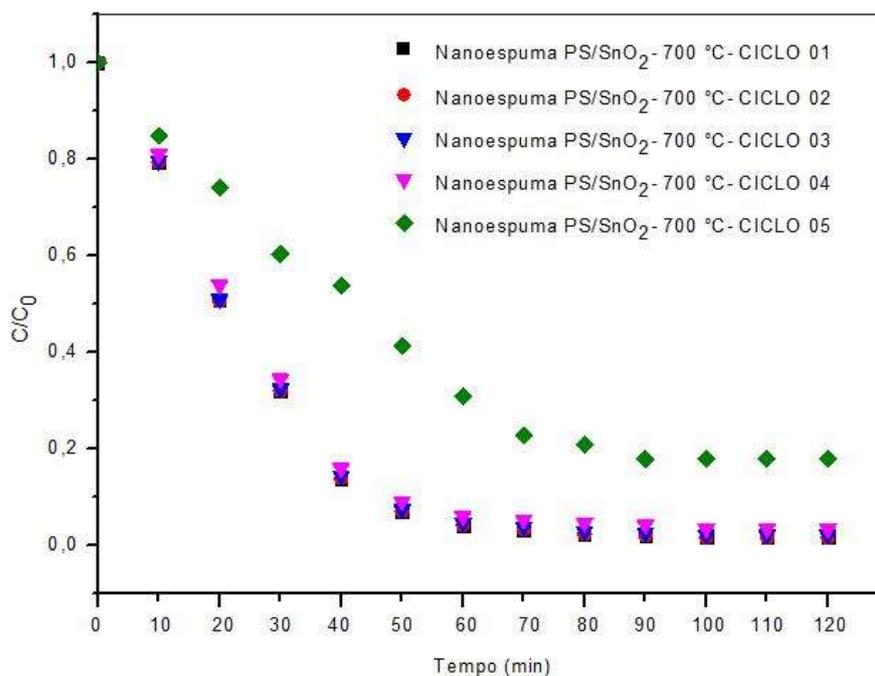
Onde o OH[•] representa o radical hidroxila na destruição do cromóforo conjugado por meio da fotodegradação. OH[•] é gerado pela decomposição da água (Reação 02), e pode destruir diretamente o cromóforo, ocasionando a descoloração. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que, quando o SnO₂ foi exposto à radiação UV um elétron foi promovido a partir da banda de valência para a banda de condução, produzindo hν_{VB}⁺ e e_{CB}⁻ (Reação 01). hν_{VB}⁺ é altamente oxidativo e pode facilmente reagir com H₂O na superfície de SnO₂ para formar radicais hidroxila (Reação 02). Estes radicais hidroxilas altamente reativos, foram essenciais para a destruição do cromóforo.

No primeiro estudo, com as nanopartículas de SnO₂ suspensas em solução, a N-desetilação foi relativamente negligenciável, como foi observado. A destruição da estrutura do cromóforo predominou no sistema. Em contrapartida, no sistema utilizando as nanoespumas PS/SnO₂ como fotocatalisadores, observou-se que, além da destruição do cromóforo, houve um favorecimento para a N-desetilação, caracterizando-se pelo deslocamento hipsocrômico para a região azul do espectro. Esse resultado é explicado por WU et al., (1998), eles relatam que na medida em que os radicais OH[•] são produzidos em solução, a destruição do cromóforo é favorecida, visto que esse mecanismo predomina-se no fotocatalisador livre em solução. Em competição com esse mecanismo, ocorre a N-desetilação da RhB, que ocorre principalmente na superfície do fotocatalisador, sendo favorecido nas nanoespumas PS/SnO₂ pela maior área superficial. De acordo com Orтели, et al., (2014), em investigações preliminares dirigidas ao estudo dos mecanismos de degradação da RhB, observaram que a interação superfície do semiconductor/corante domina quando o catalisador está disperso na solução, ocorrendo uma degradação completa impulsionado por radicais OH[•] livres. Em contraste, quando o catalisador é suportado ou imobilizado, a interação substrato/corante regula o processo de n-desetilação, impulsionado pelos radicais OH[•] adsorvidos na superfície, que também é responsável pela degradação da rodamina B (ORTELLI, et al., 2014).

5.6 REUTILIZAÇÃO DAS NANOESPUMAS PS/SnO₂

Para avaliar a capacidade de reutilização das nanoespumas PS/SnO₂ foram submetidas a ciclos de reuso sob condições experimentais idênticas. Foram realizadas lavagens da nanoespuma com etanol durante 20 minutos após cada ciclo. A adsorção e o desempenho fotocatalítico das nanoespumas na solução de RhB (concentração inicial $1,5 \times 10^{-5}$ mol/L), foi avaliada através da repetição em cinco ciclos de 70 minutos cada. (Figura 34). Os resultados demonstraram que a performance fotocatalítica das nanoespumas PS/SnO₂, apresentaram diminuição na eficiência apenas a partir do ciclo de número cinco, indicando a elevada capacidade de reutilização do material obtido.

Figura 34: Ciclos de reutilização das nanoespumas PS/SnO₂.



A eficiência do catalisador pode ser mantida até a reutilização do quarto ciclo. Portanto, estes resultados indicaram que a nanoespuma PS/SnO₂ tem uma excelente estabilidade a longo prazo e possui facilidade na separação do efluente.

CAPÍTULO 6

6.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os objetivos propostos neste trabalho concluímos que o método dos precursores poliméricos utilizado, bem como, os parâmetros de síntese escolhidos foram eficientes na produção de nanopartículas de dióxido de estanho, onde foi possível observar a estrutura tetragonal da cassiterita do dióxido de estanho através do difratograma de raios-X. Na Microscopia Eletrônica de Transmissão observou-se que as partículas de SnO₂ apresentaram tamanhos na ordem nanométrica.

Foram obtidas nanoespumas impregnadas com SnO₂ utilizando o mecanismo de separação de fases induzida termicamente, a partir das análises de área superficial confirmou-se um aumento na área superficial em relação ao SnO₂ puro. Essa característica influenciou diretamente na aplicação desse material como fotocatalisador na fotodegradação da rodamina B.

A concentração inicial do corante, temperatura de calcinação do SnO₂, massa do catalisador e pH, foram os parâmetros analisados que poderiam influenciar na atividade fotocatalítica do SnO₂, observou-se quais proporcionaram melhores condições experimentais nos testes fotocatalíticos, o que possibilitou melhores resultados e interferiu diretamente na degradação do corante. O pH não demonstrou relação significativa na degradação do corante.

Os resultados experimentais envolvendo a concentração do poliestireno nas nanoespumas PS/SnO₂ mostraram que altas concentrações do poliestireno interferem durante a reação fotocatalítica, isso ocorre devido ao recobrimento das nanopartículas de SnO₂ pelo poliestireno, e também, quanto maior a concentração de poliestireno, menores são os poros formados.

Os resultados mostraram que as duas vias de degradação da Rodamina B (N-desetilação e a clivagem do cromóforo ocorreram simultaneamente, sendo que a clivagem do cromóforo aconteceu de forma eficiente na presença dos dois fotocatalisadores testados (SnO₂ e PS/SnO₂) e a N-desetilação foi mais satisfatória no sistema onde utilizou-se as nanoespumas PS/SnO₂, esse resultado provavelmente está relacionado com a maior área superficial que as nanoespumas apresentaram em relação ao SnO₂ puro.

A cinética de degradação da rodamina B pode ser aproximada por um modelo de pseudo-primeira ordem. Nas condições desse trabalho ($T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4,0$, $C_{\text{cat}} = 0,4\text{ g/L}^{-1}$ e $C_{\text{Ao}} = 1,5 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$, a constante cinética aparente da reação de pseudo-primeira ordem encontrada foi de $0,054\text{ min}^{-1}$ para as nanoespumas impregnadas com $\text{SnO}_2\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $0,037\text{ min}^{-1}$ para as nanopartículas de $\text{SnO}_2\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ puras.

Para futuros trabalhos pode-se quantificar os subprodutos gerados da rodamina B através de cromatografia gasosa (GC-MS).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, A.S.; RASUL, M.G.; BROWN, R.; HASHIB, M.A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**. n. 92, p. 311- 330, 2011.

AKPAN, U.G.; HAMEED, B.H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials**. n. 170, p. 520-529, 2009.

ALIABADI, M.; SAGHARIGAR, T. Photocatalytic Removal of Rhodamine B from Aqueous Solutions Using TiO₂ Nanocatalyst. **Journal of Applied Environmental**. n. 01, v. 12, p. 620-626, 2011.

ALMEIDA, C. R. **Efeito de tratamentos térmico e químico nas propriedades estruturais e eletrônicas de aerogéis de dióxido de estanho**. 2013. 95 f. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Santa Catarina.

AL-QARADAWI, S.; SALMAN, S.R. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. n.148, p.161–168, 2002.

ALTIN, I.; SOKMEN, M. Preparation of TiO₂-polystyrene photocatalyst from waste material and its usability for removal of various pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**. n.144, p.694– 701. 2014.

ASIUTURK, M.; SAYILKAN, F.; ERDEMOGLU, S.; AKARSU, M.; SAYILKAN, H.; ERDEMOGLU, M.; ARPAC, E. Characterization of the hydrothermally synthesized nano-TiO₂ crystallite and the photocatalytic degradation of Rhodamine B. **Journal of Hazardous Materials**. n.1-3, v. 129, p. 164-170, 2006.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. ed. 5. 2012.

AUBERT, J.H.; CLOUGH, R.L. Low-density, microcellular polystyrene foams. **Polymer**, v. 26, 1985.

BAHNEMANN, D.W.; CUNNINGHAM, J.; FOX, M.A.; PELIZZETTI, E.; PICHAT, P; SERPONE, P.N; in: Zepp, R.G.; Heltz, D.G. Crosby (Eds.), Aquatic Surface Photochemistry. **Lewis Publishers**. P. 261. 1994

BALDEZ, E. E.; ROBAINA, N. F.; CASSELLA, R. J.; et al. **Remoção de Rodamina- B de efluentes industriais empregando espumas de poliuretano**. 30º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Águas de Lindóia-SP, 2007.

BALTAR, L. **Potencial citogenotóxico da rodamina b em *tradescantia* (clone bnl 4430)**. Projeto apresentado ao curso de Ciências Rurais. Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

BATZIL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**. n.79, p.47–154, 2005.

BEIRA, J.; ESPINHA, L.; OLIVEIRA, M. Desenvolvimento de suportes porosos biodegradáveis para engenharia de tecidos. **Materials Science and Engineering**. 2001.

BENHAOUA, B.; ABBAS, S. ; RAHAL , A.; BENHAOUA, A.; AIDA M.S.; et al. Effect of film thickness on the structural, optical and electrical properties of SnO₂: F thin films prepared by spray ultrasonic for solar cells applications. **Superlattices and Microstructures**, n. 83, p. 78–88, 2015.

BESSEGATO, G. G.; SANTOS, V. P.; LINDINO, C. A. Degradação fotoeletroquímica do herbicida bentazona sobre eletrodos de carbono modificados por TiO₂. **Química Nova**. São Paulo.n.2, v. 35. p. 332-336, 2012.

BOTAN, R.; GONSALVES, A.N.; DE MORAES, S.B.; LONA, M.L.F. Preparação e avaliação de nanocompósitos de poliestireno - hidróxido duplo lamelar HDL de ZnAl – organofuncionalizado com laurato/palmitato. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. n. 01, v. 25, p. 117-124. 2015.

BOUDART, M.; DJEGA-MARIADASSON, G. Ki. Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions. **Princeton University Press: Princeton**.ed. 01, 1984.

BRITO, N.N.; SILVA, V.B.M. Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletronica De Engenharia Civil**, v.1,n. 3, p. 36-47, 2012.

BRITO, S.L.; GOUVÊA, D. Surface characterization of BaTiO₃ nanoparticles prepared by the polymeric precursor method. **Cerâmica**. n.56, p. 228-236, 2010.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M.C. Processos Avançados De Oxidação De Compostos Fenólicos em Efluentes Industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.

BYRAPPA, K.; SUBRAMANI, A. K.; ANANDA, S; RAI, K. M. L.; DINESH, R.; YOSHIMURA, M. Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO. **Bulletin Material Science**. n. 29, p. 433–438, 2006.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and engineering: an introduction**. 7^o edition. John Wiley & Sons: 2007.

CATANHO, M; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. et al. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v.29, n.5, p. 983- 989, 2006.

CHEN, W.; SUN, F.; ZHU, Z.; MIN, Z.; LI, W. et al. Nanoporous SnO₂ prepared by a photochemical strategy: Controlling of specific surface area and photocatalytic activity in degradation of dye pollutants. **Microporous and Mesoporous Materials**, n. 186, p. 65–72, 2014.

CONCALVES, M.S.T.; OLIVEIRA-CAMPOS, A.M.F.; PINTO, M.M.S.; PLASENCIA, P.M.S.; QUEIROZ, M.J.R.P Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂. **Chemosphere**. n.39, p. 781. 1991.

COSTA, J.M. **Espinélios Zn₂SnO₄-Zn₂TiO₄ obtidos pelo método Pechini modificado, aplicados na descoloração de azo corante**. 2015. 77 f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A.R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. n.162, p. 317–322, 2004.

DAS, S.; JAYARAMAN, V. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors Progress. **in Materials Science**, n. 66, p.112–255, 2014.

DAWAR, A. J.; JOSHI, J.C. Review Semiconducting transparent thin films: their properties and applications. **Journal of Materials Science**. n. 19, p. 1-23, 1984.

DAWSON, M. RIBEIRO, C.; MORELLIA, M.R.; Rutile supported anatase nanostructured films as photocatalysts for the degradation of water contaminants. *Ceramics International*. n.42, p. 808–819, 2016.

DE MORAIS, S.B.; BOTAN, R.; LONA, L.M.F. Synthesis and characterization of polystyrene/layered hydroxide salt nanocomposites. **Química Nova**. n. 01, v. 37, 2004.

DEL MONEGO, M.L.C. **Degradação eletroquímica de corantes e efluentes da indústria têxtil**. 2007. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Tecnológica Federal do Paraná/Campus Curitiba, Curitiba, 2007.

DEZOTTI, M.; RUSSO, C. **Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1998.

DUAN, J.; LIU, Y.; PAN, X.; ZHANG, Y.; NAKAJIN, K.; TANIGUCHI, H. High photodegradation efficiency of Rhodamine B catalyzed by bismuth silicate nanoparticles. **Catalysis Communications**. v. 39, p. 65-69, 2013.

EL FAROU, M.H.; Método Pechini para preparação de nanopartículas. IX Semana de Estudos de Física da Unicentro - Guarapuava/PR. ISSN 2175-3067. 2011.

FAN, Y.; CHEN, G.; LI, D.; LUO, Y.; LOCK, N.; JENSEN, A.P.; MAMAKHEL, A.; MI, J.; IVERSEN, S. B.; MENG, Q.; IVERSEN, B.B. Highly selective deethylation of rhodamine B and TiO₂ prepared in supercritical fluids. **International Journal of Photoenergy**, p.1-7, 2012.

FANG, S.; LU, K.; LI, Q.; YE, H.; DU, D.; LI, M. Effect of acid on the photocatalytic degradation of rhodamine B over-g-C₃N₄. **Applied Surface Science**.n. 358, p.336–342, 2015.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F.R. Catalise Heterogênea. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, p. 6, 1987.

FOX, M. A; DULAY, M.T. Heterogeneous photocatalysis, Chem. Rev.n. 93, p. 341. 1993

FRANCIÉLY IGNACHEWSKI. **Aplicação de Peneira molecular modificada com íons férricos na degradação de corantes reativos**. 2009. 81 f. Dissertação. Universidade Estadual do Centro-Oeste. Guarapuava-PR.

FRANCO, L.C.A.C. **A gestão dos efluentes das indústrias têxteis e os princípios da responsabilidade social em Sergipe**. 2009. 90 f. dissertação programa de pós-graduação em saúde. Universidade Federal de Sergipe.

FRANCO, R.L.M. **Desenvolvimento de catalisadores de óxidos de metais de transição suportados em Mcm-41 para a dessulfurização oxidativa de dibenzotiofeno**. 2013. 128 F. Tese. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Sergipe.

FREIRE, S. R.; KUBOTA, L.T.; DURAN, N.; et al. Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais contendo espécies organocloradas. **Química nova**, n. 23, v. 4. 2000.

FU, H.; PAN, C.; YAO, W. & ZHU, YONGFA. Visible-Light-Induced Degradation of Rhodamine B by Nanosized Bi₂WO₆. **Journal Phys. Chemistry**. n. 109, p. 22432-22439, 2005.

GILES, C. H.; D' SILVA, A. P. D.; TRIVEDI, A. S. Surface area determination. **London: Butterworth**. n. 35, p. 47, 1970.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environment Research**, v. 8, p. 501-551, 2004.

GRAHAM, P. D.; McHUGH. Kinetics of Thermally Induced Phase Separation in a Crystallizable Polymer Solution. **Macromolecules**. n. 31, p. 2565-2568, 1998.

GRECO, P.M. **Metalocenos suportados para a polimerização de etileno: efeito do uso de espaçadores na superfície da sílica**. 2008. 116 f. Dissertação. (Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais), Universidade Federal Do Rio Grande do Sul, 2008.

GUAN, L.; DAVIS, J. Preparation and characterization of a highly macroporous biodegradable composite tissue engineering scaffold. **Journal of Biomedical Materials Research**. n. 71,p. 480-487, 2004.

GUARATINI, C.C.I; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71 - 78, 2000.

GUILLARD, C.; DISDIER, J.; MONNET, C.; DUSSAUD, J.; MALATO, s.; BLANCO, J. ; MALDONADO, M.I.; HERRMANN, j.m. Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications. **Appl. Catal. B: Environ**. n.46, p.319–332. 2003.

HARIHARAN, C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisted. **Applied Catalysis A: General**. n.304, p.55-61, 2006.

HERRMANN, J. M.; Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, p. 115 – 119, 1999.

HIRVONEN, A.; TUHKANEN, T.; KALLIOKOSKI, P. Treatment of TCE- and PCE contaminated groundwater using UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ oxidation processes. **Wat. Sci. Tech**. v.33, p.67-73, 1996.

HOFFMANN, M. R., MARTIN S. T., CHOI W. e BAHNEMANN D. W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chem. Rev**. v. 95, p. 69-96. 1995.

HU, L.; YUAN, H.; ZOU, L.; CHEN, F.; HU, X. Adsorption and visible light-driven photocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solutions by Ag@AgBr/SBA-15. **Applied Surface Science**. v. 355, p. 706-715, 2015.

HU, P.; LONG, M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 181, p. 103-117, 2016.

IGNACHEWSKI, F.; FUJIWARA, S, T.; CÓTICA, L.F.; CARNEIRO, L. M.; TAUCHERT, L.; ZAMORA, P.P.; et al. Degradação de corantes reativos por processos foto-fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4^a modificada com Fe³⁺. **Química nova**, v.33, n. 08, 2010.

IMMICH, A.P.S.; SOUZA, S.M.A.G.U.; SOUZA, A.A.U. Adsorption of Remazol Blue RR from textile effluents using *Azadirachta indica* leaf powder as an alternative adsorbent. **Adsorption Science & Technology**, n. 27, p. 461-478, 2009.

INGAMELLS W., Colour for Textiles, Society of Dyers and Colourists, 1993. ISHIKI, R, R.; ISHIKI, H. M.; TAKASHIMA, K. Photocatalytic degradation of imazethapyr herbicide at TiO₂/H₂O interface. *Chemosphere*. v. 58, p. 1461-1469, 2005.

Jl, L.Y.; WEI, C. Photocatalytic degradation of Rhodamine B using nanocrystalline TiO₂-zeolite surface composite catalysts: effects of photocatalytic condition on degradation efficiency. **Catalysis Science & Technology**. n. 01, p. 802-809, 2011.

JIMENÉZ, V. M.; GONZALÉZ-ELIPE, A.R.; ESPINÓZ, J.P.; FERNANDÉZ, J.A.; et al. Synthesis of SnO and SnO₂ nanocrystalline powders by the gas phase condensation method.

Sensors and Actuators. n.31, p.29-32, 1996.

KAKIHANA, M.; YOSHYMURA, M. Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. **The chemical society of Japan**. n.72, p.1427-1442. 1999.

KARUNAKARAN, C.; DHANALAKSHMI, R.; GOMATHISANKAR, P.; et al. Phenol-photodegradation on ZrO₂: Enhancement by semiconductors. **Spectrochimica Acta Part**. n. 92, p. 201–206, 2012.

KESKENLER, E.F.; TURGUT, G.; AYDINB, S.; DOGAN, S. W doped SnO₂ growth via sol-gel routes and characterization: Nanocubes. **Optik**, n. 124, p. 4827–4831, 2013.

KESKINEN, H.; TRICOLI, A.; MARJAMAKI, M.; MAKELA, J.M.; PRATSINIS, S.E.; et al. Size-selected agglomerates of SnO₂ nanoparticles as gas sensors Citation: **Journal of Applied Physics**, n.106, 2009.

KONSTANTINOOU, I.K.; ALBANIS, T.A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. **A review, appl. Catal. B: environ**. N. 49, P. 1-14, 2004.

LEA, J.; ADESINA, A.A.; The photo-oxidative degradation of sodium dodecyl sulphate in aerated aqueous TiO₂ suspension . **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. n. 118, p. 111-122, 1998.

LI, X.; SUN, G.; LI, Y.; YU, J.C.; WU, J.; MA, G.H.; ENGAL, T. Porous TiO₂ Materials through Pickering High-Internal Phase Emulsion Templating. **Langmuir**, n. 30, p. 2676–2683, 2014.

LIANG, H.C.; LI, X.Z.; YANG, Y.H. SZE, K.H. Comparison of the degradations of diphenamid by homogeneous photolysis and heterogeneous photocatalysis in aqueous solution. **Chemosphere**. v. 80, p. 366-374.

LIAO, G.; CHEN, S.; QUAN, X.; ZHANG, Y.; ZHAO, H. Remarkable improvement of visible light photocatalysis with PANI modified core–shell mesoporous TiO₂ microspheres. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 102. p. 126-131. 2011.

LIU, H.; REN, X.; CHEN, L. Synthesis and characterization of magnetic metal–organic framework for the adsorptive removal of Rhodamine B from aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 34, p. 278-285, 2015.

LOFRANO, G.; CAROTENUTO, M.; LIBRALATO, G.; DOMINGOS, R.F.; MARKUS, A.; DINI, L.; GAUTAM, R.K.; ROSSI, M.; SHARMA, K. S.; CHATTOPADHYAYA, M.C.; GIUGNJ, M.; MERIC, S. Polymer functionalized nanocomposites for metals removal from water and wastewater: An overview. **Water Research**. n. 92, p. 22-37, 2016.

LÓPEZ-MUNOZ, M.J.; GRIEKEN, R.V.; AGUADO, J.; MARUGÁN, J. Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: Structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts. **Catalysis Today**. n. 101, p. 307–314, 2005.

MACEDO, E.R. **Fotofísica das rodaminas b e 6g: processos fotocatalíticos e de engradecimento da fluorescência**. 2012. 100 f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Vale do São Francisco.

MACEDO, L.C.; ZAIA, D.A.M.; MOORE, G.J.; DE SANTANA, H. Degradation of leather dye on TiO₂: a study of applied experimental parameters on photoelectrocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, n.185, p. 86–93, 2007.

MACIEL, A.P.; PARO, F.; LEITE, R.; LONGO, E.; et al. Dióxido de Estanho nanoestruturado como sensor de NO_x. **Cerâmica**. n.43, p.163-167, 2003.

MAJUMDAR, S. The effects of crystallite size, surface area and morphology on the sensing properties of nanocrystalline SnO₂ based system. **Ceramics International**. v. 41, n. 10, p. 14350-14358, 2015.

MARTINS DE SÁ, M.M.A., **Aplicação de β-Ciclodextrinas no Tingimento de Materiais Têxteis**. 2008. 145 f. Tese de mestrado em Química, Universidade do Minho, Escola de Engenharia.

MAZZER, C.; CAVALCANTI, O. A. Introdução a Gestão Ambiental de Resíduos. **Informa**, v. 16, n.12, p. 67-77, 2004.

MENDONÇA, V. R. Nanocristais de TiO₂: relação entre parâmetros morfológicos, estruturais e fotocatalise. 2010. 83 f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos.

MILLER, C. J.; YU, H.; WAITE, T.D. Degradation of rhodamine B during visible light photocatalysis employing Ag₂AgCl embedded on reduced graphene oxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. n.435 , p. 147– 153, 2013.

MOURA, K.F.. **TiO₂ obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante**. 2013. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba. f. 100, João Pessoa, 2013.

MOURÃO, H. A. J.; MENDONÇA, V. R. Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica. **Química Nova**, v.32, p. 2181-2190, 2009.

MUNNIX, S.; SCHMEITS, M. Eletronic-structure of tin dioxide surface. **Physical Review**, v. 27, n. 12, p. 7624 - 7635, 1983.

NAGARAJA, R.; KOTTAM, N.; GIRIJA, C.R. NAGABHUSHANA. Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye under UV/solar light using ZnO nanopowder synthesized by solution combustion route. **Powder Technology**. v. 215-216, p. 91-97, 2012.

NIREESHA, G.R.; DIVYA, L.; SOWMYA, C.; VENKATESHAN, N.; NIRANJAN, M. AND LAVAKUMAR, V. Lyophilization/Freeze Drying - An Review. **International journal of novel trends in pharmaceutical sciences**. v.3, n. 4, 2013.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental. **Química Nova**, v.21, n.1, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, L.S.; NUNES, L.M. Efeito da variação de temperatura na área superficial de catalisadores a base de nanopartículas de óxido de níquel suportados em MCM-41. 31° **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2008.

ORTELLI, S.; BLOSI, M.; ALBONETTI, S.; VACCARI, A.; DONDI, M.; COSTA, A. L., TiO₂ based nano-photocatalysis immobilized on cellulose substrates. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. n. 276, p.58–64, 2014.

OLIVEIRA, M. M. **Estudo da Influência dos Óxidos de Al, Pr, Ce e La nas propriedades varistoras do sistema SnO₂.CoO.Nb₂O₅** e um novo modelo de degradação. 2002. 186 f. Tese. (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

PADILHA, A.F. **Microscopia Eletrônica de Transmissão**. Engenharia de Metalúrgica e de Materiais. USP.

PARK, H.; CHOI, W. Photocatalytic Reactivities of Nafion-Coated TiO₂ for the Degradation of Charged Organic Compounds under UV or Visible Light. **Journal Phys. Chemistry**. n. 109, p. 11667-11674, 2005.

PLANTARD, G.; GOETZ, V.; CORREIA F.; CAMBON, P.J. et al. Importance of a medium's structure on photocatalysis: Using TiO₂-coated foams. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, n. 95 , p.2437–2442, 2011.

QOURZAL, S.; TAMINI, M.; ASSABBANE, A.; CHOU, Y.A. Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor. *Journal of Colloid and Interface Science*. n. 286, p. 621-626, 2005.

QUEIROZ, B.P.V.; STEFANELLI, T. Biodegradação de corantes têxteis por *anabaena flos-aqual*. **Revista de Engenharia Ambiental**, v. 8, n. 1, p. 026-035. 2011.

QUINA, F. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Química Nova**, v.27, n. 06, 2004.

RAGHU, S.; LEE, C.W.; CHELLAMMAL, S.; PALANICHAMYA, S.; BASHAC, C.A.; et al. Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents- A comparative approach. **Journal of Hazardous Materials**, n. 171, p. 748– 754, 2009.

RAIZADA, P.; SINGHA, P.; KUMAR, A.; SHARMAA, G.; PARE, B.; JONNALAGADDAC, B.S.;THAKUR, P. et al. Solar photocatalytic activity of nano-ZnO supported on activated carbon or brick grain particles: Role of adsorption in dye degradation. **Applied Catalysis: General**, n. 486, p. 159–169 2014.

RAJESHWAR, K. J. Photoelectrochemistry and the environment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 1067-1082, 1995.

RANGEL, J.H.G.; SANTOS, H.C.C.; OLIVEIRA, M.M.; LONGO, E.; et al. Síntese e Caracterização Estrutural De SnO₂ Dopado Com Ni. **HOLOS**, n. 27, v. 4, 2011.

RANTALA, T.T.; RANTALA, T.S.; LANTTO, V. Electronic structure of SnO₂ (110) surface. **Materials Science in Semiconductor Processing**. n. 3, p. 103-107, 2000

REUTERGARTH, L.b.; IANGPASHUK, M.; Photocatalytic decolorization of reactive azo dye: a comparison between TiO₂ and CdS photocatalysts. **Chemosphere**. n.35,p.585–596. 1997

RIBEIRO, M.A.; GAMA, L.; BISPO, A.; NEIVA, L.S.; BERNARDI, M.I.B.; KIMINAMI, R.H.G.A. **Caracterização estrutural e morfológica de pós de TiO₂-ZrO₂ obtidos pelo método dos precursores poliméricos**. Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil.

ROBERT, J.; DAVIS, J.L.; GAINER, G. O.; WU, W. Photocatalytic decolorization of wastewater dyes. *Water Environment Research*. n. 01, p. 66.

ROCHA O.R.S. **Avaliação de diferentes processos oxidativos avançados no tratamento de resíduos de petróleo**. 2010. f.100. Tese de Doutorado (Programa de Pós Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2010.

SAKTHIVEL, S.; NEPPOLIAN, B.; SHANKAR,M.V.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN,V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells.** n.77, p. 65.2003.

SALES, B.H. **SnO₂ Suportado em argila para síntese de Biodísel.** 2009. 88 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós Graduação em Química) Universidade Federal da Paraíba, 2009.

SALGADO, B. C. B. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via Processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, n.14, v. 1, p. 1-8, 2008.

SCHENEIDER, I. A. H. P., T.M.; MACHADO, E.L.; CARISSIMI, E. **Fotodegradação solar e oxidação química (NaOCl) de corantes empregados na indústria de tingimento de ágatas.** XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, p. I-028 ,2000.

SERIN, T.; KARADENIZ, S.; SARI, H.; LU, N. T. PAKMA, O. Electrical, structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis. **Journal of Non-Crystalline Solids.** n. 352, p.209–215, 2006.

SHAABANI, B.; GHESHLAGHI, E.A.; KALANDARAGH, Y.A.; KHODAYARI, A.; et al. Preparation of CuO nanopowders and their catalytic activity in photodegradation of Rhodamine-B. **Advanced Powder Technology**, v. 25, n. 3, p. 1043-1052. 2014.

SHINDE, S.S.; BHOSALE, C.H.; RAIPURE, K.Y. Hydroxyl radical's role in the remediation of wastewater. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology.** v. 116, p. 66-74, 2012.

SILVA, G.C.; CIMINELLI, V.S.T.; FERREIRA, A.M.; PISSOLATI, N.C.; PAIVA, P.R.P.; LÓPEZ, J.L.; et al. A facile synthesis of Mn₃O₄/Fe₃O₄ super paramagnetic nanocomposites by chemical precipitation: Characterization and application in dye degradation. **Materials Research Bulletin**, n. 49, p. 544–551, 2014.

SKOOG, D. A. Analytical Chemistry: An Introduction. Saunders, 2000.

SO, C.M.; CHENG, M.Y.; YU, J.C.; WONG, P. K. Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. **Chemosphere**. n.46, p. 905–912, 2002.

SOUZA, C.R.L. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 2006. 100f. Dissertação de Mestrado em Química Analítica-Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

STAFFORD, T.P.; McCARTHY, R..T.J., Expansion of polystyrene using supercritical carbon dioxide: effects of molecular weight, polydispersity, and low molecular weight components. **Macromolecules**. v. 32, p. 7610–7616, 1990.

STEYTLER, D.C.; ROBINSON, B.H.; EASTOE, J.; IBEL ,K.; DORE, J.C.; MACDONALD, I.; et al. Effects of Solidification of the Oil Phase on the Structure of Colloidal Dispersions in Cyclohexane. **Langmuir**, .n. 9, p. 903-911, 1993.

TALEBIANN, N.; JAFARINEZHAD, F. Morphology-controlled synthesis of SnO₂ nanostructures using hydrothermal method and their photocatalytic applications. **Ceramics International**, n. 39 p. 8311–8317, 2013.

TANG, w.z.; AN, H. UV/TiO₂. Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, **Chemosphere**. n. 31, p. 4158–4170. 1995.

TAVARES, D.S.C. **Fabricação e caracterização de scaffolds compósitos de polímero-hidroxiapatite e polímero-vidro para engenharia de tecidos**. 2014. 66 f. Tese. Escola Superior de Biotecnologia da Universidade Católica Portuguesa. Obtenção de título em Mestre em Engenharia Biomédica.

TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. Campinas, 2004.

TEIXEIRA, C.E. **Sobre a teoria da difração de raios-X em estruturas tridimensionais**. 2014. 145 f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais.

TEOH, W. Y.; DENNY, F.; AMAL, R.; FRIEDMANN, D.; MADLER, L. & FRATSINIS, S. E. Photocatalytic mineralisation of organic compounds: a comparison of flame-made TiO₂ catalysts. *Topics in Catalysis*, n. 44. p. 489, 2007.

TU, C., CAI, Q., YANG, J., WAN, Y., BEI, J.; et al. The fabrication and characterization of poly (lactic acid) scaffolds for tissue engineering by improved solid-liquid phase separation.

Polymers for Advanced Technologies, n. 14, p. 565-573, 2003.

TUNESI, S.; ANDERSON, M. Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended titania ceramic membranes. **Journal of Physical. Chemistry**. n. 95, v. 8, p. 3399–3405, 1991.

VELANI, V. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica do TiO₂ puro e dopado com Ce e Nd**. 2005. 146 f. Tese. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, p. 27 2005.

VELASCO, L.F.; TSYNTSARSKI, B.B.; PETROVAA, A.B.; BUDINOVAA, T.; PETROVA, J.B.; PARRA, B.C.; ANIA, O.; et al. Carbon foams as catalyst supports for phenol photodegradation. **Journal of Hazardous Materials**, n.184, p.843–848, 2010.

VINODGOPAL, K.; PELLER, J.; MAKOGON, O.; KAMAT, P.V., Ultrasonic mineralization of reactive textile azo dye, Remazol Black B. **Water Research**, v.32, p.3646-3650, 1998.

WANG, C.C.; LEE, C.K.; LYU, M.D.;JUANG,L.C.; Photocatalytic degradation of C.I. BasicViolet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: an investigation of the effects of operational parameters. **Dyes and Pigments**. n.76, p. 817–824, 2008.

WANG, D.; DJERDJ, I.; ANTONIETTI, M.; SMARSLY. Polymer-Assisted Generation of Antimony-Doped SnO₂ Nanoparticles with High Crystallinity for Application in Gas Sensors. **Small**, v.4, n. 10, p. 1656-1660, 2008.

WANG, Y.; ZHANG, L.; DENG, K.; CHEN, X.; ZOU, Z. Low temperature synthesis and photocatalytic activity of rutile TiO₂ nanorod superstructures . **Journal of Physical Chemistry**. v.111,n. 06, p. 2709-2714, 2007.

WILHELM, P.; STEPHAN, D. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂TiO₂ nano-spheres. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 185, p. 19-25, 2007.

WITTE, V.; P.; DIJKSTRA, P.J.; VAN DEN BERG, J.W.A.; FEIJEN, J. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. **Journal of Membrane Science**. n.117, p. 1-31, 1996.

WOOD, D.L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review**. v. 5, n.8, p. 3144-3151. 1972.

WU, S.; CAO, H.; YIN, S.; LIU, X.; ZHANG, X. Amino acid-assisted hydrothermal synthesis and photocatalysis of SnO₂ nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry**. v.113. n. 41, p. 17893-17898, 2009.

WU, T.; LIU, G.; ZHAO. Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous TiO₂ Dispersions. **Journal Phys. Chemistry**. n. 102, p. 5845-5851, 1998.

XIAO, H.; QU, F.; UMAR, A.; WU, X.; Facile synthesis of SnO₂ hollow microspheres composed of nanoparticles and their remarkable photocatalytic performance. **Materials Research Bulletin**. v. 74, p. 284-290, 2016.

XU, H.; WANG, W.; ZHU, W. Shape evolution and size-controllable synthesis of Cu₂O octahedra and their morphology-dependent photocatalytic properties. **Journal of Physical Chemistry**. v. 110, n. 28, p. 13834- 13834, 2006.

XU, Y.H.; LIU, W.C.; SHI, J.; ZHAO, H.; YAN, S. Photocatalytic discoloration of Methyl Orange by anatase/schorl composite: optimization using response surface method. *Environ. Science. Pollut. Res.* n. 21, p. 1582–1591, 2014.

YASMINA, M.; MOURAD, K.; MOHAMMED, H. S.; KHAOULA, C.; et al. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. **Energy Procedia**, n. 50, p. 559 – 566, 2014.

YU, K.; YANG, S.; HE, H.; SUN, C.; GU, C. and JU, Y. Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over NaBiO₃: Pathways and Mechanism. **Journal Phys. Chemistry**. n. 113, 10024–10032, 2009.

YUAN, H.; XU, J. Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Nanometer SnO₂. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v.1, n.3, 2010.

ZAMAND,N.; POUR, N.A.; MOHAMMAD, R.H.;MOHAMMAD, I.; et al. Size-controlled synthesis of SnO₂ nanoparticles using reverse microemulsion method. **Solid State Sciences**, n. 33, p.6-11. 2014.

ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P.A. Corantes têxteis e Meio Ambiente. **Ciência Hoje**, v.29, p.61-64, 2001

ZHANG, H.; QIAN, L. Controlled freezing and freeze drying: a versatile route for porous and micro-nano-structured materials. *Journal Chemistry Technol. Biotechnology*. n. 86, p. 172-184, 2011.

ZHANG, R.; MA, P.X. Poly(α -hydroxy acids)/hydroxyapatite porous composites for bone tissue engineering I. Preparation and morphology. **Journal of Biomedical Materials Research**. n. 44 , p. 446-455, 1999.

ZHIYONG, Y.; BENSIMON, M.; SARRIA, V.; STOLITCHNOV, I.; JARDIN, W.; LAUB, D.; MIELCZARSKI, H.J.; MIELCZARSKI, L.; MINSKER, K.; KIWI, J. ZnSO₄-TiO₂ doped catalyst with higher activity in photocatalytic processes. **Applied Catalysis B: Environmental**. n. 76, p.185–195, 2007.

ZHU, C.Q.; LU, B.G.; SU, Q.; XI, E.Q.; LAN, W. A simple method for the preparation of hollow ZnO nanospheres for use as a high performance photocatalyst. **Nanoscale**. v. 04 p. 3060, 2012.

ZOLLINGER, H. Interdisciplinary Aspects of Chemistry. **Chimia**, v.41, n.4, p.95-95, 1987. ZONG, Y.; CAO, Y. ; JIA, D.; HU, P.; et al. The enhanced gas sensing behavior of porous nanocrystalline SnO₂ prepared by solid-state chemical reaction. **Sensors and Actuators**, n. 145, p. 84–88, 2010.