



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA**

JÉSSICA LUISA ALVES DO NASCIMENTO

**EFEITOS ESTRUTURAIS E SUAS INFLUÊNCIAS NAS PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DE SnO₂ SINTETIZADO PELO MÉTODO DOS
PRECURSORES POLIMÉRICOS**

CAMPINA GRANDE - PB

2021

JÉSSICA LUISA ALVES DO NASCIMENTO

**EFEITOS ESTRUTURAIS E SUAS INFLUÊNCIAS NAS PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DE SnO₂ SINTETIZADO PELO MÉTODO DOS
PRECURSORES POLIMÉRICOS**

Trabalho de Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito à obtenção do título de mestre em química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientadora: Prof. Dr^a. Mary Cristina Ferreira Alves

Coorientador: Dr. André Luiz Menezes de Oliveira

CAMPINA GRANDE - PB

2021

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

N244e Nascimento, Jéssica Luisa Alves do.
Efeitos estruturais e suas influências nas propriedades fotocatalíticas de SnO₂ sintetizado pelo método dos precursores poliméricos [manuscrito] / Jéssica Luisa Alves do Nascimento. - 2021.
67 p. : il. colorido.

Digitado.
Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.
"Orientação : Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves, Departamento de Química - CCT."

1. Óxido de estanho. 2. Estrutura rutilo. 3. Fotocatálise. 4. Corantes. I. Título

21. ed. CDD 549.524

JÉSSICA LUISA ALVES DO NASCIMENTO

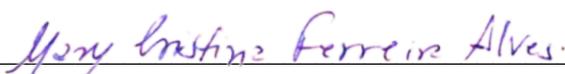
EFEITOS ESTRUTURAIS E SUAS INFLUÊNCIAS NAS PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DE SnO₂ SINTETIZADO PELO MÉTODO DOS PRECURSORES
POLIMÉRICOS

Trabalho de Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Estadual da Paraíba, como
requisito à obtenção do título de mestre em
química

Área de concentração: Química Inorgânica

Aprovada em: 27/08/2021.

BANCA EXAMINADORA



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



Dr. André Luiz Menezes de Oliveira (Coorientador)
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)



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



Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Dedico aos meus pais, filhos, irmã, minha querida Mary e
aos meus avós (memória).

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser minha fortaleza e meu guia, mantendo-me sempre firme nos inúmeros obstáculos enfrentados nessa trajetória.

Aos meus pais Marineide Alves e José Enaldo, a quem tenho tanto orgulho de ser filha, apesar de todas as dificuldades, sempre me apoiaram, e me incentivaram a continuar na caminhada.

Aos meus filhos amados Ryan e João Pietro, por todo amor que me retribuem tornando meus dias mais felizes e por serem meu motivo diário para lutar e nunca desistir.

Aos minha irmã Luana Thaynan que sempre me manteve firme com palavras de apoio, carinho e por compreender a importância dessa conquista.

A todas as minhas tias (os) em especial tia Dulce, primas (os) por todo carinho e incentivo.

A professora e orientadora Mary Cristina Ferreira Alves, a quem tenho muito carinho e admiração. Agradeço pela oportunidade única e por acreditar em mim para fazer parte do seu grupo de pesquisa, por sua paciência, confiança, compreensão e todo conhecimento transferido

Ao meu Coorientador Dr. André Luís Menezes que aceitou prontamente essa missão, contribuindo sempre com seu conhecimento e compreensão.

A todos os professores das disciplinas que cursei onde pude aprender e compartilhar conhecimentos.

Aos amigos adquiridos no decorrer dessa jornada.

Aos colegas que fazem parte do MATIPECA e do LabSIQ-UEPB

A banca examinadora por se prontificar na avaliação, trazendo contribuições valiosas para melhoria do meu trabalho.

A PPGQ-UEPB, pela oportunidade de fazer parte.

Aos funcionários da limpeza, técnicos e secretários pela prontidão.

A UFPB e UFCG pelas análises realizadas no LACOM e CERTBIO.

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

Muito obrigada!

“Desistir... eu já pensei seriamente nisso, mas nunca me levei realmente a sério; é que tem mais chão nos meus olhos do que o cansaço nas minhas pernas, mais esperança nos meus passos do que tristeza nos meus ombros, mais estrada no meu coração do que medo na minha cabeça.”

(Cora Coralina)

RESUMO

O dióxido de estanho, SnO₂, puro e dopado, tem sido amplamente investigado e utilizado em diversas aplicações, tais como: sensor de gases, célula fotovoltaicas, diodo emissores de luz, fotocatalisador heterogêneo para remediação ambiental, entre outros. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência de parâmetros estruturais do SnO₂ no processo de descoloração e degradação de corantes aniônico e catiônico. As amostras de óxido foram obtidas pelo método dos precursores polimérico, cristalizadas a 700°C por diferentes tempos de calcinação (2, 4 e 6 horas), e caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopias Raman e de absorção na região do infravermelho (IV) e ultravioleta-visível (UV-vis). A eficiência fotocatalítica do SnO₂ foi avaliada na degradação do corante catiônico, corantes violeta cristal (VC), e aniônico, o alaranjado G (AG), utilizando um reator fotoquímico equipado com uma lâmpada UVC 30 W ($\lambda = 254 \text{ nm} \approx 4,9 \text{ eV}$), variando a massa do catalisador (0,1 a 0,5 g) e concentrações dos corantes (5 ppm a 20 ppm). Os resultados estruturais por DRX das amostras de SnO₂ confirmaram a formação de fase cristalina tetragonal do tipo rutilo (grupo espacial *P42/mnm*). Os cálculos de largura a meia altura (FWHM) e tamanho médio de cristalito (TC) realizados a partir dos padrões de DRX das amostras mostraram uma diminuição da FWHM e aumento do TC em função do aumento do tempo de calcinação dos materiais, indicando uma maior organização estrutural a longo alcance para as amostras tratadas em maior tempo. Os espectros Raman de todas as amostras confirmaram a presença dos modos vibracionais e modos acústicos translacionais e longitudinais presentes no SnO₂, também foi observado que o aumento do tempo de calcinação do SnO₂ diminuiu os valores de FWHM em relação aos modos clássicos A_{1g} e B_{2g}, sugerindo maior grau de simetria no ambiente dos octaedros distorcidos. Em relação às propriedades fotocatalíticas dos materiais, a amostra tratada a 700 °C por 2 horas apresentou melhor resultado com máxima eficiência de 91,27% na descoloração do VC e 65,13% na descoloração do AG após 6 h de exposição à luz UVC. Adicionalmente, foi estudado a influência da massa de catalisador e concentração dos corantes, verificou-se que o melhor resultado foi de 0,1 g e 0,5 g de catalisador para os corantes VC e AG, respectivamente. Quanto a concentração de corante o aumento promoveu uma diminuição da eficiência fotocatalítica, o que pode estar relacionado com a dificuldade de interação da luz com o catalisador devido ao excesso de corante no meio reacional.

Palavras-Chave: Óxido de estanho. Indústrias têxteis. Poluentes orgânicos. Corantes.

ABSTRACT

Tin dioxide, SnO₂, in its pure and doped form have been extensively investigated and applied in several applications, such as gas sensors, photovoltaic cells, light-emitting diodes and heterogeneous photocatalysts for environmental remediation, among others. Thus, this work aimed to evaluate the influence of structural parameters the SnO₂ in the discoloration and degradation process of anionic and cationic dyes. The oxide samples were obtained by the polymeric precursor method, crystallized at 700°C for different calcination times (2, 4 and 6 hours), and characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman and absorption spectroscopy in the region infrared (IR) and ultraviolet-visible (UV-vis). The photocatalytic efficiency of SnO₂ was evaluated in the degradation of the cationic dye, crystal violet (CV), and anionic dye, orange G (OG), using a photochemical reactor equipped with a 30 W UVC lamp ($\lambda = 254 \text{ nm} \approx 4.9 \text{ eV}$), varying the catalyst mass (0.1 to 0.5 g) and dye concentrations (5 ppm to 20 ppm). The structural results by XRD of the SnO₂ samples confirmed the formation of a tetragonal crystalline phase of the rutile type mean crystallite size (DC) performed from the XRD standards of the samples showed a decrease in FWHM and an increase in DC as a function of the increase in the calcination time of the materials, indicating a greater long-range structural organization for samples treated longer. The Raman spectra of all samples confirmed the presence of vibrational modes and translational and longitudinal acoustic modes present in SnO₂, it was also observed that the increase in SnO₂ calcination time decreases the FWHM values in regarding to the classic modes A_{1g} and B_{2g}, suggesting a greater degree of symmetry in the distorted octahedra environment. Regarding the photocatalytic properties of the materials, the sample treated at 700 °C for 2 hours showed the best result with maximum efficiency of 91.27% in CV decolorization and 65.13% in OG decolorization after 6 h of exposure to UVC light. Additionally, the influence of catalyst mass and dye concentration was studied, and it was found that the best result was 0.1 g and 0.5 g of catalyst for CV and OG dyes, respectively. As for dye concentration, the increase promoted a decrease in photocatalytic efficiency, related to the difficulty of interaction of light with the catalyst due to excess dye in the reaction médium.

Keywords: Tin Oxide. Textile industries. Organic pollutants. Dyes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura molecular do corante violeta cristal (VC).....	21
Figura 2 – Estrutura molecular do corante alaranjado G (AG).....	22
Figura 3 – Mecanismo simplificado da geração de radicais na fotocatalise heterogênea.....	25
Figura 4 – (a) Estrutura cristalina de SnO ₂ e (b) ambiente de octaedros distorcidos formados pelos átomos de Sn e O.....	27
Figura 5 – Representação esquemática das reações no Método dos Precursores Poliméricos.....	29
Figura 6 – Fluxograma da síntese do citrato de estanho.....	33
Figura 7 – Fluxograma da síntese do óxido de estanho (SnO ₂) pelo método dos precursores poliméricos.....	34
Figura 8 – Ilustração do fotoreator utilizado nos testes fotocatalíticos.....	37
Figura 9 – Imagens obtidas por um microscópio óptico do óxido de estanho tratado em diferentes tempos de tratamento térmico: (a,b) SnO ₂ -2h (c,d) SnO ₂ -4h e (e,f) SnO ₂ -6h.....	40
Figura 10 – Representação esquemática dos deslocamentos atômicos para os modos ativos no Raman do SnO ₂	43

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Padrões de DRX das amostras de SnO ₂ calcinadas a 700 °C em diferentes tempos.....	38
Gráfico 2 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de SnO ₂ calcinadas a 700 °C em diferentes tempos.....	41
Gráfico 3 – Espectros Raman das amostras de SnO ₂ calcinadas a 700 °C em diferentes tempos.....	42
Gráfico 4– Valores de FWHM das bandas em torno A1g e B2g obtidos a partir dos espectros Raman das amostras de SnO ₂	44
Gráfico 5 – Valores do <i>band gap</i> estimados para as amostras de SnO ₂ tratadas a 700 °C em diferentes tempos de calcinação utilizando método Tauc.....	45
Gráfico 6: Espectro de absorção no UV-visível dos corantes (a) VC e (b) AG após teste de adsorção, sem irradiação UV e na presença do catalisador de SnO ₂	46
Gráfico 7 – Espectros de absorção no UV-visível da solução de VC antes e após fotocatalise utilizando as amostras de SnO ₂ como catalisadores	48
Gráfico 8 - Espectros de absorção no UV-visível da solução de AG antes e após fotocatalise as amostras de SnO ₂ como catalisadores	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos corantes têxteis segundo a estrutura química.....	19
Tabela 2 – Métodos físico-químicos utilizados para tratamento de efluentes contaminados com alguns poluentes orgânicos.....	23
Tabela 3 - Dióxido de estanho aplicados na fotocatalise heterogênea de diferentes corantes.....	30
Tabela 4 – Reagentes utilizados na síntese de SnO ₂	32
Tabela 5 – Valores de FWHM e tamanho médio de cristalitos (TC) das amostras de SnO ₂	39
Tabela 6 - Porcentagem de descoloração do corante VC (monitoramento da variação da banda de absorção em 583 nm).....	49
Tabela 7 – Porcentagem de descoloração do corante AG (monitoramento da variação da banda de absorção em 480 nm).....	51
Tabela 8 - Fotocatálise da solução de VC 5ppm (banda 583 nm) utilizando diferentes massas da amostra de SnO ₂ 700°C/2h:.....	52
Tabela 9 : Fotocatálise da solução de AG 5ppm (banda 480 nm) utilizando diferentes massas da amostra de SnO ₂ 700°C/2h.....	53
Tabela 10 : Fotocatálise da solução de VC (banda 583 nm) utilizando 0,1g de SnO ₂ 700°C/2h em diferentes concentrações do corante (5, 10, 15 e 20ppm).....	54
Tabela 11 : Fotocatálise da solução de AG (banda 480 nm) utilizando 0,1g de SnO ₂ 700°C/2h em diferentes concentrações do corante (5, 10, 15 e 20ppm).....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG – Alaranjado G

BC– Banda de condução

BV – Banda de valência

D – Doador de elétrons

TC – Tamanho do Cristalito

DRX – Difractometria de raios -X

e^- – Elétron

E_g – Energia de band gap

eV – Elétron-volt

FWHM - Largura e meia altura, do inglês *Full Width at Half Maximum*

h^+ – Buraco ou lacuna

IV – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

pH – Potencial Hidrogeniônico

POA's – Processos Oxidativos Avançados

R – Receptor de elétron

SC – Semicondutor

UV-C – Radiação ultravioleta que predispõe o câncer, do inglês *Ultraviolet Cancer*

UV-Visível – Espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta e Visível

VC- Violeta Cristal

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3 REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1 POLUENTES ORGANICOS	17
3.2 CORANTES POLUENTES E IMPACTOS AO MEIO AMBIENTE	18
3.2.1 Violeta cristal.....	20
3.2.2 Alaranjado G.....	21
3.3 MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE POLUENTES	22
3.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	24
3.5 DIÓXIDO DE ESTANHO	26
3.5.1 Estutura do dióxido de estanho (SnO_2).....	26
3.5.2 Métodos de obtenção dos óxidos SnO_2	27
3.5.3 Aplicações do dióxido de estanho na fotocatalise heterogênea - corantes	29
4 METODOLOGIA	32
4.1 SÍNTESE DO SnO_2 :	32
4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS	35
4.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	35
4.2.2 Difração de Raios X	35
4.2.3 Espectroscopia Raman.....	36
4.2.4 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível.....	36
4.2.5 Microscopia Ótica (MO).....	36
4.3 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS TESTES FOTOCATALÍTICOS.....	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	38

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	38
5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	41
5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	42
5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL (UV-vis).....	44
5.5 Testes de adsorção - corantes violeta cristal (vc) e alaranjado g (ag).....	46
5.6 TESTES FOTOCATALÍTICOS.....	47
5.6.1 Teste fotocatalítico dos corantes VC e AG avaliando a influência do tempo de tratamento térmico do SnO ₂	47
5.6.2 Avaliação da influência da massa do SnO ₂ na degradação dos corantes VC e AG.....	52
5.6.3 Avaliação da eficiência do catalisador em relação as diferentes concentrações dos corantes VC e AG.....	53
6 CONCLUSÕES.....	56
REFERÊNCIAS.....	58

1 INTRODUÇÃO

Nosso planeta vem sendo afetado por problemas ambientais há décadas, em especial os recursos hídricos que vêm representando grande destaque e preocupação para a população, pesquisadores e ambientalistas no decorrer dos anos. O descarte de efluentes domésticos e principalmente industriais em corpos hídricos tem sido uma grande problemática para a sociedade moderna (BELTRAME *et al.*, 2016; ANASTOPOULOS *et al.*, 2020).

Com a excessiva utilização de corantes nos processos industriais em especial as indústrias têxteis, o descarte de forma inadequado dessas substâncias tem aumentado a contaminação dos corpos hídricos devido a elevada carga de matéria orgânica, causando danos irreparáveis ao ecossistema e vida aquática (ASSIS *et al.*, 2018).

Dentre os corantes utilizados na indústria têxtil destacam-se o violeta cristal e o alaranjado G. O violeta cristal, pertencente ao grupo trifenilmetano, é um composto catiônico de alta reatividade com diversos substratos (REHMAN *et al.* 2017; KHAN *et al.*, 2018). Por outro lado, o corante alaranjado G ou laranja ácido é um composto aniônico que pertence ao grupo dos azo-corantes (-N=N-). Cerca de 70% dos corantes utilizados nas indústrias têxteis pertencem a esse grupo (ZHA *et al.*, 2018; HAMAD *et al.*, 2018).

A busca por novas metodologias de remoção destes corantes tem se tornado um atrativo para grupos de pesquisadores, mas, também um grande desafio enfrentado. Muitos métodos físicos, químicos e biológicos são utilizados como alternativa para o tratamento destes poluentes, porém alguns muitas vezes acabam apenas transferindo o problema de uma fase para outra (JÚNIOR *et al.*, 2017).

Dentre os métodos químicos, os processos oxidativos avançados (POA's) destacam-se devido à alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos. Nos POA's encontram-se os processos homogêneos e heterogêneos, fotoquímicos e não fotoquímicos. Os POA's são representados por um grupo de técnicas caracterizadas pela geração de radicais livres, como por exemplo o radical hidroxila. A fotocatalise heterogênea utiliza semicondutores na produção de radicais hidroxila por meio da irradiação de luz e é uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes industriais e descontaminação ambiental (OLIVEIRA, 2013; AJMAL *et al.*, 2016; HONÒRIO *et al.*, 2018 e WAKI *et al.*, 2020).

Os semicondutores são utilizados como catalisadores nas reações de degradação dos compostos orgânicos, sendo de extrema importância para o sucesso da fotocatalise

heterogênea. Nesse sentido, óxidos simples (SnO_2 , TiO_2 , ZnO_2 , NiO , WO_3) vêm sendo utilizados por serem considerados bons semicondutores, e têm apresentado bons resultados de degradação de diferentes poluentes orgânicos (DAS *et al.*, 2018). Em particular, o dióxido de estanho SnO_2 tem se destacado devido a suas características intrínsecas, tais como: condutividade do tipo-n, que é responsável pela condutividade do material, boas características ópticas, elétricas, elevada estabilidade térmica, entre outras. Além disso, o SnO_2 é um semicondutor com *band gap* largo, tais propriedades podem desempenhar um papel fundamental na fotocatalise heterogênea (LAVANYA *et al.*, 2015; SAKTHIRAJ e BALACHANDRAKUMA, 2015.)

Portanto, o presente trabalho tem como finalidade sintetizar o SnO_2 através do método dos Precursores Poliméricos e principalmente estudar as variações estruturais de acordo com o tempo de tratamento térmico do óxido e assim correlacionar com suas propriedades fotocatalíticas, no processo de degradação do corante violeta cristal (VC) e alaranjado G (AG).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar o SnO₂ pelo método dos precursores poliméricos com diferentes tempos de tratamento térmico, visando avaliar as características estruturais e os impactos nas propriedades fotocatalíticas dos óxidos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Investigar o efeito do tempo de tratamento térmico na organização estrutural e na qualidade cristalina do SnO₂ utilizando as técnicas de DRX, infravermelho e Raman;
- ✓ Estudar a influência do tempo de tratamento térmico nas propriedades eletrônicas dos óxidos por espectroscopia de UV-visível;
- ✓ Avaliar os efeitos estruturais (simetrias e assimetrias) nas propriedades fotocatalíticas das amostras de SnO₂ tratadas em diferentes tempos de calcinação na descoloração dos corantes violeta cristal e alaranjado G;
- ✓ Investigar a influência de parâmetros, como a massa do catalisador e a concentração da solução dos corantes nas propriedades fotocatalíticas do SnO₂.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 POLUENTES ORGÂNICOS

Há décadas a humanidade vem sofrendo grandes consequências no que diz respeito à poluição ambiental (atmosférica, do solo, radioativa, hídrica, etc.) causada pelas indústrias, veículos, descarte indevido de resíduos domésticos, hospitalares, entre outros. Nesse âmbito, os problemas ambientais e principalmente de recursos hídricos vêm representando grande preocupação para a população, pesquisadores e ambientalistas. O descarte de resíduos em corpos hídricos tem sido uma grande problemática para a sociedade moderna (BELTRAME *et al.*, 2016; ANASTOPOULOS *et al.*, 2020, KURADE *et al.*, 2021, SHI *et al.*, 2021).

Poluentes orgânicos vêm ganhando destaque nas últimas décadas e atraindo interesse de pesquisadores por todo mundo. De acordo com Montagner *et al.*, 2017, no Brasil as pesquisas relacionadas com pesticidas iniciaram-se em 1995 com os trabalhos de Lanchote *et al.*, determinando pesticidas da classe das triazinas no Córrego Espriado localizado na região de Ribeirão Preto (SP), e Stumpf *et al.*, ao estudarem a presença de 60 pesticidas na Lagoa de Juturnaíba.

Estes contaminantes constituem uma diversidade de substâncias tóxicas que têm sido liberadas em diferentes ambientes (solo, água e ar) para as quais há pouca regulamentação, gerados como resultado da introdução e aplicação de novos processos tecnológicos, bem como aqueles contaminantes que anteriormente presentes no ambiente, mas que não puderam ser determinados devido à falta de métodos e equipamentos analíticos sensíveis para sua quantificação. Eles podem ser tanto de origem antrópica (presentes em efluentes domésticos, industriais, hospitalares e aqueles provenientes das atividades agrícola e pecuária), quanto de forma natural (diferentes espécies de plantas, por exemplo) (MONTAGNER *et al.*, 2017; TANG *et al.*, 2019; ANASTOPOULOS *et al.*, 2020).

Os fármacos, pesticidas, hormônios, corantes, produtos têxteis sintéticos, adoçantes artificiais, alguns microrganismos e toxinas de algas, são substâncias que podem ser introduzidas em larga escala no meio ambiente e devido sua alta toxicidade, podem afetar a vida aquática e seres humanos provocando impactos ambientais por um longo período de tempo (HERNANDEZ-VARGAS *et al.*, 2018; BILAL *et al.*, 2019; GOPINATH *et al.*, 2020).

De acordo com Gopinath *et al.*, (2020), os contaminantes são classificados em diversas classes, dependendo da sua finalidade e origem: Poluentes orgânicos persistentes (POP), produtos farmacêuticos e produtos para cuidados pessoais (PPCPs), produtos químicos desreguladores endócrinos (EDCs), produtos químicos agrícolas (pesticidas, herbicidas). Os corantes sintéticos utilizados em diversos setores (indústrias em especial as têxteis, na medicina, na fabricação de canetas entre outros) são classificados como poluentes orgânicos persistentes (POP), pois são de difícil degradação e remoção possuindo um elevado teor de toxicidade e são descartados de forma inadequada, sem um tratamento prévio eficiente nos corpos hídricos, causando danos irreparáveis ao meio ambiente (ASSIS *et al*, 2018, VARAKINA *et al*, 2021, CHEN, *et al*, 2021).

A presença excessiva e acumulação de POPs nas cadeias alimentares tem um grande impacto na saúde e bem-estar das pessoas. Em um trabalho recente Mansouri e Reggabi, (2021), estudaram a exposição de pessoas a produtos químicos desreguladores endócrinos e principalmente POPs no meio ambiente pode contribuir para o desenvolvimento de diabetes tipo 2 em pessoas.

3.2 CORANTES POLUENTES E IMPACTOS AO MEIO AMBIENTE.

Nesse contexto, a contaminação da água tornou-se uma situação preocupante devido ao descarte de efluentes industriais, que incluem principalmente corantes, utilizados significativamente em tecidos, papéis, látex, medicamentos, plásticos, couro, cosméticos e alimentos. (TANG *et al*, 2019; ZARRIN *et al*, 2020).

O tingimento de tecidos começou há milhares de anos e a diversidade de corantes existente é enorme. Por muitos séculos, os pigmentos eram extraídos de flores, frutos, sementes, raízes que são chamados corantes naturais. Já os corantes sintéticos surgiram no fim do século XIX, onde fabricantes de corantes sintéticos estabeleceram-se na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça suprindo as necessidades das indústrias que fabricavam tecidos, couro e papel sendo absorvido também pelas indústrias alimentícias, de cosméticos. Eles apresentam como características cores vivas e alto poder de fixação, mas em contrapartida devido as suas estruturas complexas são de difícil degradação (AZEREDO *et al*, 2016).

A emissão de efluentes proveniente das indústrias têxteis é um dos responsáveis pelas alterações da qualidade dos corpos hídricos receptores. Os corantes utilizados nessas indústrias geralmente possuem uma elevada carga orgânica, que dependendo do

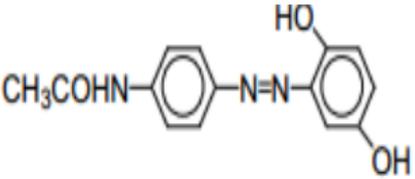
tipo de corante e o local onde é descartado podem reagir com outras substâncias presentes no meio originando subprodutos mutagênicas e carcinogênicas. Há uma estimativa que cerca de 20% dos corantes utilizados são descartados nos efluentes devido às perdas ocorridas durante o processo de tingimento (RAWAT *et al.*, 2015; DAS *et al.*, 2018; AZIZ *et al.*, 2020).

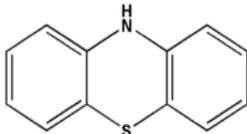
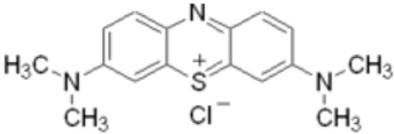
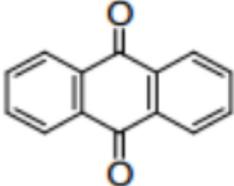
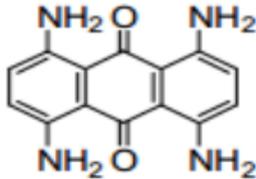
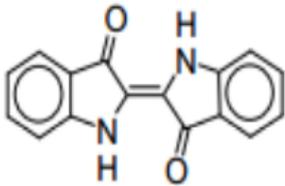
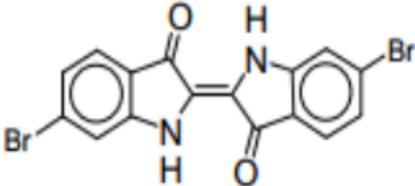
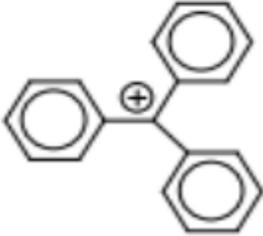
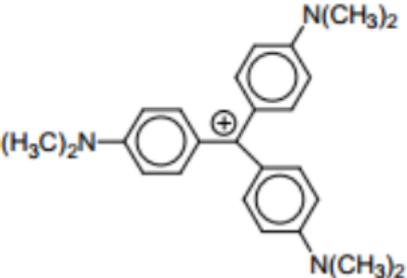
A molécula do corante utilizado no tingimento da fibra têxtil divide-se em dois grupos, o grupo cromóforo, responsável pela cor do composto através da absorção de uma parte da energia radiante, e o grupo auxocromo que é a estrutura responsável pela fixação à fibra e intensificação da cor. Estes grupos são constituídos por um sistema de ligações duplas conjugadas, com os grupos funcionais (auxocromos), que são substituintes doadores ou aceitadores de elétrons (NEEDLES; NASSAU, 1998; ALCÂNTARA *et al.*, 2017).

Quanto à classe, os corantes dividem-se principalmente em duas: a primeira é composta por corantes que contém grupos funcionais aniônicos e incluem os corantes ácidos, diretos, mordentes e reativos. Além disso, estes corantes contém sais sódicos dos grupos funcionais sulfônicos e carboxílicos responsáveis pela solubilidade em água. A segunda classe é constituída de corantes que contém grupos funcionais catiônicos (Corantes catiônicos ou básicos) que são sais catiônicos coloridos derivados de aminas. Os cátions dos corantes básicos migram para as cargas negativas contidas nas fibras. Os corantes dessa classe devem ser utilizados em fibra celulósica, proteica, nylon, acrílico e fibras sintéticas especificamente modificadas (ZHA *et al.*, 2018).

Quanto à estrutura química, os corantes podem ser classificados como mostra a tabela 1:

Tabela 1: Classificação dos corantes têxteis segundo a estrutura química

Família	Grupos Funcionais	Exemplo
Azóicos	Ar-N=N-Ar	

Fenotiazinas		
Antraquinonas		
Indólicos		
Derivados do Triarilmetano Ou Trifenilmetano		

Fonte: adaptada LEAL, 2011.

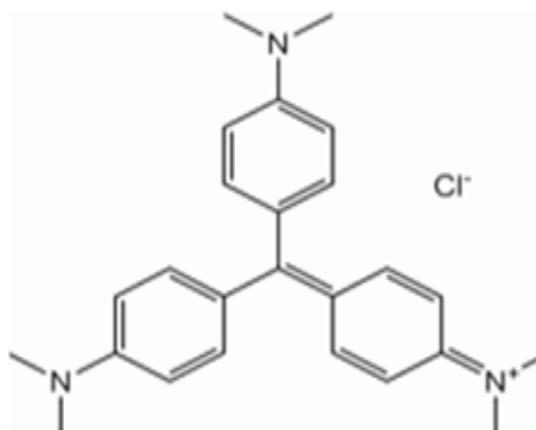
Uma Diversidade de corantes são utilizados em grande escala nas indústrias têxteis na etapa de tingimento das fibras, dentre os quais podemos citar o violeta cristal e o alaranjado G, dois corantes amplamente utilizados nessas industrias.

3.2.1 Violeta Cristal

O corante violeta cristal (VC) ou violeta de metila, pertencente ao grupo

trifenilmetano (Figura 1), apresenta banda de absorção máxima em 583 nm. É um composto catiônico que possui alta reatividade e também conhecido por causar irritação nos olhos, pele e aparelho digestivo (REHMAN *et al.*, 2017; KHAN *et al.*, 2018; MOHANTY *et al.*, 2020).

Figura 1: Estrutura molecular do corante violeta cristal (VC).



Fonte: adaptada REHMAN *et al.*, 2017.

O principal uso do violeta cristal (VC) é no tingimento têxtil, no entanto é aplicado em diversas áreas. Na química, ele pode ser utilizado como indicador de pH. Na medicina, ele é conhecido como violeta de genciana, ingrediente ativo na coloração de Gram, usado para classificar bactérias. Além disso, o VC também é largamente utilizado nas tintas de canetas esferográficas azuis (REHMAN *et al.*, 2017; HAMZA *et al.*, 2018).

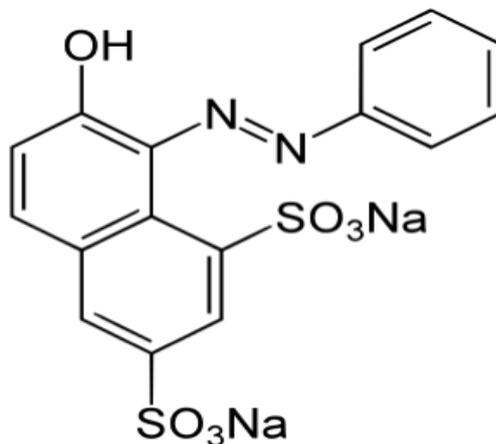
3.2.2 Alaranjado G

O corante alaranjado G ou laranja ácido 10 (Figura 2) é um corante aniônico que pertence ao grupo dos azo-corantes (-N=N-), no qual o anel benzeno é geralmente conectado a diferentes substituintes (-NO₂, -OH, -CH₃, -SO₃, etc.). Cerca de 70% dos corantes utilizados nas indústrias têxteis pertencem a esse grupo.

Este composto apresenta bandas de absorção em 480 nm que é relacionada ao composto azo, e a absorção em 332 nm que é atribuída à estrutura do anel naftaleno na molécula de AG. Além disso, apresenta banda em 248 nm característica da estrutura do

anel de benzeno. Normalmente, quando este corante é metabolizado pode gerar aminas aromáticas que são conhecidas pela sua toxicidade (ALCÂNTARA *et al.*, 2017; ZHA *et al.*, 2018; HAMAD *et al.*, 2018).

Figura 2: Estrutura molecular do corante alaranjado G (AG)



Fonte: adaptada ZHA *et al.*, 2018.

Além de ser amplamente aplicado no tingimento de tecidos devido à sua pigmentação, o corante AG também é utilizado em papel, couro, madeira, plástico, cosméticos, corantes de borracha, bem como para preparar materiais ópticos, marcadores moleculares fluorescentes e na medicina é muito utilizado no exame de Papanicolau (PARK *et al.*, 2018; ZHA *et al.*, 2018).

3.3 MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE POLUENTES

Vários métodos (químicos, físicos e biológicos) vêm sendo utilizados para o tratamento de efluentes contaminados por corantes, entre eles podemos destacar os métodos físico-químicos que tem apresentado boa eficiência. Um resumo de métodos físico-químicos encontrados na literatura é apresentado na tabela 2:

Tabela 2: Métodos físico-químicos para tratamento de efluentes contaminados com alguns poluentes orgânicos

Método de tratamento	Aplicação
Eletrofloculação	Junior <i>et al.</i> , (2017), utilizaram a técnica de eletrofloculação na descoloração do corante azul de metileno em solução sintética, obtendo 64 % de descoloração do corante na solução, utilizando um eletrodo de alumínio.
Ozonização	Cardoso <i>et al.</i> , (2016), utilizaram a ozonização para o tratamento de efluentes reais, apresentando cerca de 85% de descoloração dessas águas residuais. No processo, foi utilizado um cilindro de oxigênio seco acoplado a um gerador de ozônio com taxa de fluxo de 1-4 L.min ⁻¹ e um eletrodo de TiO ₂ .
Adsorção	Wong <i>et al.</i> , (2020), realizaram a adsorção para remoção do vermelho do Congo e o preto reativo 5, utilizando resíduos de café modificado com polietilenoimina como adsorvente. Os adsorventes apresentaram eficiência de 76% e 80% de remoção do vermelho do Congo e preto reativo 5, respectivamente..
Foto-fenton	Sriprom <i>et al.</i> , (2020) utilizaram o processo foto-fenton, Fe/TiO ₂ na presença de H ₂ O ₂ , na descoloração do corante laranja de metila e avaliaram os parâmetros que afetam a eficiência da reação de oxidação foto-fenton.
Fotocatálise heterogênea	Mahmood <i>et al.</i> , (2020), sintetizaram SnO ₂ puro e sulfatado e avaliaram a atividade fotocatalítica dos materiais na degradação do corante rodamina B, os autores observaram que a amostra com surfactante apresentou uma eficiência de 91,7% de degradação do corante após 120 min.

Entre os métodos físico-químicos citados anteriormente, os processos oxidativos avançados (POA's) têm se mostrado como alternativa para tratamento de resíduos, em especial a fotocatalise heterogênea.

3.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Os processos oxidativos avançados (POA's) destacam-se devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos, tais como: pesticidas, surfactantes, fármacos, clorofenóis, benzeno entre outros. Tais processos possuem a capacidade de mineralizar os poluentes transformando contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (AJMAL *et al.*, 2016; WAKI *et al.*, 2020)

Os POA's dividem-se em processos homogêneos e heterogêneos, fotoquímicos e não fotoquímicos. Os processos homogêneos e heterogêneos especificam a natureza do meio de reação em que o processo ocorre. Quando uma única fase está presente no processo, ele é chamado homogêneo, e quando apresenta mais de uma única fase o processo é chamado de heterogêneo. No processo heterogêneo, há presença da fase sólida (catalisador) e da fase fluida (gás ou líquido). Os processos classificados como fotoquímicos e não fotoquímicos são aqueles em que radicais são gerados pela absorção ou não de radiação, respectivamente (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Os POA's são representados por um grupo de técnicas caracterizadas pela geração de radicais livres, como por exemplo o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Os radicais hidroxila $\cdot\text{OH}$ podem ser gerados a partir de vários processos como a fotocatalise heterogênea que utiliza semicondutores para acelerar a produção de radicais hidroxilas a partir da irradiação de luz e transferência de elétrons seguida de várias reações redox. (BRIONES *et al.*, 2020).

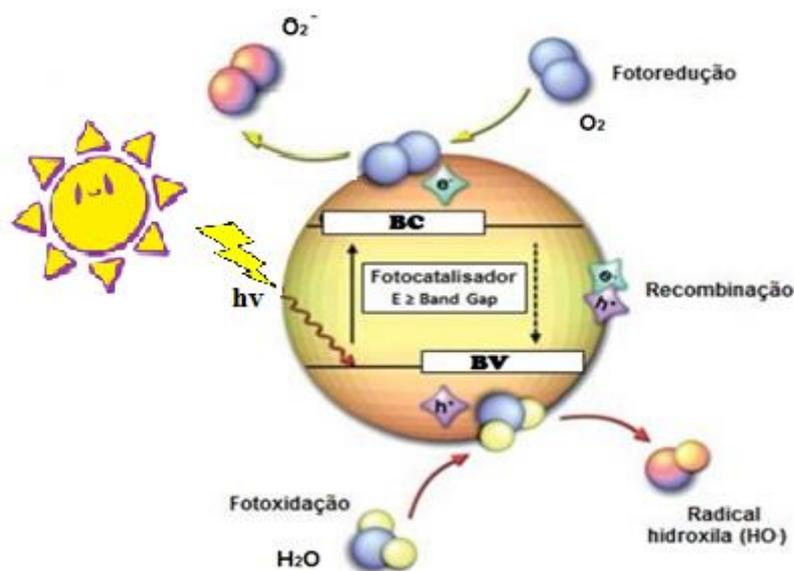
Desde o século passado a fotocatalise heterogênea vem sendo alvo de pesquisas e sua origem deu-se com o desenvolvimento de células fotoeletroquímicas. Em 1972, Fujishima e Honda descreveram a decomposição da água mediada por partículas de TiO_2 irradiadas com UV em uma célula fotoeletroquímica.

A fotocatalise heterogênea baseia-se na absorção da radiação luminosa através de um fotocatalisador (semicondutor), essa fonte de radiação possui energia superior ou igual à energia de seu *band gap* (E_g) que é a energia mínima necessária para excitar o elétron do catalisador e promovê-lo de uma banda de menor energia para outra de maior energia. Esta absorção de energia resulta na excitação eletrônica, ou seja, passagem de elétrons da banda de valência (BV) à banda de condução (BC), levando à formação de pares de cargas positivas (buracos ou h^+) e negativas (elétrons ou e^-) (OLIVEIRA, 2013; HONÓRIO *et al.*, 2018). A literatura menciona diversos catalisadores semicondutores,

tais como SnO₂ (LUQUE, *et al.*, 2021; SANTOS, *et al.*, 2020), TiO₂ (FOURNIÈRE, *et al.*, 2021), ZnO₂ (YANG, *et al.*, 2017), NiO (KHATRI, *et al.*, 2020).

Esses pares elétrons-buracos (e^-/h^+) apresentam potenciais eletroquímicos bastante positivos, que quando gerados dão ao semicondutor suas propriedades oxirredutoras. Os pares elétron-buraco fotogerados podem migrar para a superfície do material e interagir com espécies adsorvidas, podem ser capturados em estados intermediários de energia, ou sofrer recombinação. Tais mecanismos de reação são descritos na literatura (TEIXEIRA *et al.*, 2019). O mecanismo simplificado do processo é descrito na figura 3.

Figura 3: Mecanismo simplificado da geração de radicais na fotocatalise heterogênea



Fonte: Adaptada TUNG & DAOUD, 2011.

De acordo com mecanismo simplificado de princípios eletrônicos de um processo fotoquímico, as cargas podem reagir diretamente com poluentes orgânicos, porém reações com água são mais prováveis, uma vez que as moléculas de água estão em maioria quando comparadas às moléculas de contaminantes, resultando na formação de $\cdot\text{OH}$ através da oxidação de H₂O ou OH⁻ pelo buraco. Enquanto isso, na BC ocorre uma das reações muito importante, que é a redução do O₂ adsorvido para O₂⁻, pois impede que haja recombinação

de elétrons e o buraco resultando em acúmulo de espécies radicais de oxigênio que podem participar no ataque dos radicais. Vale ressaltar que a recombinação eletrônica não favorece a fotocatalise, pois, esta irá desfavorecer as reações que resultam no processo oxi-redução (WANG *et al.*, 2015; TEIXEIRA *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2020).

Na fotocatalise heterogênea, diversos óxidos vêm sendo utilizados como catalisadores da reação, mostrando-se bastante eficiente nas atividades fotocatalíticas como o ZnO (Laid *et al.*, 2020; Khanizadeh *et al.*, 2020), TiO₂ (Pan *et al.*, 2020; Perillo e Rodríguez, 2021;), MnO, Ag₂O e MnO-Ag₂O (Karimi-Shamsabadi *et al.*, 2016), CeO₂ (Xue *et al.*, 2019), MnO₂ (Rahmat *et al.*, 2019), WO₃ (Smrithi *et al.*, 2020), SnO₂ (Haq *et al.*, 2020). Dentre estes, o dióxido de estanho SnO₂ vem sendo amplamente explorado nesse tipo de aplicação.

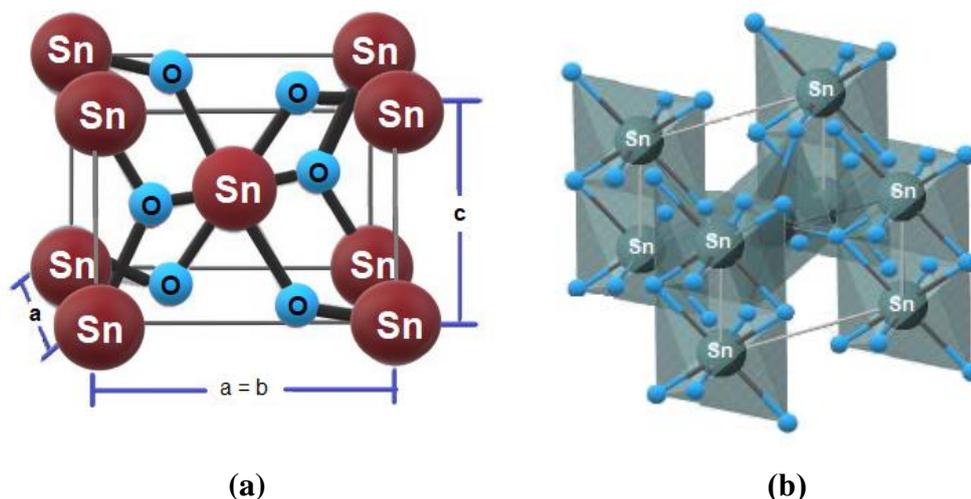
3.5 DIÓXIDO DE ESTANHO

3.5.1 Estrutura do dióxido de estanho (SnO₂)

O Dióxido de estanho (SnO₂) obtido pela combinação de Sn⁴⁺ e O²⁻, vem sendo empregado em uma ampla variedade de aplicações, como sensor de gases, conversor de energia fotovoltaica, processos fotocatalíticos (LIN *et al.*, 2016). O sucesso em muitas dessas aplicações dá-se devido às suas características intrínsecas, tais como: condutividade do tipo-n, que é responsável pela condutividade do material, além de característica ópticas, elétricas, uma elevada estabilidade térmica entre outras. É um semicondutor com *band gap* entre 3,6 e 4,0 eV (LAVANYA *et al.*, 2015; SAKTHIRAJ e BALACHANDRAKUMA, 2015; DAS *et al.*, 2018). A condutividade elétrica pode ser descrita em termos de movimento dos elétrons e isso dá origem a um semicondutor tipo-n (CATHERINE *et al.*, 2013; JUNIOR *et al.*, 2014; MALLIK *et al.*, 2021)

Quanto à sua estrutura, o SnO₂, em temperatura ambiente, adota estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo (*cassiterita*), com grupo espacial *P42/mnm* (Figura 4). Sua estrutura é formada por uma célula unitária tetragonal definida por 3 parâmetros: os parâmetros de rede *a* e *c*, e o parâmetro interno *u* que define a posição de oxigênio (*u, u, 0*), onde *a* = 4,738 Å e *c* = 3,187 Å (Bolzan *et al.*, 1997; Stöwe & Weber, 2020).

Figura 4 - (a) Estrutura cristalina de SnO₂ e (b) ambiente de octaedros distorcidos formados pelos átomos de Sn e O



Fonte: Adaptado (AQUINO, 2019).

A estrutura do SnO₂ é constituída por cadeias de octaedros SnO₆ onde, cada átomo de Sn está rodeado octaedricamente por seis átomos de oxigênio, enquanto cada oxigênio é rodeado por três átomos de Sn dispostos nos vértices de um triângulo equilátero. A coordenação da estrutura é de 6:3, sendo que cada octaedro não é regular, mostrando uma ligeira distorção ortorrômbica onde há o partilhamento de pares de oxigênio na extremidade e o partilhamento dos íons de oxigênio nos vértices (Bolzan *et al.*, 1997; STÖWE & WEBER, 2020).

3.5.2 Métodos de obtenção dos óxidos SnO₂

O SnO₂ pode ser obtido por vários métodos tanto físicos quanto químicos. Porém os métodos químicos apresentam um grande destaque, pois garantem um maior controle da estequiometria e tamanho das partículas.

Gnanasekaran *et al.* (2017) realizaram a síntese do SnO₂ pelo método de precipitação química. Inicialmente o precursor de óxido metálico é dissolvido em água bidestilada sob agitação constante de 600 rpm, após a dissolução foi adicionado uma

solução alcalina de NaOH para formação do precipitado que é lavado e deixado para secar. Em seguida, o pó seco foi calcinado a 350°C por 30 min.

Assis *et al.* (2018) utilizaram o método dos precursores poliméricos para sintetizar o SnO₂. Este método baseia-se na quelação de cátions metálicos formando complexos metálicos, seguido da reação de poliesterificação a partir de poliálcool, utilizando temperaturas relativamente baixas para obtenção dos óxidos. Chu (2018) utilizou o método hidrotermal é assistido por micro-ondas, utilizando temperatura e pressão para obtenção dos materiais.

Stöwe & Weber (2020) utilizaram o método sol-gel que consiste na polimerização inorgânica, ocorrendo uma transição da solução em forma coloidal para um estado semi-sólido rico em gel. Costa *et al.* (2018) sintetizaram o SnO₂ pelo método Vapor-líquido-sólido (VLS) que consiste na deposição de vapor químico conduzida na presença de nanopartículas catalíticas, com função de direcionar o crescimento unidimensional do nanofio, utilizando temperatura 950 °C por 90 min

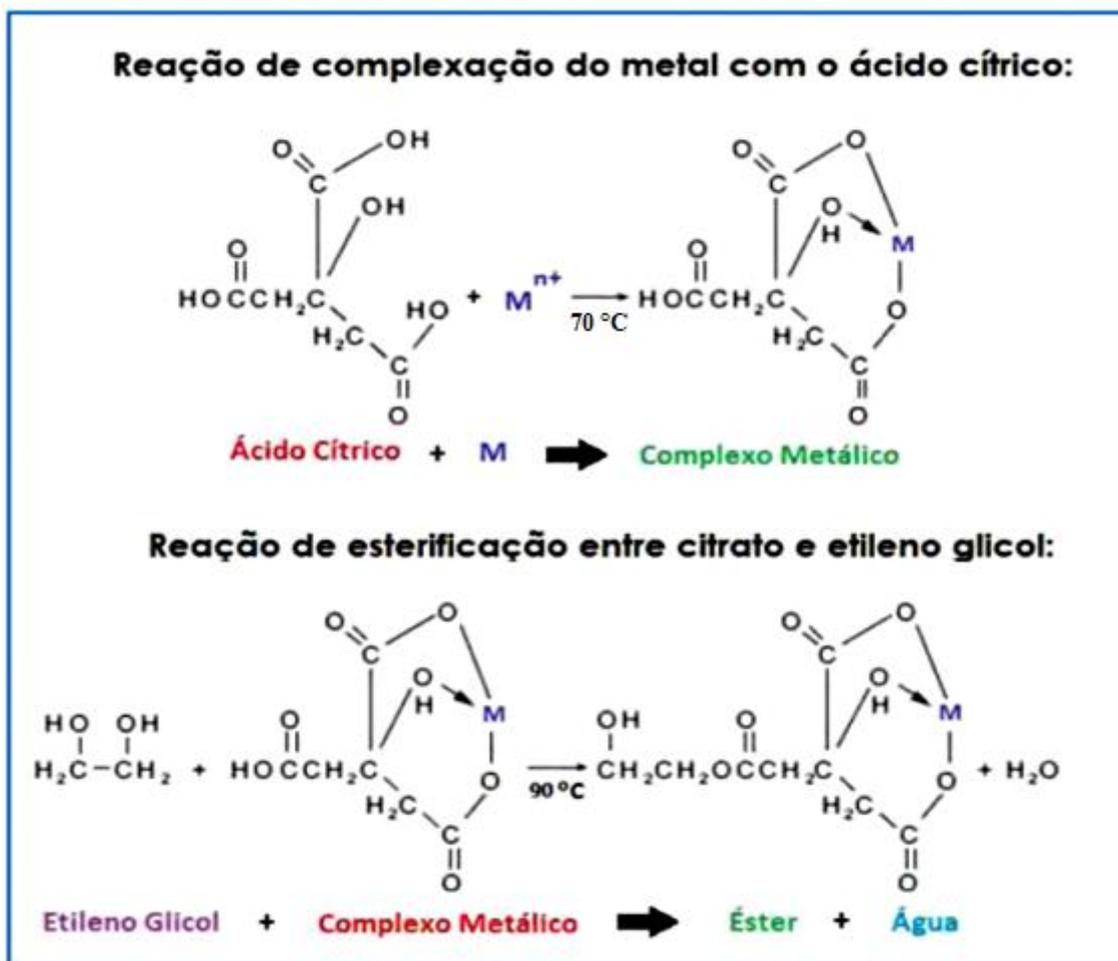
Mallik *et al.* (2021) obtiveram SnO₂ via método de combustão em gel, de acordo com os autores grânulos de estanho foram dissolvidos em HNO₃ concentrado, em seguida uma determinada quantidade de ácido cítrico foi adicionado, houve também a adição de hidróxido de amônio para elevar o pH da solução para aproximadamente 7. Uma solução transparente foi obtida passando a ser aquecida gradualmente a uma temperatura de 80 °C e agitação constante, posteriormente elevou a temperatura a 100°C para remover o excesso de água e convertê-lo em um gel que foi calcinado a 450 °C obtendo assim o óxido.

A escolha do método da síntese e os parâmetros experimentais são fundamentais para a obtenção do material, influenciando diretamente em suas propriedades. O método dos precursores poliméricos tem se destacado por ser um método simples e de baixo custo, favorecendo um maior controle da estequiometria, tamanho de partícula, homogeneidade química e área superficial (ASSIS *et al.*, 2018).

Desenvolvido por Pechini (1967), o método dos precursores poliméricos baseia-se na quelação de cátions metálicos que, ao reagir com ácido cítrico (quelante), formam complexos estáveis. Na sequência, ocorre uma reação de poliesterificação, a partir do agente polimerizador etilenoglicol, resultando em uma rede rígida de um polímero orgânico altamente ramificado formando uma resina polimérica com cátions uniformemente distribuídos. Na etapa seguinte ocorre à calcinação, necessária para eliminação dos constituintes orgânicos e obtenção da fase desejada (ASSIS *et al.*, 2018,

TEIXEIRA *et al.*, 2019; Pacheco-Salazar *et al.*, 2020; KAFKLE, *et al.*, 2021). A figura 5, mostra o mecanismo simplificado das reações envolvidas no processo de síntese do método supracitado.

Figura 5: Representação esquemática das reações no Método dos Precursores Poliméricos



Fonte (ALVES, 2011; KAFKLE, *et al.*, 2021).

3.5.3 Aplicações do dióxido de estanho na fotocatalise heterogênea - Corantes

A literatura tem reportado que o SnO₂ por ser um material com diferentes dimensionalidades vem oferecendo boas oportunidades para explorar novas aplicações físicas e químicas. No trabalho de Zhao *et al.*, (2015); Zhao Y. *et al.* (2017), o SnO₂ foi

aplicados como sensor de gases inflamáveis e explosivos, Lin *et al.*, (2016), utilizaram em aplicações optoeletrônicas, Kim M. J. e Kim T. G. (2016) utilizaram para diodos emissores de luz, Stöwe & Weber (2020) em células combustíveis, Haq *et al.*, (2020) aplicaram como atividade antimicrobiana e na fotocatalise heterogênea.

No trabalho de Assis *et al.* (2018), espumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de SnO₂ sintetizadas pelo método de precursores poliméricos a temperatura de 700, 800 e 900°C por 2 h foram aplicadas na degradação do corante rodamina B. A amostra tratada a 700 °C apresentou uma maior atividade fotocatalítica comparada com as amostras tratadas a uma temperatura mais elevadas, obtendo 98,2% de degradação do corante.

Haq *et al.* (2020) utilizaram nanopartículas de dióxido de estanho (SnO₂ NPs) em duas aplicações distintas. Na primeira foi avaliado o desempenho fotocatalítico do SnO₂ NPs com o rodamina 6G (R6G) e observou uma fotodegração de 99,70% do rodamina 6G no tempo reacional de 390 min.

No trabalho recente de Najjar *et al.*, (2021), nanopartículas de SnO₂ foram sintetizadas pelo método sol-gel usando diferentes temperaturas, 500, 700, 800 e 1000 °C. De acordo com os autores a temperatura de 700°C provou ser a temperatura de calcinação mais adequada, além de apresentar um menor tamanho de partícula. Em relação à atividade fotocatalítica das nanopartículas de SnO₂, a eficiência delas foi avaliada frente a degradação do corante Eriocromo Preto T, cerca de 77%. A tabela a seguir mostra a eficiência fotocatalítica do SnO₂ puro, dopado e heteroestrutura aplicados em diferentes corantes.

Tabela 3 - Dióxido de estanho aplicado na fotocatalise heterogênea de diferentes corantes

Material	Molécula alvo	Tipo de irradiação	Tempo	Eficiência	Ref.
SnO ₂	Amarelo reativo 186	Luz solar	180 min	90%	Kumar <i>et al.</i> ,(2018)
SnO ₂	Azul de Metileno	Irradiação UV	240 min	93%	Akram <i>et al.</i> ,(2016)
SnO ₂	Vermelho congo	Irradiação UVA	100 min	61,53%	Abdelkader <i>et al.</i> ,(2016)
SnO ₂	Rodamina B	Irradiação UV	120 min	99%	Wang <i>et al.</i> ,(2015)

SnO ₂ : Mg: Co	Azul de Metileno (AM) e Verde malaquita	Irradiação UV	60 min	89% (AM) 92% (VM)	Mala <i>et al.</i> , (2017)
SnO ₂ -MoS ₂	Azul de metileno (AM) e vermelho de metila (VM)	Luz visível	120 min	SnO ₂ -MoS ₂ - 58,5% (AM); 94% (VM).	Rani <i>et al.</i> , (2020)
SnO/SnO ₂	Azul de metileno	Lâmpada de mercúrio 400W	180 min	64,5%	Roy <i>et al.</i> , (2017)
Zn ₂ SnO ₄ -Sn e Zn ₂ SnO ₄ -SnO ₄	Azul de metileno	Irradiação UV	120 min	84 e 92%	Onwudiwe e Oyewo, (2019)
ZnO/SnO ₂	Alaranjado de metila (AM1), Azul de metileno (AM2) e vermelho congo (VC).	Irradiação UV	180 min	91,78% (AM1) 93,21% (AM2) 85,14 (VC)	Palai <i>et al.</i> , (2021)
g-C ₃ N ₄ /SnO ₂	Rodamina B	Irradiação UV e luz visível	240 min	100% (UV) e 98,5% (luz visível)	Wang <i>et al.</i> , (2021)

Fonte: Própria, (2021)

No presente trabalho, o SnO₂ foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos utilizando uma temperatura de calcinação de 700 °C que, de acordo com a literatura, é considerada ideal para a obtenção da fase desejada. Além disso, o tempo de calcinação do material foi variado em 2, 4, e 6 h a fim de investigar as possíveis mudanças estruturais a curto e longo alcance, visto que a literatura pouco reporta tal estudo. Por fim, os efeitos estruturais foram correlacionados com as atividades fotocatalíticas das amostras na fotodegradação de corantes poucos explorados na literatura (violeta cristal e alaranjado G). Variações de parâmetros como a massa do catalisador de SnO₂ e concentrações dos corantes também foram exploradas nesse trabalho.

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DO SnO₂:

Como mencionado anteriormente, o óxido de estanho (SnO₂) foi obtido através do Método dos Precursores Poliméricos, o qual é uma derivação do método de Pechini (PECHINI,1967). A Tabela 3 apresenta os reagentes utilizados na preparação do óxido.

Tabela 4- Reagentes utilizados na síntese de SnO₂

Reagentes	Fórmula Química	Pureza (%)	Fabricante
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	99,5	NEON
Ácido Nítrico	HNO ₃	65,0	Química Moderna
Etilenoglicol	HOCH ₂ CH ₂ OH	99,0	Química Moderna
Cloreto de Estanho	SnCl ₂ ·2H ₂ O	99,9	Dinâmica

Fonte: Própria, (2020)

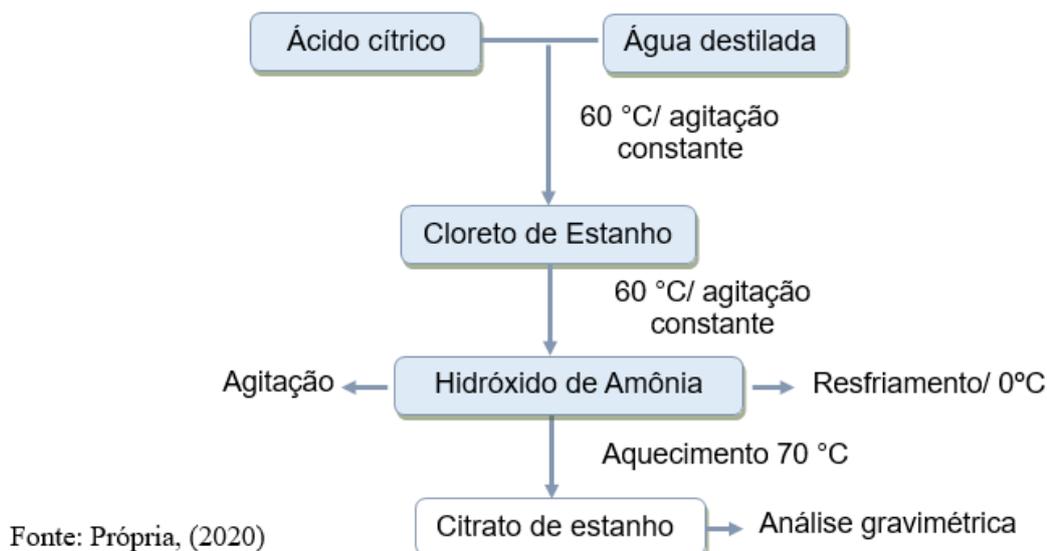
A preparação do óxido pelo método dos precursores poliméricos foi realizada em duas etapas subsequentes: síntese do citrato de estanho e síntese da resina polimérica do SnO₂. O citrato de estanho foi preparado conforme apresentado na Figura 6. No primeiro momento, foi adicionada em um béquer a massa de ácido cítrico calculada estequiometricamente, a qual foi totalmente dissolvida em água destilada em agitação constante e aquecimento de 60 a 70 °C.

No segundo momento, foi adicionado o cloreto de estanho, na relação de 1 mol do estanho para 3 mols do ácido cítrico (PECHINI,1967), até total dissolução, em seguida o béquer contendo a solução foi parcialmente imerso em recipiente contendo gelo, para o abaixamento da temperatura para aproximadamente 0°C (temperatura ideal para ocorrer a precipitação), e adicionou o hidróxido de amônio com o auxílio de uma bureta, a fim de precipitar o citrato de estanho. Nesta etapa, foi necessário a verificação do pH, utilizando papel pH, o qual permaneceu menor ou igual a 3, para evitar a formação de Sn(OH)₄ ou Sn metálico.

Após a formação de precipitado branco (citrato de estanho), foi realizada a eliminação dos cloretos, ‘lavando’ várias vezes o precipitado com água destilada. Eliminado o cloreto, o precipitado foi filtrado e colocado em estufa a 70 °C por 6 h. A

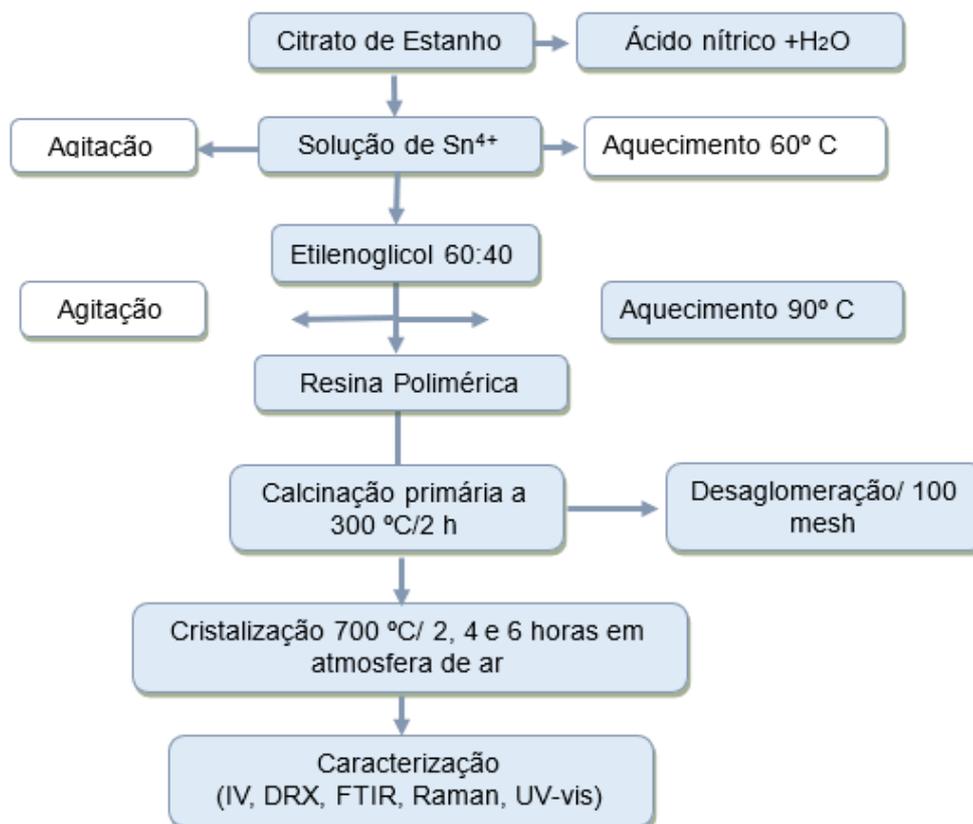
confirmação da eliminação desse cloreto deu-se através do chamado teste do íon cloreto (Cl^-) através da reação com o AgNO_3 . Seco, o pó foi desaglomerado e armazenado em um recipiente no dessecador. Por fim, realizou-se a gravimetria do citrato de estanho a fim de utilizá-lo na etapa posterior de síntese do SnO_2 .

Figura 6- Fluxograma da síntese do citrato de estanho



A preparação da resina polimérica foi realizada conforme o fluxograma da Figura 7. Inicialmente, preparou-se uma pasta de citrato de estanho com água destilada e após este procedimento foi adicionado ácido nítrico (HNO_3) a fim de dissolver a amostra, formando uma solução contendo o Sn^{4+} . A solução foi aquecida a $60\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação constante e após completa homogeneização adicionou-se o etilenoglicol em uma proporção de 40:60 (etilenoglicol: ácido cítrico total) sob agitação, elevando a temperatura a $90\text{ }^\circ\text{C}$ a fim de reduzir o volume e formar a resina polimérica (poliesterificação).

Figura 7- Fluxograma da síntese do óxido de estanho (SnO_2) pelo método dos precursores poliméricos



Fonte: Própria, (2021)

A resina polimérica foi submetida ao tratamento térmico primário a 300 °C / 2 horas em uma mufla para eliminação da matéria orgânica, em seguida ocorreu a pulverização do material, passando-se por uma peneira de 100 mesh. O pó precursor foi submetido a uma segunda calcinação de cristalização a 700 °C em diferentes tempos de calcinação (2, 4 e 6h) a fim de avaliar as modificações estruturais no material, em seguida foram passados na peneira de 250 mesh e foi caracterizado por difração de raios – X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis). Em seguida os pós foram utilizados nos testes fotocatalíticos.

4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

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

4.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As amostras foram analisadas utilizando um espectrofotômetro IRPRESTIGE-21, da marca SHIMADZU. Pelo método de pastilha de KBr. A varredura foi feita de 4000-400 cm^{-1} .

4.2.2 Difração de Raios X

As amostras foram analisadas utilizando um difratômetro de raios-X DRX-6000, da SHIMADZU, com potência de 2 kVA, tensão de 30 kV e corrente de 30 mA. As fendas utilizadas foram: divergência 1° , dispersão 1° e a fenda de recepção de 0,3 mm, com varreduras na faixa de $2\theta = 10-90^\circ$ com passo $0,02^\circ$ de e tempo 60 s. Os cálculos de largura a meia altura foram realizados utilizando o software *PeakFit V4*, a partir de gaussianas sobre pico principal da estrutura tetragonal do SnO_2 que corresponde ao plano (110). O tamanho médio do cristalito (TC) foi calculado usando-se a equação de Scherrer (1):

$$D_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Em que λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada, θ é o ângulo de Bragg e β a largura a meia altura do pico mais intenso, corrigida pela equação (2)

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (2)$$

em que B é a largura a meia altura do pico 100% da amostra e b a largura a meia altura do pico 100% do padrão, quartzo, no presente caso.

4.2.3 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas num equipamento inVia da Renishaw, nas condições de potência do laser em 40%, com aumento mínimo e varredura da região de 50 a 1.300 cm^{-1} de deslocamento Raman, com laser de Ar – 20 mW – 518 nm.

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

Os espectros de absorção na região do UV-vis, para as amostras, foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro de marca SHIMADZU, modelo UV-2550. Os espectros foram registrados na região de 900 a 190 nm. O modelo de Wood e Tauc (1972) foi utilizado para interpretação dos espectros Uv-Visível das amostras, conforme representado pela Equação (4). Esse modelo divide o espectro em três regiões: A: região dos altos valores de energia do fóton (E); B: região dos valores médios de E; e C: Região dos baixos valores de E.

$$E\alpha = (E - E_g)^{1/n} \quad (4)$$

onde E = Energia; E_g = Energia do gap óptico; α = absorbância; n = coeficiente experimental.

4.2.5 – Microscopia Ótica (MO):

A caracterização por MO, para avaliação morfológica das partículas, foi realizada em um Microscópio Óptico Digital Hirox Modelo KH-1300, de reflexão e transmissão, com canhão MX(G)2016Z e magnificação de 80x. As imagens foram coletadas e tratadas em uma estação de Análise de Imagens, utilizando o software 2D Measure. Essas análises foram realizadas no CERTBIO / UFCG.

4.3 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS TESTES FOTOCATALÍTICOS

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados no LabSIQ com os corantes violeta cristal e alaranjado G. Os parâmetros utilizados para os testes foram: concentração da solução do corante (5, 10, 15 e 20 ppm), massa do catalisador (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 g),

tempo reacional (0, 2, 4 e 6 h) e pH da solução de corante ficou próximo a 7. As condições foram determinadas a partir de otimizações experimentais realizadas em trabalhos anteriores do grupo (KAFKLE, *et al.*, 2021).

As bandas de absorção do corante foram monitoradas utilizando um espectrofotômetro UV-vis. Os ensaios foram realizados em triplicata, a fim de minimizar a margem os erros dos resultados, utilizando um fotoreator confeccionado em madeira cujas dimensões são de aproximadamente 25 x 27 x 90 cm³ (altura x largura comprimento), contendo três lâmpadas UV-C Phillips de 30 W ($\lambda = 254$ nm) de potência cada, fixadas na parte superior do fotoreator, conforme apresentado na figura 8. No entanto, no presente trabalho, apenas uma lâmpada foi utilizada, visando manter a temperatura interna do reator próxima da temperatura ambiente (29 °C).

Figura 8 - Ilustração do fotoreator utilizado nos testes fotocatalíticos



Fonte: Própria (2021)

As bandas de absorção máximas do violeta cristal monitoradas no espectro de UV-vis durante o processo fotocatalítico foram as localizadas em 583 nm, e para o alaranjado G em 480 nm que correspondem as absorções na região dos cromóforos. A partir dos valores obtidos nas regiões, calculou-se a porcentagem de degradação, conforme a equação 1:

$$\% \text{ Degradação} = \frac{(A_i - A_f)}{A_i} \times 100 \quad (3)$$

Onde: A_i é a absorbância inicial no tempo $t = 0$ e A_f é a absorbância final no tempo t final, oriundos do espectro de UV-vis dos testes fotocatalíticos.

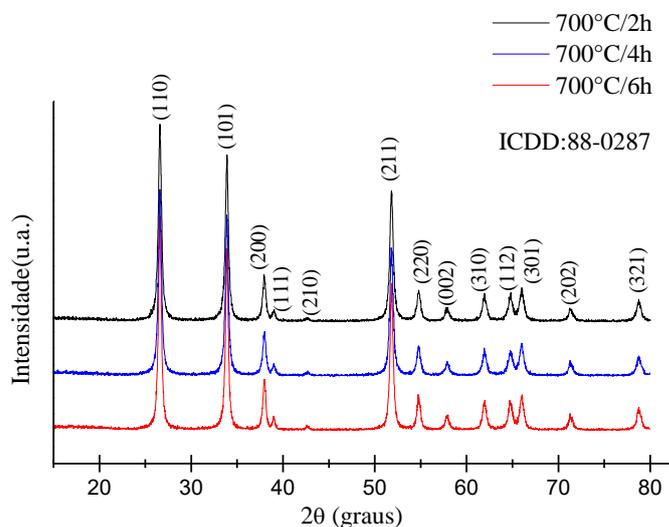
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados serão apresentados por tópicos de acordo com as técnicas visando facilitar a compreensão dos dados obtidos.

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As amostras, SnO₂, preparadas a 700 °C em diferentes tempos de tratamento térmico, foram obtidas com sucesso pelo método dos precursores poliméricos, conforme os padrões de DRX apresentados no Gráfico 1 e ficha ICDD 88-0287. As amostras apresentaram qualidade cristalina e ausência de fases secundárias. Em adição, pode-se verificar que o aumento do tempo de tratamento térmico influencia na qualidade cristalina do material, ou seja, quanto maior o tempo maior organização da estrutura cristalina.

Gráfico 1 – Padrões de DRX das amostras de SnO₂ calcinadas a 700 °C em diferentes tempos.



Para melhor avaliarmos a influência do tempo de calcinação na cristalização dos óxidos, realizou-se o cálculo de FWHM a partir da deconvolução do pico principal utilizando curvas gaussianas considerando o plano (110) do óxido. Os tamanhos médios dos cristalitos (TC) foram calculados baseados na equação de Scherrer, conforme descrita na metodologia do presente trabalho. A Tabela 4 apresenta os valores de FWHM e tamanho médio de cristalito (TC) calculados.

Conforme os valores apresentados na Tabela 4, foi possível observar que o aumento de tempo de calcinação favorece menores valores de FWHM e maiores valores de TC, este fato está relacionando com maior grau de ordem a longo alcance, ou seja, maior qualidade cristalina.

Tabela 5– Valores de FWHM e tamanho médio de cristalitos(TC) das amostras de SnO₂

SnO ₂	TC (nm)	FWMH (graus)
700°C/2 h	30,51	0,30
700°C/4 h	31,82	0,29
700°C/6h	33,26	0,28

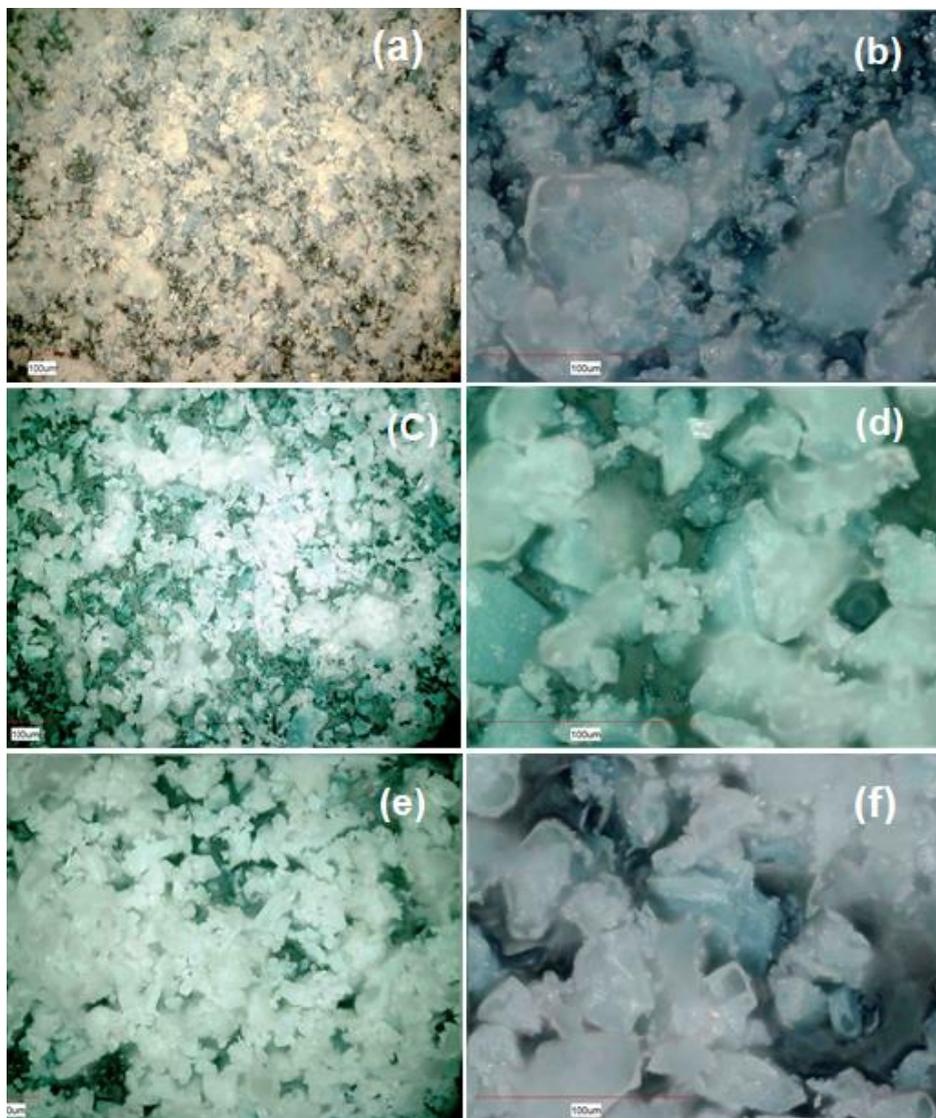
Fonte: Própria, (2020)

Acredita-se que as amostras com menor valor de TC (700°C/2h) venha desempenhar melhores respostas fotocatalítica (KHANIZADEH *et al.* (2020), devido a esta apresentar maior probabilidade de maior área superficial. Adicionalmente, as amostras foram analisadas por Microscópio óptico (MO), uma vez que, a microscopia óptica pode contribuir para análise morfológica do SnO₂. As manifestações químicas e físicas que ocorrem nos cristais, como crescimento, deformações, entre outras reações, favorecem para o bom mapeamento geológico do material estudado (KLEIN E DUTROW, 2009). Assim, é possível ter uma ideia de tais efeitos no processo de crescimento dos cristais das amostras de SnO₂ em função do tempo de calcinação como mostra as fotomicrografias apresentadas na Figura 9a-f.

Através das imagens é possível observar a influência do tempo de calcinação no processo de cristalização do material. A figura 9a-b mostra uma distribuição mais homogênea das partículas com menores tamanhos na amostra calcinada por 2 h em relação as outras tratadas por 4 e 6 h, ou seja, à medida que se aumenta o tempo de tratamento térmico os cristais tendem a crescer, formando aglomerados de maiores tamanhos (Figura9c-f). Este comportamento semelhante a dos resultados de tamanho de cristalito e FWHM apresentados na Tabela 4. As amostras tendem a alcançar uma maior qualidade cristalina em tempos maiores de tratamento térmico, provocando um aumento no tamanho das partículas, conseqüentemente, leva a uma diminuição na sua área

superficial.

Figura 9 – Imagens obtidas por um microscópio óptico do óxido de estanho tratado em diferentes tempos de tratamento térmico: (a,b) SnO₂-2h (c,d) SnO₂-4h e (e,f) SnO₂-6h



Contudo, a fim de melhor avaliar o comportamento dos óxidos em relação as características estruturais (simetrias e assimetrias) promovidas pela variação do tempo de tratamento térmico na estrutura tetragonal dos materiais, se fez necessário novas investigações através das análises espectroscópicas no Infravermelho (IV), Raman e ultravioleta-visível (UV-vis), as quais serão apresentadas a seguir.

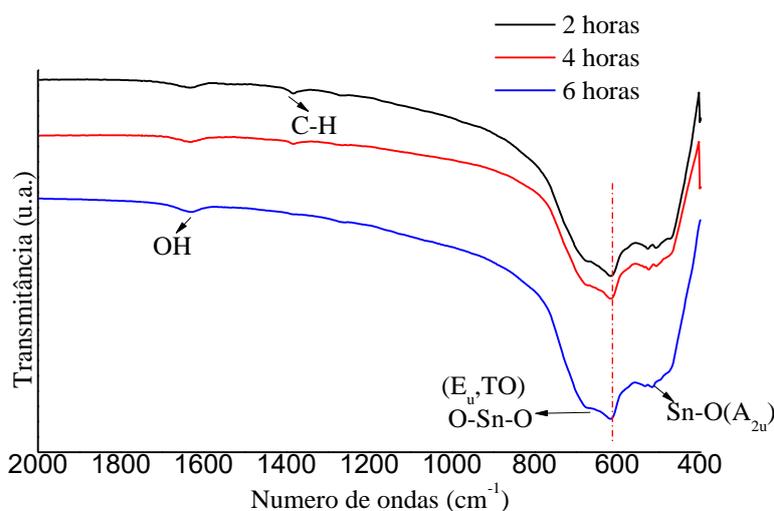
5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

De acordo com Costa, *et al.*, (2018) o conhecimento das propriedades vibracionais do óxido de estanho é de extrema relevância no que concerne as caracterizações estruturais e ópticas do SnO₂. Para o SnO₂ com estrutura tetragonal do tipo rutilo (grupo espacial *P42/mnm*) são previstos 18 modos vibracionais onde 15 são ópticos e 3 acústicos, sendo apenas dois ativos no infravermelho (A_{2u} e E_u , duplamente degenerado) e quatro modos ópticos ativos no Raman (A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} não degenerado e E_g duplamente degenerado), além dos modos silenciosos (A_{2g} e B_{1u}) e os modos acústicos (A_{2u} e dois E_u), conforme exibido nas representações redutível para todos os movimentos possíveis para o SnO₂.

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + 2B_{1u} + 4E_u \quad (4)$$

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos óxidos tratados em diferentes tempos de calcinação são apresentados no Gráfico 2. Observa-se vibrações na região entre 1800-1400 cm⁻¹ referente a grupos OH- e C-H proveniente dos resíduos orgânicos (HAQ *et al.*,2020; KELES *et al.*,2020).

Gráfico 2 – Espectros de absorção da região do infravermelho das amostras de SnO₂ a 700 °C em diferentes tempos.



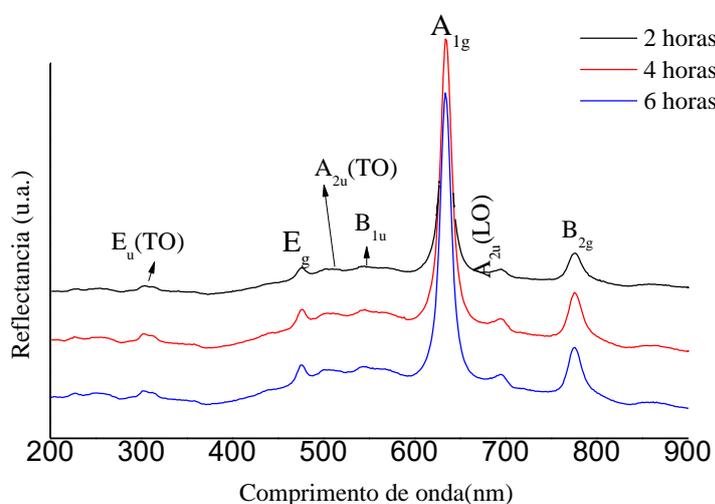
Foram observadas bandas relacionadas à estrutura do material abaixo de

800 cm^{-1} . A banda localizada em torno de 508 cm^{-1} referente ao modo acústico $A_{2u}(\text{TO})$ e é observada para todas as amostras. Uma outra banda em torno de 614 cm^{-1} (para amostra tratada por 2 e 4 h) e em 617 cm^{-1} (para amostra tratada por 6 h) é referente ao modo acústico duplamente degenerado $E_u(\text{TO})$, onde pode-se verificar um pequeno deslocamento para maiores valores para a amostra tratada por 6 h (Gráfico 2) (COSTA, *et al.*, 2018; REHMAN *et al.*, 2019). Este comportamento pode estar relacionado ao maior grau de simetria na região dos poliedros (octaedros de SnO_6), assim como a maior simetria a longo alcance (maior organização estrutural) evidenciado no estudo dos padrões de DRX das amostras.

5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

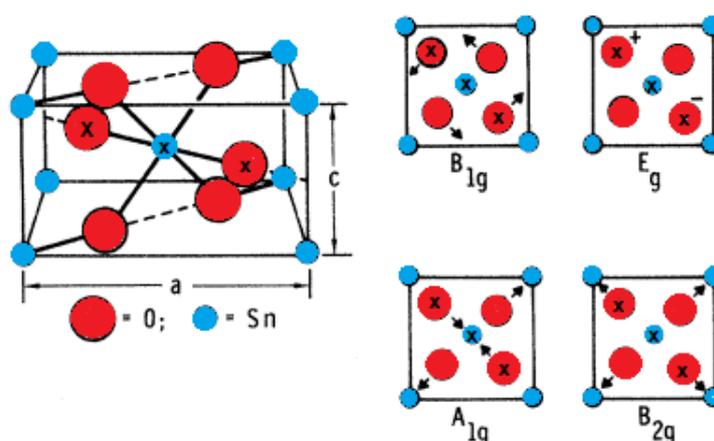
O Gráfico 3 apresenta os espectros Raman dos óxidos de estanho. Observamos dois modos degenerados previstos pela literatura, A_{1g} e B_{2g} , relacionados aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações Sn-O, respectivamente, e o modo E_g duplamente degenerado que é decorrente do modo de vibração de íons de óxido O-O (COSTA, *et al.*, 2018), (Gráfico 3). A presença dos "modos característicos" (A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , E_g) confirma estrutura tetragonal rutilo para o SnO_2 , corroborando com os padrões de DRX apresentados para as amostras (Gráfico 1).

Gráfico 3 – Espectros Raman das amostras de SnO_2 calcinadas a 700 °C em diferentes tempos.



De acordo a literatura são esperados 4 modos ativos no Raman, três deles não degenerados (A_{1g} , B_{1g} e B_{2g}), os quais estão relacionados com as vibrações no plano perpendicular ao eixo c da estrutura tetragonal da fase rutilo do SnO_2 , e o E_g duplamente degenerado (mesma energia) atribuído as vibrações que ocorrem na direção do eixo c da estrutura, conforme ilustrado na Figura 9 (SENA,2014; COSTA *et al.*, 2018, HAQ *et al.*,2020).

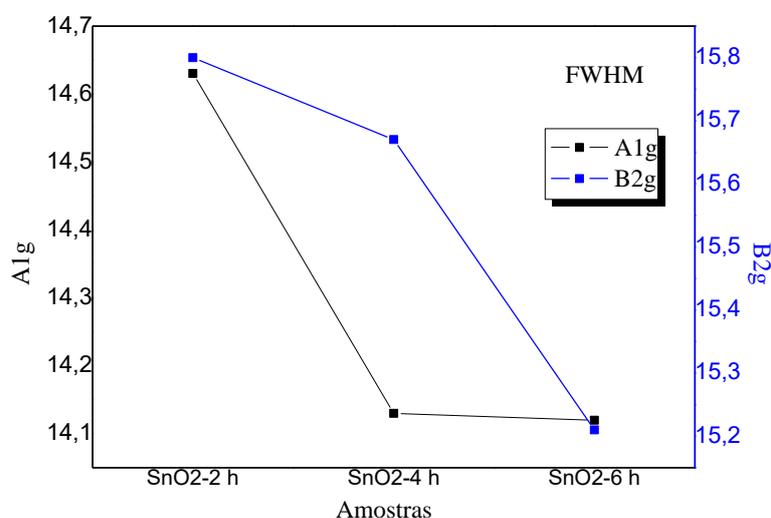
Figura 10- Representação esquemática dos deslocamentos atômicos para os modos ativos no Raman do SnO_2



Fonte: Adaptado (SENA, 2014)

Adicionalmente, pode-se observar nos espectros Raman dos óxidos a presença de fónons acústicos ópticos longitudinais (LO) e transversais (TO), E_u , A_{2u} além da presença do modo proibido B_{1u} inativo no Raman, mas ainda conforme a literatura está relacionada com as vibrações dos átomos de Sn e O (BONU *et al.*, 2015). Quanto à influência do tempo de tratamento térmico, nos espectros Raman das amostras foram observados que os modos A_{1g} e B_{2g} apresentam-se mais estreitos para a amostra tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. Assim, para melhor visualizarmos os efeitos do tempo de tratamento térmico na simetria a curto alcance dos óxidos (ou seja, referente a estrutura local dos octaedros de SnO_6) foi realizada a análise de deconvolução das bandas dos espectros Raman das amostras localizadas em torno de 634 e 775 cm^{-1} referentes aos modos A_{1g} e B_{2g} , respectivamente, utilizando o programa *PeakFit*, apresentadas no Gráfico 4.

Gráfico 4 – Valores de FWHM das bandas em torno A_{1g} e B_{2g} obtidos a partir dos espectros Raman das amostras de SnO_2 .

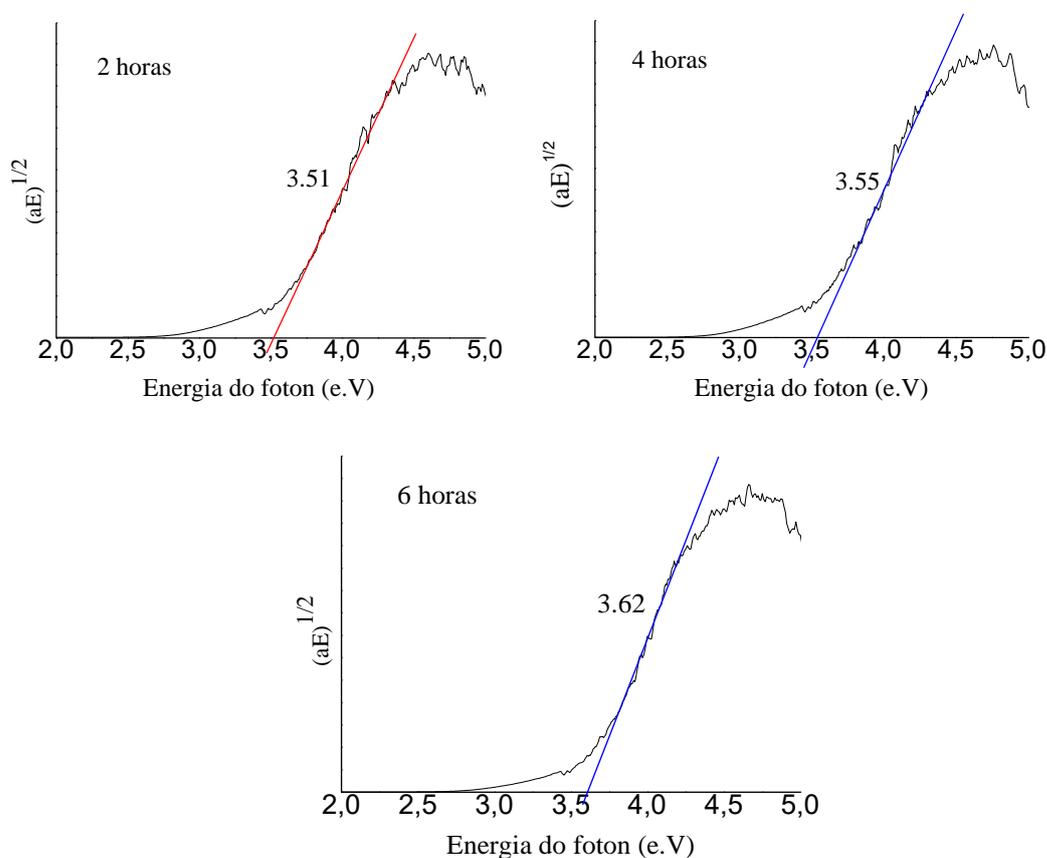


As ligações químicas no SnO_2 são fortemente polarizadas, fator importante na determinação das propriedades vibracionais da estrutura cristalina do material. Os modos A_{1g} e B_{2g} estão direcionados ao longo do eixo cristalográfico c da estrutura tetragonal do óxido, conseqüentemente, o modo A_{1g} está diretamente relacionado a oscilações da sub rede rígida Sn-O, devido à polarização da ligação, esta oscilação da sub rede resulta em polarização oscilante (AQUINO, 2019). Através do Gráfico 4, pode-se observar que o aumento do tempo de calcinação do SnO_2 diminui os valores de FWHM para os modos clássicos A_{1g} e B_{2g} do espectro Raman. Este comportamento sugere que o aumento do tempo de calcinação promove maior grau de simetria no ambiente dos octaedros distorcidos do material.

5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL (UV-vis)

A partir das curvas de absorbância das amostras de SnO_2 foi possível calcular as energias do *band gap*, utilizando o método de TAUC (WOOD e TAUC, 1972), conforme descrito na metodologia.

Gráfico 5 - Valores de *band gap* estimados para as amostras de SnO₂ tratadas a 700 °C em diferentes tempos de calcinação utilizando método Tauc.

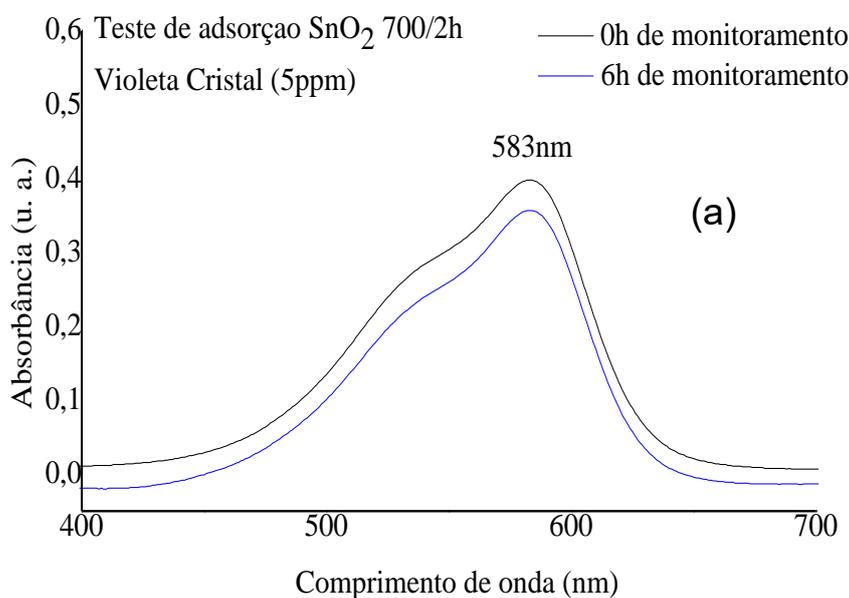


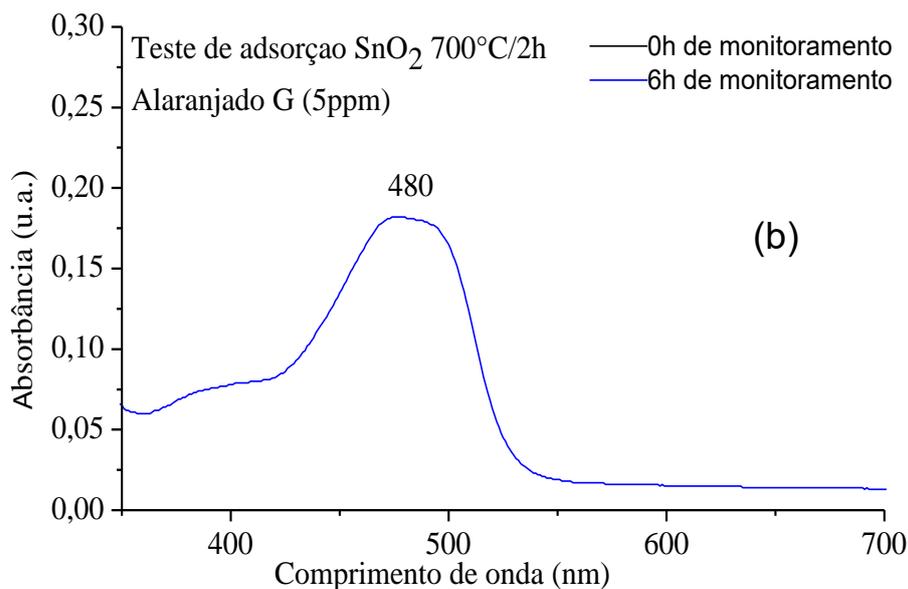
Conforme observado no Gráfico 5, os valores de *band gap* das amostras se encontraram próximos aos reportados na literatura 3.6 e 4.0 e.V (LAVANYA *et al.*, 2015; SAKTHIRAJ e BALACHANDRAKUMA, 2015, STÖWE & WEBER, 2020). De acordo com Floriano *et al* (2009), a natureza do *band gap* (direto ou indireto) do SnO₂ tem sido motivo de controvérsias. A complexidade da estrutura eletrônica do material tem dificultado a determinação precisa da natureza da transição de bandas de energia do SnO₂. Os autores realizaram estudos experimentais e teóricos utilizando a Teoria Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) aplicada a modelos periódicos. Os autores observaram o *band gap* depende da orientação dos cristais de SnO₂, sendo direto para SnO₂ com orientação preferencial (101), e *indireto* quando a orientação segue ao longo da superfície (110).

5.5 TESTES DE ADSORÇÃO - CORANTES VIOLETA CRISTAL (VC) E ALARANJADO G (AG)

Visando melhor avaliarmos as interações do catalisador com os corantes sem a influência da lâmpada, testes de adsorção foram realizados utilizando as melhores condições obtidas: 0,1 g do catalisador tratado por 2 h, concentração da solução dos corantes VC e AG (5 ppm) e tempo reacional máximo de 6 h. Através dos espectros de absorção do UV-vis (Gráfico 8), é possível notar que o catalisador não apresenta uma significativa capacidade de adsorção dos corantes, uma vez que apenas 10% de adsorção foi observado para o catalisador na solução de VC após 6 h, enquanto que nenhuma adsorção foi observada para o AG.

Gráfico 6: Espectro de absorção no UV-visível dos corantes (a) VC e (b) AG após teste de adsorção, sem irradiação UV e na presença do catalisador SnO₂.





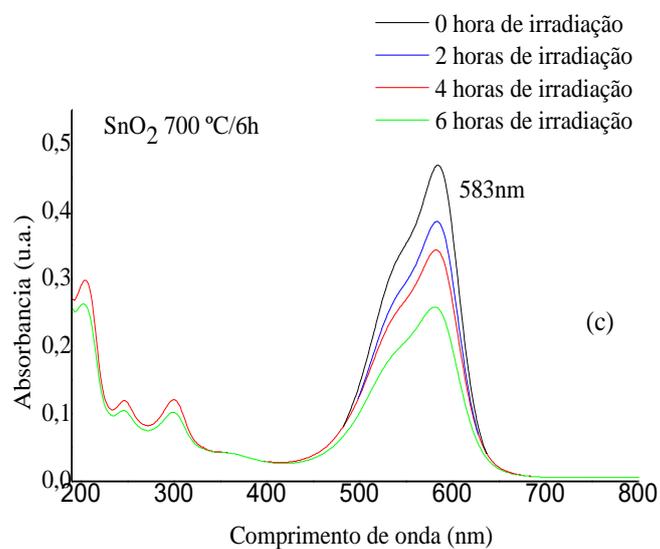
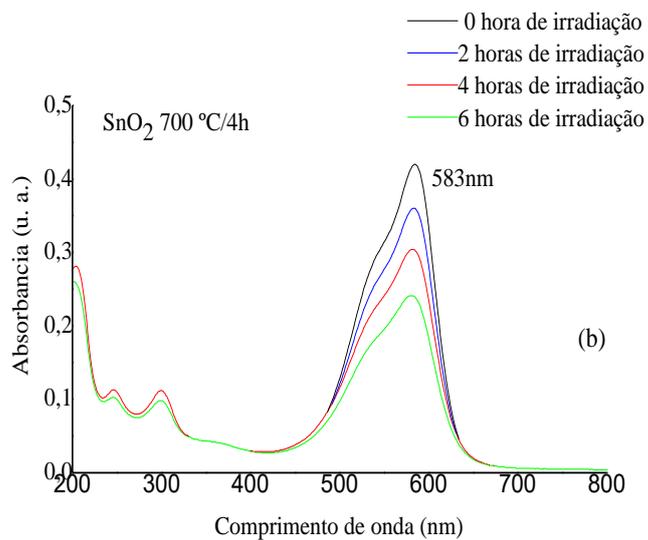
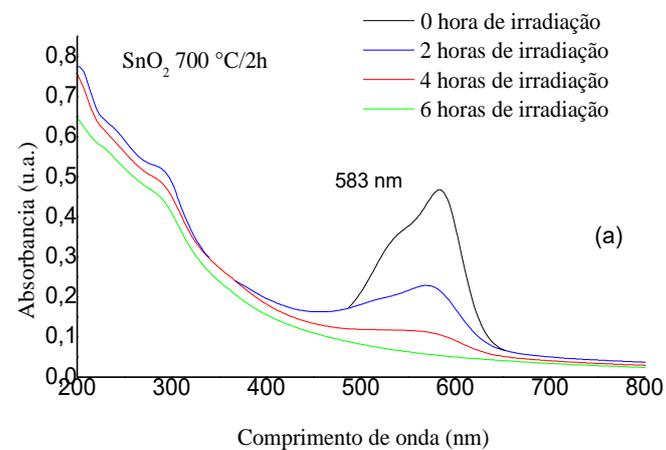
De acordo com os resultados observados, é possível perceber a importância do papel das espécies ativas para que se possa elucidar o mecanismo determinante da fotocatalise de corantes utilizando o SnO₂, se a mesma ocorre via radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), radicais superóxidos ($\cdot\text{O}_2^-$), ou pela participação direta dos buracos (h^+). Algumas evidências experimentais indicam que há uma participação majoritária dos radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) na fotocatalise, como por exemplo no trabalho de Toloman *et al.*, (2019) onde os autores utilizaram um composto de SnO₂-TiO₂ para avaliar a atividade fotocatalítica na degradação do corante rodamina B. Por meio de análises espectrais como o EPR, os autores afirmaram que o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) é a maior responsável pela atividade fotocatalítica do catalisador para a degradação do corante.

5.6 TESTES FOTOCATALÍTICOS

5.6.1 Teste fotocatalítico dos corantes Violeta cristal (VC) e Alaranjado G (AG) avaliando a influência do tempo de tratamento térmico do SnO₂

Os espectros dos ensaios fotocatalíticos evidenciaram a absorção máxima em 583 nm (região cromóforos) para a solução do corante violeta cristal (VC) sem presença do catalisador, conforme apresentado nos Gráficos 5. Observou-se uma diminuição da intensidade da banda em função do aumento do tempo reacional na presença catalisador para todas as amostras (Gráfico 6).

Gráfico 7 – Espectros de absorção no UV- visível da solução de VC antes e após fotocatalise utilizando as amostras de SnO₂ como catalisadores.



Adicionalmente, pode-se observar uma maior eficiência na diminuição da banda dos cromóforos nos diferentes tempos de monitoramento para a amostra tratada a 700 °C por 2 horas. Assim, para melhor avaliar a eficiência individual do catalisador tratado em diferentes tempos de calcinação, realizou-se o cálculo da porcentagem de descoloração (583 nm) a partir da equação (3) mencionada na metodologia do trabalho, os dados são apresentados na tabela 5 a seguir.

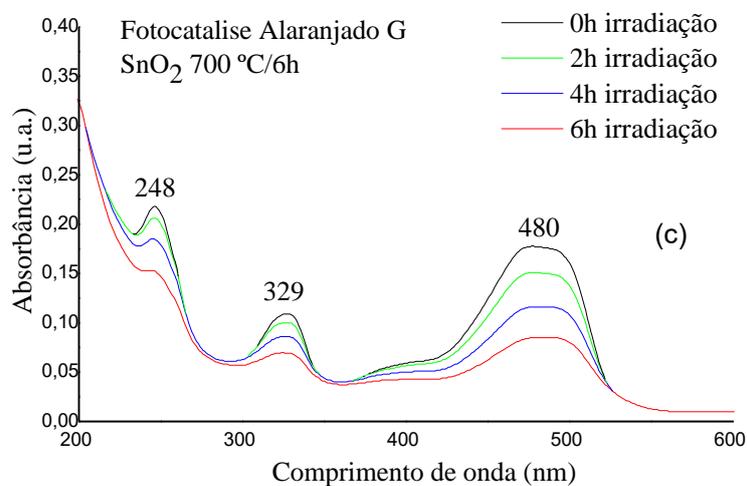
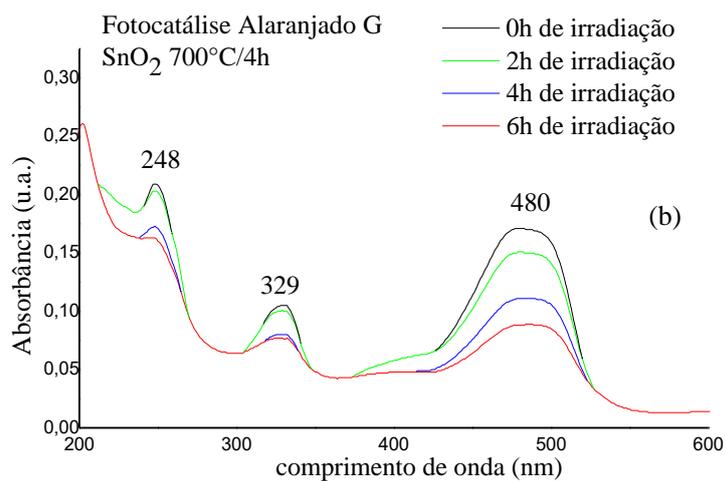
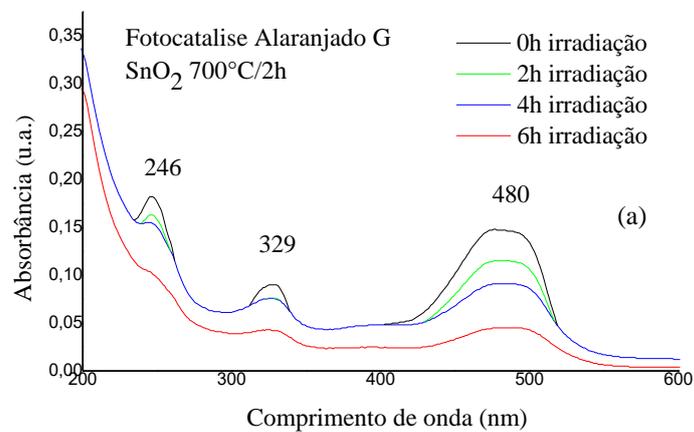
Tabela 6- Porcentagem de descoloração da solução do corante VC (monitoramento da variação da banda de absorção em 583 nm)

Tempo reacional	700°C /2h	700°C /4h	700°C /6h
0h	0%	0%	0%
2h	53,3%	14,08%	17,73%
4h	77,19%	27,45%	26,7%
6h	91,27%	42,48%	44,87%

Observa-se, através dos dados apresentados na Tabela 5, que a amostra tratada por 2 h apresenta melhor performance em relação a descoloração do VC em todos os intervalos de tempos de monitoramento da banda de 583 nm, quando comparado com os valores apresentados para as amostras tratadas por 4 e 6 h. Observa-se também que o aumento do tempo reacional favorece melhores eficiência de descoloração para todas as amostras.

Com relação a eficiência no processo fotocatalítico, pode-se constatar que a amostra tratada por 2 h obteve melhor performance quando comparada com as demais amostras, apresentando uma eficiência máxima de 91,27 % de descoloração (Tabela 5). Este resultado corrobora com os resultados obtidos pelas análises de DRX e UV-vis, os quais evidenciaram menores tamanhos de partículas para a amostra tratada a 700°C por 2 h. Quanto aos espectros dos ensaios fotocatalíticos do corante AG, estes apresentam uma absorção máxima em 480 nm (região cromóforos), conforme apresentado no Gráfico 7. Foi observado uma diminuição da intensidade da banda em função do aumento do tempo reacional na presença catalisador, sendo mais expressiva quando a amostra de SnO₂ tratada a 700°C por 2 h é utilizada no processo (Gráfico 7).

Gráfico 8 – Espectros de absorção no UV- visível da solução de AG antes e após fotocatalise utilizando as amostras de SnO₂ como catalisadores



Para melhor avaliar a eficiência individual do catalisador, a porcentagem de descoloração foi estimada em relação a diminuição da banda em 480 nm, utilizando a equação (3) mencionada na metodologia do trabalho. Os valores calculados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 7- Porcentagem de descoloração da solução do corante AG (monitoramento da variação da banda de absorção em 480 nm)

Tempo reacional	700°C/2h	700°C /4h	700°C /6h
0h	0%	0%	0%
2h	22%	13,4%	11,7%
4h	37,8%	36%	33%
6h	65%	53%	51%

Observa-se, através dos dados apresentados na Tabela 6, que a amostra tratada por 2 h apresentou melhor performance fotocatalítica em relação a porcentagem de descoloração do AG em todos os intervalos de tempos de monitoramento da banda de 480 nm. Além disso, o aumento do tempo reacional leva a uma maior eficiência de degradação, como esperado, cerca de 65 % para a amostra tratada por 2 horas.

Ao comparar os testes fotocatalíticos do corante VC (Catiônico) e AG (aniônico), podemos observar que o catalisador de SnO₂ calcinado a 700°C por 2h apresentou melhor performance para ambos os corantes. Por outro lado, em relação ao corante aniônico, todas as amostras (calcinaadas por 2, 4 e 6 h) apresentaram bons desempenho, sendo que a amostra tratada por 2 h exibiu maior descoloração do corante aniônico em comparação as outras duas amostras (Tabela 6). Este comportamento pode estar relacionado com o fato de o SnO₂ ser não estequiométrico. Vacâncias de oxigênio (V_O) podem estar presentes em maior quantidade na amostra tratada a 2h (AQUINO, 2019), sugerindo uma superfície com maior densidade de carga positiva, uma vez que o aumento do tempo de calcinação pode levar a uma maior organização estrutural a curto e longo alcance, e à diminuição de defeitos iônicos no material. Esse comportamento, associado a natureza química de cada corante, pode interferir significativamente a atividade fotocatalítica de cada amostra.

Adicionalmente, Li K. *et al.*, (2020), sintetizaram amostras de SnO₂ pura e dopada com cromo, onde estudos realizados por XPS das amostras revelaram que a dopagem com Cr³⁺ promove a diminuição do tamanho de partículas, tendo em vista que o Cr³⁺ é menor

que o Sn^{4+} , promovendo maior deficiência de carga positiva, levando a um aumento na quantidade de vacâncias de oxigênio (Vo) no SnO_2 favorecendo a eficiência catalítica na reação redox do vanádio. Assim, acredita-se que as Vo tenha papel fundamental nos processos fotocatalíticos apresentados no presente trabalho, uma vez que, esses processos baseiam-se em reações redox.

5.6.2 Avaliando da influência da massa do SnO_2 na degradação dos corantes VC e AG

Uma vez que a amostra de SnO_2 tratada por 2 h apresentou uma maior performance na fotodegradação dos corantes VC e AG, variação da massa desse catalisador foi empregada no processo. Assim, é possível avaliar a influência da massa do catalisador em relação a descoloração dos corantes. A Tabela 7 apresenta os percentuais de descoloração do corante VC em função da variação da massa do catalisador em diferentes tempos reacionais. Os dados foram obtidos a partir do monitoramento da banda de máxima absorção de cada corante nos espectros de absorção na região do UV-visível. É possível observar que o aumento da massa do catalisador no meio reacional diminui a eficiência do processo de descoloração do corante VC (tabela 7). Por outro lado, é importante destacar que a massa de 0,1 g do SnO_2 apresentou uma melhor eficiência, com cerca de 91,27% de degradação do corante em 6h de exposição à luz. Este resultado pode estar relacionado com a melhor interação da luz com a superfície do material no meio reacional, favorecendo o processo de fotocatalise.

Tabela 8: Fotocatálise da solução de VC 5ppm (banda 583 nm) utilizando diferentes massas da amostra de SnO_2 700 °C/2h:

Tempo reacional	0,1 g de SnO_2	0,2 g de SnO_2	0,3 g de SnO_2	0,4 g de SnO_2	0,5 g de SnO_2
0h	0%	0%	0%	0%	0%
2h	53,3%	36%	23%	28,7%	22%
4h	77,19%	53,5%	58,7%	46,8%	54%
6h	91,27%	76,3%	76,1%	63,5%	70,4%

Ao contrário do que foi observado para o corante VC (catiônico), os dados revelam que o aumento da massa de catalisador favorece o aumento de sua eficiência no processo de descoloração do corante AG (aniônico), como mostra a Tabela 8. A maior eficiência foi observada quando 0,5 g do catalisador é utilizado no processo, chegando a uma percentagem de 86% de fotodegradação do corante em 6h de reação. Este comportamento pode estar relacionado à natureza química do corante, pois as vacâncias de oxigênio presentes no SnO₂ pode favorecer uma superfície menos eletronegativa (AQUINO, 2019), aumentando a interação com o corante AG aniônico, levando assim a uma maior taxa de degradação.

Tabela 9: Fotocatálise da solução de AG 5ppm (banda 480 nm) utilizando diferentes massas da amostra de SnO₂ 700 °C/2h:

Tempo reacional	0,1g de SnO₂	0,2g de SnO₂	0,3g de SnO₂	0,4g de SnO₂	0,5g de SnO₂
0h	0%	0%	0%	0%	0%
2h	22%	21%	26%	24%	29%
4h	37,8%	54%	58%	56%	61%
6h	65%	75%	79%	82%	86%

5.6.3 Avaliação da eficiência do catalisador em relação as diferentes concentrações dos corantes VC e AG.

A fim de avaliar o potencial do catalisador em relação às soluções dos corantes VC e AG, 0,1 g da amostra de SnO₂ 700°C/2h foi utilizado em processos de fotodegradação variando-se a concentração dos corantes de 5, 10, 15 e 20 ppm. Através das curvas de absorção na região do Uv-visível foram calculados os percentuais de descoloração em função da concentração dos corantes, como mostrado na Tabela 9. É

possível observar que o aumento da concentração do corante leva a uma diminuição drástica na eficiência do catalisador em tempo reacional de 6 horas. Acredita-se que maiores concentrações do corante VC provoque uma saturação nos sítios ativos na superfície do catalisador, levando a uma menor eficiência fotocatalítica. Além disso, é possível que o aumento da concentração do catalisador impeça que a luz penetre na solução de modo a ativar o catalisador para que as reações redox ocorram.

Tabela 10: Fotocatálise da solução VC (banda 583 nm) utilizando 0,1 g de SnO₂ 700°C/2h em diferentes concentrações de Corante (5, 10, 15 e 20 ppm):

Tempo reacional	5ppm	10ppm	15ppm	20ppm
0h	0%	0%	0%	0%
2h	53%	9%	11%	2%
4h	77%	21%	22%	9%
6h	91,27%	34%	33%	16%

A Tabela 10 apresenta os resultados da descoloração para o corante AG em diferentes concentrações. Verifica-se um comportamento semelhante ao observado na fotocatálise do corante VC em relação a diminuição da eficiência do catalisador em função da concentração do corante. No entanto, observa-se também que os percentuais para a concentração de 5 ppm são mais baixos em comparação ao obtido com o corante VC (Tabela 9).

Tabela 11: Fotocatálise da solução AG (banda 480 nm) utilizando 0,1g de SnO₂ 700°C/2h em diferentes concentrações de Corante (5, 10, 15 e 20ppm):

Tempo reacional	5ppm	10ppm	15ppm	20ppm
0h	0%	0%	0%	0%
2h	22%	12%	6%	3%
4h	37,8%	29%	11,4%	8,5%
6h	65%	39%	15,3%	13%

Gouvêa e colaboradores, 2001, realizou estudo do Potencial Zeta (PCZ) no Al_2O_3 e SnO_2 . No caso do SnO_2 , foi observado que este apresenta um caráter de ácido fraco em água com pH 4,0 (ponto isoelétrico). A característica ácida da superfície do SnO_2 faz com que ocorra uma competição entre a adsorção dos polímeros derivados de ácidos poliacrílicos e das hidroxilas, sendo a segunda preferencial, conforme observado no estudo. Neste contexto, podemos acreditar que o comportamento observado no presente trabalho pode estar relacionado ao fato do corante AG ser aniônico, ocorrendo menor taxa de descoloração devido as forças repulsivas entre as moléculas do corante e da superfície do material.

6 CONCLUSÕES

O SnO₂ foi obtido com sucesso pelo método dos precursores poliméricos após calcinação a 700 °C em diferentes tempos, conforme os resultados de difração de raios-X (ICDD 88-0287). Os valores de FWHM e tamanho de cristalito (TC), calculados a partir dos padrões de DRX, variaram (diminuição da FWHM e aumento no TC) com o aumento do tempo de tratamento térmico das amostras, o que pode indicar variações da área superficial das amostras.

Os espectros de Infravermelho apresentaram modos vibracionais característicos do SnO₂ cristalino, o modo A_{2u} e E_u, que são atribuídos aos modos torcionais e de ligação do SnO₂. Além disso um deslocamento do modo E_u para maiores frequências foi observado para os espectros das amostras tratadas por um maior período de tempo.

Em adição, três modos vibracionais “característicos” A_{1g}, B_{2g} e E_g duplamente degenerado foram observados nos espectros Raman, o que confirmaram a estrutura tetragonal do tipo rutilo para SnO₂. Estas observações são consistentes com os resultados de DRX. Através de cálculos de FWHM dos modos Raman, foi possível observar que o aumento do tempo de calcinação promoveu um maior grau de simetria na região dos poliedros de coordenação do tipo SnO₆ (organização estrutural a curto alcance da rede do SnO₂). Esse comportamento estrutural tem influência significativa nas propriedades eletrônicas e fotocatalíticas dos materiais.

Quanto aos ensaios fotocatalíticos com corante catiônico VC, a amostra de SnO₂ tratada em 700°C por 2 h apresentou cerca de 91,27% de descoloração depois de 6 h de reação fotocatalítica, enquanto que as amostras tratadas por 4 e 6 h apresentaram eficiência de 42,48 e 44,87% de, respectivamente. Nos testes utilizando o corante aniônico AG, as porcentagens máximas de descoloração foram de 65, 53 e 52 % após 6 h de reação utilizando as amostras calcinadas em 700 °C por 2, 4 e 6 h, respectivamente, estes resultados foram relacionados ao caráter ácido do SnO₂ reportado pela literatura. Adicionalmente, os resultados também corroboraram com as análises de DRX, Raman e Infravermelho, as quais evidenciaram maiores assimetrias em relação à região dos poliedros e menor tamanho de partícula indicada para a amostra de óxido calcinada por 2 h, evidenciados pelo TC calculado pelo DRX.

Em relação ao estudo da influência da massa do catalisador e da concentração dos corantes para a amostra calcinada por 2 horas, verificamos que para violeta cristal (catiônico) o aumento da massa de catalisador diminuiu a atividade fotocatalítica, logo, a

massa de 0,1g foi a melhor devido a uma melhor interação da luz com a superfície do material no meio reacional, como mencionado anteriormente.

Por outro lado, para o Alaranjado G, aniônico, foi observado que a melhor massa de catalisador foi de 0,5g, acreditamos que apesar da fraca interação do corante com superfície negativa do SnO₂, o aumento da massa do catalisador favoreceu melhor resultado devido aos defeitos eletrônicos do material, superando as forças repulsivas das superfícies dos mesmos, no entanto, faz necessário melhor avaliação através de estudos outros estudos. Quanto as variações de concentração do corante, tanto para o VC e AG, o aumento da concentração exauriu o meio, impedindo que a luz penetre na solução de modo a ativar o catalisador para que as reações redox ocorram.

REFERÊNCIAS

- ABDELKADER, E.; NADJIA, L.; NACEUR, B. and NOUREDDINE, B. SnO₂ foam grain-shaped nanoparticles: Synthesis, characterization and UVA light induced photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds*. 679, 408-419, 2016.
- AJMAL; A., MAJEEDB I.; MALIKA R.N.; IQBALA M.; ARIF NADEEMB M.; HUSSAINC I.; YOUSAFSA S.; ZESHANA ; MUSTAFAA G.; ZAFARA M.I. and NADEEM M. A. Photocatalytic degradation of textile dyes on Cu₂O-CuO/TiO₂anatase powders. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 2, p. 2138–2146, Jun 2016.
- AKRAM, M.; SALEH, A. T.; IBRAHIM, W. A. W.; AWAN, A. S. and HUSSAIN, R. Continuous microwave flow synthesis (CMFS) of nano-sized tin oxide: Effect of precursor concentration. *Ceramics International*. 42, 8613-8619, 2016.
- ALCÂNTARA, T.A.P.; OLIVEIRA1 J.M.; BARRETO N.S.E; Phellippe Arthur Santos MARBAC P.A.S. and CAZETTA M.L. Aerobic decolorization of azo dye orange g by a new yeast isolate *candida cylindracea* sj16. *Biosci. J.*, v. 33, n. 5, 1340-1350., 2017.
- ALVES, M.C.F. **Ca_{1-x}Sr_xSnO₃ (x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1): Filmes obtidos por métodos físicos e químicos e pós obtidos pelos métodos dos precursores poliméricos.** Tese (Doutorado), 2011. Programa de Pós graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa- Paraíba – Brasil.
- ANASTOPOULOS, I.; PASHALIDIS I.; ORFANOS A. G.; MANARIOTIS I. D. ; TATARCHUK T.; SELLAOUI L.; BONILLA-PETRICIOLET A.; MITTAL A. and NÚÑEZ-DELGADO A. Removal of caffeine, nicotine and amoxicillin from (waste)waters by various adsorbents. A review. *Journal of Environmental Management* 261, 110236, 2020.
- AQUINO, J.C.R. **Síntese e caracterização das propriedades magnéticas de nanoestruturas e SnO₂ dopadas com íons magnéticos.** Tese (Doutorado), 2019. Programa de Pós graduação em Física, Universidade de Brasília, Brasília - DF – Brasil.
- ARAÚJO, K.S.; ANTONELLI R.; GAYDECZKA B.; GRANATO A.C. and MALPASS G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Rev. Ambient. Água* , vol. 11, n. 2, 2016.
- ASSIS, G.C.; SKOVROINSKI E.; LEITE V. D.; RODRIGUES M.O.; GALEMBECK A.; ALVES M. C. F. EASTOE J. AND OLIVEIRA R. J. Conversion of “Waste Plastic” into Photocatalytic Nanofoams for Environmental Remediation. *Appl. Mater. Interfaces* 10, 8077–8085, 2018.
- AZEREDO L.S.; MARCELINO L. B.; PORRECA P. P.; SILVA P. F.; BASTOS S. F.; PEREIRA W. L.; DOMINGUES3 S. J. S and FILHO R. V. G. Dyes: natural and artificial. *Revista de trabalhos acadêmicos — Universo Campos dos Goytacazes*, Nº 6 – Vol 2, 2016.

- AZIZ A.; ALI N.; KHAN A.; BILAL M.; MALIK S.; ALI N. and KHAN H. Chitosan-zinc sulfide nanoparticles, characterization and their photocatalytic degradation efficiency for azo dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**, 153, 502–512, 2020.
- BELTRAME, T.F.; LHAMBY A. R. and BELTRAME A. Efluentes, resíduos sólidos e educação ambiental: Uma discussão sobre o tema. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. 20, 351-362, 2016.
- BILAL, M.; ADEEL M.; RASHEED T.; ZHAO Y. AND IQBAL H. M. N. Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation – A review. **Environment International**, 124,336–353, 2019.
- Bolzan, A. A.; Fong, C.; Kennedy, B. J.; Howard, C. J. Structural Studies of Rutile-Type Metal Dioxides. **Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.**53 (3), 373–380, 1997.
- BONU, V.A. SIVADASAN, A. K., TYAGI A. K and DHARA, S. **Invoking forbidden modes in SnO₂ nanoparticles using tip enhanced Raman spectroscopy..J. Raman Spectrosc.** 46, 1037–1040, 2015.
- BRIONES, A.A.; GUEVARA I. C.; MENA D.; ESPINOZA I.; SANDOVAL-PAUKER C.; GUERRERO L.R.; JENTZSCH P. V. and BISESTI F. M. Degradation of meropenem by heterogeneous photocatalysis using tio₂/fiberglass substrates. **Catalysts** 10, 344, 2020.
- CARDOSO, J.C.; BESSEGATO G. G, and ZANONI M. V. B. Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. **Water Research**, 98,39-46, 2016.
- CATHERINE E.; HOUSECROFT and ALAN G. SHARPE. **Química Inorgânica – 4^a**. edição, vol 1, editora LTC, Cap. 6, 2013.
- CHEN Y., ZHI D., ZHOU Y., HUANG A., WU S., YAO B., TANG Y., SUN C., Electrokinetic techniques, their enhancement techniques and composite techniques with other processes for persistent organic pollutants remediation in soil: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 97, 163–172, 2021.
- CHU, D.; ZHU S.; WANG L.; WANG G. and ZHANG N. Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like Zn-doped SnO₂ architectures with enhanced photocatalytic activity . **Materials Letters**, 224, 92-95, 2018.
- COSTA, I.M.; COLMENARES Y.N.; PIZANI P.S.; LEITE E.R. and CHIQUITO A.J. Sb doping of VLS synthesized SnO₂ nanowires probed by Raman and XPS spectroscopy, **Chemical Physics Letters**, 695, 125-130, 2018.
- DAS O.R.; UDDIN M. T.; RAHMAN M.M. and BHOUMICK M.C. Highly active carbon supported Sn/sno₂ photocatalysts for degrading organic dyes. **Journal of Physics**, 1086, 012011, 2018.

FLORIANO, E. A. SCALVI, L. V. A. SAMBRANO, J. R. Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO₂, depositado via sol-gel, sobre quartzo. **Cerâmica** 55, 88-93, 2009.

FUJISHIMA, A. E HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, 238, 37-38, 1972.

FOURNIERE E.M.; MEICHTRY J.M.; GAUTIER E.A.; LEYVA A.G.; and LITTER M.I. Treatment of ethylmercury chloride by heterogeneous photocatalysis with TiO₂. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, 411,113205, 2021.

GNANASEKARAN, L.; HEMAMALIN R.; SARAVANAN R.; RAVICHANDRAN K.; AGARWAL F.G.S. and GUPTA V.K. Synthesis and characterization of metal oxides (CeO₂, CuO, NiO, Mn₃O₄, SnO₂ and ZnO) nanoparticles as photo catalysts for degradation of textile dyes. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**, 173, 43–49, 2017.

GOPINATH K.P.; NAGARAJAN VIKAS MADHAV N.V.; KRISHNAN A.; MALOLAN R. and RANGARAJAN G. Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. **Journal of Environmental Management**, 270, 110906, 2020.

HAMAD, H.; CASTELO-QUIBÉN J.; MORALES-TORRES S.; CARRASCO-MARÍN F.; PÉREZ-CADENAS A. F. and MALDONADO-HÓDAR F.J. On the interactions and synergism between phases of carbon–phosphorus–titanium composites synthesized from cellulose for the removal of the orange-g dye. **Materials**, 11, 1766,2018.

HAMZA, W.; DAMMAK N.; HADJLTAIEF H.B.; ELOUSSAIEF M. and BENZINA M. Sono-assisted adsorption of Cristal Violet dye onto Tunisian Smectite Clay: Characterization, kinetics and adsorption isotherms. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 163, 365–371, 2018.

HAQ, S.; REHMAN W.; WASEEM M.; SHAH A.; KHAN A. R.; REHMAN M.; AHMAD P.; KHAN B. and ALI G. Green synthesis and characterization of tin dioxide nanoparticles for photocatalytic and antimicrobial studies. **Mater. Res. Express** 7, 025012, 2020

HERNANDEZ-VARGAS, G.; SOSA-HERNÁNDEZ J.E.; SALDARRIAGA HERNANDEZ S.; VILLALBA-RODRÍGUEZ A.M.; PARRA-SALDIVAR R. and IQBAL H.M.N. Electrochemical biosensors: A solution to pollution detection with reference to environmental contaminants. **Biosensors**, 8, 29,2018.

HONORIO, I.M.C.; SANTOS M. V. B.; FILHO E. C. S.; OSAJIMA J. A.; MAIA I A. S. and SANTOS I. M. G. Alkaline earth stannates applied in photocatalysis: prospection and review of literature **Cerâmica**, 64 ,559-569, 2018.

JUNIOR, J.C.A.P.; ALBUQUERQUE L.S.; DELFINO N.M.; MUNIZ E.P.; ROCHA S.M.S. and PORTO P.S.S Treatment of synthetic methylene blue dye effluent by electroflocculation. **Brazilian Journal of production engineering**, 3, 105-113, 2017
JUNIOR, E.R.V. **Propriedades Elétricas e Fotoelétricas de Nanofitas de SnO₂**. Tese

(doutorado), departamento de Física, UFMG, 2014.

KAFKLE, Y.R.; MATA, M.M.; SANTOS, I.M.G.; ALVES, M.C.F. and SIMÕES, S.S. Performance Evaluation of the SrZrxSn1-xO3 Photocatalytic System for Remazol Yellow Dye Degradation Employing Box-Behnken Design. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 2, e48610212328, 2021.

KELES, E.; YILDIRIM M.; OZTÜRK T. and YILDIRIM O. A. Hydrothermally synthesized UV light active zinc stannate:tin oxide (ZTO:SnO₂) nanocomposite photocatalysts for photocatalytic applications. **Materials Science in Semiconductor Processing** 110, 104959, 2020.

KARIMI-SHAMSABADI, M. and NEZAMZADEH-EJHIEH, A. Comparative study on the increased photoactivity of coupled and supported manganese-silver oxides onto a natural zeolite nano-particles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 418–419, 103–114, 2016.

KHAN, M. Y. A.; ZAHOR M.; SHAHEEN A.; JAMIL N.; ARSHAD M.I.; BAJWA S.Z.; SHAD N.A.; BUTT R.; ALI I.; IQBAL M.Z.; WU A.; NABI G.; HUSSAIN S.; KUMAR, M.; MEHTA, A.; MISHRA, A.; SINGH, J.; RAWAT, M. and BASU, S. Biosynthesis of tin oxide nanoparticles using Psidium Guajava leave extract for photocatalytic dye degradation under sunlight. **Materials Letters**. 215, 121-124, 2018.

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

KHATRI A. and RANA P.S. Visible light assisted photocatalysis of Methylene Blue and Rose Bengal dyes by iron doped NiO nanoparticles prepared via chemical co-precipitation. **Physica B**, 579,411905, 2020.

KIM, M.J and KIM, T.G. Fabrication of Metal-Deposited Indium Tin Oxides: Its Applications to 385 nm Light-Emitting Diodes, **Applied Materials interfaces**, 8, 5453-5457, 2016.

KURADE M.B., HA Y., XIONG J., GOVINDWAR S.P., JANG M., JEON B. Phytoremediation as a green biotechnology tool for emerging environmental pollution: A step forward towards sustainable rehabilitation of the environment. **Chemical Engineering Journal**, 415,129040, 2021.

LAI, N.; BOUANIMBA N.; AHMEDE, A.B.; TOURECHE AND SEHILI T. Characterization of ZnO and TiO₂ Nanopowders and their Application for Photocatalytic Water Treatment. **Acta Physica Polonica A.**, N. 3, Vol. 137, 2020.

LANCHOTE, V. and BONATO, P.; **Water Air Soil Pollut**, 118, 329, 2000.

LAVANYA, N.; FAZIO E.; NERI F.; BONAVITAC A.; LEONARDI S.G.; NERI G. and SEKAR C. Simultaneous electrochemical determination of epinephrine and uric acid in the presence of ascorbic acid using SnO₂/graphene nanocomposite modified

glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 221, p. 1412–1422, dez. 2015.

LEAL, Cláudia Sofia Mendes. **Solubilidade De Corantes Azo**. 2011. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Química Industrial, Universidade da Beira Interior, Covilhã 2011

LI, K.; JIANG, Y.; ZHANG R.; RENA, S.; FENG, X.; XUE, J.; ZHANG T.; ZHANG Z.; HEA, Z.; DAIA, L. and WANG L. Oxygen vacancy and size controlling endow tin dioxide with remarked electrocatalytic performances towards vanadium redox reactions. **Colloids and Surfaces A**, 602, 125073, 2020.

LIN, S. S.; TSAI, Y. and BAI K. Structural and physical properties of tin oxide thin films for optoelectronic applications. **Applied Surface Science**, 380, 203-209, 2016.

LUQUE, P. A.; GARRAFA-GALVEZ H.E.; NAVA O.; OLIVAS A.; , MARTÍNEZ-ROSAS M.E.; VILCHIS-NESTOR A.R.; VILLEGAS-FUENTES A.; CHINCHILLAS-CHINCHILLAS M.J. Efficient sunlight and UV photocatalytic degradation of Methyl Orange, Methylene Blue and Rhodamine B, using Citrus×paradisi synthesized SnO₂ semiconductor nanoparticles. **Ceramics International**, 2021.

MALLIK, A.; ROY I.; CHALAPATHI D., NARAYANA, C., DAS, T.D.; BHATTACHARYA, A.; BERA, S.; BHATTACHARYA, S.; DE, S.; DAS, B. AND CHATTOPADHYAY, D. Single step synthesis of reduced graphene oxide/SnO₂ nanocomposites for potential optical and semiconductor applications. **Materials Science & Engineering B**, 264, 114938, 2021.

MALLICK, H.K.; ZHANG, Y.; PRADHAN, J.; SAHOO, M.P.K. and PATTANAİK, A.K. Influence of particle size and defects on the optical, magnetic and electronic properties of Al doped SnO₂ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, 854, 156067, 2021.

MAHMOOD T.; ASLAM I. and KHAN W.S. Visible light photocatalytic degradation of crystal violet dye and electrochemical detection of ascorbic acid & glucose using BaWO₄ nanorods, **Materials Research Bulletin**, 104 38–43, 2018.

MAHMOODA, H.; KHAN, M. A.; MOHUDDIN, B. and IQBAL, T. Solution-phase growth of tin oxide (SnO₂) nanostructures: Structural, optical and photocatalytic properties. **Materials Science & Engineering B**. 258, 114568, 2020.

MALA, N.; RAVICHANDRAN, K.; PANDIARAJAN, S.; ; SRINIVASAN, N.; RAVIKUMAR, B. and NITHIYADEVI K. Enhanced antibacterial and photocatalytic activity of (Mg+Co) doped tin oxide nanopowders synthesised using wet chemical route. **Materials Technology**, 2017.

MANSOURI, E. H. AND REGGABI, M. Association between type 2 diabetes and exposure to chlorinated persistent organic pollutants in Algeria: A case-control study **Chemosphere**, 264, 128596, 2021

- MOHANTY S.; MOULICK S. and MAJI S.K. Adsorption/photodegradation of crystal violet (basic dye) from aqueous solution by hydrothermally synthesized titanate nanotube (TNT). **Journal of Water Process Engineering** ,37,101428, 2020.
- MONTAGNER, C.C.; VIDAL C. and ACAYABA R.D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios **Quim. Nova**, Vol. 40, No. 9, 1094-1110, 2017.
- MURARO, P.C.L.; MORTARI S.R.; VIZZOTTO B.S.; CHUY G.; SANTOS C.; BRUM L. F.W. and SILVA W.L. Iron oxide nanocatalyst with titanium and silver nanoparticles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity on the degradation of Rhodamine B dye. **Scientific Reports** , 10, 3055, 2020.
- NAJJAR, M.; HOSSEINI, H.A.; MASOUDI, A.; SABOURI, Z.; MOSTAFAPOUR, A.; KHATAMI, M. AND DARROUDI M. Green chemical approach for the synthesis of SnO₂ nanoparticles and its application in photocatalytic degradation of Eriochrome Black T dye. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, 242, 167152, 2021.
- NASSAU, K. Color for Science, Art and Technology. **Elsevier Science B. V.**, New York, 1998.
- NEEDLES, H.L. Preparation, Dyeing, and Finishing Processes. **Textile Fibers, Dyes, Finishes, And Processes: a concise guide**, 154-211, 1986.
- OLIVEIRA, A.L. Síntese e Caracterização de Pós e Filmes Finos de SrSn_{1-x}Ti_xO₃. Tese (Doutorado), 2013. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa- Paraíba – Brasil e Université de Rennes- França.
- ONWUDIWE, D.C. and OYEWO, O. A. Facile synthesis and structural characterization of zinc stannate/tin oxide and zinc stannate/tin composites for the removal of methylene blue from water. **Mater. Res. Express** 6,125025, 2019.
- PALAI, A.; PANDA, N. R. and SAHU, D. Novel ZnO blended SnO₂ nanocatalysts exhibiting superior degradation of hazardous pollutants and enhanced visible photoemission properties. **Journal of Molecular Structure**. 1244, 131245, 2021.
- PAN, L.; AI M.; HUANG C.; YIN L.; LIU X.; ZHANG R.; WANG S.; JIANG Z.; ZHANG X.; ZOU J. and MI W. Manipulating spin polarization of titanium dioxide for efficient photocatalysis. **Nature Communications**,11, 418, 2020.
- PARK, J.; WANG J.J.; XIAO R.; TAFTI N.; DELAUNE R. D. and SEO D. Degradation of Orange G by Fenton-like reaction with Fe-impregnated biochar catalyst. **Bioresource Technology** 249, 368–376, 2018.
- PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S. Pat. N^o. 3 330 697, 1967.
- PERILLO, P.M. and RODRÍGUEZ, D.F. Photocatalysis of Methyl Orange using free standing TiO₂ nanotubes under solar light. **Environmental Nanotechnology**,

Monitoring & Management, 16,100479,2021.

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

RAHMAT, M. Highly efficient removal of crystal violet dye from water by MnO₂ based nanofibrous mesh/photocatalytic process. **Journal of Materials Research and Technology** 8, 5149–5159, 2019.

RAWAT, D., MISHRA, V. and SHARMA, R. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. **Chemosphere**, v. 155, p. 591–605, 2016.

RANI, A.; SINGH, K.; PATEL, A. S.; CHAKRABORTI, A.; KUMAR, S.; GHOSHE, K. and SHARMA, P. Visible light driven photocatalysis of organic dyes using SnO₂ decorated MoS₂ nanocomposites. **Chemical Physics Letters**, 738, 136874, 2020.

REHMAN, F.; SAYED M.; KHAN J. A. and KHAN H. M. Removal of crystal violet dye from aqueous solution by gamma irradiation, **J. Chil. Chem. Soc.**, 62, N° 1, 2017.

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

SANTOS J.E.L.; MOURA D.C.; CERRO-LÓPEZ M.; QUIROZ M.A.; MARTÍNEZ-HUITLE C.A. Electro- and photo-electrooxidation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T) in aqueous media with pbo₂, Sb-doped sno₂, BDD and tio₂-nts anodes: A comparative study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 873,114438,2020.

ROY, A.; ARBUJ, S.; WAGHADKAR, Y.; SHINDE, M.; UMARJI, G.; RANE, S.; PATIL, K.; GOSAVI, S. and CHAUHAN, R. Concurrent synthesis of SnO/SnO₂ nanocomposites and their enhanced photocatalytic activity. **J Solid State Electrochem.** 21, 9–17, 2017.

SAKTHIRAJ, K.; BALACHANDRAKUMAR, K. Influence of Ti addition on the room temperature ferromagnetism of tin oxide (SnO₂) nanocrystal. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 395, p. 205–212, dez. 2015.

SENA, A.I.C. **Caracterização de nanocristais de SnO₂ e SnO₂:Eu crescido por LAFD**. Dissertação (Mestrado), 2014, Departamento de Física, Universidade Aveiro, Lisboa –Portugal.

SHI Z., SHE Z, CHIU Y., QIN S., ZHANG L. Assessment and improvement analysis of economic production, water pollution, and sewage treatment efficiency in China. **Socio-Economic Planning Sciences**, 74, 100956, 2021.

SMRITHI, S. P., KOTTAM N., ARPITHA V., NARULA A., ANILKUMAR G. N. and SUBRAMANIAN K. R. V. Tungsten oxide modified with carbon nanodots: Integrating adsorptive and photocatalytic functionalities for water remediation. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, 5, 73-83, 2020.

SRIPROM, P., KROBTHONG W. and ASSAWASAENGRAT P. Investigation of important parameters for Photo-Fenton degradation of methyl orange over Fe/TiO₂ catalyst. **Energy Reports**, 6, 731–736, 2020.

STÖWE K. and WEBER, M. Niobium, tantalum, and tungsten doped tin dioxides as potential support materials for fuel cell catalyst applications. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, 646, 1–12, 2020.

Stumpf, M.; Haberer, K.; Rodrigues, S. V.; Baumann, W.; **J. Braz. Chem. Soc.**, 8, 509, 1997.

SUN, H. QIN P., WU Z., LIAO C., GUO J, LUO S, CHAI Y. Visible light-driven photocatalytic degradation of organic pollutants by a novel Ag₃VO₄/Ag₂CO₃ p-n heterojunction photocatalyst: Mechanistic insight and degradation pathways. **Journal of Alloys and Compounds**, 834, 155211, 2020.

TANG Y.; YIN M.; YANG W.; LI H.; ZHONG Y.; MO L.; LIANG Y.; MA X. and SUN X. Emerging pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, and risk assessment. **Water Environment Research** , 91, 984–991, 2019.

TANG, S.H. and ZAINI, M. A. A. Isotherm studies of malachite green removal by yarn processing sludge-based activated carbon. **Chem Didact Ecol Metrol**, 24(1-2):127-134, 2019.

TEIXEIRA, A.R.F.A., NERIS A.M., LONGO E., FILHO J.R.C., HAKKI A., DONALD MACPHEE D. and SANTOS I.M.G. SrSnO₃ perovskite obtained by the modified Pechini method—Insights about its photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry** 369, 181–188, 2019.

TOLOMAN, D.; PANA, O.; STEFAN, M.; POPA, A.; LEOSTEAN C.; MACAVEI, S.; SILIPAS, D.; PERHAITA, I.; LAZAR, M.D. and BARBU-TUDORAN L. Photocatalytic activity of SnO₂-TiO₂ composite nanoparticles modified with PVP. **Journal of Colloid and Interface Science** 542, 296–307, 2019.

TUNG, W. S., DAOUD, W. A. Self-cleaning fibers via nanotechnology: a virtual reality. **J. Mater. Chem**, v. 21, p. 7858-7869, 2011.

VARAKINA Y. , LAHMANOV D. , AKSENOV A., TROFIMOVA A. , KOROBITSYNA R. , BELOVA N. , SOBOLEV N., KOTSUR D., SOROKINA T., ANDREJ M. GRJIBOVSKI M. A., CHASHCHIN V. AND THOMASSEN Y. Concentrations of Persistent Organic Pollutants in Women's Serum in the European Arctic Russia. **Toxics**, 9, 6, 2021.

WAKI, M., SHIRAI S., YAMANAKA K., MAEGAWA Y. and INAGAKI S. Heterogeneous water oxidation photocatalysis based on periodic mesoporous organosilica immobilizing a tris(2,20-bipyridine)ruthenium sensitizer. **RSC Adv.**, 10, 13960, 2020.

WANG, W. TADE M. O. and SHAO Z Research progress of perovskite materials in photocatalysis- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment. **Chem. Soc. Rev.**, 44, 5371, 2015.

WANG, J.; FAN H. and YU, H. Synthesis of Hierarchical SnO₂ Microflowers Assembled by Nanosheets and Their Enhanced Photocatalytic Properties. *Materials Transactions*, Vol. 56, N° 11, 1911-1914, 2015.

WANG, X.; HE, Y.; XU, L.; XIA, Y. and GANG, R. SnO₂ particles as efficient photocatalysts for organic dye degradation grown in-situ on g-C₃N₄ nanosheets by microwave-assisted hydrothermal method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 121, 105298, 2021.

WONG, S. GHAFAR N.A., NGADI N., RAZMI F.A., INUWA I.M., MAT R. and AMIN N.A.S. Effective removal of anionic textile dyes using adsorbent synthesized from coffee waste. **Scientific Reports**, 10:2928, 2020.

WOOD, D.L. and TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors, **Phys.Rev.** 5: 8, 1972.

XUE, Y., TIAN D. , ZENG C., FU Y. and LI K. Effect of Fe doping concentration on photocatalytic performance of CeO₂ from DFT insight into analysis. **AIP Advances**, 9, 125341, 2019.

YAKOUT, S.M.; HASSAN M.R.; ABDELTAWAB A.A. and ALY M.I. Sono-sorption efficiencies and equilibrium removal of triphenylmethane (crystal violet) dye from aqueous solution by activated charcoal. **Journal of Cleaner Production**, 234, 124-131, 2019.

YANG D.; GONDAL M.A.; YAMANI Z.H.; BAIG U.; QIAO X.; LIU G.; XU Q.; XIANG D.; MAO J. and SHEN K. 532 nm nanosecond pulse laser triggered synthesis of ZnO₂ nanoparticles via a fast ablation technique in liquid and their photocatalytic performance. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 57, 124-131, 2017.

ZARRIN, S. and HESHMATPOUR, F. Facile preparation of new nanohybrids for enhancing photocatalytic activity toward removal of organic dyes under visible light irradiation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 140, 109271, 2020.

ZHA, J.; ZHU M.; QIN L. and WANG X. Study of interaction between ionic liquids and orange G in aqueous solution with UV-vis spectroscopy and conductivity meter. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 196, 178-184, 2018.

ZHANG W, TANG J and YE J. Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite M₂SnO₃ (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts. **J. Mater. Res.** 22, 1859,2007.

ZHAO Y., LI Y., REN X., GAO F. and ZHAO H. The Effect of Eu Doping on Microstructure, Morphology and Methanal-Sensing Performance of Highly Ordered SnO₂ Nanorods Array. **Nanomaterials**, 7, 410, 2017.

ZHAO, Q., JU D., DENG X., HUANG J., CAO B. and XU X. Morphology-modulation of SnO₂ Hierarchical Architectures by Zn Doping for Glycol Gas Sensing and Photocatalytic Applications. **Science Reports**. 4, 1-9, 2015.