



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

JÉSSICA LUISA ALVES DO NASCIMENTO

**A INFLUÊNCIA DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO NA PERFORMANCE
DO SnO₂ NA DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO**

**CAMPINA GRANDE
2018**

JÉSSICA LUISA ALVES DO NASCIMENTO

**A INFLUÊNCIA DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO NA PERFORMANCE
DO SnO₂ NA DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO**

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

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves

CAMPINA GRANDE

2018

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.

N244i Nascimento, Jessica Luisa Alves do.
A influência do tempo de tratamento térmico na performance do SnO_2 na descoloração do azul de metileno [manuscrito] / Jessica Luisa Alves do Nascimento. - 2018.
50 p. : il. colorido.
Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.
"Orientação : Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves, Departamento de Química - CCT,"
1. Estrutura rutilo. 2. Indústria têxtil. 3. Corante. 4. Oxidação. I. Título

21. ed. CDD 628.166 3

JÉSSICA LUISA ALVES DO NASCIMENTO

**A INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NA PREPARAÇÃO DO SnO₂ NA
FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

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

Área de concentração: Química Inorgânica

Aprovada em: 03/12/2018.

BANCA EXAMINADORA

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

Simone da Silva Simões
Profa. Dra. Simone da Silva Simões.
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Sayonara Andrade Eliziário
Profa. Dra. Sayonara Andrade Eliziário
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Dedico aos meus pais, filhos, irmã,
meus avós (memória), e todos os
que amo.

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus pais Marineide e José Enaldo, a quem tenho tanto orgulho de ser filha e, 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 meus irmãos Guilherme e de maneira especial Luana Thaynan que sempre me manteve firme com palavras de apoio e 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.

A todos os professores que contribuíram para minha formação.

Aos amigos adquiridos no decorrer da graduação, Poliana Nogueira, Rivane, Marcineia, Paulo, Adriana, e de forma especial a Fabiane e Cleber que além de amigos contribuíram para que este trabalho fosse possível, muito obrigada a vocês por todos os risos e momentos de descontração.

Aos colegas que fazem parte do LAPECA e do GQMN.

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

A UEPB, pela oportunidade de fazer parte da instituição.

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!

“Imagine uma nova história para sua vida e acredite nela.”

Paulo Coelho

RESUMO

O dióxido de estanho, SnO₂, puro e dopado tem sido amplamente investigado e aplicado em diversas aplicações, tais como, sensor de gases, célula fotovoltaicas, diodos emissores de luz e na fotocatalise heterogênea para recuperação de efluentes gerados a partir das atividades das indústrias têxteis. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do tempo de tratamento térmico do SnO₂ no processo de descoloração e degradação do corante Azul de Metileno (AM), uma vez que, este tem sido frequentemente utilizado nos processos de tingimento das indústrias têxteis. Os materiais foram caracterizados por Difração de raios-X(DRX), Espectroscopias de Infravermelho (IV), Raman e Ultravioleta-Visível(UV-vis). Os ensaios fotocatalíticos foram realizados num reator fotoquímico com corante AM, utilizando três lâmpadas UVC (30 W) sem variação do número de lâmpadas, tempo reacional variando 2 a 6 horas, massa de catalisador 0,100 g e concentração da solução de corante 5 ppm, realizados em triplicata. Os padrões de DRX confirmaram a fase do SnO₂ com estrutura tetragonal, de acordo com a ficha catalográfica ICDD 88-0287. Os dados de largura a meia altura (FWHM) e tamanho médio de cristalito(TC) calculados a partir dos padrões de DRX, evidenciaram uma diminuição da FWHM e aumento do TC em função do aumento do tempo de calcinação, o que pode indicar maior área superficial para as amostras com menores tempos de calcinação. Os espectros Raman apresentaram modos vibracionais e modos acústicos característico do SnO₂, no entanto, o perfil dos espectros não exibiram mudanças significativas em relação ao aumento do tempo de calcinação. Quanto aos testes fotocatalíticos a amostra tratada a 700°C por 2 horas apresentou 88.07 % de descoloração do AM com tempo reacional de 6 horas, enquanto que as amostras tratadas por 4 e 6 horas apresentaram 84,70 e 86,99 % de descoloração respectivamente.

Palavras-Chave: Estrutura rutilo, Indústrias têxteis, Corantes.

ABSTRACT

The pure and doped tin dioxide, SnO₂, has been widely investigated and applied in various applications, such as gas sensors, photovoltaic cells, light emitting diodes and heterogeneous photocatalysis for the recovery of effluents generated from the activities of the textile industries. Thus, this work had as objective to evaluate the influence of the time of heat treatment of SnO₂ in the process of discoloration and degradation of the dye Methylene Blue (AM), since this has been frequently used in the dyeing processes of the textile industries. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Infrared (IV), Raman and Ultra Violet-Visible (UV-vis) Spectroscopy. The photocatalytic tests were performed in a photochemical reactor with MB dye, using three UVC lamps (30 W) without changing the number of lamps, reaction time ranging from 2 to 6 hours, catalyst mass 0.100 g and concentration of 5 ppm dye solution, performed in triplicate. The XRD patterns confirmed the SnO₂ phase with a tetragonal structure, according to ICDD 88-0287. The values full width at half maximum (FWHM) and mean crystallite size (D_c) calculated from the XRD patterns showed a decrease of FWHM and increase of D_c due to the increase of calcination time, which may indicate larger surface area for samples with lower calcination times. The Raman spectra presented vibrational modes and acoustic modes characteristic of SnO₂, however, the profile of the spectra did not show significant changes in relation to the increase of the calcination time. As for the photocatalytic tests, the sample treated at 700 ° C for 2 hours showed 88.07% AM discoloration with a reaction time of 6 hours, while the samples treated for 4 and 6 hours showed 84.70% and 86.99% discoloration respectively .

Keywords: Structure rutile, Textile industry, Dyes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura tetragonal do SnO ₂ exibindo a coordenação octaédrica dos átomos de estanho.....	18
Figura 2 – Diagrama de fases.....	19
Figura 3 – Representação do Método dos precursores poliméricos.....	22
Figura 4 – Estrutura molecular do azul de metileno (AM).....	26
Figura 5 – Mecanismo simplificado da fotocatalise heterogênea.....	28
Figura 6 – Fluxograma do citrato de estanho.....	31
Figura 7 – Fluxograma da síntese do sistema SnO ₂ pelo método dos precursores poliméricos.....	32
Figura 8 – Imagem do fotoreator.....	35
Figura 9 – Representação esquemática dos deslocamentos atômicos para os modos ativos no Raman do SnO ₂	40

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Padrões de DRX do SnO ₂ tratado a 700 °C em diferentes tempos de calcinação.....	36
Gráfico 2 – Espectros de absorção da região do infravermelho do SnO ₂ tratados a 700 °C em diferentes tempos de calcinação.....	38
Gráfico 3 – Espectros Raman do SnO ₂ tratados a 700 °C em diferentes tempos de calcinação.....	39
Gráfico 4 – Valores do <i>band gap</i> dos óxidos SnO ₂ tratados a 700 °C em diferentes tempos de calcinação utilizando método Tauc (TAUC, 1972).....	41
Gráfico 5 – Espectros de absorção da solução de AM sob presença de catalisador.....	43
Gráfico 6 – (a) Porcentagens de descoloração do AM com tempo reacional de 2, 4 e 6 horas.....	43
Gráfico 6 – (b) Porcentagens de degradação do AM com tempo reacional de 6 horas.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparativo de algumas propriedades físicas entre dois tipos de TCOs, óxido de zinco (ZnO) e óxido de estanho (SnO ₂).....	20
Tabela 2 – Métodos de obtenção para o SnO ₂	21
Tabela 3 – Classificação dos corantes têxteis segundo a estrutura química.....	25
Tabela 4 – Reagentes utilizados na obtenção dos óxidos SnO ₂	30
Tabela 5 – Valores de FWHM e tamanho médio de cristalitos do SnO ₂	37
Tabela 6 – Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros.....	46
Tabela 7 - Porcentagem de descoloração do AM (banda 662 nm).....	44
Tabela 8 – Porcentagem de degradação do AM (bandas 245 e 29 nm).....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM – Azul de metileno

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

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

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3.0 REVISÃO DA LITERATURA.....	18
3.1 ESTRUTURA DE DIOXIDO DE ESTANHO (SnO ₂).....	18
3.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS SnO ₂	20
3.3 APLICAÇÕES DOS SnO ₂ PUROS E MODIFICADOS.....	23
3.4 CORANTES TÊXTEIS	24
3.5 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	27
4. METODOLOGIA.....	30
4.1 PREPARAÇÃO DO SnO ₂	30
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	33
4.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	33
4.2.2 Difração de Raios X.....	33
4.2.3 Espectroscopia Raman.....	34
4.2.4 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível.....	34
4.3 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS TESTES FOTOCATALÍTICOS.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	36
5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	37
5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	39
5.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL.....	40
5.5 TESTES FOTOCATALITICOS.....	42
6. CONCLUSÕES.....	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	48

1. INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais e principalmente de recursos hídricos 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).

Nesse contexto, com a excessiva utilização de corantes utilizados nos processos de tingimento das indústrias têxteis, tem gerado grande volume de contaminação dos corpos hídricos, proveniente do descarte inadequado dos resíduos (corantes). Os efluentes gerados pelas indústrias têxteis possuem elevada carga de cor e matéria orgânica, podendo causar danos irreparáveis ao meio ambiente. O seu descarte sem tratamento prévio em corpos hídricos como rios, lagos e etc, afetam o processo de fotossíntese devido a alta coloração destes corpos hídricos dificultando a absorção da luz solar pela vegetação aquática (PAES, 2016).

Dentre os corantes utilizados, é muito comum a presença do corante azul de metileno que é um resíduo difícil de se tratar, e por ser catiônico, possui alta reatividade com diversos substratos (WANG et al., 2014; JÚNIOR et al., 2017). Nesse sentido surge a necessidade de desenvolver novas tecnologias de tratamento, altamente eficientes.

A busca por meios de remoção destes corantes tem se tornado um atrativo para grupos de pesquisadores mas, também um grande desafio enfrentado atualmente. Muitos métodos físicos, químicos e biológicos são utilizados, porém não são tão eficientes, pois muitas vezes acabam apenas transferindo o problema de uma fase para outra. Entre os métodos físicos, a adsorção é considerada o método mais versátil e utilizado devido ao seu baixo custo, simplicidade, facilidade de operação, em contrapartida apresenta baixa eficiência na degradação de substâncias com estruturas complexas de elevado teor de toxicidade (JÚNIOR et al., 2017).

Dentre os métodos químicos os processos oxidativos avançados (POA's), destacam-se devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos, tais como: pesticidas, surfactantes, clorofenóis, benzeno entre outros. Tais processos tem capacidade de mineralizar os poluentes transformando contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. Nos

POA's encontra-se os processos homogêneos e heterogêneos, fotoquímicos e não fotoquímicos (AJMAL 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 (CHIAVENATO, 2017). 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 (PAES, 2016).

Os semicondutores funcionam 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) vem sendo utilizados por serem considerados bons semicondutores, e apresentam bons resultados de degradação de poluentes orgânicos (AQUINO, 2016; PAES, 2016). Dentre esses, 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 é um semicondutor com *band gap* entre 3,6 e 4,0 e.V e possui boa área superficial. Tais propriedades poderá favorecer o resultado da fotocatalise heterogênea (KARUNAKARAN et al., 2013; LAVANYA et al., 2015; SAKTHIRAJ e BALACHANDRAKUMA, 2015.)

Nesse sentido o presente trabalho tem como finalidade estudar a variação do tempo de tratamento térmico do SnO_2 sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, no processo de degradação e descoloração do corante azul de metileno (AM).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar o SnO₂ a 700°C pelo método dos precursores poliméricos, visando avaliar a influência do tempo de tratamento térmico nas suas propriedades fotocatalíticas para a descoloração e degradação de efluentes contaminados com o corante Azul de Metileno.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudar o efeito do tempo de tratamento térmico nas simetrias e assimetrias estruturais do SnO₂ utilizando as técnicas de DRX, infravermelho e Raman;

Avaliar a influência do aumento do tempo de tratamento térmico nas propriedades eletrônicas dos óxidos por espectroscopia de Uv-visível;

Testar as propriedades fotocatalíticas dos materiais no processo de fotodegradação do corante Azul de Metileno com reator fotocatalítico equipado com lâmpada UV-C.

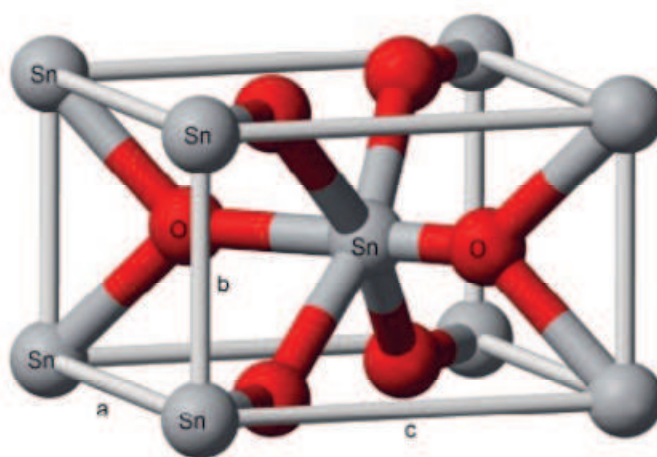
3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 ESTRUTURA DO DIOXIDO DE ESTANHO (SnO₂)

Os óxidos metálicos têm apresentado um grande destaque no campo da nanociência e nanotecnologia por possuírem propriedades únicas e proeminentes de nanomateriais de acordo com sua estrutura e morfologia (CHU et al., 2018).

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 (SINGH e NAKATE, 2013). O sucesso em muitas dessas aplicações dá-se devido a 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 e possui boa área superficial (KARUNAKARAN et al., 2013; LAVANYA et al., 2015; SAKTHIRAJ e BALACHANDRAKUMA, 2015.) Quanto a sua estrutura o SnO₂ em temperatura ambiente apresenta estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo (*cassiterita*) e grupo espacial $P4_2=mm$ (Figura 1)

Figura 1 - Estrutura tetragonal do SnO₂ exibindo a coordenação octaédrica dos átomos de estanho.



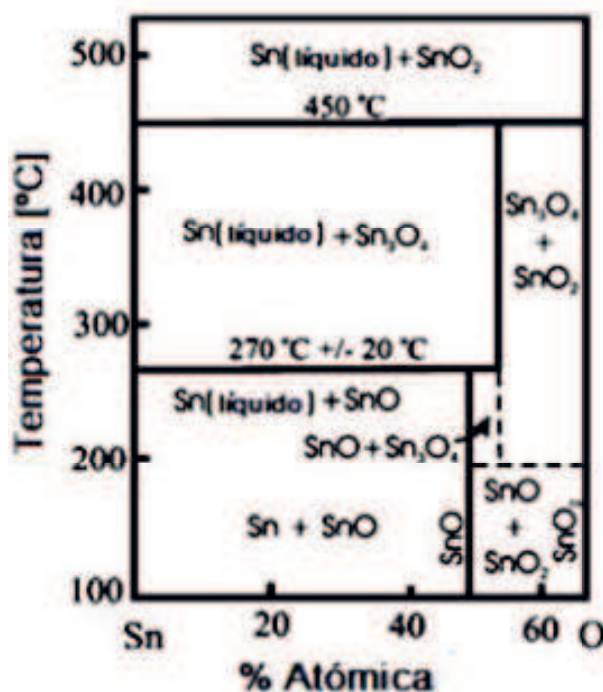
Fonte (PEREIRA,2013)

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 $a = 4,738 \text{ \AA}$ e $c = 3,187 \text{ \AA}$ (CESALI et al., 2013).

A estrutura do SnO_2 é constituída por cadeias de octaedros SnO_6 e cada par partilha as extremidades opostas (SENA,2014). 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 encontrando-se em contato com dez octaedros vizinhos, ao qual dois partilham pares de oxigênio na extremidade e oito partilham os íons de oxigênio nos vértices (CAMARGO et al., 1996; ; SENA,2014).

De acordo com o diagrama de fases (Figura 2) o Sn-O à pressão atmosférica mostra-se em duas formas de óxido de estanho, SnO_2 e SnO , apresentando dupla valência do metal com cargas 4+ e 2+ respectivamente.

Figura 2- Diagrama de fases



Fonte (BATZILL et al., 2005; SENA,2014).

Ao elevar a temperatura pode-se observar uma fase intermediária entre os óxidos citados, onde, a estequiometria Sn_3O_4 ou Sn_2O_3 nas quais o Sn para a

primeiro ocorre o desproporcionamento apresentando dois estados de oxidação, +4 e +2, na formação da estrutura. Enquanto que para a segunda o Sn encontra-se no estado de oxidação +3. Nessa região de alta temperatura, espera-se que a fase de SnO₂ acomode uma maior concentração de vacâncias de oxigênio como reportado na literatura (BATZILL et al., 2005; SENA,2014).

Uma outra propriedade do SnO₂ é possuir uma elevada transparência e condutividade do óxido (TCO), este óxido foi o primeiro condutor transparente a ter comercialização. Essa propriedade é justificada com base na sua estrutura de bandas eletrônicas, relação de dispersão E(k) e também por apresentar uma elevada transmitância ótica na região visível (SINGH e NAKATE, 2013).

Tabela 1: Comparativo de algumas propriedades físicas entre dois tipos de TCOs, óxido de zinco (ZnO) e óxido de estanho (SnO₂).

Propriedades	ZnO	SnO ₂
Mineral	Zincita	Cassiterita
Estrutura cristalina	Hexagonal, wurzite	Tetragonal, rutilo
Grupo espacial	P6 ₃ mc	P4 ₂ mm
Densidade (g.cm⁻³)	5,67	6,99
Ponto de fusão (°C)	1975	1630
Ponto de ebulição (°C)	2360	1800-1900
Ponto de fusão do metal(°C)	420	232
Energia de gap (eV)	3,4	3,6

Fonte adaptado de (PERRY, 2011; SENA,2014).

3.2 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. Conforme apresentado na tabela a seguir, diversos métodos de obtenção são encontrados na literatura.

Tabela 2: Métodos de obtenção para o SnO₂

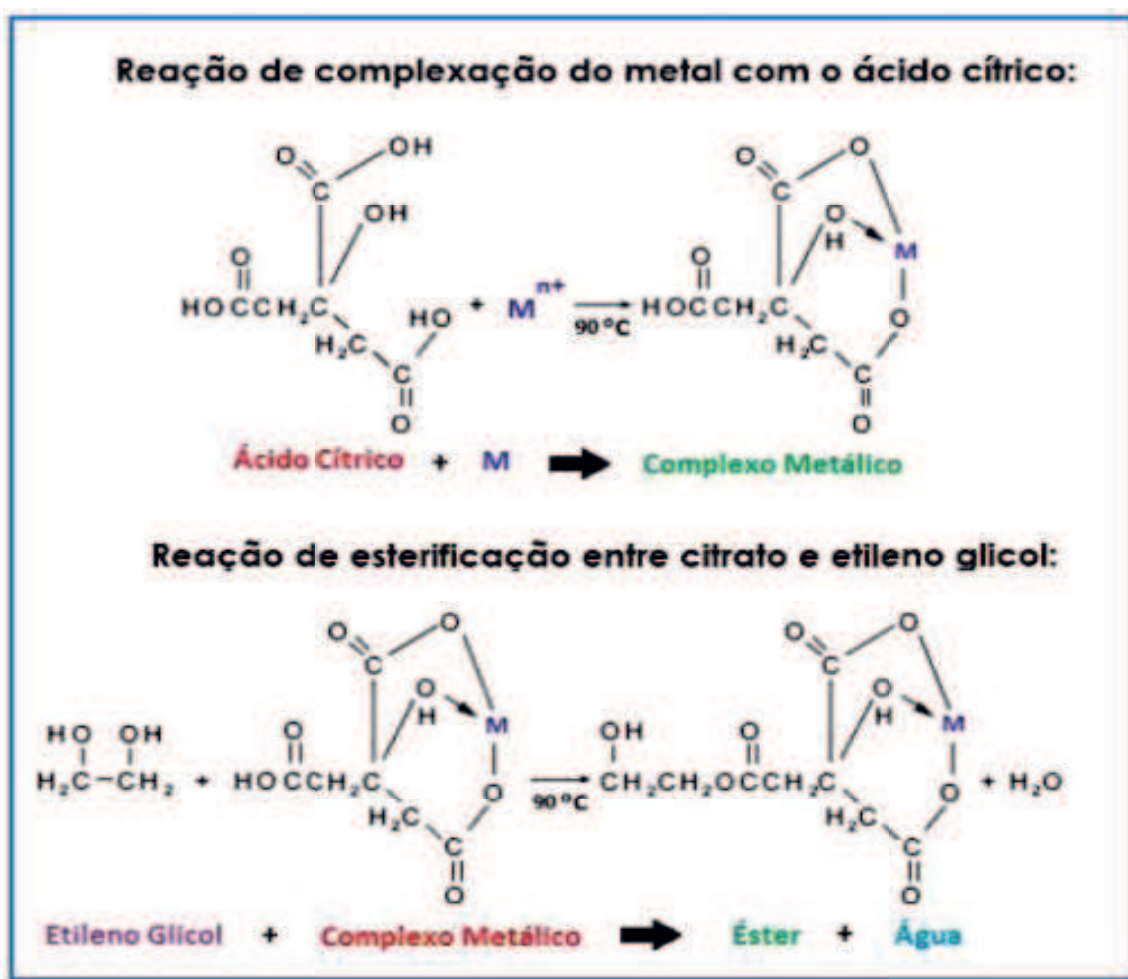
Método	Descrição do método	Autores
Precursor polimérico	O método baseia-se na quelação de cátions metálicos formando complexos metálicos seguido da reação de poliesterificação a partir de poliálcool, utilizando temperaturas relativamente baixas para obtenção dos óxidos.	Assis et al., (2018)
Hidrotermal	Método hidrotermal é assistido por microondas, utilizando temperatura e pressão para obtenção dos materiais.	Chu, (2018)
Sol-gel protéico	Tem como base obtenção de sistemas homogêneos com alto grau de pureza, a partir da utilização do amido da mandioca como um novo agente quelante, permitindo obter o SnO ₂ com temperaturas relativamente baixas.	Nascimento et al., (2016)
Sol-gel convencional	Consiste na polimerização inorgânica, ocorrendo uma transição da solução em forma coloidal para um estado semi sólido rico em gel.	Pereira, (2013)
Vapor-líquido-sólido (VLS)	O método 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.	COSTA et al., 2018

Fonte própria, 2018.

A escolha do método de síntese é fundamental para a obtenção do material, influenciando diretamente em suas propriedades. O método dos precursores poliméricos têm 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).

A figura 3 apresentada a seguir, mostra o mecanismo simplificado das reações envolvidas no processo de síntese do método supracitado.

Figura 3: Representação do Método dos Precursores Polimérico



Fonte (ALVES, 2011).

De acordo com Souza (2009). O ácido cítrico e o etileno glicol são muito utilizados no processo Pechini, pois estes apresentam características específicas, tais como, a maioria dos íons formam complexos metálicos estáveis, e estes poderão ser estabilizados através do etileno glicol, que por sua vez, apresenta dois grupos funcionais hidroxil-álcool com forte afinidade de esterificação com grupos carboxílicos.

3.3 APLICAÇÕES DOS SnO₂ PUROS E MODIFICADOS.

A literatura tem reportado que o SnO₂ por ser um material nanoestruturado e com diferentes dimensionalidades oferecendo boas oportunidades para explorar novas aplicações físicas e químicas.

No trabalho de Zhao et al.(2015), o SnO₂ puro e dopado com zinco foram obtidos pelo método hidrotermal a temperatura de 180 °C por 16 h, foi aplicado como sensor para detectar uma série de gases inflamáveis e explosivos (glicol, benzeno, paraxileno, entre outros) em processos fotocatalíticos para degradação do corante de laranja de metila, sendo que, as amostras dopadas com zinco apresentaram melhores eficiência para ambas aplicações, com 92% de eficiência para a degradação do corante.

A literatura reporta trabalhos onde o SnO₂ possui aplicações optoeletrônicas. No trabalho de Lin et al. (2016), filmes de óxido de estanho foram depositados em vidro por *sputtering do magnétron do Radio Frequency* sob várias condições, onde a pulverização catódica para formação do filme foi realizada com uma distância entre alvo-substrato de 15 cm e a temperatura do substrato foi controlado na faixa de 100 a 500 °C. Foi observado que as propriedades do filme foram melhoradas quando aumentava-se a temperatura do substrato.

Kim M. J. e Kim T. G. (2016), aplicaram óxidos de índio-estanho (ITO) depositados em metais (Ti, Ga, Ge, Al) para diodos emissores de luz, que apresentaram uma boa eficiência, pois os metais depositados no ITO melhoraram sua transmitância óptica devido o aumento efetivo do bandgap, bem como a condutividade elétrica. Os resultados indicaram que o ITO com metais depositados é bom o suficiente para substituir o convencional pois apresentou 90,5-94,7% de transmitância, valor bem superior quando comparado com o ITO convencional que foi de 76,5 %. Quanto a fabricação dos diodos emissores de luz verificou-se que a potência de saída de luz aumentou em média de 70% quando utilizou o ITO com metal depositado.

Recentemente, o trabalho de Assis et al. (2018), utilizou espumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de SnO₂ sintetizados pelo método de precursores poliméricos a temperatura de 700, 800 e 900°C por 2 h e as aplicou 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.

3.4 CORANTES TÊXTEIS

O tingimento de tecidos começou há milhares de anos e a diversidade de corantes existente é enorme. Por muitos séculos os pigmentos eram extraídas de flores, frutos, sementes, raízes os quais, 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 suprimindo as necessidades das indústrias que fabricavam tecidos, couro e papel sendo absorvido também pelas indústrias alimentícias, de cosméticos. Estes apresentam como características cores vivas e alto poder de fixação, mas em contra partida devido as suas estruturas complexas são de difícil degradação (PAES, 2016).

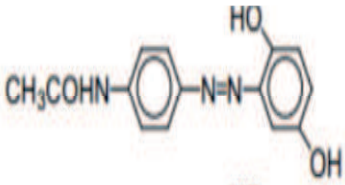
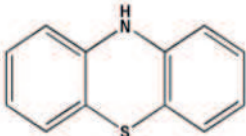
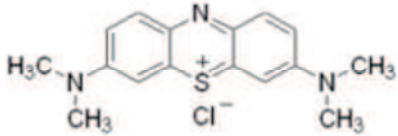
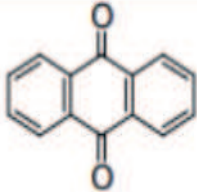
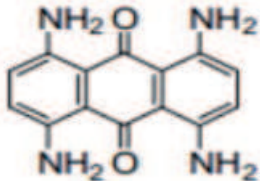
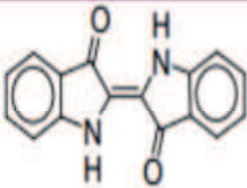
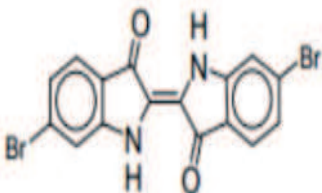
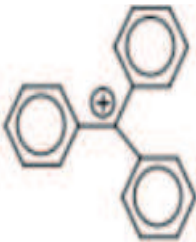
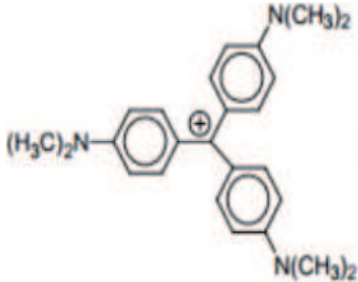
Indústrias de corantes desenvolvem um importante papel na economia do mundo, visto que estes são utilizados em várias atividades fabris, por sua vez, os corantes têxteis apresentam uma preocupação devido aos impactos ambientais causados e principalmente por serem de difícil degradação devido à complexidade de estruturas (PEIXOTO et al., 2013).

A emissão de efluentes proveniente das indústrias têxteis é um dos principais responsáveis pelas alterações da qualidade dos corpos hídricos receptores. Esses corantes geralmente possuem uma elevada carga orgânica, compostos químicos tóxicos que, dependendo do tipo de corante empregado, pode também conter substâncias mutagênicas e carcinogênicas. Há uma estimativa que cerca 20% dos corantes utilizados são descartados nos efluentes devido a perdas ocorridas durante o processo de tingimento (RAWAT et al., 2016; MARIN, 2015).

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 (NASSAU, 1998; PAES, 2016). Quanto a estrutura química os corantes podem ser

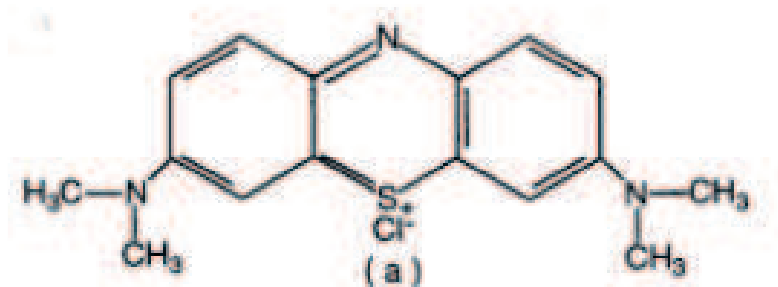
classificados como mostra a tabela 3a seguir:

Tabela 3: Classificação dos corantes têxteis segundo a estrutura química

Família	Grupos Funcionais	Exemplo
Azóicos	Ar-N=N-Ar	
Fenotiazinas		
Antraquinonas		
Indólicos		
Derivados do Triarilmetano		

Nas indústrias têxteis é muito comum o uso do corante azul de metileno (AM) que é um composto aromático heterocíclico. É um sólido verde escuro, solúvel em água, produzindo solução azul, inodoro, conforme as características apresentadas são classificados no grupo das fenotiazinas e possui fórmula molecular, $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (figura 4). Este corante torna-se um resíduo difícil de se tratar e, sendo catiônico, possui alta reatividade com diversos substratos (WANG et al., 2014; JUNIOR et al., 2017). Embora o AM possua um teor de toxicidade menor quando comparado aos metais pesados, a exposição frequente pode causar efeitos prejudiciais à saúde como aumento do batimento cardíaco, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose do tecido humano (OLIVEIRA et al., 2013).

Figura 4: Estrutura molecular do azul de metileno (AM).



Fonte (LONGHINOTTI, et al., 1996).

O AM além de ser utilizado nas indústrias têxteis possui vários campos de aplicações, na química podendo ser utilizado como indicador de pH, na biologia usado para examinar DNA ou RNA é um fármaco utilizado na medicina no tratamento da hipertensão refratária (RUTLEDG et al., 2015).

Assim, diante do exposto, a busca por alternativas viáveis para o tratamento dos efluentes têxteis contaminados por corantes como o AM tem se tornado um dos grandes desafios para comunidade científica. Neste contexto a fotocatalise heterogênea vem se destacando por apresentar resultados promissores na descoloração e degradação dos corantes.

3.5 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Vários métodos físicos, químicos e biológicos têm sido estudados para remoção do azul de metileno desses efluentes. Porém, muitas vezes esses processos não são tão eficientes. Uma alternativa para tratamento de resíduos são os processos oxidativos avançados (POA's), que destacam-se devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos, tais como: pesticidas, surfactantes, 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).

Os POA's dividem-se em processos homogêneos e heterogêneos, fotoquímicos e não fotoquímicos. Os processos homogêneo e heterogêneo 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 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 os radicais OH são gerados pela absorção ou não de radiação ultravioleta, respectivamente (OLIVEIRA, 2013).

Os processos oxidativos avançados (POAs) são representados por um grupo de técnicas caracterizadas pela geração de radicais livres, como por exemplo, o radical hidroxila (OH) (CHIAVENATO, 2017). A geração do radical hidroxila OH pode ocorrer a partir de vários processos como, a fotocatalise heterogênea que é um tipo de POA's e utiliza semicondutores na produção de radicais hidroxila por meio da irradiação de luz (PAES, 2016).

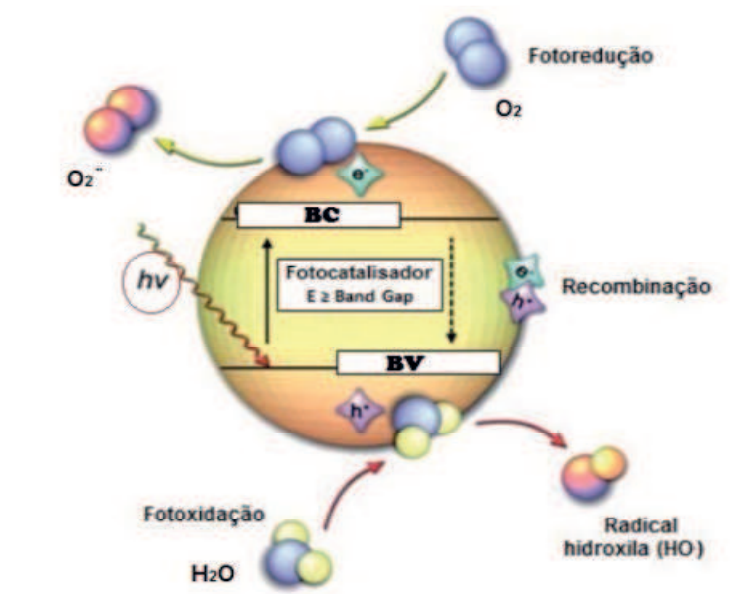
Desde o século XIX a fotocatalise heterogênea vem sendo alvo de pesquisas e sua origem deu-se com o desenvolvimento de células fotoeletroquímicas. Em 1972, Fujishima e Honda descreveram a decomposição da água mediada por partículas de TiO_2 irradiadas com UV em uma célula fotoeletroquímica para produção de H_2 e O_2 .

A fotocatalise heterogênea baseia-se na absorção por um catalisador de uma radiação luminosa de energia igual ou superior à energia de seu *band gap* (E_g) necessária para excitar o elétron e promovendo-o de uma banda de menor energia para outra de maior energia. Os fotocatalisadores utilizados são geralmente

semicondutores (SC), os mais mencionados na literatura são os SnO_2 , TiO_2 , ZnO , SiO_2 , entre outros. A absorção de energia pelo catalisador resulta na 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^-) (PELEGRINI et al., 1999; PAES, 2016).

Esses pares elétrons-buracos (e^-/h^+) apresentam potenciais eletroquímicos bastante positivos, quando gerados dão ao semicondutor suas propriedades oxiredutoras. Os pares elétron-buraco foto gerados 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 detalhadamente na literatura (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; TUNG & DAOUD, 2011; PAES, 2016). O mecanismo simplificado do processo é descrito na figura 5.

Figura 5: Mecanismo simplificado da fotocatalise heterogênea



Fonte (TUNG & DAOUD, 2011; PAES, 2016)

De acordo com mecanismo simplificado de princípios eletrônicos de um processo fotoquímico, as cargas podem reagir diretamente com poluentes orgânicos, porem reações com água são mais prováveis, devido as moléculas de água estarem em maioria quando comparadas às moléculas de contaminantes,

resultando em OH da oxidação de H₂O ou OH⁻ pelo buraco. Enquanto isso, na banda de condução 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 (HOFFMANN et al., 1995; PAES, 2016).

4. METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DO SnO₂:

O Óxido de SnO₂ tratado em diferentes tempos de calcinação (1, 2, 4 e 6 horas), foi obtido através do Método dos Precursores Poliméricos, o qual é uma derivação do método de Pechini (PECHINI, 1967). A Tabela 4 apresenta os reagentes utilizados na preparação do óxido.

Tabela 4- Reagentes utilizados na obtenção dos óxidos SnO₂

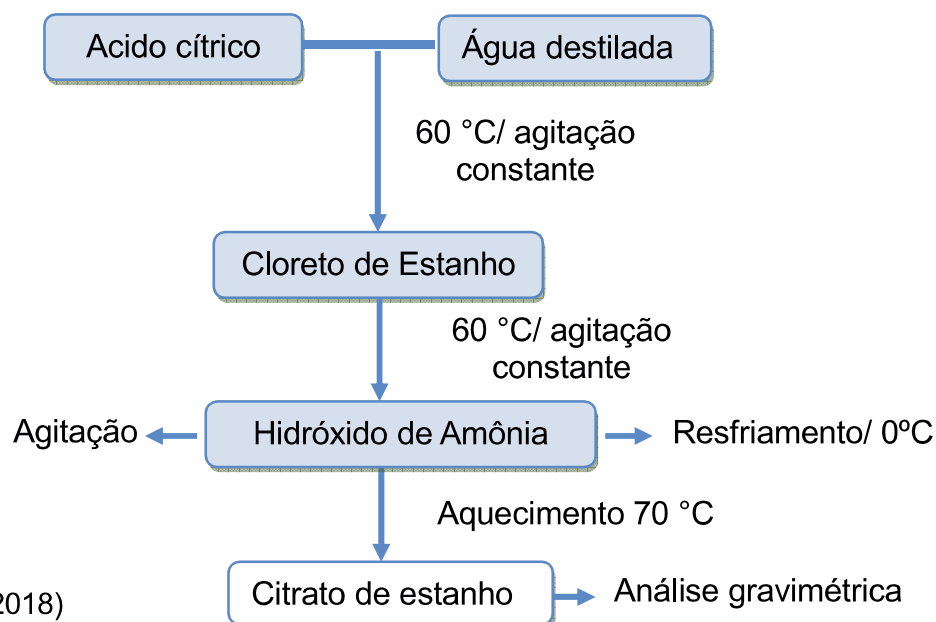
Reagentes	Fórmula Química	Pureza (%)	Fabricante
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	99,5	NEON
Etilenoglicol	HO.CH ₂ .CH ₂ .OH	99,0	Química Moderna
Cloreto de Estanho	Sn.Cl ₂ .2H ₂ O	99,9	Dinâmica

Fonte: Própria, (2018)

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 adicionado em um béquer a massa de ácido cítrico calculada estequiometricamente, a qual foi totalmente dissolvida em água destilada sob agitação constante e aquecimento de 60 a 70 °C.

No segundo momento, foi adicionado o cloreto de estanho, na relação de 1 mol do cloreto para 3 mols do ácido cítrico, 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, e adicionou o hidróxido de amônio com o auxílio de uma bureta, a fim de precipitar o citrato de estanho. Nesta etapa, foi necessário o controle do pH, utilizando papel pH, o qual permaneceu menor ou igual a 3, para evitar a formação de Sn(OH)₄ ou Sn metálico.

Figura 6- Fluxograma do Citrato de Estanho:

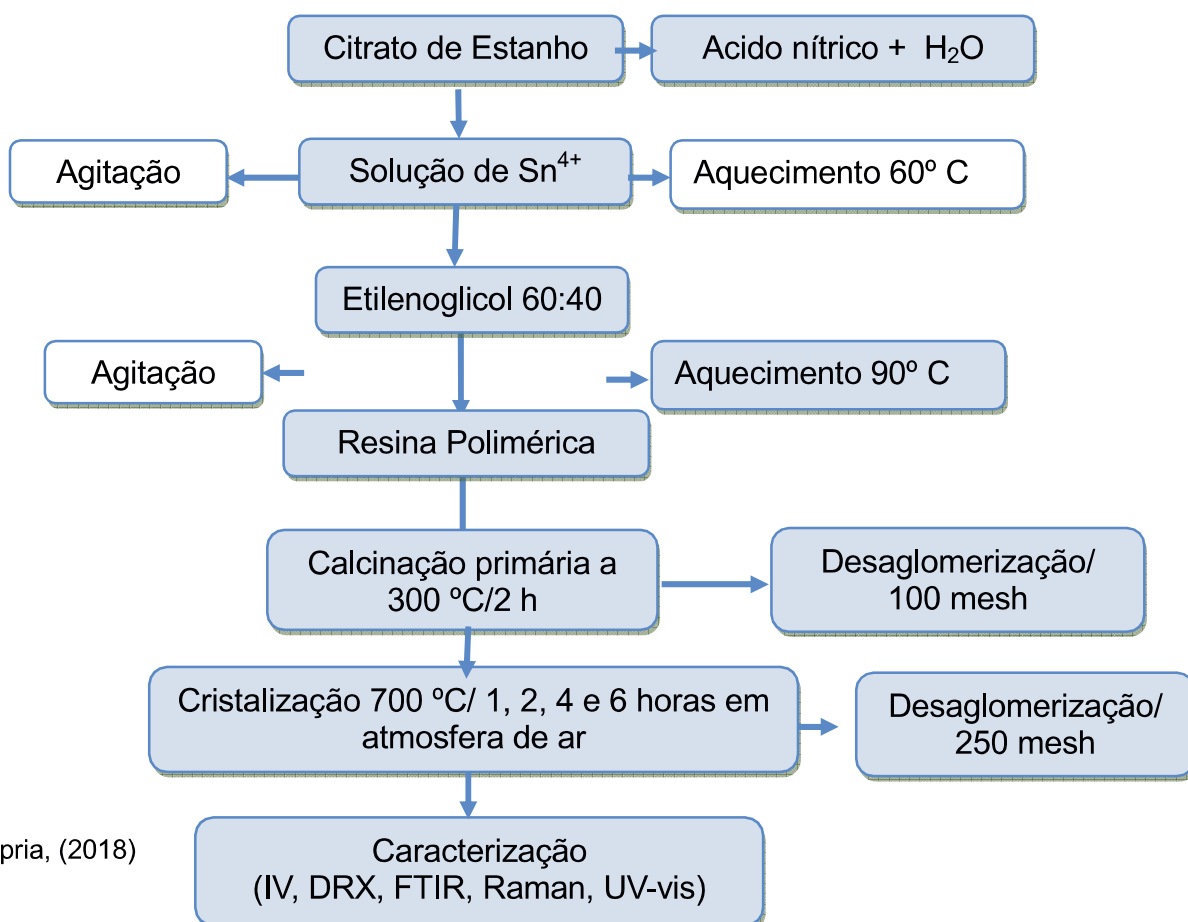


Fonte: Própria, (2018)

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/ 6 h. A confirmação da eliminação desse cloreto deu-se através do chamado teste do Cloreto, utilizando-se AgNO_3 . Seco, o pó foi desaglomerado e armazenado em um recipiente no dessecador. Por fim, realizou-se a gravimetria do citrato a fim de utilizar o citrato na etapa posterior de síntese do SnO_2 .

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 realizarmos a abertura da amostra, formando uma solução contendo o Sn^{4+} . A solução foi aquecida a 60 °C sob agitação constante e após completa homogeneização adicionou-se o etilenoglicol em uma proporção de 40:60 (etilenoglicol:ácido cítrico total) sob agitação, elevando a temperatura a 90 °C a fim de reduzir o volume e formar a resina polimérica (poliesterificação).

Figura 7- Fluxograma da síntese do sistema SnO₂ pelo método dos precursores poliméricos.



Fonte: Própria, (2018)

A resina polimérica foi submetida ao tratamento térmico primário a 300 °C por 2 horas em uma mufla, em seguida ocorreu a pulverização do material, passado-se por uma peneira de 100 mesh. O pó precursor foi submetido a uma cristalização a 700 °C por 1, 2, 4 e 6 horas, em seguida foram passados na peneira de 250 mesh e em seguida foi caracterizado por Difração de Raios – X (DRX), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV), Espectroscopia de Raman, Espectroscopia na Região do UV – Visível (UV-vis). Em seguida os pós foram utilizados nos testes fotocatalíticos.

4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

Todas as caracterizações foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão - LACOM, do Departamento de Química do CCEN na 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 difrator de raio 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 $2\theta = 10-90^\circ$. Os cálculos de largura a meia altura foram realizados utilizando o software *PeakFit V4*, a partir de gaussianas sobre pico principal das amostras no 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

No Espectrofotômetro Raman com acessório para fotoluminescência, as medidas foram realizadas num microscópio Renishaw Raman equipado com in Via um diodo de laser de estado sólido operando a 5 minutos tempos de exposição detector.

4.2.4 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível

Os espectros de absorção na região do UV-Visível para as amostras, foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro, 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 interpretar o espectro UV-Visível, como descrito na literatura.

4.3 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS TESTES FOTOCATALÍTICOS

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados no LAPECA com o corante Azul de Metileno P.A, fabricante Synth. Os parâmetros fixados para os testes foram: solução de 5 ppm do corante, 0,100 g do semicondutor, um tempo reacional variável de 0 a 6 horas, as condições foram determinadas a partir de trabalho anteriores do grupo. 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 de erros dos resultados, utilizando um fotoreator munido de três lâmpadas UV-C Phillips de 30 W de potência cada, fixadas na parte superior do fotoreator, conforme apresentado na figura 8.

Figura 8 - Imagem do Fotoreator



Fonte: Própria,(2018)

As bandas máximas de absorção do azul de metileno monitoradas no espectro de UV-Vis durante o processo fotocatalítico foram 662 nm, região dos cromóforos (descoloração), e 245 nm e 291 nm, regiões dos grupos aromáticos (degradação). A partir dos valores obtidos nas regiões, calculou-se a porcentagem de descoloração e degradação, conforme a equação 1:

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

Onde: A_i é a absorbância inicial e A_f é a absorbância final, oriundos do espectro de UV-vís dos testes fotocatalíticos.

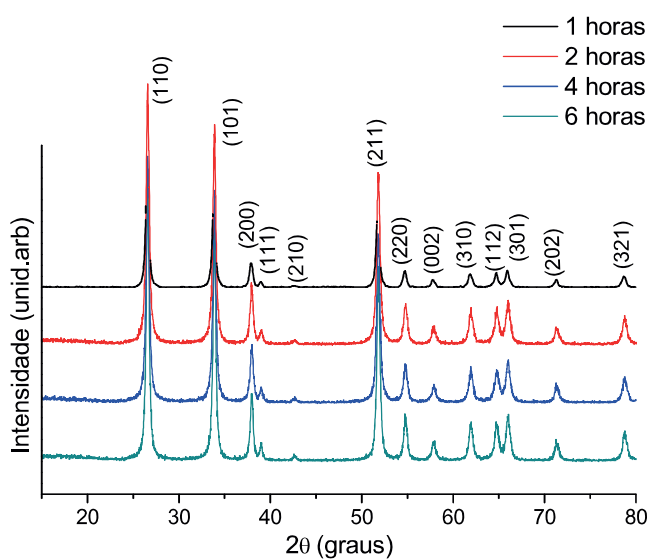
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

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

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 percussores polimérico, 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 influencia na qualidade cristalina do material, ou seja, quanto maior o tempo maior qualidade cristalina(Gráfico 1).

Gráfico 1 – Padrões de DRX do SnO₂ tratado a 700 °C em diferentes tempos de calcinação.



Para melhor avaliarmos a influência do tempo de calcinação na cristalização dos óxidos, realizou-se o cálculo de FWHM a partir de gaussianas considerando o

plano (110) dos óxidos. Os tamanhos médios dos cristalitos deste plano 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.

Tabela 5 – Valores de FWHM e tamanho médio de cristalitos do SnO₂

SnO ₂	TC(nm)	FWMH(graus)
700/1 h	27,19	0,33
700/2 h	30,51	0,30
700/4 h	31,82	0,29
700/6h	33,26	0,28

Fonte: Própria, (2018)

O comportamento apresentado pelas amostras pode indicar maiores áreas superficiais para os materiais com menores valores de TC, no entanto, para confirmação da indicação, faz-se necessário a análise por BET. Acredita-se que as amostras com menores valores de TC (700/1 h e 700/2 h) venham desempenhar melhores respostas fotocatalítica.

Contudo, afim de melhor avaliar o comportamento dos óxidos em relação as simetrias e assimetrias promovidas pela variação do tempo de tratamento térmico na estrutura tetragonal dos materiais, se fez necessário novas investigações através das espectroscópicas de IR, Raman e Uv-vis, as quais serão apresentadas a seguir.

5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

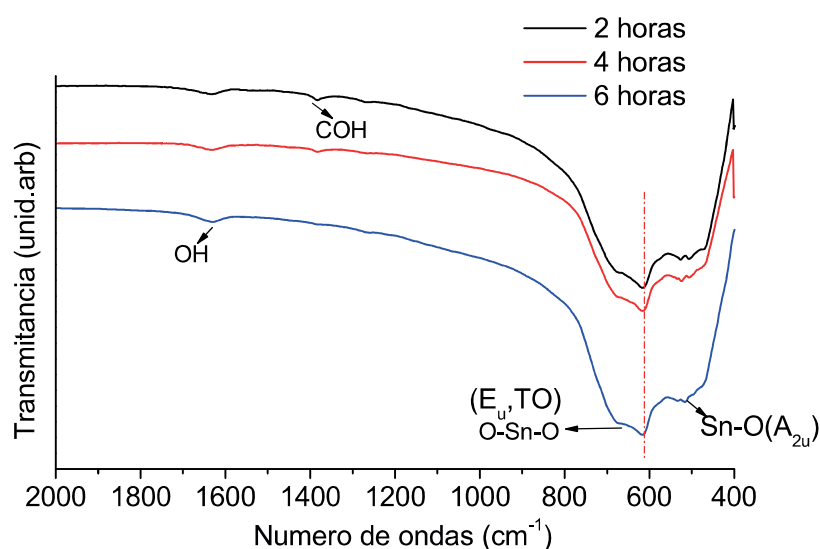
De acordo com Sena,(2014) o conhecimento das propriedades vibracionais do oxido de estanho hospedeiro é de extrema relevância no concerne das

caracterizações estruturais e óptica do SnO₂. Para o óxido são previstos 18 modos vibracionais, sendo apenas dois ativos no infravermelho (A_{2u} e E_u, duplamente degenerado) e quatro 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 na representação redutível para todos 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 COH.

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



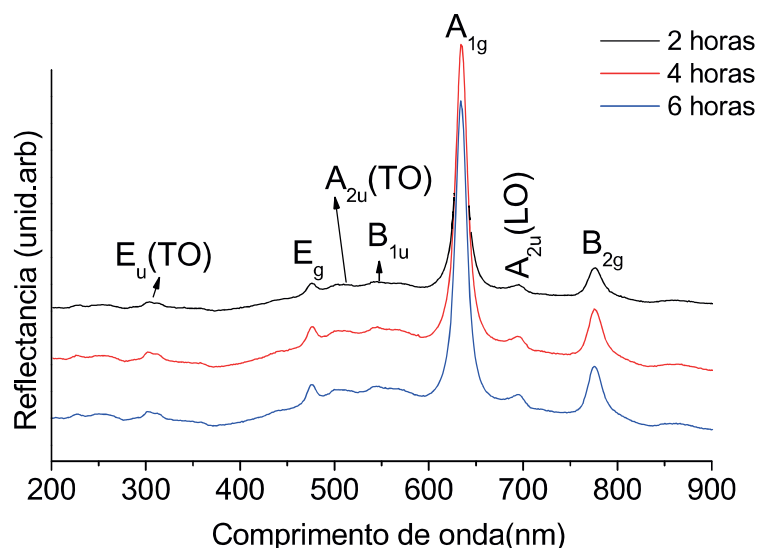
Foram observadas bandas relacionadas com as estruturas do material em torno de 508 cm⁻¹ referente ao modo acústico A_{2u}(TO) para ambas amostras e uma em torno de 614 cm⁻¹ (para amostra tratada por 2 e 4 horas) e 617 cm⁻¹ (para amostra tratada por 6 horas) referente ao modo acústico duplamente degenerado

$E_u(TO)$, onde pode-se verificar um pequeno deslocamento para maiores valores para a amostra tratada por 6 horas (Gráfico 2). Este comportamento pode estar relacionado com maior grau de simetria apresentado pela amostra.

5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

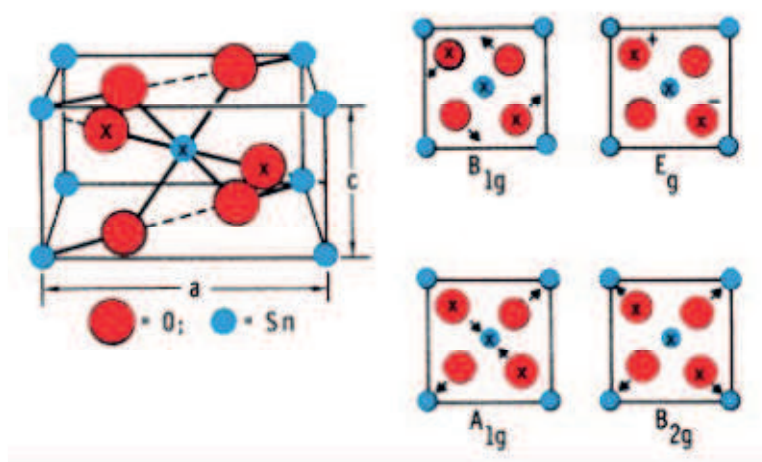
O Gráfico 3 apresenta os espectros Raman dos óxidos de estanho. Observamos dois modos degenerados previstos pela literatura A_{1g} e B_{2g} , relacionados com os estiramentos simétricos e assimétricos das ligações Sn-O, respectivamente e o modo E_g duplamente degenerado, decorrentes do modo de vibração de íons de óxido (Gráfico 3). A presença dos "modos clássicos" confirma estrutura tetragonal rutilo para o SnO_2 .

Gráfico 3 – Espectros Raman do SnO_2 tratados a 700 °C em diferentes tempos de calcinação



De acordo a literatura são esperados 4 modos ativos no Raman, três modos não degenerados (A_{1g} , B_{1g} e B_{2g}), as quais estão relacionadas 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).

Figura 9- Representação esquemática dos deslocamentos atômicos para os modos ativos no Raman do SnO₂



Fonte: Adaptado (SENA, 2014)

Adicionalmente, pode-se observar nos espectros Raman dos óxidos a presença de fonos acústicos ópticos longitudinais (LO) e transversais (TO), E_u , A_{u2} , 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 a influência do tempo de tratamento térmico nos espectros Raman das amostras, observou-se que os modos A_{1g} e B_{2g} apresentam-se mais estreitas para a amostra tratada a 700 °C por seis horas.

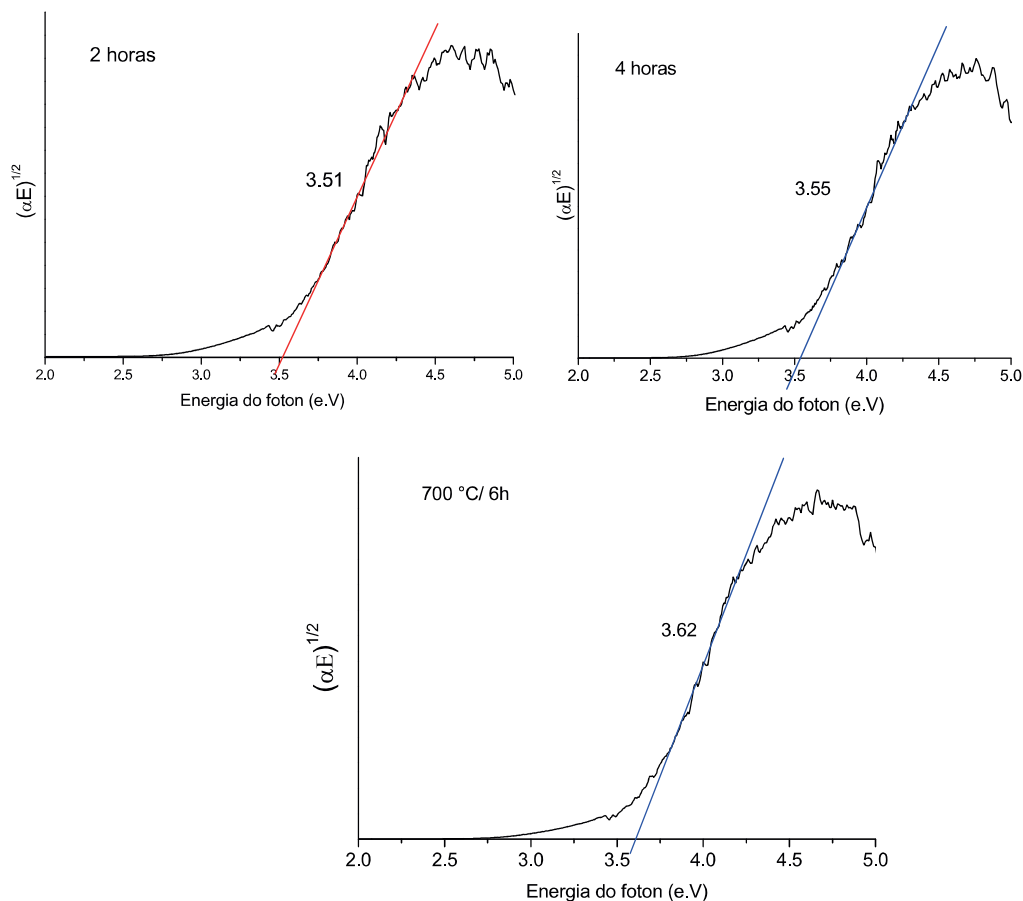
5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

A partir das curvas de absorvância dos óxidos de SnO₂ foi possível calcular as energias do *band gap* (indireto), utilizando o método de TAUC (WOOD e TAUC, 1972), 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.

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

Sendo: E = Energia; E_g = Energia do gap óptico; α = absorvância; n = coeficiente experimental.

Gráfico 4 – Valores do *band gap* dos óxidos SnO₂ tratados a 700 °C em diferentes tempos de calcinação utilizando método Tauc(TAUC, 1972).



Conforme observado no Gráfico 5 os valores de *band gap* apresentaram valores próximos, principalmente em relação as amostras tratadas por 2 e 4 horas, indicando uma sutil modificação na estrutura de banda eletrônica destes materiais, enquanto para a amostra tratada por 6 h houve uma mudança mais significativa. Os valores observados são semelhantes aos da literatura 3.6 e 4.0 e.V (KARUNAKARAN et al., 2013; LAVANYA et al., 2015; SAKTHIRAJ e BALACHANDRAKUMA, 2015).

Para melhor avaliar as estruturas de bandas dos materiais realizou-se a deconvolução dos espectros de absorção utilizando o software PEAKFIT, conforme valores apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores das bandas de absorção na região do UV-Visível após deconvolução dos espectros

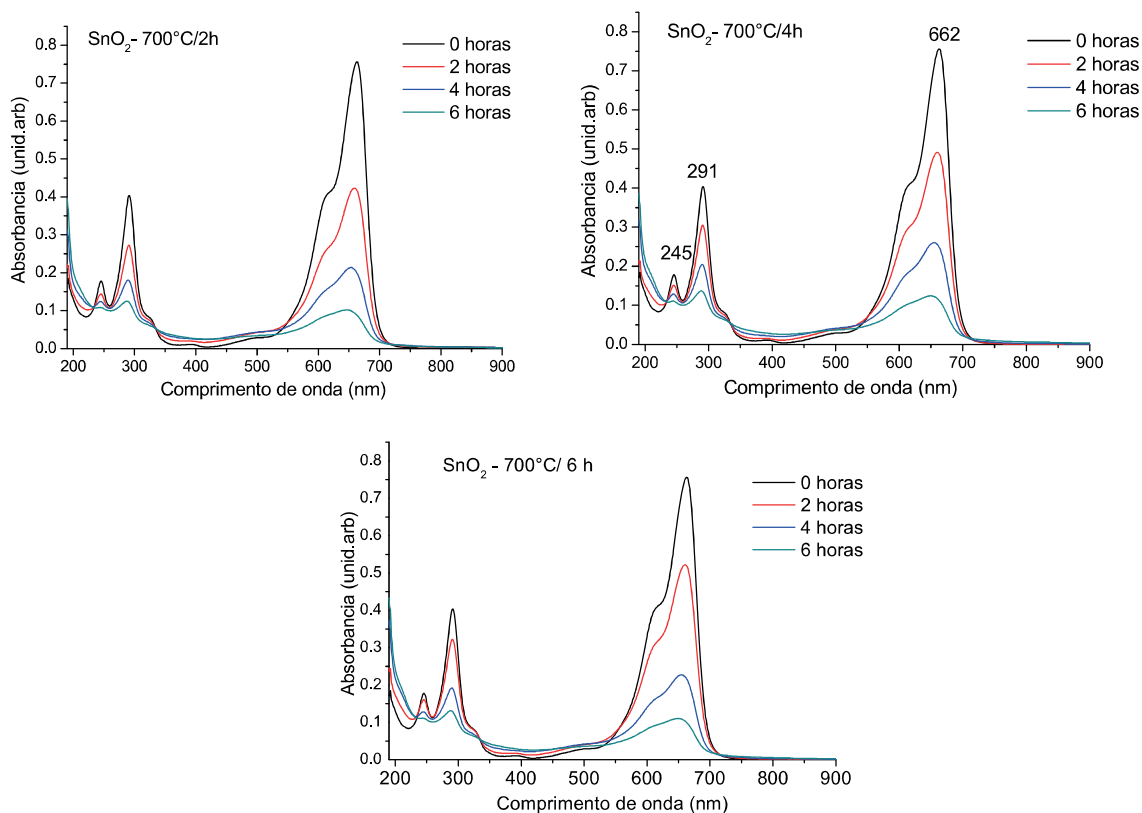
SnO ₂	BANDAS DE ABSORÇÃO		
	Região de máxima intensidade (cm ⁻¹)	Amplitude (unid.arb)	FWHM (cm ⁻¹)
700°C/ 2h	4.03	0.31	0.77
	4.67	0.68	1.26
	5.56	0.28	0.79
700°C/ 4h	4.12	0.52	1.10
	4.80	0.49	0.97
	5.53	0.23	0.61
700°C/ 6h	4.08	0.41	0.83
	4.68	0.56	1.01
	5.43	0.27	0.84

Fonte: Própria, (2018)

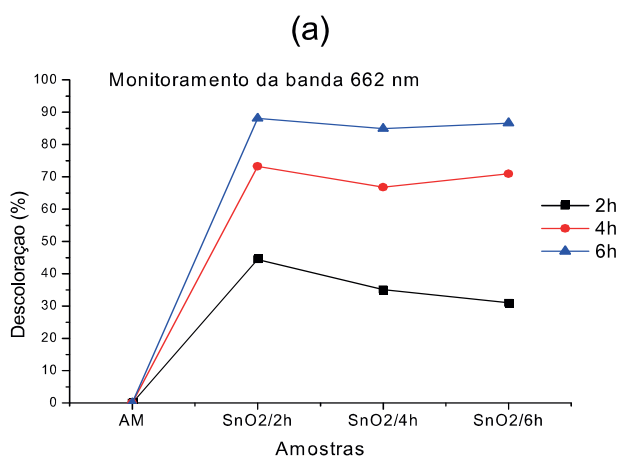
São observados três bandas de absorção a partir da deconvolução dos espectros para cada amostra, verificou-se uma variação sutil em relação a região central de máxima intensidade, por outro lado, os valores da amplitude e FWHM apresentam variações randômicas analisando o comportamento individual de cada amostra. De acordo com o trabalho de ZHANG et al., as bandas podem está relacionadas com as transferências de carga entre os orbitais 5s do Sn⁴⁺ e 2p do O²⁻

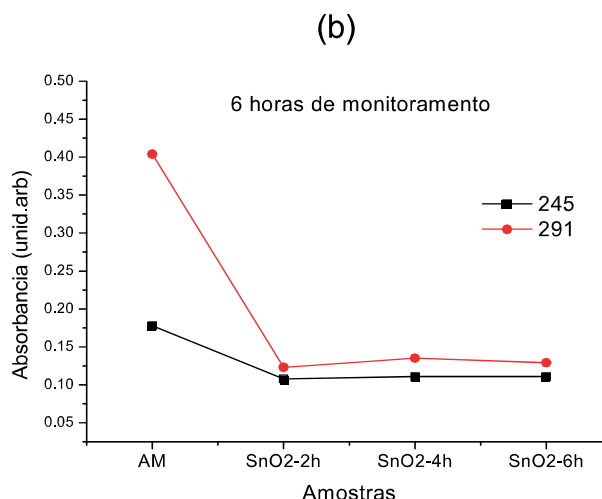
5.5 TESTES FOTOCATALÍTICOS

Os espectros dos ensaios fotocatalíticos evidenciaram a absorção máxima em 662 (região cromóforos), 245 e 291 nm (região auxocromos) para a solução do corante AM sem presença do catalisador, conforme apresentado nos Gráficos 5. Observou-se para ambas amostras um diminuição da intensidade das bandas em função do aumento do tempo reacional na presença catalisador (Gráfico 5).

Gráfico 5 – Espectros de absorção da solução de AM sob presença de catalisador

Para melhor avaliar a eficiência individual do catalisador, realizou-se o cálculo da porcentagem de descoloração (662 nm) e degradação (245 e 291 nm) a partir da equação (3) mencionada na metodologia do trabalho, os dados são apresentados nos Gráficos 6a e 6b e nas tabelas 7 e 8 a seguir.

Gráficos 6 – (a) Porcentagens de descoloração do AM com tempo reacional de 2, 4 e 6 horas; (b) Porcentagens de degradação do AM com tempo reacional de 6 horas.



Observa-se através dos dados apresentados na Tabela 7, que a amostra tratada por 2 horas apresenta melhor performance em relação a porcentagem de descoloração do AM em todos os intervalos de tempos de monitoramento da banda de 662 nm, quando comparado os valores apresentados para as amostras tratadas por 4 e 6 horas. Observa-se também que o aumento do tempo reacional favorece melhores eficiência de descoloração para ambas amostras.

Tabela 7- Porcentagem de descoloração do AM (banda 662 nm)

Tempo de monitoramento	Amostra 700°C/2h	Amostra 700°C/4h	Amostra 700°C/6h
2 horas	44,37%	35,09%	30,99%
4 horas	73,24%	66,75%	70,99%
6 horas	88,07%	84,70%	86,99%

Na Tabela 8, verificou-se um comportamento semelhante ao observado em relação a eficiência de descoloração visto na Tabela 7, onde a amostra tratada em menor tempo de calcinação, seja 2 horas, apresenta melhor performance em relação a porcentagem de degradação do AM em todos os intervalos de tempos de monitoramento das bandas centradas em 245 e 291 nm, quando comparado os

valores apresentados para as amostras tratadas por 4 e 6 horas. Observa-se também que o aumento do tempo reacional favorece melhores performances de degradação das bandas relacionadas com as regiões dos auxocromos, em ambas amostras(Tabela 8).

Tabela 8 - Porcentagem de degradação do AM (bandas 245 e 291 nm)

Tempo de monitoramento	Amostra 700°C/2h	Amostra 700°C/4h	Amostra 700°C/6h
2 horas	Banda 245 nm: 19,10% Banda 291 nm: 32,67%	Banda 245 nm: 14,61% Banda 291 nm: 24,50%	Banda 245 nm : 9,55% Banda 291 nm: 20,04%
4 horas	Banda 245nm: 30,34% Banda 291 nm: 55,44%	Banda 245 nm: 27,52% Banda 291 nm: 49,50%	Banda 245 nm: 28,08% Banda 291 nm: 52,72%
6 horas	Banda 245 nm: 39,32% Banda 291 nm: 69,55 %	Banda 245 nm: 37,64% Banda 291 nm: 66,58%	Banda 245nm: 37,64% Banda 291 nm: 68,06%

Com relação a eficiência no processo fotocatalítico pode-se constatar que a amostra tratada por 2 horas obteve melhor performance quando comparado com as demais amostras, apresentando uma eficiência máxima de 88 % de descoloração(Gráfico 6a). Este resultado vem a corroborar com as análises de DRX e Uv-vis, os quais evidenciaram menores tamanhos de cristalitos e menor *band gap* para a amostra tratada a 700°C por 2 horas, indicando maior área superficial e maiores migrações de elétrons na estrutura do material, favorecendo melhores resultados de fotocatalise.

6. CONCLUSÕES

O SnO₂ Tratado por diferentes tempos de calcinação foi obtido com sucesso pelo método dos precursores poliméricos, conforme confirmado pela difração de raios-X (ICDD 88-0287). A partir dos padrões de DRX foram calculados os valores de FWHM e tamanho de cristalito(TC), os quais foram influenciados pelo aumento da temperatura de tratamento térmico, onde pode ser observado um aumento da FWHM e diminuição no TC em função da variação do tempo de calcinação. Este comportamento pode indicar diminuição da área superficial para as amostras tratadas com maiores tempos de calcinação.

Os espectros de Infravermelho apresentaram dois modos vibracionais previstos pela literatura, o modo A_{2u} e E_u, atribuídos aos modos torcionais e de ligação do SnO₂, o qual foi evidenciado um deslocamento do modo E_u para maiores frequências em relação a amostra a 700°C por 6 horas.

Em adição, o raman apresentou três modos vibracionais “clássicos” A_{1g}, B_{2g} e E_g duplamente degenerado sugere a estrutura tetragonal rutilo para SnO₂, a qual pode ser confirmada pela DRX. De acordo com as análises é possível sugerir que o aumento do tempo de calcinação tende a promover maior grau de simetria na região dos poliedros dos materiais.

Os valores de *band gap* foram calculadas a partir das curvas de absorção do material, não exibiram mudanças significativa em relação as amostras tratadas por 2 e 4 h (3,51 e 3,55 e.V), enquanto a amostra de 6 h apresentou um pequeno aumento do gap (3,62e.V). A partir da deconvolução das bandas de absorção foi possível verificar bandas referentes as transições eletrônicas entre os orbitais 5s do Sn e 2p do O. Os valores de FWHM calculado para ambas amostras, evidenciou que a amostra tratada a 700 °C por 2 horas apresenta maior contribuição nas transições eletrônicas devido a maior valor de FWHM apresentado em comparação as demais amostras.

Quanto aos ensaios fotocatalíticos a 700°C por 2 horas apresentou 88.07 % de descoloração do AM com tempo reacional de 6 horas, enquanto que as amostras tratadas por 4 e 6 horas apresentaram 84,70 e 86,99 % de descoloração respectivamente. Além disso, pode-se também observar que a amostra tratada a 700°C por 2 horas apresentou melhor eficiência de degradação em relação as bandas referente a região dos auxocromos (245 e 291 nm), com 39,32 e 69,55 % de

degradação em tempo reacional de 6 horas, quando comparado com os resultados das demais amostras. Estes resultados corroboraram com as análises de DRX, Raman e Infravermelho, as quais evidenciaram maiores assimetrias em relação a região dos poliedros e área superficial indicada pelo tamanho de cristalito para a amostra tratada por 2 horas.

REFERÊNCIAS

AJMAL, A. et al. **Photocatalytic degradation of textile dyes on Cu₂O-CuO/TiO₂ anatase powders.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 2, p. 2138–2146, Jun 2016.

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.

ANDRES, "An ab initio perturbed ion study of structural properties of TiO₂, SnO₂ and GeO₂ rutile lattices," *Chemical Physics*, vol. 212, pp. 381-391, 1996.

AQUINO, T.P.B. **Nanopartículas de Fe₃O₄@SiO₂ Revestidas com SnO₂ aplicadas a fotodegradação do corante Azul de Remazol.** Dissertação (Mestrado), 2018. Programa de Pósgraduação em Química, Universidade Federal do Piauí, Piauí – Brasil.

ASSIS, G.C. et al., Conversion of "Waste Plastic" into Photocatalytic Nanofoams for Environmental Remediation. *Appl. Mater. Interfaces* 10, 8077–8085, 2018.

BELTRAME, T.F., et al., Efluentes, resíduos sólidos e educação ambiental: Uma discussão sobre o tema. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*. 20, 351-362, 2016.

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.

CHAVIENATO, F.F. **Aplicação do processo de Fotocatálise Heterogênea para Degradação do Triclosan,** Monografia (Graduação), 2017. Departamento Acadêmico de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa - PR.

CHU, D. et al., Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like Zn-doped SnO₂ architectures with enhanced photocatalytic activity . **Materials Letters**, 224, 92-95, 2018.

COSTA, I.M. et al., Sb doping of VLS synthesized SnO₂ nanowires probed by Raman and XPS spectroscopy, **Chemical Physics Letters**, 695, 125-130, 2018.

D. L. Perry, Handbook of Inorganic Compounds, Second Edition: Taylor & Francis, 2011.

HOFFMAN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMAN, D. W. **Chem. Rev**, v. 95, p. 69, 1995.

JUNIOR, J.C.A.P, et. Al., Treatment of synthetic methylene blue dye effluent by electroflocculation. **Brazilian Jornal of production engineering**, 3, 105-113, 2017.

KARUNAKARAN, C. et al. Fe₃O₄/SnO₂ nanocomposite: Hydrothermal and sonochemical synthesis, characterization, and visible-light photocatalytic and bactericidal activities. **Powder Technology**, v. 246, p. 635–642, set. 2013.

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.

LAVANYA, N. et al. 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.

LIN, S. S, et al., Structural and physical properties of tin oxide thin films for optoelectronic applications. **Applied Surface Science**, 380, 203-209, 2016.

LONGHINOTTI, et al., Adsorção de Azul de Metileno e Croconato Amarelo pelo Biopolímero Quitina. *Química Nova*, 19, 220-224, 1996.

M. Batzill and U. Diebold, The surface and materials science of tin oxide, **Progress Insurface Science**, vol. 79, pp. 47-154, 2005.

MARIN, Sandra Liliana Albornoz. **Remoção dos corantes têxteis CI Reactive Blue 203 e CI ReactiveRed 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente**. 2015. Dissertação (mestrado) Programa de PósGraduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Micheline, ARAUJO, M.R. **Obtenção e caracterização de dióxido de estanho nanoestruturado pelo método de síntese contínua de combustão em solução**. Dissertação (Mestrado), 2012. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN

NASCIMENTO J. M. et al., Produção de nanopartículas de dióxido de estanho pelo método sol-gel utilizando amido de mandioca, **Congresso Brasileiro de Química**, Belém - PA, 2016.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise e sua aplicação ambiental; **Química Nova**,v. 21,p. 69-72, 1998.

PAES, G.S.L. **Aplicação do sistema $SrZr_xSn_{1-x}O_3$ na degradação do corante Remazol vermelho**. Monografia (Graduação), 2016. Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande-PB.

PEIXOTO, F. et al., Corantes Têxteis: Uma revisão. **Revista Houlos**, 5, 98-106, 2013.

PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; ANDRADE, A. R.; REYES, J. Electrochemically Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 22, p. 83 – 90, 1999.

PEREIRA, M.S. **Síntese e Caracterização Estrutural de Óxidos Semicondutores Magnéticos Diluídos Tipo SnO₂ Dopados com Fe, Co ou Mn Produzidos Pelo Método Sol-Gel Protéico**. Dissertação (Mestrado), 2013. Departamento de engenharia metalúrgica de Materiais, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, CE.

R. Casali, J. Lasave, M. Caravaca, S. Koval, C. Ponce, and R. Migoni, "Ab initio and shellmodel studies of structural, thermoelastic and vibrational properties of SnO₂ under pressure," **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 25, p. 135404, 2013.

RAWAT, Deepak e MISHRA, Vandana e SHARMA, RadheyShyam. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. **Chemosphere**, v. 155, p. 591–605, 2016.

RUTLEDGE, C. et al., A Novel use of Methylene blue in the pediatric ICU. **Pediatrics**, 136, 1030-1034, 2015.

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.

SINGH, A. K., NAKATE, U.T. Microwave Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of SnO₂ Nanoparticles. **Nanomaterials and Sensors 2**, 66-70, 2013.

SOUZA, S. C, **Estrutura e fotoluminescência do sistema SrSnO₃:Nd³⁺**. Tese (doutorado). 2009, Programa de pós graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa- Paraíba – Brasil.

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

WANG, Peifang et al. Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite. **Applied Surface Science** v. 290, p. 116–124 , 30 jan. 2014.

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

ZHAO, Q. et al., Morphology-modulation of SnO₂ Hierarchical Architectures by Zn Doping for Glycol Gas Sensing and Photocatalytic Applications. **Science Reports**. 4, 1-9, 2015.