



**UEPB**

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

**MATHEUS ALEXANDRE RAMOS**

**APLICAÇÃO DO  $\text{SnO}_2$  MODIFICADO COM  $\text{Zn}^{2+}$  E  $\text{Ni}^{2+}$  NA FOTODEGRADAÇÃO  
DO CORANTE AZUL DE BROMOTIMOL**

**CAMPINA GRANDE  
2024**

MATHEUS ALEXANDRE RAMOS

**APLICAÇÃO DO SnO<sub>2</sub> MODIFICADO COM Zn<sup>2+</sup> E Ni<sup>2+</sup> NA FOTODEGRADAÇÃO  
DO CORANTE AZUL DE BROMOTIMOL**

Trabalho de Conclusão de Curso (Artigo) apresentado ao curso de Química Industrial, da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Orientador:** Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira

**CAMPINA GRANDE  
2024**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto em versão 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.

R175a Ramos, Matheus Alexandre.

Aplicação do SnO<sub>2</sub> modificado com Zn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> na fotodegradação do corante azul de bromotimol [manuscrito] / Matheus Alexandre Ramos. - 2024.

27 f. : il. color.

Digitado.

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

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

1. Efluentes têxteis. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. Espectroscopia. I. Título

21. ed. CDD 661.8

MATHEUS ALEXANDRE RAMOS

**APLICAÇÃO DO SnO<sub>2</sub> MODIFICADO COM Zn<sup>2+</sup> E Ni<sup>2+</sup> NA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE BROMOTIMOL**

Trabalho de Conclusão de Curso (Artigo) apresentado ao curso de Química Industrial, da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Área de concentração: Química Inorgânica

Aprovada em: 21/11/2024

Documento assinado eletronicamente por:

- **Gabriel Monteiro da Silva** (\*\*\*.070.834-\*\*), em **25/11/2024 20:42:17** com chave **e78edc70ab8611efbd9906adb0a3afce**.
- **Nataline Candido da Silva Barbosa** (\*\*\*.650.454-\*\*), em **25/11/2024 22:34:16** com chave **8c99deccab9611ef9bcc1a1c3150b54b**.
- **Mary Cristina Ferreira Alves** (\*\*\*.387.174-\*\*), em **25/11/2024 20:09:39** com chave **58c1dafaab8211efaca806adb0a3afce**.

Documento emitido pelo SUAP. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QrCode ao lado ou acesse [https://suap.uepb.edu.br/comum/autenticar\\_documento/](https://suap.uepb.edu.br/comum/autenticar_documento/) e informe os dados a seguir.

**Tipo de Documento:** Termo de Aprovação de Projeto Final

**Data da Emissão:** 28/11/2024

**Código de Autenticação:** cc98d1



*“Mas buscai primeiro o reino de Deus, e a sua justiça, e todas essas coisas vos serão acrescentadas”*

*-Mateus 6:33*

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Estrutura molecular do azul de bromotimol .....	10
Figura 2 -	Mecanismo geral da fotocatalise heterogênea com um semicondutor hipotético .....	12
Figura 3 -	Diagrama da reação de complexação ocorrida entre os metais, o ácido cítrico e o etilenoglicol .....	15
Figura 4 -	Fluxograma da síntese dos catalisadores .....	16
Figura 5 -	Fotorreator utilizado nos testes catalíticos .....	17
Figura 6 -	Gráfico 1a Padrões de DRX do SnO <sub>2</sub> e óxidos binários obtidos à 700°C por 2 horas .....	17
Figura 7 e 8 -	Gráficos 2b e 2c, respectivamente, Padrões de DRX dos óxidos binários nas fichas ICDD 88-0287 (SnO <sub>2</sub> ) e ICDD 047-1049 (NiO)	18
Figura 9 e 10 -	Gráficos 3d e 3e, respectivamente, Padrões de DRX dos óxidos binários nas fichas ICDD 88-0287 (SnO <sub>2</sub> ) e ICDD 00-036-1451 (ZnO)	18
Figura 11a -	Espectros do infravermelho do SnO <sub>2</sub> .....	19
Figura 11b -	Espectros do infravermelho dos óxidos binários .....	19
Figura 12 -	Tabela com os valores de band gap para o SnO <sub>2</sub> simples e dopado com Zn <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup> .....	19
Figura 13a -	Degradação fotocatalítica do azul de bromotimol por irradiação ultravioleta na presença de fotocatalisadores de SnO <sub>2</sub> com Zn <sup>2+</sup>	21
Figura 13b -	Degradação fotocatalítica do azul de bromotimol por irradiação ultravioleta na presença de fotocatalisadores de SnO <sub>2</sub> com Ni <sup>2+</sup>	21

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>9</b>
<b>2.1</b>	<b>Corantes têxteis</b> .....	<b>9</b>
<b>2.2</b>	<b>Azul de bromotimol</b> .....	<b>10</b>
<b>2.3</b>	<b>Fotocatálise heterogênea</b> .....	<b>11</b>
<b>2.4</b>	<b>SnO<sub>2</sub> puro, modificado e suas aplicações</b> .....	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>14</b>
<b>3.1</b>	<b>Síntese do Citrato de Estanho</b> .....	<b>14</b>
<b>3.2</b>	<b>Síntese dos catalisadores</b> .....	<b>15</b>
<b>3.3</b>	<b>Caracterizações dos óxidos binários</b> .....	<b>17</b>
<b>3.3.1</b>	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho</i> .....	<b>17</b>
<b>3.3.2</b>	<i>Difração de Raios x</i> .....	<b>17</b>
<b>3.3.3</b>	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-visível</i> .....	<b>17</b>
<b>3.4</b>	<b>Testes fotocatalíticos</b> .....	<b>17</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>23</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>23</b>

## APLICAÇÃO DO SnO<sub>2</sub> MODIFICADO COM Zn<sup>2+</sup> E Ni<sup>2+</sup> NA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE BROMOTIMOL

### APPLICATION OF SnO<sub>2</sub> MODIFIED WITH Zn<sup>2+</sup> AND Ni<sup>2+</sup> IN THE PHOTODEGRADATION OF BROMOTHYMOL BLUE DYE

#### RESUMO

Ramos Matheus Alexandre <sup>1\*</sup>

As indústrias têxteis geram um elevado volume de efluentes, resultando em uma excessiva carga de compostos orgânicos e resíduos contaminantes do meio ambiente e prejudicial à saúde humana. Estima-se que boa parte dos corantes aplicados nos processos produtivos são descartados como resíduos. Estes corantes apresentam alta resistência a processos de degradação devido à sua estrutura complexa e origem sintética, o que dificulta a remoção dos contaminantes. A fotocatalise heterogênea é um processo que utiliza da irradiação de luz e um semicondutor para degradar poluentes persistentes. Quando a irradiação de luz incide no semicondutor, gera radicais hidroxilas, os quais oxidam e decompõem moléculas tóxicas presentes em efluentes e contaminantes orgânicos. O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar óxidos binários de estanho dopados com Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> para aplicação na fotodegradação do corante azul de bromotimol. Os objetivos específicos incluem a síntese dos óxidos pelo método dos precursores poliméricos, monitoramento dos efeitos fotocatalíticos por espectrofotometria UV-Vis, análise das características estruturais via DRX e FTIR, e investigação dos potenciais fotocatalíticos dos óxidos mistos. Os óxidos binários foram caracterizados por DRX, espectroscopias na região do infravermelho e UV-visível, de forma que os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando-se um fotorreator com apenas uma lâmpada UV-C Philips. Os espectros de infravermelho apresentaram bandas que são características dos materiais obtidos, o band gap dos materiais calculados pelos espectros Uv-visível variaram entre 3,0 a 3,1 eV, fator importante para fotocatalise uma vez que se encontram dentro da faixa da lâmpada utilizada é de 4,9 eV. Em relação aos testes fotocatalíticos realizados para o corante, todas as amostras apresentaram atividade fotocatalítica, destacando-se as amostras com Zn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> apresentaram os melhores resultados. Dessa forma, os resultados indicam a viabilidade na aplicação dos materiais obtidos na fotodegradação do corante estudado.

**Palavras-Chave:** efluentes têxteis; fotocatalise heterogênea; espectroscopia.

#### ABSTRACT<sup>1</sup>

Textile industries generate a high volume of effluents, with a high load of organic compounds and contaminating residues. It is estimated that a large part of the dyes applied in production processes are discarded as waste. These dyes are highly resistant to degradation processes due to their complex structure and synthetic origin, which makes it difficult to remove contaminants. Heterogeneous photocatalysis is a process that uses light irradiation and a

---

<sup>1</sup> Graduando em Bacharelado em Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).  
E-mail: Matheus.ramos@aluno.uepb.edu.br

semiconductor to degrade persistent pollutants. When light irradiation hits the semiconductor, it generates hydroxyl radicals, which oxidize and decompose toxic molecules present in effluents and organic contaminants. The aim of this work is to synthesize and characterize tin-based binary oxides doped with  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  for application in the photodegradation of the AB dye. Specific objectives include the synthesis of the oxides using the polymeric precursor method, monitoring the photocatalytic effects through UV-Vis spectrophotometry, analyzing the structural characteristics via XRD and FTIR, and investigating the photocatalytic potentials of the mixed oxides. The binary oxides were characterized by XRD, infrared and UV-visible spectroscopy, so that the photocatalytic tests were carried out using a photoreactor with just a 30 W Philips UV-C lamp. The infrared spectra showed bands that are characteristic of the materials obtained, the band gap of the materials calculated by the UV-visible spectra varied between 3.0 and 3.1 eV, an important factor for photocatalysis since they are within the range of the lamp used. It is 4.9 eV. Regarding the photocatalytic tests carried out for the dye, all samples showed photocatalytic activity, highlighting the samples with  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  presented the best results, being 61.2% and 42.2%, respectively, in one time 4h monitoring. Thus, the results indicate the feasibility of applying the materials obtained from the photodegradation of the studied dye.

**Keywords:** textile effluents. heterogeneous photocatalysis. spectroscopy.

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento das atividades industriais nos últimos anos tem gerado novos desafios relacionados à disposição de rejeitos tóxicos provenientes de subprodutos. Linear a isso, a indústria têxtil consome grandes volumes de água, corantes e substâncias químicas em diferentes etapas do processamento, como consequência disso gera efluentes em quantidade significativas, os quais não são mais aproveitáveis. Dessa forma, quando esses efluentes são descartados sem tratamento adequado, representam uma ameaça ambiental, pois podem prejudicar a qualidade da água e o ecossistema local (Lafi et al., 2018).

No contexto industrial, merece destaque o processo de tingimento de fibras têxteis, que resulta na produção de consideráveis volumes de efluentes líquidos, os quais contêm uma carga orgânica elevada e coloração intensa (Salvador et al., 2012).

A indústria têxtil é particularmente relevante nesse cenário, devido ao seu alto consumo de água e à disposição de resíduos que contêm substâncias intensamente coloridas e de baixa biodegradabilidade, como os corantes. Em especial, o azul de bromotimol (AB) apresenta riscos ambientais e de saúde relevantes. Esse corante é amplamente utilizado como indicador de pH em laboratórios e na indústria, variando de coloração conforme o nível de acidez do meio. Embora suas aplicações sejam valiosas, o AB pode causar efeitos nocivos ao ser humano e ao ambiente, especialmente quando liberado em efluentes. A exposição ao AB está associada a problemas respiratórios, digestivos, além de irritações cutâneas e oculares, representando uma preocupação de saúde pública em áreas próximas a descargas industriais. No ambiente, ele contribui para a poluição dos corpos d'água, onde sua estabilidade e resistência à degradação dificultam a recuperação ambiental e aumentam o risco de contaminação de ecossistemas. Esses aspectos reforçam a necessidade de estratégias eficazes de tratamento que possam minimizar os impactos causados pela presença persistente desse corante no meio (Ibrahim et al., 2022).

No geral, os métodos tradicionais de tratamento que são empregados na indústria têxtil são baseados em processos físico-químicos e biológicos, que muitas vezes não são adequados para a caracterização dos efluentes gerados. Nesse contexto, a investigação e aplicação de novas alternativas de tratamento torna-se fundamental (Porto, 2024). Assim, diversas

abordagens metodológicas têm sido investigadas para alcançar um tratamento realmente eficiente na remoção dos corantes têxteis dos efluentes gerados pela indústria têxtil, devido ao impacto significativo que esses corantes têm no meio ambiente e sua dificuldade de degradação (Peixoto et al., 2013).

Dentre estas abordagens, destaca-se os processos de oxidação avançada (POA), que representam soluções inovadoras e ecologicamente sustentáveis para o tratamento de águas residuais, com a capacidade de mineralizar compostos nocivos presentes nesses sistemas. Entre os métodos de oxidação avançada aplicados, destacam-se a fotocatalise, ozonólise, oxidação Fenton e a biodegradação, cada um com suas vantagens e limitações dependendo do tipo de poluente a ser tratado. A característica comum de todos esses métodos é a utilização do radical hidroxila (-HO), um agente altamente reativo e não seletivo, que desempenha um papel central ao reagir rapidamente com poluentes orgânicos (Lin et al., 2018; Araújo et al., 2016).

Nesse contexto, entre os métodos associados aos processos oxidativos avançados (POAs), a fotocatalise heterogênea se destaca por sua notável eficiência e rapidez na degradação de contaminantes orgânicos. A fotocatalise é um processo que se relaciona a uma reação catalítica iniciada pela luz, frequentemente utiliza-se radiação ultravioleta para promover a excitação eletrônica do fotocatalisador (Nascimento et al., 2017).

Considera-se que a fotocatalise heterogênea, usando semicondutores específicos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ), tem se mostrado eficaz na manipulação de diversos compostos orgânicos difíceis de decomposição, transformando-os em substâncias mais biodegradáveis e, eventualmente, em dióxido de carbono e água. O óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), em especial, é um semicondutor do tipo n, com uma banda larga de energia (3,8 eV), o que o torna altamente eficiente em processos de fotodegradação. Os mecanismos de fotodegradação promovidos por esses materiais permitem a geração de radicais livres altamente reativos, como os radicais hidroxila, que atacam as moléculas dos corantes, quebrando suas estruturas e transformando-as em compostos menos poluentes (Das et al., 2018).

Com base nisso, o presente trabalho aborda o uso de fotocatalisadores a base de  $\text{SnO}_2$ , dopados com  $\text{SnO}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  e  $\text{SnO}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$  ( $x=0,03$  e  $x=0,06$  mols), afim de obter resultados satisfatórios na fotodegradação do corante Azul de Bromotimol (AB), e avaliar as propriedades fotocatalíticas dos óxidos mistos. O presente trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização de óxidos binários de estanho dopados com  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  aplicados na fotodegradação do corante AB, e tem como objetivos específicos síntese dos óxidos mistos pelo método dos precursores poliméricos, monitorar os efeitos fotocatalíticos dos óxidos em um espectrofotômetro Uv-vis, avalia as características estruturais obtidas através da análise de DRX e FTIR e investigar os potenciais fotocatalíticos dos óxidos mistos.

A justificativa deste trabalho baseia-se na relevância ambiental e tecnológica de investigar métodos eficazes e sustentáveis para remover poluentes têxteis, como o azul de bromotimol. A dopagem do  $\text{SnO}_2$  com níquel e zinco busca aprimorar suas propriedades fotocatalíticas, aumentando a eficiência na degradação de compostos recalcitrantes. Este estudo promove avanços na ciência de materiais e tecnologias limpas, alinhando-se aos objetivos globais de sustentabilidade e contribuindo para a mitigação dos impactos ambientais da indústria têxtil.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Corantes Têxteis

A coloração de tecidos é uma prática que remonta há milênios, e a diversidade de corantes disponíveis comercialmente é bem ampla. Atualmente, a tecnologia de tingimento envolve várias etapas as quais são escolhidas com base na natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação do corante e sua adequação para a aplicação. Além disso, as propriedades de fixação que devem ser compatíveis com o uso pretendido do material, e considerações econômicas também são fatores cruciais na seleção do processo de tingimento (Guaratini et al., 2000).

Os corantes são classificados principalmente pela sua estrutura química, que consiste em um grupo cromóforo e, frequentemente, em um ou mais grupos funcionais chamados auxocromos. O cromóforo é a parte da molécula responsável pela cor do corante, pois possui a capacidade de absorver luz nas regiões ultravioleta e visível do espectro, devido às transições eletrônicas em um sistema conjugado de duplas ligações. Já os auxocromos são grupos funcionais que, ao se ligarem ao cromóforo, podem alterar a absorção da luz, deslocando as bandas de absorção para comprimentos de onda diferentes, e ampliando a gama de cores que o corante pode exibir. Esses auxocromos podem atuar como doadores ou receptores de elétrons (Zanoni et al., 2016).

Os corantes sintéticos tendem a se acumular no ambiente, uma vez que a maioria é difícil de biodegradar e não é removida em processos de tratamento de água convencionais. Essa resistência à degradação ocorre devido à sua alta estabilidade frente a fatores como temperatura, luz e produtos químicos como sabão e detergentes. Como resultado, a "água tratada" pode representar uma ameaça aos organismos que habitam o ambiente, perpetuando um ciclo de contaminação. Além disso, diversos corantes são amplamente utilizados nas indústrias têxteis, alimentícias, de papel e cosméticos, com os corantes têxteis apresentando um risco ambiental elevado devido à sua toxicidade e baixa degradabilidade. O esgoto gerado pela indústria têxtil é um dos mais poluentes, contribuindo significativamente para a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e apresentando propriedades tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas. Projetados para serem resistentes à radiação ultravioleta, esses corantes formam um grupo de compostos químicos particularmente desafiadores para processos de degradação (Oladoye et al., 2022; Peixoto et al., 2013).

O lançamento inadequado de efluentes altamente coloridos impacta negativamente a qualidade da luz que atinge as camadas mais profundas dos corpos hídricos. Essa situação resulta em mudanças nas condições do ecossistema aquático, reduzindo a transparência da água e limitando a penetração da luz solar. Como consequência, a atividade fotossintética e o equilíbrio da solubilidade dos gases podem ser prejudicados, especialmente nas áreas próximas ao ponto de descarga (Dalponte, 2016).

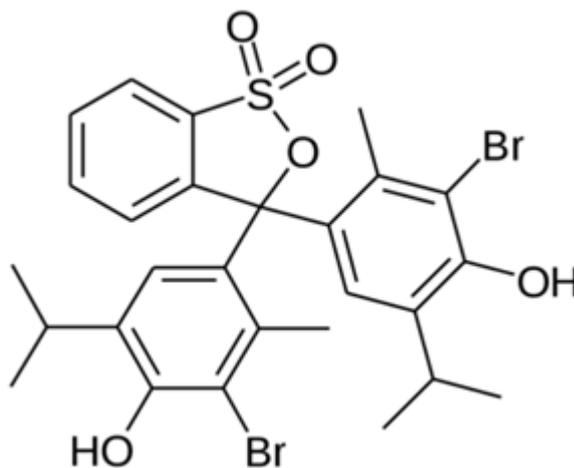
Segundo Peixoto, Marinho e Rodrigues (2013), diversos métodos foram sugeridos para o tratamento de efluentes coloridos, incluindo a precipitação, floculação, coagulação, adsorção e oxidação. No entanto, esses métodos costumam ser dispendiosos, apresentam limitações de eficiência e ainda geram resíduos adicionais, que também exigem tratamento adequado para minimizar seu impacto ambiental.

Diante das limitações dos tratamentos convencionais para efluentes coloridos, a necessidade de métodos mais eficazes é evidente. Entre os corantes amplamente utilizados e persistentes no ambiente, destaca-se o azul de bromotimol. Este composto, caracterizado por sua estabilidade e resistência à degradação, representa desafios específicos para os processos de tratamento. A análise deste corante é essencial para entender os impactos ambientais e explorar soluções viáveis direcionadas à sua degradação visto que há poucas pesquisas voltadas a esta finalidade.

## **2.2 Azul de Bromotimol**

O azul de bromotimol, com fórmula molecular  $C_{27}H_{28}Br_2O_5S$  e nomenclatura IUPAC 4,4'-(1,1-dióxido-3H-2,1-benzoxatiol-3,3-diil) bis (2-bromo-6-isopropil-3-metilfenol), é um corante amplamente utilizado como indicador para ácidos e bases fracos, permitindo a determinação de pH em piscinas, aquários, tanques de peixes e águas de criadouros (Machado, 2018). O corante em questão foi escolhido neste estudo por apresentar características resistentes à degradação, como a presença de três anéis aromáticos em sua estrutura química, como demonstrado na figura 1.

**Figura 1:** Estrutura molecular do azul de bromotimol



Fonte: Machado et al., 2020.

O azul de bromotimol (BB), um corante aniônico da classe das ftaleínas, é solúvel em água, não biodegradável e amplamente utilizado como indicador de pH devido às suas mudanças de cor em diferentes faixas de acidez (Al-Thabaiti, et al., 2020). Sua exposição pode causar irritação nas vias respiratórias, pele e olhos, e em casos de exposição prolongada, é associado a possíveis danos hepáticos, renais e cardiovasculares. Dada sua toxicidade e impacto ambiental, métodos de degradação, como a fotocatalise heterogênea, tornam-se essenciais para mitigar os efeitos desse poluente, oferecendo uma solução ambientalmente segura e eficaz para o tratamento de efluentes (Soukeur et al., 2023).

No estudo de Albalawi (2024), foram analisadas heteroestruturas  $ZnO/Yb_2Zn-TiO_6@gC_3N_4$  para degradar azul de bromotimol sob luz solar. Observou-se que, após 40 minutos no escuro, apenas 24% do corante foi removido. Contudo, sob iluminação, a heteroestrutura apresentou alta eficiência, atingindo 98% de degradação no mesmo período. Esse desempenho promissor foi atribuído à separação eficiente de cargas e à configuração estrutural específica da heteroestrutura.

As técnicas mais comuns para remover corantes de águas residuais incluem cloração, ozonização, coagulação, precipitação química, adsorção e processos avançados como degradação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica (Ibrahim et al., 2022). Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), especialmente a fotocatalise heterogênea, destacam-se por sua alta eficiência na degradação de compostos orgânicos como pesticidas, surfactantes, clorofenóis e benzeno. Esses processos promovem a completa mineralização dos poluentes, convertendo-os em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, contribuindo significativamente para a remediação ambiental (Nascimento et al., 2022).

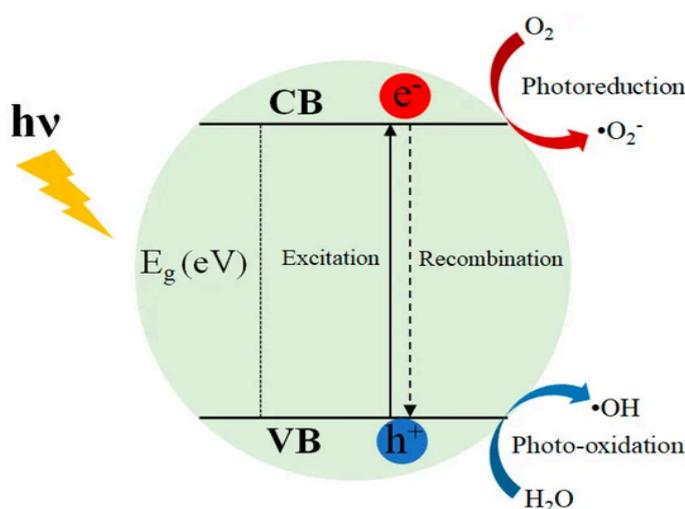
### 2.3 Fotocatálise heterogênea

Os processos oxidativos avançados operam gerando radicais livres, especialmente o radical hidroxila ( $\text{OH}^\cdot$ ), que apresenta alto poder oxidante ( $E_{\text{oxid}^\circ} = 2,8 \text{ V}$ ). Esses radicais são formados diretamente no local da reação e conseguem mineralizar completamente várias substâncias em um curto espaço de tempo. A geração dos radicais hidroxila ocorre por meio de reações com fortes oxidantes, como ozônio e peróxido de hidrogênio, bem como com semicondutores, como o dióxido de titânio e o óxido de zinco, além da aplicação de radiação ultravioleta (UV) (Silva, 2022).

A fotocatalise heterogênea envolve um processo de fotoindução que ocorre na superfície de um semicondutor quando irradiado com luz UV ou visível. Se a energia do fóton ( $h\nu$ ) for igual ou superior à energia do bandgap, os elétrons são promovidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando um par elétron-buraco fotogerado ( $e^-_{\text{bc}}/h^+_{\text{bv}}$ ) (Eq. 1), que dão ao semicondutor suas propriedades oxirredutoras (Honorio et al., 2018). O mecanismo simplificado do processo está representado na figura 2.



**Figura 2:** Mecanismo geral da fotocatalise heterogênea com um semicondutor hipotético.



Fonte: Nascimento, 2022.

Os buracos gerados na banda de valência ( $h^+_{\text{BV}}$ ) reagem com moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ou com grupos hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) adsorvidos na superfície do dióxido de titânio, resultando na formação de radicais hidroxila (Eq. 2). O elétron na banda de condução pode reagir com oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ) presente no meio, formando o radical superóxido ( $\text{O}_2^\cdot$ ) (Eq. 3). Uma técnica comum em estudos de fotocatalise é o uso de um receptor de elétrons, que impede a recombinação entre elétrons e buracos. O oxigênio desempenha um papel essencial nesse processo, evitando essa recombinação ao aprisionar os elétrons e formando íons superóxidos, o que mantém a neutralidade do íon dentro da estrutura do  $\text{TiO}_2$  (Dalponte, 2015).



Diversos estudos têm explorado o uso da fotocatalise heterogênea para descolorir e degradar corantes em geral. A maioria desses trabalhos utiliza  $\text{TiO}_2$  em suspensão e fontes de

radiação ultravioleta artificial. Gupta et al. (2012) investigaram a degradação de corantes e observaram que o processo não gerou produtos intermediários tóxicos. Além disso, muitos pesquisadores relatam a completa mineralização dos corantes, resultando em produtos finais como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos após a degradação.

Pesquisas sobre fotocatalise heterogênea são frequentemente relatadas na literatura, como nos estudos de Wang et al. (2024), foram analisados os efeitos de diferentes catalisadores na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno (MB) sob luz visível. Inicialmente, sem catalisador, a solução de MB teve uma taxa de autodegradação de 9,6% em 60 minutos. Com a adição dos catalisadores ZnO, g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , a combinação ZnO/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  e uma mistura mecânica de ZnO e g- $\text{C}_3\text{N}_4$  na proporção de 1:3, as taxas de degradação do MB aumentaram consideravelmente, chegando a 86,8% com ZnO, 57,1% com g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , 94,5% com o composto ZnO/g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , e 84,1% com a mistura mecânica. A combinação de ZnO e g- $\text{C}_3\text{N}_4$  se mostrou particularmente eficiente, com o composto ZnO/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  apresentando o melhor desempenho na degradação do MB, indicando que a sinergia entre os materiais aumenta sua eficácia fotocatalítica.

No processo fotocatalítico, as partículas sólidas podem absorver uma quantidade significativa de luz UV, resultando na formação de espécies oxidantes. No entanto, a eficácia de um fotocatalisador pode ser comprometida pela recombinação dos elétrons e buracos criados durante a fotorreação (Rocha, 2022).

Diante do que fora exposto, a junção de semicondutores do tipo p e tipo n é um ótimo modelo para melhorar a separação do par  $e^-/h^+$  fotogerado. Neste modelo, quando um material do tipo p se integra com um material do tipo n, um campo elétrico interno é produzido na interface entre a junção p-n. Assim, a separação dos pares  $e^-/h^+$  fotogerados é aumentada, potencializando a reação fotocatalítica (Jasim et al., 2020).

A partir destas considerações, uma ampla variedade de semicondutores tem mostrado um papel crucial na fotocatalise heterogênea, sendo utilizados tanto para a produção de energia, por meio da divisão de água, quanto para a remediação ambiental, visando à degradação de diversos poluentes orgânicos. Entre os semicondutores de óxidos aplicados, destacam-se aqueles de banda larga, como  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , ZnO, NiO e  $\text{WO}_3$ , que vêm sendo amplamente estudados por suas propriedades semicondutoras e resultados promissores (Nascimento et al., 2022).

## 2.4 $\text{SnO}_2$ Puro e Modificado e suas aplicações

Neste contexto, o óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), tanto em sua forma pura quanto modificada, tem sido amplamente investigado por seu potencial como catalisador em processos fotocatalíticos voltados à degradação de poluentes persistentes.

As nanoestruturas de óxidos são versáteis e aplicáveis em diversas áreas, incluindo a fabricação de medicamentos, avanços em biotecnologia, tecnologias de armazenamento de energia e o tratamento de poluentes em águas residuais. Entre as nanopartículas semicondutoras do tipo n, o dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) destaca-se devido à seu band gap de aproximadamente 3,6 eV. Este óxido é amplamente estudado por suas múltiplas aplicações, como em sensores, catalisadores, baterias de íons de lítio e tratamento de efluentes. É um dos óxidos semicondutores mais amplamente utilizados devido às suas elevadas estabilidades químicas, mecânicas, térmicas e elétricas, além do seu potencial oxidativo e não toxicidade (Das et al., 2017; Gomathi et al., 2021).

A síntese de  $\text{SnO}_2$  é amplamente descrita na literatura através de abordagens top-down e bottom-up. No método top-down, a redução do tamanho das partículas ocorre por forças mecânicas, com um controle limitado sobre a forma e a estrutura do material final. Já a abordagem bottom-up, baseada na nucleação e no crescimento controlado, permite um ajuste

mais preciso desses parâmetros, resultando em produtos finais mais homogêneos (Choi et al., 2013; Manikandan et al., 2022).

Entre as diversas técnicas bottom-up para a síntese de nanoestruturas homogêneas de SnO<sub>2</sub>, destacam-se métodos como o hidrotérmico, sol-gel, e o hidrotérmico assistido por micro-ondas, assim como as abordagens de precipitação e coprecipitação, amplamente discutidas na literatura (Chu et al., 2018; Aziz et al., 2012; Wang et al., 2014; Stöwe et al., 2020; Suriya et al., 2022). Dentre essas, a técnica de precipitação é frequentemente preferida por sua acessibilidade, baixo custo e pela qualidade cristalina obtida no produto final (Liang et al., 2017).

O SnO<sub>2</sub> tem se destacado como catalisador semiconductor, e diversos estudos buscam aprimorar fotocatalisadores de componente único adicionando metais, grafeno ou carbono para reduzir a recombinação de elétrons e buracos, melhorando seu desempenho. Contudo, a criação de fotocatalisadores altamente eficientes ainda é desafiadora. Uma estratégia eficaz é o desenvolvimento de fotocatalisadores multicomponentes, combinando materiais de banda estreita e banda larga para aumentar a absorção de luz visível e melhorar a eficiência e estabilidade do material (Khan et al., 2022).

A dopagem de óxidos à estrutura do material permite um controle aprimorado de suas propriedades elétricas e ópticas. Esse ajuste aumenta a variedade de aplicações possíveis e potencializa suas capacidades oxirredutoras (Sampaio, 2018).

Em seu estudo, Gupta et al. (2023) sintetizaram com sucesso fotocatalisadores ZnO/ZnSe, ZnSe e ZnO por meio de uma abordagem solvotérmica em uma única etapa, seguida de tratamento de recozimento. Os resultados demonstraram que a constante e a perda dielétrica das amostras diminuíram conforme aumentava a frequência, comportamento explicado pela polarização tipo Maxwell-Wagner, segundo a teoria de Koop. O nanocompósito ZnO/ZnSe apresentou a maior eficiência de degradação do corante azul de metileno, alcançando 91,71% em 210 minutos.

A abordagem utilizada no presente trabalho foi pelo método de Pechini, método dos precursores poliméricos. O método Pechini baseia-se na quelação de cátions metálicos por um ácido carboxílico, como o ácido cítrico. A adição de etileno glicol promove uma reação de poliesterificação, resultando em uma rede rígida de polímero orgânico altamente ramificado, formando uma resina polimérica onde os cátions metálicos estão uniformemente distribuídos. Na etapa seguinte, ocorre a calcinação, que elimina os componentes orgânicos e permite a obtenção da fase desejada (Rangel et al., 2017).

### 3 METODOLOGIA

Este trabalho é caracterizado como uma pesquisa experimental voltada à síntese, caracterização e aplicação de óxidos binários de SnO<sub>2</sub> dopados com níquel e zinco, visando à fotodegradação do corante azul de bromotimol. Trata-se de uma pesquisa aplicada, pois busca desenvolver materiais com aplicação prática no tratamento de poluentes. A abordagem é quantitativa, já que avalia o desempenho fotocatalítico por meio de dados numéricos obtidos via espectrofotometria. Além disso, é explicativa, pois procura compreender como a dopagem influencia as propriedades do SnO<sub>2</sub>, aumentando sua eficiência na degradação de compostos recalcitrantes. Foram adotados procedimentos técnicos experimentais, como a síntese pelo método de Pechini, a caracterização dos materiais utilizando técnicas como DRX, FTIR e MEV, e a aplicação prática em testes de fotodegradação em condições controladas.

#### 3.1 Síntese do Citrato de Estanho

Para a síntese do Citrato de Estanho e os catalisadores, foram utilizados os seguintes reagentes que estão presentes na Tabela 1 abaixo;

**Tabela 1:** Reagentes.

REAGENTES	FABRICANTES	PUREZA (%)
Ácido Cítrico Anidro	Neon	99,5
Ácido Nítrico	Química Moderna	65,0
Cloreto de Estanho	Dinâmica	99,9
Nitrato de Níquel	Êxodo científica	98,0
Nitrato de Zinco	Synth	96,0
Etilenoglicol	Química Moderna	99,0

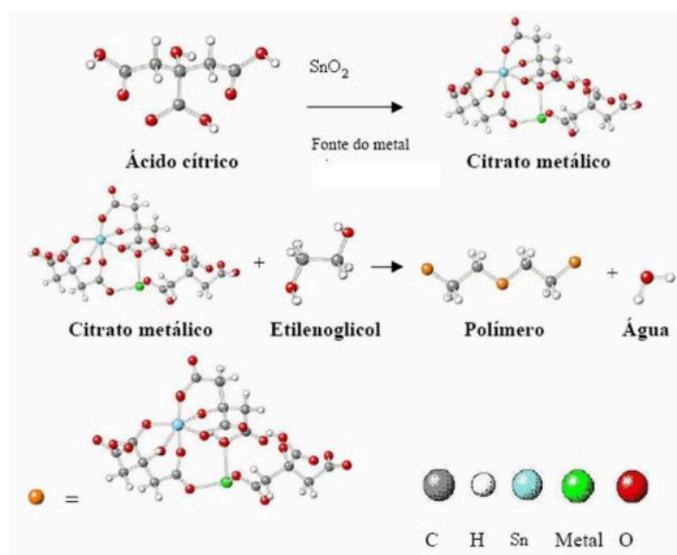
**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2024.

A metodologia que foi utilizada para a síntese do Citrato de Estanho está descrita em Nascimento, 2021. A partir da obtenção do citrato de estanho, foi feita a síntese dos catalisadores.

### 3.2 Síntese dos Catalisadores

A reação de poliesterificação entre o cátion metálico, ácido cítrico e o etilenoglicol, ocorre de acordo com o que está descrito na figura 3.

**Figura 3:** Diagrama da reação de complexação ocorrida entre os metais, o ácido cítrico e o etilenoglicol.



**Fonte:** Bernandi, 1998.

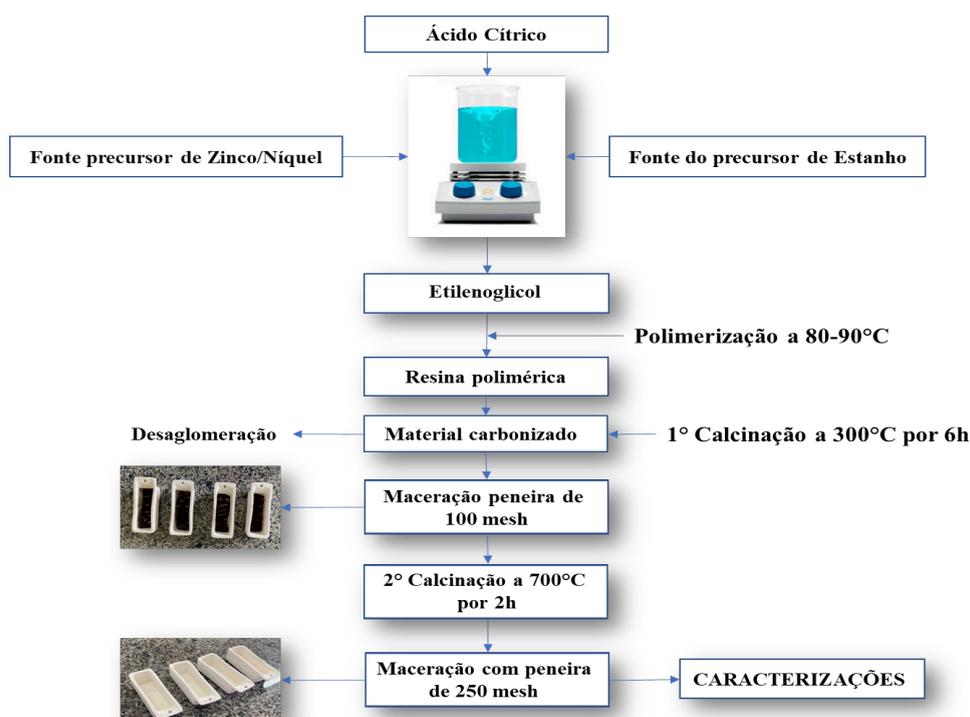
Inicialmente, foram pesadas as quantidades necessárias de cada reagente, calculadas estequiometricamente. Em um béquer, dissolveram-se o nitrato de zinco/níquel, o ácido cítrico e o citrato de estanho, adicionando-se para isso um volume específico de água destilada. Para dissolver completamente o citrato de estanho, foi adicionado ácido nítrico à mistura até a formação de uma solução homogênea.

Em seguida, os béqueres contendo o nitrato de zinco/níquel e o citrato de estanho dissolvidos foram colocados em um agitador magnético com aquecimento e o ácido cítrico foi adicionado gradualmente ao nitrato de zinco/níquel enquanto se mantinha a agitação e o aquecimento. A temperatura das soluções foi monitorada com um termômetro de mercúrio até alcançar aproximadamente 60–62 °C. Uma vez atingida a temperatura desejada, a solução de nitrato de zinco/níquel com ácido cítrico foi adicionada lentamente à solução de citrato de estanho.

Após essa etapa, adicionou-se etilenoglicol na proporção de 60/40 à mistura resultante. A temperatura foi novamente monitorada até alcançar e manter 80 °C, e a solução foi mantida em agitação até a liberação completa dos gases NOX.

Formada a resina polimérica, esta foi submetida a uma primeira calcinação em mufla a 300 °C por 2 horas, visando à remoção total da matéria orgânica residual. Após o processo de calcinação inicial, a amostra foi macerada e peneirada com uma peneira granulométrica de malha de 100 mesh. O pó resultante foi então submetido a uma nova calcinação a 700 °C em dois tempos distintos: inicialmente por 2 horas e, em seguida, por mais 6 horas. A amostra final foi novamente macerada e peneirada com uma peneira granulométrica de malha de 250 mesh, obtendo-se o precursor polimérico desejado, o qual posteriormente foi induzido às caracterizações.

**Figura 4:** Fluxograma da síntese dos catalisadores



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

### 3.3 Caracterização dos óxidos binários

Os óxidos foram caracterizados por DRX, IR e Uv-visível, no Núcleo de Pesquisa e Extensão (LACOM) da UFPB, graças a uma parceria bem estabelecida com o grupo de pesquisa.

#### 3.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro IRPRESTIGE-21 (SHIMADZU), utilizando o método de pastilha de KBr. A varredura cobriu a faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.3.2 Difração de Raios X

Para a análise das amostras, utilizou-se um difratômetro de raios X modelo DRX-6000 da SHIMADZU, operando a 2 kVA, com tensão de 30 kV e corrente de 30 mA.

#### 3.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-visível (Uv-vis)

Para as amostras, os espectros de absorção na região UV-vis foram obtidos com um espectrofotômetro SHIMADZU, modelo UV-2550, registrando dados na faixa de 800 a 190 nm.

### 3.4 Testes Fotocatalíticos

Para a realização dos testes fotocatalíticos, foi utilizado o Laboratório de Síntese Inorgânica e Quimiometria (LabSIQ) localizado no complexo de laboratórios Edvaldo Oliveira (Mará), pertencente ao Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Utilizando-se de um fotorreator de madeira com dimensões aproximadas de 25 x 27 x 90 cm (altura x largura x comprimento), equipado com três lâmpadas UV-C Philips de 30 W cada ( $\lambda = 254$  nm), fixadas na parte superior do dispositivo, como ilustrado na figura 5. Entretanto, utilizou-se apenas uma lâmpada, a mais centralizada, com finalidade de manter a temperatura interna do fotorreator mais próxima da temperatura ambiente ( $28^{\circ}\text{C}$ ), para analisar as bandas de absorção do corante AB através das leituras do espectrofotômetro Uv-vis, com massa dos catalisadores sendo 0,100g em 100mL de solução contida com os corantes e água destilada, nas concentrações de 10, 15 e 20 ppm, em um tempo reacional de 4 horas, onde foram feitas as leituras de 1 em 1 hora.

**Figura 5:** Fotorreator utilizado nos testes catalíticos.

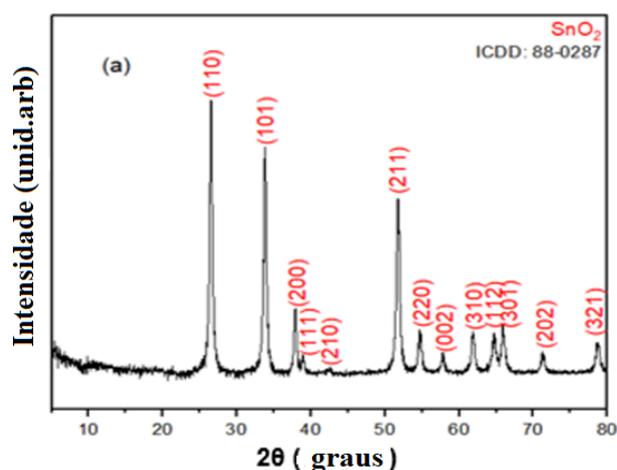


Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os padrões de DRX do  $\text{SnO}_2$  e dos óxidos binários sintetizados a  $700^\circ\text{C}$  por 2 horas, utilizando o método dos precursores poliméricos, foram obtidos para diferentes concentrações molares de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  no sistema  $\text{SnO}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Zn}_x\text{O}$  ( $x = 0,03$  e  $0,06$  em mol). Os fotocatalisadores resultantes apresentaram picos bem definidos e uma estrutura cristalina clara, conforme ilustrado nos Gráficos 1a, 2b, 2c, 3d e 3e, com base nas cartas de referência ICDD 88-0287 ( $\text{SnO}_2$ ), ICDD 00-047-1049 ( $\text{NiO}$ ) e ICDD 00-036-1451 ( $\text{ZnO}$ ), utilizadas para a indexação das fases dos materiais sintetizados.

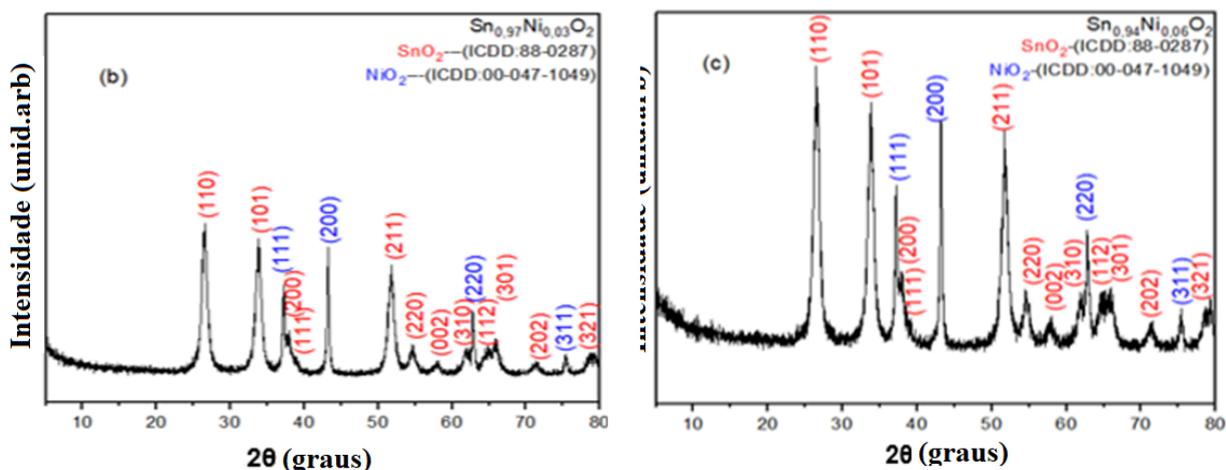
**Figura 6:** Gráfico 1a Padrões de DRX do  $\text{SnO}_2$  e óxidos binários obtidos à  $700^\circ\text{C}$  por 2 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

O Gráfico 1a apresenta o estanho simples, exibindo seu pico majoritário em 110, conforme indicado em sua ficha catalográfica ICDD 88-0287 ( $\text{SnO}_2$ ).

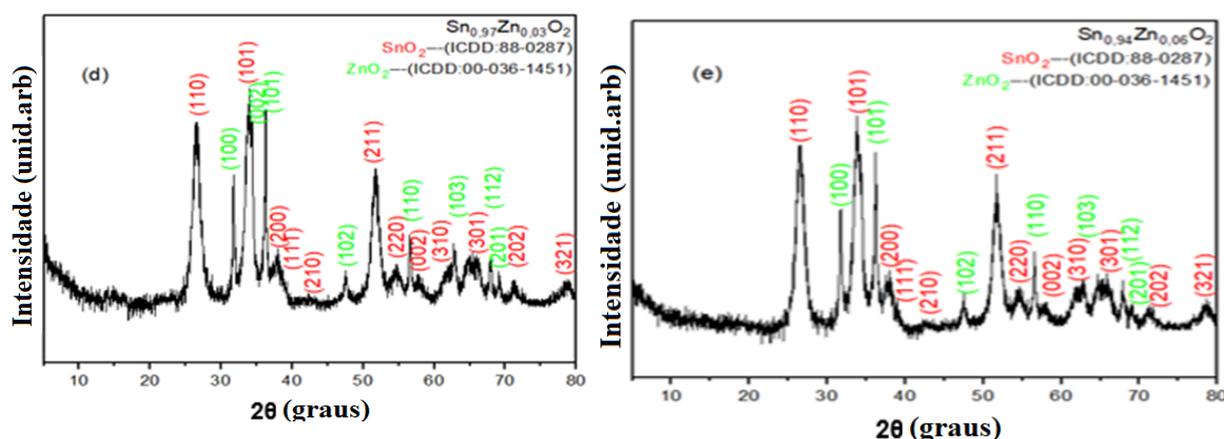
**Figuras 7 e 8:** Gráficos 2b e 2c, respectivamente, Padrões de DRX dos óxidos binários nas fichas ICDD 88-0287 ( $\text{SnO}_2$ ) e ICDD 047-1049 ( $\text{NiO}$ ).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Os Gráficos 2b e 2c correspondem aos óxidos binários  $\text{SnO}_{0,97}\text{Ni}_{0,03}\text{O}_2$  e  $\text{SnO}_{0,94}\text{Ni}_{0,06}\text{O}_2$  (com 3% e 6% de NiO, respectivamente), apresentando um pico majoritário em 220, além do pico característico do estanho. Esses resultados confirmam a presença de ambas as fases e estão em conformidade com suas fichas catalográficas, ICDD 88-0287 para  $\text{SnO}_2$  e ICDD 047-1049 para NiO.

**Figuras 9 e 10:** Gráficos 3d e 3e, respectivamente, Padrões de DRX dos óxidos binários nas fichas ICDD 88-0287 ( $\text{SnO}_2$ ) e ICDD 00-036-1451 (ZnO).

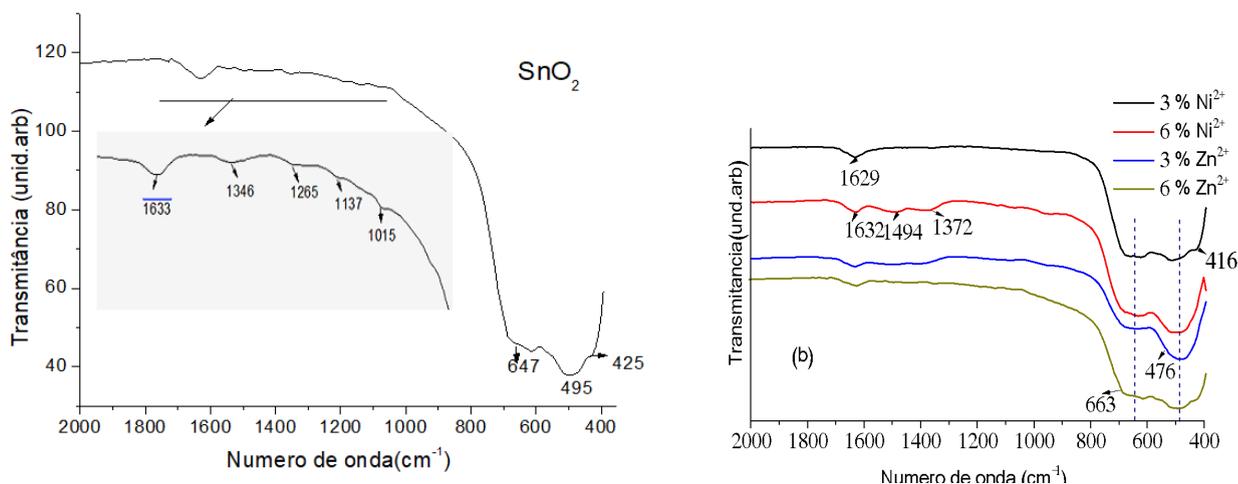


Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Os Gráficos 3d e 3e correspondem aos óxidos binários  $\text{Sn}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{O}_2$  e  $\text{Sn}_{0,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_2$  (com 3% e 6% de ZnO, respectivamente), apresentando seu pico majoritário em 101, além do pico majoritário do estanho. Este resultado representa a presença de ambas as substâncias e estão de acordo com suas fichas catalográficas, ICDD 88-0287 para o  $\text{SnO}_2$  e ICDD 00-036-1451 para ZnO.

Os espectros do Infravermelho estão representados nas figuras 11a e 11b, foram observadas vibrações na faixa de  $1800\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas aos grupos  $\text{OH}^-$  e  $\text{C-H}$  provenientes de resíduos orgânicos (Haq et al., 2020; Keles et al., 2020). Na figura 11a, as bandas localizadas nos comprimentos de onda em torno de  $1633$  e  $1265\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de moléculas de água e grupos hidroxila complexados ao metal. Além disso, são observadas bandas em torno de  $508\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao modo acústico  $A_{2u}(\text{TO})$  para ambas as amostras, e uma em  $614\text{ cm}^{-1}$ , associada ao modo acústico  $E_u(\text{TO})$  duplamente degenerado (Rehman et al., 2019). As bandas intensas em torno de  $430$  e  $570\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas aos modos de estiramento vibracional  $\text{Ni-O}$ , caracterizando a formação do NiO (Figura 11b) e em concordância com os resultados de DRX e a literatura de Usharani et al. (2020) e Kayani et al. (2018). No caso do  $\text{Zn}^{2+}$ , com teores de 3% e 6%, as bandas em  $650$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à ligação  $\text{Zn-O}$ , confirmando a formação do óxido de zinco (Figura 11b).

**Figura 11:** (a) Espectros do infravermelho do  $\text{SnO}_2$  e (b) Espectros do infravermelho dos óxidos binários.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Com base nas curvas de absorvância dos óxidos binários, foi possível calcular as energias de band gap. A figura 12 apresenta esses valores, que exibem uma leve variação entre 3,0 e 3,1 eV. Esses resultados são consistentes com os valores de band gap do SnO<sub>2</sub> encontrados na literatura (Rocha, 2022).

**Figura 12:** tabela com os valores de band gap para o SnO<sub>2</sub> simples e dopado com Zn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>.

Amostras	Valores de <i>band gap</i>
SnO <sub>2</sub>	3.1
SnO <sub>2</sub> : 3% Ni <sup>2+</sup>	3.0
SnO <sub>2</sub> : 6% Ni <sup>2+</sup>	3.1
SnO <sub>2</sub> : 3% Zn <sup>2+</sup>	3.1
SnO <sub>2</sub> : 6% Zn <sup>2+</sup>	3.0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

O resultado dos testes fotocatalíticos feitos no corante azul de bromotimol estão expostos nas tabelas 3 e 4. Todas as amostras apresentaram percentuais de degradação, com destaque para as amostras de Zn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> a 6%, a uma concentração de 10 ppm de solução de AB, que tiveram maior índice de degradação comparado às demais amostras. Os percentuais de degradação da solução de 10 ppm de AB com Zn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> a 6% apresentaram os melhores resultados, sendo 61,2% e 42,2%, respectivamente, em um tempo de monitoramento de 4h.

**Tabela 3:** Porcentagem de degradação da solução do corante azul de bromotimol com o fotocatalisador SnO<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O (x = 0,03 e 0,06 mols) (com monitoramento de banda em  $\lambda = 431$  nm).

Tempo reacional	SnO <sub>2</sub> : 3% Zn (10 ppm)	SnO <sub>2</sub> : 6% Zn (10 ppm)	SnO <sub>2</sub> : 3% Zn (15 ppm)	SnO <sub>2</sub> : 6% Zn (15 ppm)	SnO <sub>2</sub> : 3% Zn (20 ppm)	SnO <sub>2</sub> : 6% Zn (20 ppm)
0h	0%	0%	0%	0%	0%	0%
1h	18,4%	22,3%	12,7%	19,3%	9,5%	15,3%
2h	26,3%	28,2%	18,2%	22,4%	16,8%	19,5%
3h	35,7%	38,4%	28,4%	31,3%	23,7%	27,8%
4h	56,8%	61,2%	41,2%	53,2%	34,5%	49,7%

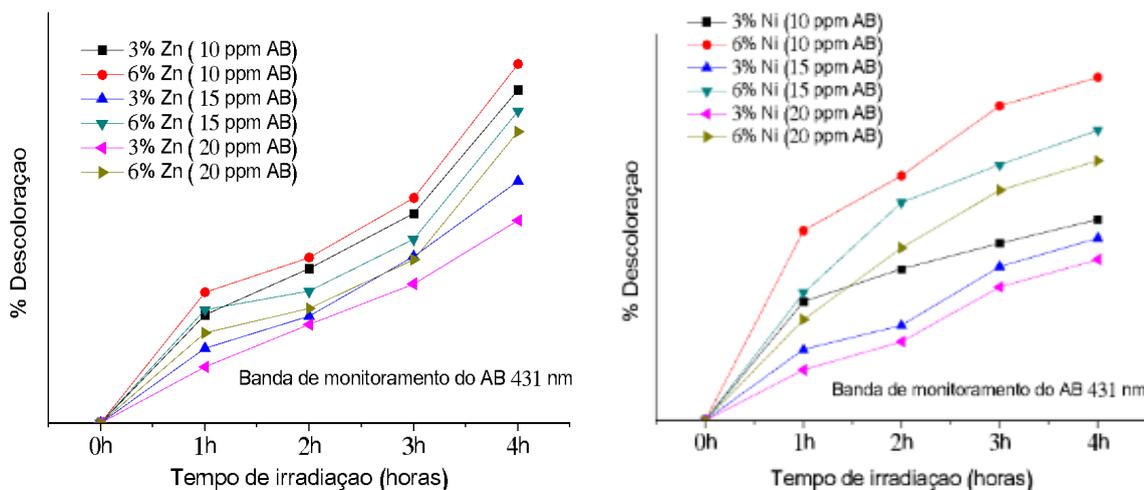
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

**Tabela 4:** Porcentagem de degradação da solução do corante azul de bromotimol com o fotocatalisador Sn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O (x = 0,03 e 0,06 mols) (com monitoramento de banda em  $\lambda = 431$  nm).

Tempo reacional	SnO <sub>2</sub> : 3% Ni (10 ppm)	SnO <sub>2</sub> : 6% Ni (10 ppm)	SnO <sub>2</sub> : 3% Ni (15 ppm)	SnO <sub>2</sub> : 6% Ni (15 ppm)	SnO <sub>2</sub> : 3% Ni (20 ppm)	SnO <sub>2</sub> : 6% Ni (20 ppm)
0h	0%	0%	0%	0%	0%	0%
1h	14,6%	23,3%	8,7%	15,7%	6,2%	12,4%
2h	18,6%	30,1%	11,7%	26,8%	9,7%	21,2%
3h	21,8%	38,7%	18,9%	31,4%	16,4%	28,3%
4h	24,7%	42,2%	22,4%	35,7%	19,8%	31,9%

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

**Figuras 13:** Degradação fotocatalítica do azul de bromotimol por irradiação ultravioleta na presença de fotocatalisadores de SnO<sub>2</sub> dopados com Zn<sup>2+</sup> (a) e Ni<sup>2+</sup> (b), respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Os Gráficos 3d e 3e correspondem aos óxidos binários  $\text{SnO}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{O}_2$  e  $\text{SnO}_{0,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_2$  (com 3% e 6% de ZnO, respectivamente), apresentando seu pico majoritário em 101, além do pico majoritário do estanho. Este resultado representa a presença de ambas substâncias e estão de acordo com suas fichas catalográficas, ICDD 88-0287 para o  $\text{SnO}_2$  e ICDD 00-036-1451 para ZnO.

Os dados obtidos a partir das análises fotocatalíticas utilizando óxidos binários  $\text{SnO}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  e  $\text{SnO}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$  ( $x = 0,03$  e  $0,06$  mols) evidenciam o impacto das dopagens de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , bem como das concentrações do corante azul de bromotimol (AB), na eficiência de degradação em função do tempo de irradiação, variando de 0 a 4 horas. Os gráficos 13a e 13b, complementados pelas Tabelas 3 e 4, revelam que os óxidos dopados a 6% (Zn e Ni) apresentaram os maiores índices de degradação em comparação às dopagens a 3%, demonstrando que uma maior quantidade de dopante contribui significativamente para a atividade fotocatalítica, ao aumentar a eficiência de separação dos pares elétron-buraco e reduzir a recombinação eletrônica.

Para o  $\text{SnO}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ , a dopagem a 6% apresentou resultados superiores, com 61,2% de degradação em 10 ppm após 4 horas de irradiação, enquanto em 15 ppm e 20 ppm os valores foram de 53,2% e 49,7%, respectivamente. Já o  $\text{SnO}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ , nas mesmas condições, alcançou valores máximos de 50,9% em 10 ppm, 42,4% em 15 ppm, e 31,9% em 20 ppm. Esses resultados sugerem que o  $\text{Zn}^{2+}$ , como dopante, contribui de forma mais expressiva para a eficiência do processo, provavelmente devido às suas características eletrônicas que favorecem a transferência de cargas e a absorção de luz na faixa do UV-visível.

Observou-se que a eficiência de degradação diminui progressivamente com o aumento da concentração do corante no meio reacional. Esse comportamento foi evidente em todas as condições testadas, com os valores máximos de degradação alcançados para concentrações de 10 ppm, enquanto as concentrações de 15 ppm e 20 ppm apresentaram taxas de degradação inferiores. Tal redução pode ser atribuída à competição entre as moléculas de corante pelos sítios ativos na superfície do catalisador e pela luz incidente, impactando negativamente a geração de espécies reativas necessárias para o processo fotocatalítico. Os experimentos, realizados com monitoramento na banda de absorção em  $\lambda = 431$  nm, também destacam a influência do tipo de dopante. Enquanto o  $\text{Zn}^{2+}$  apresentou uma maior eficiência geral, o  $\text{Ni}^{2+}$ , apesar de eficiente, pode ter formado estados intermediários que favorecem a recombinação eletrônica, reduzindo assim o desempenho fotocatalítico.

## 5 CONCLUSÃO

Os óxidos binários de estanho, dopados com níquel e zinco, sintetizados através do método dos precursores poliméricos a 700°C por 2 horas, e sua caracterização estrutural, baseada em DRX e nos padrões ICDD (88-0287 para SnO<sub>2</sub>, 047-1049 para NiO e 00-036-1451 para ZnO), confirmou a formação das fases esperadas. Os espectros de infravermelho revelaram modos vibracionais típicos dos materiais analisados. Os valores de band gap, calculados a partir das curvas de absorção, variaram entre 3,0 e 3,1 eV, compatíveis com o potencial de 4,9 eV da lâmpada utilizada para degradar o AB nas condições experimentais. Diante disso, os testes fotocatalíticos comprovaram a eficiência na degradação do AB, evidenciando o sucesso do processo experimental, destacando os óxidos SnO<sub>0,94</sub>Ni<sub>0,06</sub>O e SnO<sub>0,94</sub>Zn<sub>0,06</sub>O, que alcançaram taxas de degradação de 42,2% e 61,2%, respectivamente, em um período de reacional de 4 horas.

Os resultados obtidos reforçam a relevância dos óxidos binários SnO<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O e SnO<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O como catalisadores heterogêneos altamente eficazes na fotodegradação do azul de bromotimol, com destaque para a dopagem a 6%, que apresentou maior eficiência. O SnO<sub>0,94</sub>Zn<sub>0,06</sub>O se mostrou mais eficaz, atingindo 61,2% de degradação em condições otimizadas, enquanto o SnO<sub>0,94</sub>Ni<sub>0,06</sub>O obteve 42,2% de eficiência. Estes desempenhos podem ser atribuídos às propriedades estruturais e eletrônicas introduzidas pelas dopagens, que influenciam positivamente na geração e separação de espécies reativas. Além disso, a diminuição na eficiência com o aumento da concentração do corante, conforme observado, destaca a necessidade de um controle maior e mais cuidadoso das condições experimentais para melhorar os resultados.

A análise comparativa entre os catalisadores indica que o Zn<sup>2+</sup> apresenta vantagens em termos de eficiência catalítica, provavelmente devido à sua capacidade de melhorar a absorção de luz e minimizar a recombinação de pares elétron-buraco. Por outro lado, o desempenho do Ni<sup>2+</sup> sugere que ele pode ter criado estados intermediários que impactaram negativamente na sua eficiência, embora ainda tenha se mostrado viável para a degradação do corante. Ambos os materiais demonstraram ser alternativas promissoras para o tratamento de águas residuais contaminadas com corantes e outros poluentes orgânicos, promovendo não apenas a remediação ambiental, mas também contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para tratamento de águas poluídas.

## REFERÊNCIAS

- ALBALAWI, K. M. **Enhanced solar Photocatalysis: Zinc oxide modified Yb<sub>2</sub>Zn-TiO<sub>6</sub> doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructures for bromothymol blue mineralization and bacterial inhibition.** Journal of Saudi Chemical Society, 28(3), 101835. 2024.
- AL-THABAITI, A., S.; KHAN, Z. **Biogenic synthesis of silver nanoparticles, sensing and photocatalytic activities for bromothymol blue.** Journal of Photochemistry and Photobiology, v. 3–4, 2020, p. 100010. ISSN 2666-4690.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais.** Revista Ambiente & Água, v. 11, n. 2, jun. 2016.
- AZIZ, M.; ABBAS, S. S.; BAHAROM, W. R. W. **Size-controlled synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by sol–gel method.** Materials Letters, v. 91, p. 31-34, 2013. ISSN 0167-577X.

BERNANDI, M. I. B. **Desenvolvimento de filmes de SnO<sub>2</sub>**, 1998, São Carlos, Dissertação (Mestrado em Eng. Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1998.

CHOI, J.; HAN, S. Y.; JIN, J.; KIM, J.; PARK, J. H.; LEE, S. M.; KIM, H. J.; SON, S. U. **A chemical bottom-up and successive top-down approach for nanoporous SnO<sub>2</sub> hollows from Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> nanoalloys: high surface area photocatalysts and anode materials for lithium ion batteries**. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 30, p. 8609–8615, 9 jul. 2013

CHU, D.; ZHU, S.; WANG, L.; WANG, G.; ZHANG, N. **Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like Zn-doped SnO<sub>2</sub> architectures with enhanced photocatalytic activity**. *Materials Letters*, 224, 92-95, 2018.

DALPONTE, I.; MATHIAS, A. L.; JORGE, R. M. M.; WEINSCHUTZ, R. **Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO<sub>2</sub> imobilizado em esferas de alginato**. *Química Nova*, v. 39, n. 10, p. 1165-1169, 2016.

DAS, O.R.; UDDIN, M. T.; RAHMAN, M. M.; BHOUMICK, M.C. **Highly active carbon supported Sn/SnO<sub>2</sub> photocatalysts for degrading organic dyes**. *Journal of Physics*, 1086, 012011, 2018.

GOMATHI, E.; JAYAPRIYA, M.; ARULMOZHI, M. **Environmental benign synthesis of tin oxide (SnO<sub>2</sub>) nanoparticles using *Actinidia deliciosa* (Kiwi) peel extract with enhanced catalytic properties**. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 130, p. 108670, 2021.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes têxteis: revisão**. Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP, Araraquara, SP, 1999. Recebido em: 7 out. 1998; aceito em: 31 mar. 1999.

GUPTA, T.; CHAUHAN, R. P. **Optical, dielectric and photocatalytic properties of ZnO, ZnSe, and ZnO/ZnSe photocatalyst**. *Optical Materials*, v. 142, p. 114045, 2023.

GUPTA, V. K.; JAIN, R.; MITTAL, A.; SALEH, T. A.; NAYAK, A.; AGARWAL, S.; SIKARWAR, S. **Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO<sub>2</sub>/UV in aqueous suspensions**. *Materials Science and Engineering: C*, v. 32, n. 1, p. 12-17, 2012.

HAQ, S.; REHMAN, W.; WASEEM, M.; SHAH, A.; KHAN, A. R.; REHMAN, M. U.; AHMAD, P.; KHAN, B.; ALI, G. **Green synthesis and characterization of tin dioxide nanoparticles for photocatalytic and antimicrobial studies**. *Materials Research Express*, v. 7, n. 2, 2020.

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

IBRAHIM, S. M.; AL-HOSSAINY, A. F.; SAHA, B.; ABD EL-AAL, M. **Removal of bromothymol blue dye by the oxidation method using KMnO<sub>4</sub>: Accelerating the oxidation reaction by Ru (III) catalyst**. *Journal of Molecular Structure*, 1268, 133679. 2022.

JASIM, M. M.; DAKHIL, O. A. A.; AABDULLAH, H. I. **Synthesis of NiO/TNTs pn junction for highly photocatalysis activity under sunlight irradiation**. *Solid State Sciences*, v. 107, p. 106342. 2020.

KAYANI, Z. N.; BUTT, M. Z.; RIAZ, S.; NASEEM, S. **Synthesis of NiO nanoparticles by sol-gel technique**. *Materials Science-Poland*, vol. 36, n. 4, p. 547-552. 2018.

KELES, E.; YILDIRIM, M.; OZTÜRK, T.; YILDIRIM, O. A. **Hydrothermally synthesized UV light active zinc stannate:tin oxide (ZTO:SnO<sub>2</sub>) nanocomposite photocatalysts for photocatalytic applications**. *Materials Science in Semiconductor Processing* 110, 104959. 2020.

KHAN, I.; SAEED, K.; ALI, N.; KHAN, I.; ZHANG, B.; SADIQ, M. **Heterogeneous photodegradation of industrial dyes: An insight to different mechanisms and rate affecting parameters**. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020, 8, 104364. 2020.

LAFI, R.; GZARA, L.; LAJIMI, R. H.; HAFIANE, A. **Tratamento de águas residuais têxteis por um processo de ultrafiltração/eletrodiálise híbrida**. *Engenharia Química e Processamento - Intensificação do Processo*, 2018.

LIANG, D.; LIU, S.; GUO, Y.; WANG, Z.; JIANG, W.; LIU, C.; DING, W.; WANG, H.; WANG, N.; ZHANG, Z. **Crystalline size- control of SnO<sub>2</sub> nanoparticles with tunable properties prepared by HNO<sub>3</sub>-ethanol assisted precipitation**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 728, p. 118–125, 2017.

LIN, Y. P.; MEHRVAR, M. **Photocatalytic treatment of an actual confectionery wastewater using Ag/TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: optimization of photocatalytic reactions using surface response methodology**. *Catalysts*, 8(10), 409. 2018.

MACHADO, P. R.; SOEIRA, T. V. R.; PAGAN, F. D. S.; MALPASS, G. R. P.; GONÇALVES, J. C. D. S. I.; FERREIRA, D. C. **Synergistic bromothymol blue dye degradation with hydrodynamic cavitation and hydrogen peroxide (HC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**. *Revista Ambiente & Água*, 15, e2518. 2020.

MANIKANDAN, D.; MURUGAN, R. **Genesis and tuning of ferromagnetism in SnO<sub>2</sub> semiconductor nanostructures: Comprehensive review on size, morphology, magnetic properties and DFT investigations**. *Progress in Materials Science*, v. 130, p. 100970. 2022.

NASCIMENTO, J. L. A; CHANTELE, L.; SANTOS, I. M. G.; OLIVEIRA, A. L. M.; ALVES, M. C. F. **A influência dos métodos de sínteses e das condições experimentais nas propriedades fotocatalíticas do SnO<sub>2</sub>: Uma revisão**. *Catalisadores*, 2022.

NASCIMENTO, J. L. A. **Efeitos estruturais e suas influências nas propriedades fotocatalíticas de SnO<sub>2</sub> sintetizado pelo método dos precursores poliméricos**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em química. Campina Grande, p.69. 2021.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do; ABDALA NETO, Eliezer Fares; RIBEIRO, Jefferson Pereira; OLIVEIRA, André Gadelha de; BARROS, Allen Lopes; BARROS, Francisco Cláudio de Freitas. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da UFC. 282 p. 2017. *E-book*.

OLADOYE, P. O.; AJBOYE, T. O.; OMOTOLA, E. O.; OYEWOLA, O. J. **Methylene blue dye: toxicity and potential elimination technology from wastewater**. Results in Engineering, v. 16, p. 100678, 2022.

PEIXOTO, Fabia Pinho; MARINHO, Gloria; RODRIGUES, Kelly. **CORANTES TÊXTEIS: UMA REVISÃO**. HOLOS, [S. l.], v. 5, p. 98–106, 2013. DOI: 10.15628/holos.2013.1239. Disponível em: <https://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1239>. Acesso em: 23 nov. 2024.

PORTO, C. G. D.; SILVA, G. L.; NETO, J. F. A.; SILVA, M. C. R. S. **Processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis aplicáveis ao arranjo produtivo local de confecções do Agreste pernambucano**. Research, Society and Development, v. 13, n. 1, e11013144840, 2024.

RANGEL, José Hilton Gomes; SANTOS, Hérica Cris Cruz dos; OLIVEIRA, Marcelo Moizinho; LONGO, Elson. **SINTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE SnO<sub>2</sub> DOPADO COM Ni**. HOLOS, [S. l.], v. 4, p. 112–127, 2011. DOI: 10.15628/holos.2011.651. Disponível em: <https://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/651>. Acesso em: 13 nov. 2024.

REHMAN, M.; REHMAN, W.; WASEEM, M.; SHAH, B.; SHAKEEL, M.; HAQ, S.; ZAMAN, U.; BIBI, I.; KHAN, H. **Fabrication of titanium–tin oxide nanocomposite with enhanced adsorption and antimicrobial applications**. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 64, 26 abr. 2019.

ROCHA, Delma da Gama. **Síntese e caracterização dos fotocatalisadores SnO<sub>2</sub>, NiO e SnO<sub>2</sub>/NiO5%, aplicados na degradação do potencial poluente orgânico azul de metileno**. 2023. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2022.

SALVADOR, T.; MARCOLINO JR., L. H.; PERALTA-ZAMORA, P. **Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton**. Quím. Nova, v. 35, n. 5, 2012.

SAMPAIO, J. S. **Produção e caracterização de filmes finos de SnO<sub>2</sub> dopados com níquel e cobalto**. 2018. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, Salvador, 2018.

SILVA, R. **Remoção de azul de metileno de solução aquosa através de fotocatalise na presença de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sob luz solar natural**. Research, Society and Development, v. 11, p. e50311628881, 2022.

SOUKEUR, A.; KACI, M. M.; OMEIRI, S.; BELLAL, B.; AMARA, M.; TRARI, M. **Photocatalytic degradation of bromothymol blue over MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> under sunlight exposure**. Optical Materials, v. 142, p. 114108, 2023.

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.

SURIYA, P.; PRABHU, M.; KUMAR, E. S.; JAGANNATHAN, K. **Effect of Ag doping on structural, optical, complex impedance and photovoltaic properties of SnO<sub>2</sub>**

**nanoparticles prepared by co-precipitation method for dye sensitized solar cell application.** *Optik*, v. 260, p. 168971, 2022.

USHARANI, N. J.; SHRINGI, R.; SANGHAVI, H.; SUBRAMANIAN, S.; BHATTACHARYA, S. S. **Role of size, alio-/multi-valency and non-stoichiometry in the synthesis of phase-pure high entropy oxide (Co, Cu, Mg, Na, Ni, Zn)O.** *Dalton Transactions*, v. 49, n. 21, p. 7123-7132, 2020.

WANG, H.; ZHANG, L.; CHEN, Z.; HU, J.; LI, S.; WANG, Z.; LIU, J.; WANG, X. **Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances.** *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 15, p. 5234-5244, 2014.

WANG, L.; LI, Y.; CAI, J.; LIU, S.; YUAN, Z.; GAO, D. **Construction of Z-scheme ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalytic systems for degradation of dyeing wastewater.** *Materials Today Communications*, v. 39, p. 109055, 2024.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento.** *Cultura Acadêmica*, p. 16-17. 2016.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar paciência, sabedoria e me dar forças para chegar até aqui e conquistar o que estou conquistando. Toda honra e glória sejam dadas a Ele.

Agradeço a Gabrielle Nóbrega, minha namorada, por todo carinho, apoio e incentivo dado desde o começo, o que para mim foi extremamente importante, te amo muito.

Aos meus pais, Adriana Ramos e Givanildo Alexandre, pelo carinho, incentivo e suporte dado no decorrer da minha graduação e vida. Também aos meus irmãos, Rafael e Nathan, os quais tenho um carinho enorme, amo todos vocês.

Aos meus avós, Maria da Guia e José Ramos, por terem feito tanto por mim e ser uma base importantíssima na minha vida.

Aos colegas de curso e amigos, Rafael, Matheus, Alisson, Maria da Guia, Laís, Nalanda, Andyara, Felipe, Ian, Jamile, Vitória Sabrina e aos demais que participaram da minha jornada acadêmica até aqui, pois a companhia de vocês foi mais que importante ao longo destes 5 anos. A Igo e Cris por serem parte crucial na convivência do dia a dia

À minha orientadora, Mary Cristina Ferreira Alves, uma pessoa incrível e de conhecimento vasto, agradeço pelos ensinamentos repassados a mim e pela oportunidade da iniciação científica o qual me ajudou muito academicamente, graças a você estou mais experiente e confiante.

À Maria Nathalia, por me repassar todo seu conhecimento adquirido de maneira fluida e objetiva, conhecimento este que me ajudou a dar continuidade a pesquisa.

Aos profissionais do Centro de Ciências e Tecnologia (CCT), que disponibilizaram o espaço de estudo da melhor forma possível.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de iniciação científica.

A TODOS VOCÊS MUITO OBRIGADO!