

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

DELMA DA GAMA ROCHA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES SnO₂, NiO e SnO₂/NiO-5%, APLICADOS NA DEGRADAÇÃO DO POTENCIAL POLUENTE ORGÂNICO AZUL DE METILENO

MACEIÓ-AL

2022

DELMA DA GAMA ROCHA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES SnO₂, NiO e SnO₂/NiO-5%, APLICADOS NA DEGRADAÇÃO DO POTENCIAL POLUENTE ORGÂNICO AZUL DE METILENO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Química Licenciatura da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau em Licenciatura em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Simoni M. Plentz Meneghetti

Coorientador: Mestrando Igor Matheus de Amorim Silva.

MACEIÓ-AL

2022


FOLHA DE APROVAÇÃO

DELMA DA GAMA ROCHA


SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES SnO₂, NiO e SnO₂/NiO-5%, APLICADOS NA DEGRADAÇÃO DO POTENCIAL POLUENTE ORGÂNICO AZUL DE METILENO

Aprovado em: 13/12/2022


Banca Examinadora

Documento assinado digitalmente
 SIMONI MARGARETI PLENTZ MENEGHETTI
Data: 14/12/2022 15:16:55-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>


Prof. Dra. Simoni Margaretti Plenz Meneghetti
IQB/UFAL (Orientadora)

Documento assinado digitalmente
 IGOR MATHEUS DE AMORIM SILVA
Data: 15/12/2022 07:24:45-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Mestrando Igor Matheus de Amorim Silva
IQB/UFAL (Coorientador)

Documento assinado digitalmente
 ARACELIS JOSE PAMPHILE ADRIAN
Data: 14/12/2022 15:21:37-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dra. Aracelis Jose Pamphile Adrian
IQB/UFAL (Examinadora)

Documento assinado digitalmente
 JAILTON ALVES DE VASCONCELOS JUNIOR
Data: 14/12/2022 22:31:50-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Ms. Jailton Alves de Vasconcelos Júnior
IQB/UFAL (Examinador)

MACEIÓ-AL

2022

**Catálogo na fonte
Universidade Federal de
Alagoas Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

R672s Rocha, Delma da Gama.

Síntese e caracterização dos fotocatalisadores SnO₂, NiO e SnO₂/NiO-5%, aplicados na degradação do potencial poluente orgânico azul de metileno / Delma da Gama Rocha. – 2022
54 f. : il. color.

Orientadora: Simoni M. Plentz Meneghetti.

Coorientador: Igor Matheus de Amorim Silva.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química: Licenciatura) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 46-54.

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Fotocatalisadores. 3. Heterojunção. 4. Azul de metileno. I. Título.

CDU: 544.526.5

*“Pois é preciso mudar!
Meu povo, há mudança até na dor, basta a gente observar
Deixar a casa dos pais, mesmo querendo ficar
Ver amigos indo embora, sentir a dor de quem chora
Sofrer também é mudar
Perder aquele emprego, não ter grana pra gastar
Estudar pra um concurso e mesmo assim não passar
Ser largado, ser traído, se sentir meio perdido, tudo isso é mudar
Enfim... o vento que às vezes leva é o mesmo vento que trás
Leva o velho, traz o novo, se renova, se refaz
Transforma agito em sossego, desconforto em aconchego
E faz a guerra virar paz...”*

(É preciso mudar – Bráulio Bessa)

AGRADECIMENTOS

Ao meu Santo e Soberano Deus pelo seu inefável amor e exemplo de liderança mediante Jesus Cristo, que desde sempre cuidou de mim, influenciando-me ao caminho da retidão.

A minha orientadora Prof.^a Dr.^a Simoni Meneghetti, pela maestria em sua orientação, cuidado e oportunidades concedidas ao longo dos meus anos de iniciação científica e tecnológica. Aos meus colegas e amigos do GCaR, em especial Igor, Thatiane, Geovânia, Débora, Dhara, Rayssa, Gustavo, Evellyn, Alson, Rayssa, Lucas e Jailton, foram muitas dúvidas sanadas, parcerias e conversas absortas que vocês me proporcionam, gratidão.

Ao meu estimado parceiro de pesquisa, o mestrando Igor Amorim, pela coorientação, amizade e compreensão. Você foi fundamental na conclusão desse trabalho e na minha afinidade com o mundo fotocatalítico. Será sempre cativante trabalhar ao lado de alguém que esbanja tanto entusiasmo e potencial científico como você. Aos que forneceram suporte e energia no início da graduação: Fabiana Fragoso, por seu apoio financeiro e gentileza ao guiar minha entrada na universidade e estadia em Maceió; as antigas Hexanas e aos meus colegas republicanos, que respeitaram minha rusticidade de espírito e ampararam minhas lágrimas quando as saudades de casa apertaram.

Aos bons amigos da graduação, em especial, Julia, Lucas, Edvânia, Luan, Adelson, Felipe e Weslany, suas amizades foram um dos maiores ganhos e alentos na trajetória universitária. Ao Abdon, Álvaro e Hevelyn, pela amizade, paciência e conselhos. Aos queridos membros e amigos que fiz através da Quimitec, foi ótimo bater metas com vocês, em especial, Arthur, Shaydy, Carla e Talia. As *roommates*: Bruna, Beatriz e Danielle, por suas companhias em momentos bons ou ruins. A todos que me marcaram nos diversos projetos e intentos que participei na UFAL. Aos órgãos que financiaram essa pesquisa, bem como aos professores e servidores da UFAL, por todo empenho em seus trabalhos.

A minha família, especialmente, aos meus pais Maria Sônia e Geneci Rocha, a minha vó Beatriz Leite, a minha irmã Débora e meus irmãos Eliaquim e Elizeu, bem como a Domeres e aos meus amados sobrinhos (Moisés Rocha e Vitor Gabriel), vocês foram minha base e ânimo para superar cada desafio avistado.

Com imenso afeto, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para que o encerramento desse ciclo fosse possível. Obrigada!

RESUMO

Com o aumento da atividade industrial, tem crescido a busca por tecnologias que possam solucionar problemas ambientais e ampliar a segurança aos recursos naturais. À vista disso, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada, com especial atenção na melhoria de sistemas ambientais. O objetivo desse trabalho foi investigar os fotocatalisadores SnO₂ e NiO, além da heterojunção SnO₂/NiO-5%, que foram sintetizados pelo método de precipitação e co-precipitação. As propriedades superficiais, eletrônicas e estruturais foram determinadas por Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS/UV-vis), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) e Análise por fisissorção de N₂ usando o método B.E.T. A atividade fotocatalítica dos sistemas foi avaliada mediante a fotodegradação do azul de metileno, um potencial contaminante orgânico muito utilizado por indústrias como corante têxtil. Foi observado um valor de *bandgap* de 2,38 eV para o SnO₂, 3,37 eV para o NiO e 2,0 eV para o SnO₂/NiO-5%, notando que o *bandgap* para a heterojunção exibiu um decréscimo em comparação aos óxidos puros, o que pode ser promissor para ativação deste material com comprimentos de onda na faixa visível do espectro eletromagnético. Além disso, a heterojunção apresentou um valor de área superficial de 62,2 m²/g⁻¹, superior aos óxidos individuais. Após 120 minutos de reação na presença da irradiação UV, os valores de eficiência fotocatalítica dos materiais foram 54%, 32% e 15% para o SnO₂, SnO₂/NiO-5% e NiO, respectivamente. O resultado demonstrou que para o SnO₂ e para heterojunção SnO₂/NiO-5%, que são materiais com propriedades semelhantes, ocorreu uma maior eficiência em comparação com o NiO puro. Também, devido a diminuição da principal banda característica do azul do metileno, situada em 664nm, o caminho de clivagem da estrutura cromófora foi identificado como a rota de fotodegradação predominante nos espectros de absorbância de todos os fotocatalisadores. De modo geral, vale ressaltar que a literatura apresenta poucos relatos da síntese e utilização dos sistemas supracitados na fotodegradação de contaminantes, o que impulsiona a busca por mais estudos. Demonstrando a viabilidade dessa investigação.

Palavras-chave: Dióxido de estanho, óxido de níquel, heterojunções, fotocatalise heterogênea, azul de metileno.

ABSTRACT

With the increase in industrial activity, the search for technologies that can solve environmental problems and increase the safety of natural resources has grown. In view of this, heterogeneous photocatalysis has been widely studied, with special attention to the improvement of environmental systems. The objective of this work was to investigate the SnO₂ and NiO photocatalysts, in addition to the SnO₂/NiO-5% heterojunction, which were synthesized by the precipitation and co-precipitation method. The surface, electronic and structural properties were determined by X-Ray Diffraction (XRD), Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS/UV-vis), Infrared Absorption Spectroscopy (FTIR) and N₂ physisorption analysis using the method B.E.T. The photocatalytic activity of the systems was evaluated through the photodegradation of methylene blue, a potential organic contaminant widely used by industries as a textile dye. A bandgap value of 2.38 eV for SnO₂, 3.37 eV for NiO and 2.0 eV for SnO₂/NiO-5% was observed, noting that the bandgap for the heterojunction exhibited a decrease compared to the oxides pure, which may be promising for activating this material with wavelengths in the visible range of the electromagnetic spectrum. In addition, the heterojunction presented a surface area value of 62.2 m²/g⁻¹, higher than the individual. After 120 minutes of reaction in the presence of UV irradiation, the photocatalytic efficiency values of the materials were 54%, 32% and 15% for SnO₂, SnO₂/NiO-5% and NiO, respectively. The result showed that for SnO₂ and SnO₂/NiO-5% heterojunction, which are materials with similar properties, there was a greater efficiency compared to pure NiO. Also, due to the decrease of the main characteristic band of methylene blue, located at 664nm, the cleavage path of the chromophore structure was identified as the predominant photodegradation route present in the absorbance spectra of all photocatalysts. In general, it is worth mentioning that the literature presents few reports on the synthesis and use of the aforementioned systems in the photodegradation of contaminants, which drives the search for more studies. Demonstrating the feasibility of this investigation.

Keywords: Tin dioxide (II), nickel oxide, heterojunctions, heterogeneous photocatalysis, methylene blue.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação da teoria de bandas	17
Figura 2 - Esquema básico dos processos eletrônicos da fotocatalise heterogênea	18
Figura 3 - Estrutura cristalina do SnO ₂ e seus polimorfos	21
Figura 4 - Mineral bunsenite, forma natural do NiO.....	22
Figura 5 - Estrutura cúbica de face centrada para o NiO	23
Figura 6 - Estrutura molecular e espectro de absorção UV-Vis para o azul de metileno	29
Figura 7 - Possível via de desmetilação do azul de metileno	30
Figura 8 - Câmera fotocatalítica utilizada nas reações	35
Figura 9 - Difratoograma de raios-X para o SnO ₂ , NiO e SnO ₂ /NiO	36
Figura 10 - A) Espectros de absorção UV-vis para os óxidos sintetizados; B) Extrapolação linear pelo método de Tauc para todos os fotocatalisadores.	39
Figura 11 - Espectros de FTIR para SnO ₂ , NiO e SnO ₂ /NiO.....	40
Figura 12 - Mudanças espectrais do azul de metileno mostrando fotodegradação em (A) SnO ₂ , (B) NiO e (C) SnO ₂ /NiO-5%.	42
Figura 13 - Eficiência fotocatalítica dos óxidos sintetizados	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Agentes oxidantes comuns e seus potenciais padrão de redução	14
Tabela 2 - Classificação dos POAs em sistema homogêneo ou heterogêneo.....	16
Tabela 3 - Reagentes e solventes utilizados	32
Tabela 4 - Propriedades eletrônicas e superficiais do SnO ₂ , NiO e SnO ₂ /NiO	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	<i>Banda de condução eletrônica de um semicondutor</i>
BV	<i>Banda de valência eletrônica de um semicondutor</i>
B.E.T.	<i>Brunauer-Emmet-Teller</i>
DRX	<i>Difração de Raios-X</i>
E_g	<i>Energia de Bandgap ou fotoexcitação</i>
E_v	<i>Elétron-volt</i>
e⁻	<i>Elétron</i>
E°	<i>potencial padrão de redução</i>
FTIR	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho</i>
FWHM	<i>Largura a meia altura, do inglês “full width at half maximum”</i>
h⁺	<i>Lacuna</i>
pH	<i>Potencial Hidrogeniônico</i>
POAs	<i>Processos Oxidativos Avançados</i>
S_{B.E.T.}	<i>Área superficial pelo método B.E.T.</i>
T_c	<i>Tamanho de cristalito</i>
US	<i>Radiação ultrassônica</i>
UV	<i>Ultravioleta</i>
UV-vis	<i>Ultravioleta-visível</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
2.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	14
2.2 Fotocatálise Heterogênea.....	16
2.3 Dióxido de Estanho (SnO ₂)	20
2.4 Óxido de Níquel (NiO).....	22
2.5 Heterojunções semicondutoras	24
2.6 Métodos de Síntese.....	25
2.7 Aplicações Fotocatalíticas	27
2.8 Azul de metileno.....	28
3. OBJETIVOS	31
3.1. Objetivo geral	31
3.2. Objetivos específicos.....	31
4. METODOLOGIA.....	32
4.1. Reagentes e Solventes	32
4.2. Síntese dos fotocatalisadores	32
4.2.1 Síntese do SnO ₂ e do NiO	32
4.2.2 Síntese da heterojunção SnO ₂ /NiO-5%	33
4.3. Caracterização dos materiais	33
4.3.1 Difração de Raios-X (DRX).....	33
4.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	34
4.3.3 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS).....	34
4.3.4 Análise por Fisissorção de Nitrogênio	34
4.4. Reações de fotodegradação do azul de metileno.....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1 Difração de Raios-X (DRX).....	36
5.2 Análise por Fisissorção de N ₂	37

5.3 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-visível (DRS).....	38
5.4 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	40
5.5 Estudo da fotodegradação do azul de metileno	41
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.....	44
6.1. Considerações finais	44
6.1. Perspectivas	44
7. REFERÊNCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, muitos alertas têm sido despertados acerca dos cuidados com o meio ambiente, levando à busca por tecnologias efetivas na preservação e reparo dos recursos naturais afetados pela ação do homem e da indústria. Nesse sentido, muitas são as preocupações com a falta de recursos ambientais e energéticos. Uma dessas preocupações diz respeito à segurança da água, um dos mais importantes recursos naturais (GNANASEKARAN *et al.*, 2022; NASR *et al.*, 2018). E, que por vezes é contaminada devido as várias classes de contaminantes tóxicos orgânicos, despejados em corpos hídricos pelas indústrias (REDDY *et al.*, 2022; KHATRI & RANA, 2020).

Dentre esses contaminantes, podemos destacar os corantes têxteis, especialmente o azul de metileno, um pó orgânico, sem cheiro e que produz uma solução azul quando dissolvido em água, sendo ambientalmente persistente, tóxico e carcinogênico (OLADOYE *et al.*, 2022). Esse composto é comumente utilizado como corante sintético para tingimento de tecidos nas indústrias de vestuário e têxtil e para tingimento de papéis e couros (KHODAIE *et al.*, 2013). Devido a sua magnitude de uso industrial, um grande volume do corante azul de metileno acaba persistindo em águas residuais, podendo ser despejado em águas subterrâneas e superficiais (HASHEM *et al.*, 2020). Assim, além de ser possivelmente uma ameaça a fauna do ecossistema aquático, em doses altas pode induzir a uma toxicidade fatal em humanos (OLADOYE *et al.*, 2022). Outrossim, é altamente imperativo eliminar esse composto das águas residuais.

Diversas técnicas já são utilizadas para a eliminação ou degradação de corantes, tais como: adsorção, condensação, degradação biológica e fotocatalise (NARS *et al.*, 2018). Contudo, dentre esses métodos, a fotocatalise heterogênea ganha posição de destaque, sendo um processo oxidativo avançado que envolve a ativação de materiais semicondutores usando fóton ao invés vez de energia térmica (SERY *et al.*, 2022). Além disso, essa é uma técnica baseada na formação de radicais livres em meio aquoso, direcionando reações químicas em temperaturas mais brandas (GRANONE *et al.*, 2018).

Ademais, uma etapa essencial da fotocatalise é a escolha do semicondutor a ser utilizado nas reações, de modo a selecionar um material com boa estabilidade e atividade reacional. Nesse contexto, alguns sistemas com potencial catalítico têm sido relatados na literatura, caso do dióxido de estanho (SnO₂) e do óxido de níquel (NiO), fotocatalisadores termicamente e quimicamente estáveis (SUVITH *et al.*, 2020; ROGUAI

& DJELLOUL, 2022; SERY *et al.*, 2022). Outra possibilidade é a combinação entre os dois materiais, pois o SnO₂ é um semicondutor do tipo *n*, enquanto o NiO é um semicondutor do tipo *p*, levando à formação de heterojunções SnO₂/NiO do tipo *p-n*, o que configura um método promissor, visto que o acoplamento de semicondutores do tipo *p-n* pode facilitar a transferência de cargas e aprimorar a eficiência fotocatalítica dos materiais (BEGUM *et al.*, 2022; SUVITH *et al.*, 2020).

Apesar do que fora exposto, ainda existem poucos relatos da utilização dos sistemas supracitados na fotodegradação de contaminantes, o que impulsiona a busca por mais estudos, possibilitando estabelecer materiais promissores para fotocatalise heterogênea. Nesta perspectiva, o presente trabalho buscou investigar a atividade fotocatalítica dos óxidos SnO₂ e NiO, bem como da heterojunção SnO₂/NiO-5%, por meio da síntese, caracterização e aplicação em reações de fotodegradação do corante têxtil e potencial poluente orgânico azul de metileno.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados se fundamentam na utilização de espécies altamente oxidantes, geralmente radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), para promover maior eficácia na degradação de diversos compostos orgânicos (MARTINI *et al.*, 2019).

Nesse sentido, de acordo com Araújo *et al.*, 2016 os radicais hidroxila são gerados por irradiação ultravioleta (UV) ou pelo uso de oxidantes fortes como o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ou mesmo por diversas combinações entre a radiação e as espécies oxidantes citadas. Além disso, o potencial padrão de redução (E°) dos radicais hidroxila é superior ao de outros agentes oxidantes comuns, conforme mostrado na Tabela 1, o que pode levar à mineralização de várias espécies orgânicas presentes em efluentes (ARAÚJO *et al.*, 2016, FIOREZE *et al.*, 2014).

Tabela 1 - Agentes oxidantes comuns e seus potenciais padrão de redução

Agente Oxidante	E° em Volts (V)
Radical Hidroxila ($\text{OH}\cdot$)	2,80 V
Oxigênio Atômico	2,42 V
Ozônio	2,08 V
Persulfato	2,01 V
Peróxido de Hidrogênio	1,78 V
Hipoclorito	1,49 V
Bromato	1,48 V
Cloro	1,36 V
Permanganato	1,24 V
Perclorato	1,20 V
Bromo	1,09 V
Iodo	0,54 V

Fonte: Adaptado de AMETA (2018)

Uma vez que o $\text{OH}\cdot$ possui um maior potencial padrão de redução em comparação as demais espécies da Tabela 1, é natural que ele seja o agente mais utilizado, possuindo um caráter altamente reativo para oxidar a maioria dos poluentes orgânicos encontrados

nos efluentes. Algo possível por meio de sucessivas reações de degradação que originam espécies inertes, como o CO_2 e H_2O (ARAÚJO *et al.*, 2021; ARIMI, 2017).

Ademais, por se tratar de um processo de oxidação, o mecanismo dos POAs envolve a liberação de espécies reativas de oxigênio, isto é, radicais livres que têm um alto potencial redox, como os íons hidroxila relatados. Esses radicais têm pelo menos um único elétron desemparelhado que é responsável pelo processo de oxidação, reduzindo os poluentes tóxicos complexos a substâncias simples não tóxicas (MOREIRA *et al.*, 2017; SARAVANAN *et al.* 2022).

Além disso, o ataque de radicais em contaminantes orgânicos segue caminhos primários que incluem a abstração de hidrogênio (do grupo OH, C–H ou N–H), uma interação entre diferentes radicais envolvendo transferência de elétrons (SARAVANAN *et al.* 2022; PRIYADARSHINI *et al.* 2022).

Vale destacar que como explicado por Pandis *et al.*, 2022, Saravanan *et al.* 2022 e Ameta 2018, os POAs possuem diferentes vantagens, tais como:

- Alta eficácia de oxidação;
- Não geram poluentes secundários;
- Têm aplicabilidade no tratamento de contaminantes com concentração muito baixa, em partes por bilhão por exemplo (FIOREZE *et al.*, 2014);
- Não criam lodo, diferente de alguns processos físicos, químicos e biológicos;
- Possuem baixa seletividade, permitindo o tratamento de diferentes compostos orgânicos ao mesmo tempo;
- Têm custos relativamente baixos de operação.

Outra importante ponderação refere-se à possibilidade de classificar os POAs de acordo com o método de geração de radicais, sendo os principais (PRIYADARSHINI *et al.* 2022; PIGNATELLO *et al.*, 2006): POAs Químicos (Fenton), Fotoquímicos (como $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Foto-Fenton e Fotocatálise heterogênea), Sonoquímicos (por exemplo US, O_3/US , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$, Fotocatálise/US e Sono-Fenton) e Eletroquímicos (como Oxidação Anódica, Eletro-Fenton, Fotoeletro-Fenton, Sonoeletroquímico e Sonoeletro-Fenton).

Outrossim, os processos oxidativos avançados também são comumente organizados em dois grupos, os que envolvem reações homogêneas, tais como Foto-Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e O_3/UV , bem como aqueles que abrangem reações heterogêneas, onde são utilizados óxidos ou metais fotoativos (NASCIMENTO *et al.*, 2017; DEWIL *et al.*, 2017), conforme listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação dos POAs em sistema homogêneo ou heterogêneo

Sistema	Sem irradiação	Com irradiação
Homogêneo	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /OH ⁻	H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Foto-Fenton, Fotólise Fotocatálise homogênea
Heterogêneo	Eletro-Fenton Eletroquímico O ₃ /Catalisador	Fotocatálise heterogênea Catalisador/UV

Fonte: Adaptado de NASCIMENTO *et al.* (2017); FIOREZE *et al.* (2014)

Para mais, cabe salientar que dentre os processos oxidativos avançados demonstrados na Tabela 2, as reações fotocatalíticas heterogêneas ganham posição de destaque, uma vez que apresentam diversas vantagens, tais como: possibilidade de utilização da luz solar, que é um recurso sustentável; uma taxa de reação rápida; custos relativamente baixos; alta estabilidade física; baixo consumo de energia; alta eficiência na degradação de muitos compostos orgânicos e condições de reação mais suaves do que as da catálise tradicional (WANG, *et al.*, 2022; SARAVANAN, *et al.*, 2022).

Nesse sentido, quando aliada a semicondutores com capacidade fotoativa, a fotocatalise heterogênea demonstra um elevado potencial para obtenção de resultados promissores na degradação de diversos compostos orgânicos (DEWIL *et al.*, 2017).

2.2 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise é um processo em que a luz e o catalisador são usados simultaneamente para acelerar uma reação química. Logo, esse processo pode ser definido como a aceleração impulsionada pela catálise de uma reação induzida por luz. Posto isso, a fotocatalise pode ser classificada em duas categorias: homogênea ou heterogênea, de acordo com a fase em que se encontra o catalisador, geralmente dissolvido na solução quando o processo é homogêneo e em estado sólido quando é heterogêneo (DIN *et al.*, 2021; SARAVANAN *et al.*, 2017).

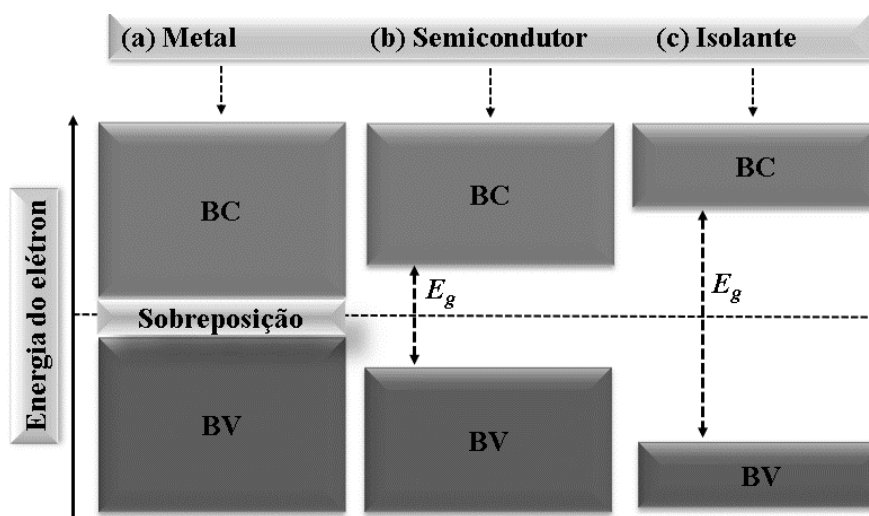
Outrossim, na fotocatalise homogênea o processo reacional envolve a utilização de uma substância catalisadora que se encontra dissolvida na solução, formando uma única fase. No entanto, esse é um método que enfrenta as desvantagens dos catalisadores

homogêneos, tais como: ter uma vida útil curta, ser difícil de reciclar e ser prejudicial ao meio ambiente, por se tratar de substâncias ácidas ou com forte caráter oxidante (ANTONOPOULOU *et al.*; 2021; YANG *et al.*, 2019).

Por outro lado, temos a fotocatalise heterogênea, com sua origem na década de setenta, quando começaram a ser desenvolvidas pesquisas envolvendo células fotoeletroquímicas com o objetivo de produzir combustíveis a partir de materiais baratos, visando transformar a energia solar em química. Em 1972, o trabalho de Fujishima e Honda descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiada em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir dessa época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento dos processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação de água e íons inorgânicos (WANG *et al.*, 2022; MARQUES, 2017; NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

Além disso, a fotocatalise heterogênea envolve a ativação de materiais semicondutores, tais como óxidos de metais, sulfetos e nitretos, englobando também os conceitos da teoria de bandas em sólidos (ASSIS, 2021; MARQUES *et al.*, 2017). Desse modo, assimila-se que quando o movimento do elétron é desimpedido, não havendo barreira de energia ou *gap* entre as bandas energéticas, o sólido atua como um bom condutor, Figura 1 (a). Quando existe uma separação entre as bandas energéticas (geralmente entre 0,5 e 4,0 eV), levando ao uso de energia térmica ou elétrica para obter alguma condução, Figura 1 (b), esses materiais são chamados semicondutores. Já quando o *gap* é muito elevado, impedindo que os elétrons possam transitar por ele, o material se comporta como um isolante (ASSIS, 2021; LODDO *et al.*, 2018).

Figura 1 - Representação da teoria de bandas



Fonte: Adaptado de ASSIS (2021).

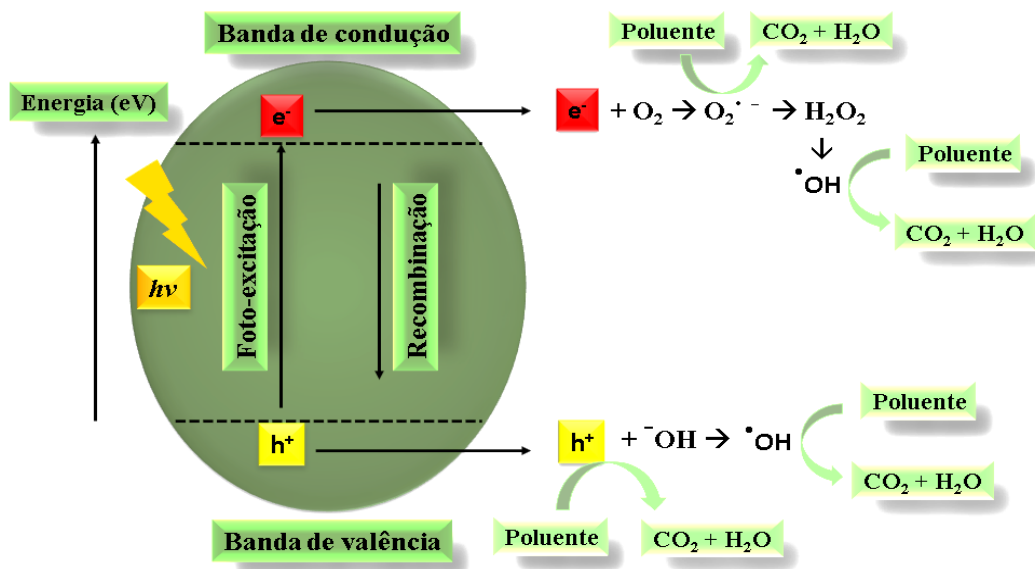
Concomitante a isso, os semicondutores de interesse em fotocatalise são sólidos em que os átomos possuem uma configuração de estados deslocalizados muito próximos entre si, que formam a banda de valência (BV), de menor energia, e a banda de condução (BC), de maior energia, ilustradas na Figura 1. Entre as bandas há intervalos de energia nos quais não há estados eletrônicos permitidos, sendo que cada um destes intervalos é chamado de banda de energia proibida ou *gap* (MARQUES *et al.*, 2017).

No caso da fotocatalise, a absorção de fótons de energia maior que E_g (fotoexcitação) promove elétrons (e^-) da banda de valência para a banda de condução, e para cada elétron promovido, produz-se uma lacuna (h^+) na banda de valência. A forma de gerar o par lacuna/elétron é via irradiação por luz com comprimento de onda dado pela Equação 1, em que $h =$ constante de Planck e $c =$ velocidade da luz.

$$\lambda_g = E_g/hc \quad (1)$$

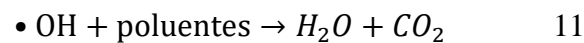
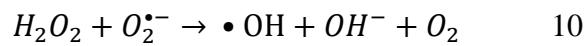
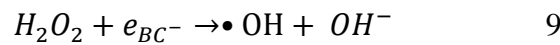
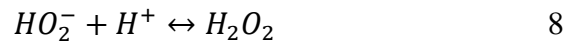
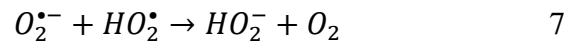
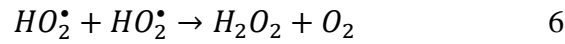
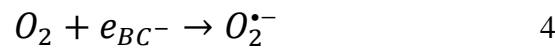
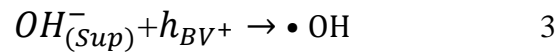
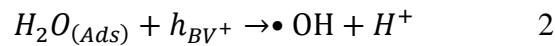
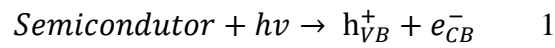
Assim, como a maioria dos semicondutores são constituídos por sólidos nanocristalinos, as cargas do par elétron/lacuna podem migrar para a superfície da partícula e produzir sítios oxidantes e redutores (MARQUES *et al.*, 2017), o que é possível a partir do momento em que o valor da energia de *bandgap*, que separa as bandas energéticas no semicondutor, é superado mediante o fornecimento da energia mínima necessária para promover um elétron (e^-) da BV para a BC, via fotoexcitação (TAHIR *et al.*, 2022), processo ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Esquema básico dos processos eletrônicos da fotocatalise heterogênea



Fonte: ASSIS (2021).

Cabe destacar ainda, que na presença do oxigênio dissolvido na solução, juntamente com o par elétron/lacuna formado na superfície do fotocatalisador, será possível iniciar um processo de oxidação das substâncias presentes em solução (mineralização). Dessa forma, algumas reações são propostas a fim de explicitar as várias etapas envolvidas no processo fotocatalítico, o que inclui a ativação do fotocatalisador (Reação 1), reação entre a lacuna da banda de valência e a água adsorvida (Reação 2), reação entre a lacuna da banda de valência e os grupos OH⁻ na superfície do fotocatalisador (Reação 3), formação do íon radical superóxido (Reação 4), formação do peróxido de hidrogênio (Reação 5 a 8), e geração de radicais hidroxila pela quebra do peróxido de hidrogênio (Reação 9 a 11), (NASCIMENTO *et al.*, 2017; ASSIS, 2021; ARAÚJO *et al.*, 2021).



Ademais, os semicondutores empregados na fotocatalise heterogênea são aplicados aos mais variados processos de cunho ambiental, tais como tratamento de água, efluentes e ar (NASCIMENTO *et al.*, 2017). Nesse contexto, vários óxidos metálicos com propriedades de semicondutores, incluindo dióxido de titânio, TiO₂, (THAMBILYAGODAGE, 2022; CHENG *et al.*, 2022), dióxido de estanho, SnO₂, (DAIDECHE *et al.*, 2022; RANI *et al.*, 2020), óxido de níquel, NiO (KHATRI & RANA,

2020), dentre outros, vêm sendo estudados em aplicações fotocatalíticas, uma vez que muitas de suas propriedades estruturais, eletrônicas ou superficiais podem ser investigadas para melhoria dos processos fotocatalíticos (ALSHEHRI *et al.*, 2018; DERIKVANDI & NEZAMZADEH-EJHIEH, 2017).

2.3 Dióxido de Estanho (SnO₂)

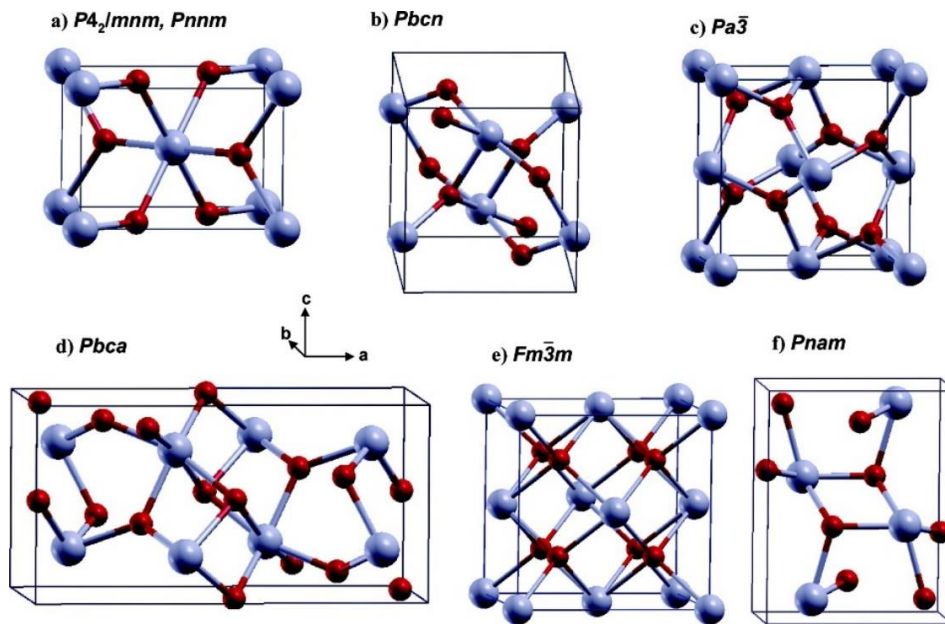
Entre os diversos sistemas de óxidos metálicos, o dióxido de estanho (SnO₂) é um dos semicondutores do tipo *n* (isto é, possui excedente de elétrons), com excelentes propriedades ópticas e elevada estabilidade química, e tais características o tornam um material adequado para diversas aplicações optoeletrônicas, detectores de UV, sensores, além da utilização em sistemas catalíticos e fotocatalíticos (SADEGHZADEH-ATTAR & BAFANDEH, 2018). Possuindo um intervalo de *band gap* de 3,5 a 3,8 eV, isto é, absorvendo essencialmente a luz UV, o SnO₂ possui um gap largo e o par elétron/lacuna responsável pela geração das espécies oxidativas durante o processo fotocatalítico, sofre recombinação, isto é, os elétrons promovidos para banda de condução podem retornar a banda de valência (GRACIA *et al.*, 2007; MANIKANDAN & MURUGAN, 2022).

O estado de oxidação dos íons estanho (Sn) e oxigênio (O) é 4⁺ e 2⁻, respectivamente. Além disso, os raios iônicos dos íons Sn e O são 0,71 e 1,40 Å, respectivamente. Quanto a suas propriedades magnéticas, a descoberta do ferromagnetismo com elevado momento magnético do SnO₂ co-dopado em alta temperatura, tem despertado uma atenção crescente no campo de semicondutores magnéticos diluídos (OGALE *et al.*, 2003). Embora o SnO₂ seja diamagnético devido à falta de elétrons desemparelhados, as nanoestruturas de SnO₂ com diferentes morfologias acarretam a formação de defeitos inerentes e contribuem para o ferromagnetismo induzido por defeitos. Além do ferromagnetismo induzido por defeitos, a dopagem com metais de transição nas nanoestruturas de SnO₂ indicam impacto significativo nas suas propriedades magnéticas (SABERGHARESOU *et al.*, 2013; SRINIVAS *et al.*, 2011).

No que concerne a sua estrutura cristalina, esse composto possui uma estrutura rutilo semelhante a vários outros óxidos como TiO₂, VO₂, RuO₂, MnO₂, GeO₂ e CrO₂ (MANIKANDAN & MURUGAN, 2022). A estrutura rutilo do SnO₂ possui célula unitária tetragonal pertencente ao grupo espacial P₄₂/mnm (parâmetros de rede a = b = 4,738 Å e c = 3,187 Å), compreendendo dois íons de estanho seis vezes coordenados e quatro íons de oxigênio três vezes coordenados, conforme mostrado na Figura 3, onde a

cor cinza e vermelha representam átomos de Sn e O, respectivamente. Ao passo que a estrutura cristalina do SnO₂ e seus polímeros são indicados na Figura 3 por (a) SnO₂ Rutilo ($P4_2/mnm$) e tipo CaCl₂ ($Pnmm$), (b) tipo α -PbO₂ ($Pbcn$), (c) tipo pirita ($Pa\bar{3}$), (d) tipo ZrO₂ ($Pbca$), (e) tipo fluorita ($Fm\bar{3}m$) e (f) tipo cotunnita ($Pnam$). Contudo, o SnO₂ possui a fase rutilo, grupo espacial $P4_2/mnm$, como a mais estável à pressão ambiente (COJOCARU *et al.*, 2017; GRACIA *et al.*, 2007).

Figura 3 - Estrutura cristalina do SnO₂ e seus polímeros



Fonte:

GRACIA *et al.*, (2007)

Gracia *et al.* (2007) investigou o efeito da pressão no intervalo de banda correspondente de cada polímero, examinando que o *bandgap* (E_g) dos diferentes polímeros foi determinado como 3,50 eV, 3,58 eV, 3,80 eV, 3,55 eV, 3,44 eV, 3,01 eV e 2,84 eV para rutilo, CaCl₂, α -PbO₂, pirita, ZrO₂, fluorita e tipo cotunnita, respectivamente. Devido à pressão, a banda de condução das estruturas cristalinas/polímeros investigadas atinge maior energia e os valores do *gap* de energia aumentam. Particularmente, o intervalo de banda estimado coincidiu de perto com o intervalo da fase rutilo do SnO₂, que por sinal, corresponde a fase mais estável do SnO₂ à pressão ambiente (MANIKANDAN & MURUGAN, 2022; COJOCARU *et al.*, 2017).

Desse modo, sabendo que o SnO₂ é um semicondutor do tipo *n* com vantagens de desempenho fotoeletroquímico, visto que é ecológico, não tóxico e de baixo custo, sua composição na banda de valência o torna um melhor aceptor de elétrons do que outros compostos como o TiO₂ e o ZnO (REN *et al.*, 2022). No entanto, a desvantagem inerente do SnO₂ é o amplo *gap* ($E_g=3,6$ eV), permitindo-o absorver apenas a luz ultravioleta

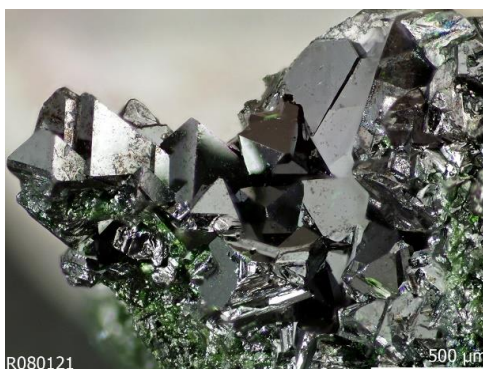
(apenas 5% da luz visível), o que resulta em um baixo aproveitamento da energia solar (ZHANG *et al.*, 2010). Com isso, para fazer uso das vantagens acima e alcançar uma eficiência fotocatalítica mais excelente em materiais à base de SnO₂, modificações são sugeríveis, como construir uma heterojunção com um semicondutor de *bandgap* relativamente mais estreito, caso recorrente em heteroestruturas do tipo SnO₂/NiO, uma vez que o óxido de níquel é um semicondutor do tipo *p* e nesse âmbito, demonstra ser promissor para prevenir a recombinação no par elétron/lacuna no SnO₂ (BEGUM *et al.*, 2022; (ALSHEHRI *et al.*, 2018).

2.4 Óxido de Níquel (NiO)

O óxido de níquel é um importante semicondutor do tipo *p* (isto é, tende a apresentar uma deficiência de elétrons), sendo termicamente e quimicamente estável (KHATRI & RANA, 2020; SHAHEEN *et al.*, 2020). Esse composto tem atraído cada vez mais atenção devido ao potencial que apresenta para utilização em uma variedade de aplicações, tais como: catálise e fotocatalise, cátodos de bateria, sensores de gás, filmes eletrocromáticos e materiais magnéticos (KUBA & SHAMARI, 2022; DANDAN *et al.*, 2022). O NiO também pode ser amplamente utilizado em fotocátodos sensibilizados por corantes, apresentando excelente durabilidade e estabilidade eletroquímica, grande densidade óptica de spin e diversas possibilidades de fabricação (KHATRI & RANA, 2020; EL-KEMARY *et al.*, 2013).

Discorrendo acerca das suas propriedades estruturais, a estequiometria do NiO é mostrada pela variação de cor, uma vez que o óxido de níquel pode ser um pó cristalino preto ou verde, encontrado na natureza como o mineral bunsenite (Figura 4). Já a sua densidade é 6,67 g/cm³ e o seu ponto de fusão é estabelecido em 1955 °C (UKOBA *et al.*, 2018; HUSSEIN & SUPERVISOR, 2016).

Figura 4 - Mineral bunsenite, forma natural do NiO

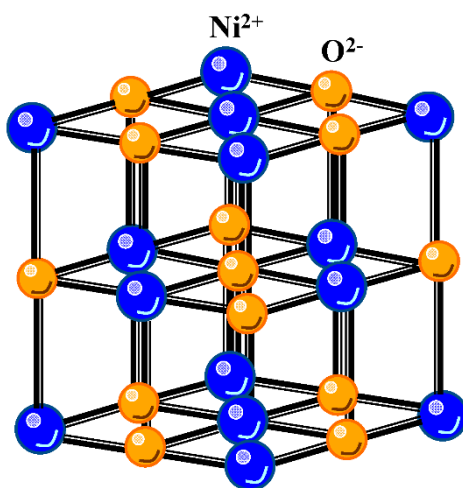


Fonte: RRUFF (2022)

A composição química do NiO inclui 78,55% de níquel, enquanto o oxigênio é estimado em 21,40%, resultando em uma massa molar total de 74,6928 g/mol. Além disso, o NiO possui um índice de refração de 2,1818 e sua toxicidade depende da quantidade inalada (HORIE *et al.*, 2016). Outrossim, o NiO existe em vários estados de oxidação, nomeadamente, trióxido de níquel ou sesquióxido (Ni_2O_3), óxido de níquel (NiO), dióxido de níquel (NiO_2), óxido níquel (Ni_3O_4) e peróxido de níquel (NiO_4), (UKOBA *et al.*, 2018).

No que tange a estrutura cristalina do óxido de níquel, Neiva (2012) destaca que o níquel metálico pode assumir três tipos de estruturas cristalinas: cúbica de face centrada (CFC), hexagonal (HEX) e cúbica de corpo centrado (CCC). Desse modo, cabe destacar que as estruturas hexagonal e cúbica de corpo centrado são consideradas fases metaestáveis, enquanto a cúbica de face centrada é a mais estável nas condições ambientes, conforme ilustrada na Figura 5, onde as esferas de cor laranja indicam o oxigênio e as esferas azuis representam o níquel. Ademais, a estrutura CFC do NiO possui célula unitária cúbica pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$, em que o Ni^{2+} está ligado a seis átomos de O^{2-} equivalentes e com todos os comprimentos de ligação Ni–O estimados em 2,11 Å (DIAO *et al.* 2020).

Figura 5 - Estrutura cúbica de face centrada para o NiO



Fonte: DIAO *et al.* (2020).

Desta forma, sabendo que o óxido de níquel é um semicondutor do tipo p, com gap de energia de cerca de 3,3 a 4,5 eV (GOWTHAMI *et al.*, 2014), quando acoplado com um material semicondutor do tipo n como o SnO_2 , sua utilização como cocatalisador pode aumentar acentuadamente a eficiência fotocatalítica, devido à formação de junções

p-n e a melhoria subsequente na separação de pares elétron/lacuna. Uma vez que a junção p-n leva à formação de uma barreira elétrica entre as partículas de n-SnO₂ e p-NiO, o que aumenta a sensibilidade do sistema em processos de oxidação/redução (JASIM *et al.*, 2020; DERIKVANDI & NEZAMZADEH-EJHIEH, 2017).

2.5 Heterojunções semicondutoras

Durante o processo fotocatalítico, poderá ocorrer absorção de grande quantidade de luz UV pelas partículas sólidas, levando à geração de espécies oxidantes. Entretanto, a eficiência de um fotocatalisador pode ser reduzida devido à recombinação de elétrons e lacunas geradas durante a ocorrência da fotorreação. Este fator causa diminuição e impedimentos nas aplicações desta técnica no tratamento de águas residuais, remoção de contaminantes do ar ou da água. Apesar disso, o desempenho de um fotocatalisador pode ser ajustado melhorando seu intervalo de banda, estabilidade e capacidade de controlar a recombinação elétron/lacuna, pois um fotocatalisador deve ter boa eficiência para absorver a luz (SHAHEEN *et al.*, 2020; REDDY *et al.*, 2022).

Outrossim, diferentes esquemas são adotados para originar materiais que exibam as características requeridas. Esses esquemas envolvem a fabricação do material, dopagem de algum metal apropriado ou junção entre materiais semicondutores do tipo p-n, suprimindo a taxa de recombinação elétron/lacuna e aumentando a absorção de luz, o que ajuda a melhorar o desempenho fotocatalítico com a produção de radicais hidroxila mais efetivos enquanto espécies oxidantes (KHATRI & RANA, 2020; CHEN *et al.*, 2022).

Geralmente, as heterojunções são formadas por dois ou mais semicondutores com estrutura e propriedades semelhantes, mas que ao apresentarem diferentes valores de *bandgap* podem resultar em sistemas fotocatalíticos mais eficazes. Não obstante, nos últimos anos as heterojunções de metais de transição, normalmente conhecidas como óxidos mistos ou óxidos metálicos binários – por conterem cátions de dois metais diferentes, receberam grande destaque, visto que possuem promissora aplicação em diferentes campos e possibilidade de apresentar melhor desempenho em comparação aos fotocatalisadores individuais (DUBAL *et al.*, 2015; SHAHEEN *et al.*, 2020).

Com relação à discussão acima, de fato a heterojunção de semicondutores é mais favorável em contraste com o uso de fotocatalisadores individuais, pois a heterojunção é capaz de formar um sistema eficiente para minimizar a recombinação do par e⁻/h⁺, já que

os elétrons ou lacunas podem migrar de um material para outro (DJURIŠIĆ *et al.*, 2020; MARQUES, 2017). Essa tendência é possível em virtude da diferença de potenciais padrão das bandas de valência e condução (BV e BC, respectivamente), causando a migração de elétrons foto gerados e lacunas entre os níveis de energia dos semicondutores. Nesse caso, os elétrons gerados podem facilmente migrar da banda de condução mais negativa de um semicondutor para a BC mais positiva de outro semicondutor. Em contraste, as lacunas migram em tendência oposta. Assim, com a formação de heterojunções a recombinação de sistemas e^-/h^+ diminui significativamente, o que, por sua vez, aumenta a eficiência da fotodegradação (DERIKVANDI & NEZAMZADEH-EJHIEH, 2017; HU *et al.*, 2014).

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^+ foto gerado. 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^+ foto gerados é aumentada, potencializando a reação fotocatalítica (JASIM *et al.*, 2020).

Sabendo disso, é conhecido que o NiO é um óxido semicondutor tipo p e SnO₂ é um óxido semicondutor tipo n . Logo, uma vez que o NiO e o SnO₂ são colocados em contato, uma heterojunção $p-n$ pode ser estabelecida, o que resultará em um campo elétrico interno ao longo da interface entre os dois semicondutores. Assim, quando a heterojunção é irradiada por fótons de luz, as lacunas serão transferidas para a banda de valência do NiO e os elétrons serão transferidos para a banda de condução das nanopartículas de SnO₂. Consequentemente, ocorrerá uma separação eficiente das lacunas e elétrons foto gerados e, por sua vez, a atividade fotocatalítica será aumentada (ALSHEHRI *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2010; WU *et al.*, 2014).

Por conseguinte, a fim de garantir uma satisfatória obtenção dos fotocatalisadores individuais, bem como das heterojunções, faz-se conveniente analisar dentre as várias técnicas de síntese, as que podem surtir melhor resultado, visto que os métodos de preparação empregados na obtenção dos sistemas podem exercer grande influência em várias propriedades dos materiais sintetizados (KHATRI & RANA, 2020).

2.6 Métodos de Síntese

A síntese do SnO₂ tem sido descrita na literatura por meio de várias rotas *top-down* e *bottom-up*. A abordagem de cima para baixo (*top-down*) lida com a diminuição

do tamanho das partículas por meio de diferentes forças mecânicas, mas a abordagem de baixo para cima (*bottom-up*) se concentra principalmente na nucleação heterogênea/homogênea e no crescimento contínuo. O método *top-down* exibe um controle modesto sobre a estrutura e a forma do produto final. No entanto, a abordagem de *bottom-up* mostrou um bom controle dos parâmetros de nucleação e crescimento, garantindo mais homogeneidade no produto final (CHOI *et al.*, 2013; MANIKANDAN & MURUGAN, 2022).

Nesse contexto, várias técnicas *bottom-up* são relatadas para sintetizar nanoestruturas homogêneas de SnO₂, tais como: método hidrotérmico (CHIU & YEH, 2007), sol-gel (AZIZ *et al.* 2013), um método hidrotérmico assistido por micro-ondas (WANG *et al.*, 2014), método de precipitação e coprecipitação (XI *et al.*, 2008, SURIYA *et al.*, 2022). Dentre essas técnicas, a precipitação tem se mostrado bastante atraente devido ao seu curto período de produção, baixo custo, alta pureza de fase e acessibilidade para obter boas qualidades cristalinas (LIANG *et al.*, 2017).

Similarmente, o método de precipitação também é empregado na síntese do NiO, haja vista as características já enfatizadas para essa técnica (KRUEFU *et al.*, 2016). Não obstante, Assis (2021) relata o emprego da técnica de precipitação na síntese de óxidos metálicos (SnO₂ e TiO), por meio de um procedimento experimental que inclui algumas etapas, como: a preparação da solução precursora e agitação vigorosa, gotejamento de NH₄OH (4M) até atingir pH \cong 8,5, seguido da obtenção do precipitado, após isso realização de lavagens com intuito de eliminar íons cloreto da solução e remoção do excesso de água com a secagem em estufa a 80°C por 1 hora, feito isso, o material era macerado e peneirado em peneira 100 mesh, e em seguida calcinado em 650°C por 4 horas em forno tipo mufla.

Haja vista o que fora exposto, a preparação do NiO e do SnO₂ pode ser realizada satisfatoriamente por meio do método de precipitação (LIANG *et al.*, 2017; KRUEFU *et al.*, 2016), todavia, cabe ressaltar como a heterojunção entre os dois sistemas poderá obter similar êxito. Nesse sentido, Zhang *et al.* (2016) prepararam óxidos mistos a base de NiO e SnO₂ pelo método hidrotérmico com aquecimento a 150 °C por 24 h em forno elétrico, enquanto Suvith *et al.* (2020) relata a fabricação de estruturas SnO₂/NiO por meio de um processo de precipitação usando ácido tânico. Por outro lado, Lv *et al.* (2008) fabricaram heterojunções SnO₂/NiO pelo método de coprecipitação química, com ênfase devido a coprecipitação ser um método simples com várias vantagens, tais como: ser um processo rápido, econômico e que pode ser facilmente transposto em larga escala para aplicações

industriais (KHATRI & RANA, 2020). Além disso, em contraste com os procedimentos de síntese adotados pelos autores supracitados, Lv *et al.* (2008) demonstra a obtenção da heterojunção SnO₂/NiO através da coprecipitação sem requerer uma temperatura operacional muito alta ou uso de reagentes severos ao meio ambiente. Igualmente, Begum *et al.* (2022) obtém heterojunções SnO₂/NiO tipo *p-n*, fabricadas com sucesso seguindo o método de coprecipitação simples em baixa temperatura.

Contudo, os trabalhos relacionados ao emprego da técnica de coprecipitação química na síntese de heterojunções do tipo SnO₂/NiO ainda são limitados, assim como a obtenção dos materiais SnO₂ e NiO pelo método de precipitação, levando a entender que mais estudos são necessários, de modo a propiciar um melhor entendimento acerca das propriedades que esses sistemas podem exibir ao serem fabricados por essas rotas. Configurando importância científica e tecnológica, pois podem contribuir para o desenho de novos materiais com propriedades fotocatalíticas que permitem aplicações práticas.

2.7 Aplicações Fotocatalíticas

Os sistemas baseados em NiO e SnO₂ demonstram propriedades fotocatalíticas atraentes, com possibilidade de aplicação em diferentes campos. À vista disso, Daideche *et al.* (2022) destaca a fotodegradação do corante orgânico azul de metileno por meio do catalisador SnO₂, atingindo uma eficiência máxima de 49%; Gnanasekaran *et al.* (2022) relata a preparação de materiais à base de SnO₂ para serem direcionados na fotodegradação do alaranjado de metila (eficiência máxima de 2,5%) e destruição da bactéria *Staphylococcus aureus*. Nesse último caso, quando a luz visível era irradiada no fotocatalisador preparado, as reações de oxidação e redução ocorriam com rendimentos substanciais de radicais hidroxila e espécies reativas de oxigênio, que foram os candidatos mais importantes para danificar a parede celular da bactéria, resultando em uma zona de inibição de 12 mm. Ainda sobre o SnO₂, Zhang *et al.* (2022) projeta fotocatalisadores SnO₂ dopados com zinco para conversão da biomassa, mais especificamente, na conversão da frutose, com alta seletividade para o ácido lático, onde o rendimento para o ácido lático foi de 79,6% e a taxa de conversão de frutose foi de 97,9%.

Quanto ao óxido de níquel, LIU *et al.* (2014) investigou a capacidade fotocatalítica do NiO na degradação do corante alaranjado de metila, sob irradiação de luz UV, constatando uma atividade fotocatalítica muito baixa, por outro lado, ALSHEHRI *et al.* (2018) verificou que o NiO possui atividade fotocatalítica na degradação do azul de

metileno, com eficiência máxima de 21%. Já LIKASARI *et al.* (2021) obteve nanopartículas de NiO com atividade antibacteriana contra *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Streptococcus pyogenes*, apurando que a ação inibitória das nanopartículas de NiO foi maior em contraste com determinados antibióticos. Também, Zhu *et al.* (2020) explorou nanopartículas de NiO sob luz visível na oxidação da lignina da biomassa, nesse contexto, ácido vanílico e ácido benzoico foram detectados como produtos da oxidação da lignina.

Com relação a heterojunção SnO₂/NiO, os estudos ainda são limitados e escassos, mas Begum *et al.* (2022) verifica a atividade fotocatalítica dessa heterojunção na fotodegradação do corante marrom de Bismarck, constatando uma eficiência de 98% em 70 minutos sob irradiação solar. Similarmente, Podurets *et al.* (2022) realiza um estudo experimental e computacional do fotocatalisador SnO₂ dopado com Ni, averiguando sob luz visível uma eficiência de degradação em cerca de 80% para o poluente modelo azul de metileno. Ambos os estudos apontam resultados promissores para a remoção de poluentes orgânicos indesejáveis do meio ambiente.

Desse modo, notoriamente as aplicações dos materiais em estudo perpassam diferentes campos, desde em ação antibacteriana, conversão da biomassa e remoção de corantes orgânicos em efluentes. Outrossim, esse último campo de aplicação tem sido amplamente estudado, haja vista as várias classes de contaminantes tóxicos orgânicos, por exemplo, os corantes têxteis, como o azul de metileno. O que por sua vez, ressalta a necessidade de elucidar e desenvolver mais sistemas eficazes na degradação desses poluentes.

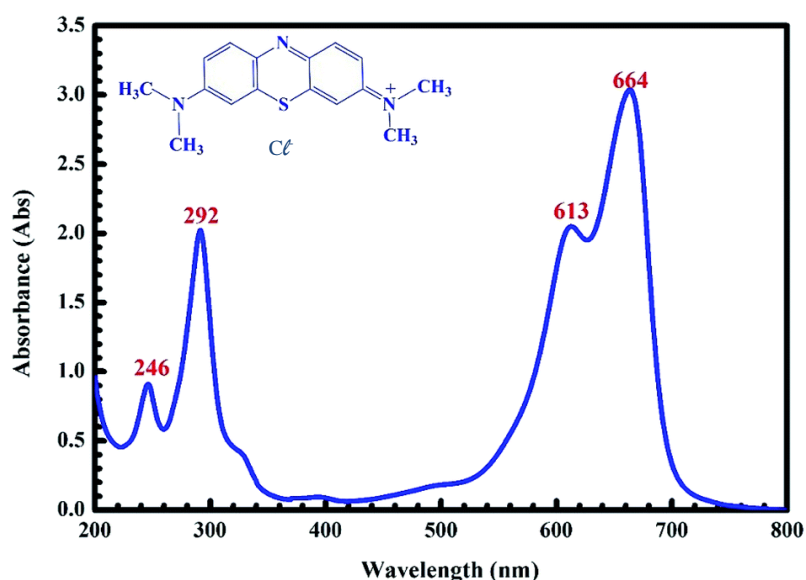
2.8 Azul de metileno

O azul de metileno é um dos mais populares corantes catiônicos e ambientalmente persistente, tóxico, carcinogênico e mutagênico (OLADOYE *et al.*, 2022). Esse composto é comumente utilizado como corante sintético para tingimento de tecidos nas indústrias de vestuário e têxtil e também para tingimento de papéis e couros (KHODAIE *et al.*, 2013). Devido a sua magnitude de uso industrial, um grande volume do corante azul de metileno acaba persistindo em águas residuais, podendo ser despejado em águas subterrâneas e superficiais (HASHEM *et al.*, 2020). Assim, além de ser possivelmente uma ameaça a fauna do ecossistema aquático, em doses altas pode induzir a uma

toxicidade fatal em humanos (OLADOYE *et al.*, 2022). Logo, é altamente imperativo eliminar o corante azul de metileno das águas residuais.

Posto isso, cabe salientar que o contaminante em estudo é um composto químico aromático heterocíclico de estrutura planar, com um peso molecular e fórmula química de 319,85 g/mol e $C_{16}H_{18}C_3N_3S$, respectivamente (KHATRI & RANA, 2020). Predominante azul, catiônico e tiazídico, sua estrutura molecular pode ser observada na Figura 6, assim como o espectro de absorção UV-Vis do azul de metileno em solução aquosa. Quatro picos característicos em 246, 292, 613 e 664 nm são observados para esse composto, nesse caso, os dois primeiros picos são atribuídos aos anéis benzeno da molécula e os demais correspondem ao grupo cromóforo do corante (DINH *et al.*, 2019; OLADOYE *et al.*, 2022; PAULINO *et al.*, 2015).

Figura 6 - Estrutura molecular e espectro de absorção UV-Vis para o azul de metileno

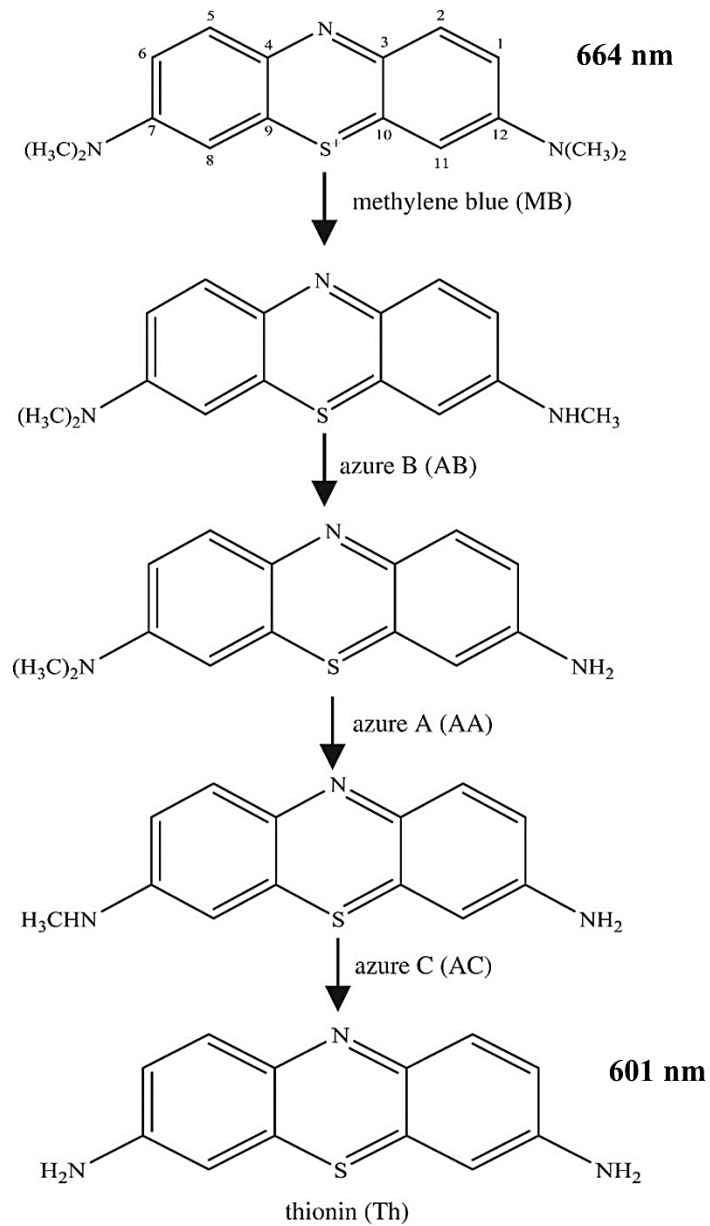


Fonte: DINH *et al.* (2019)

O mecanismo de fotodegradação do azul de metileno ocorre predominantemente por duas vias, nomeadamente, a clivagem do grupo cromóforo e a N-desmetilação. Na clivagem do cromóforo ocorre a quebra do grupo cromóforo, observada pela diminuição da banda de absorção principal em 664 nm (PAULINO *et al.*, 2015). Paralelamente à clivagem do cromóforo, pode ocorrer n-desmetilação, neste mecanismo parte dos grupos auxocrômicos (metil ou metilamina) são degradados, e quatro principais intermediários podem ser formados, a saber, Azure A, Azure B, Azure C e tionina, conforme Figura 7 (ZHOU, *et al.*, 2019; CALZADA, *et al.*, 2019). A N-desmetilação é identificada quando

a banda máxima de absorção do azul de metileno (664 nm) desvia para o azul, saindo de 664 para 601 nm durante a fotodegradação (PAULINO *et al.*, 2015).

Figura 7 - Possível via de desmetilação do azul de metileno



Fonte: Adaptado de ZHOU, *et al.*, (2019)

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Realizar a síntese e caracterização de óxidos semicondutores do tipo SnO₂ e NiO, bem como da heterojunção SnO₂/NiO-5%, a fim de avaliar suas propriedades fotocatalíticas por meio da reação modelo de degradação do corante têxtil azul de metileno.

3.2. Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar o SnO₂ e o NiO empregando o método de precipitação e sintetizar a heterojunção SnO₂/NiO-5% pelo método de co-precipitação;
- ✓ Caracterizar os sistemas, por meio de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Refletância Difusa no ultravioleta-visível (DRS/UV-vis) e análises por fisissorção de nitrogênio (B.E.T.);
- ✓ Avaliar a atividade dos materiais na fotodegradação do azul de metileno, mediante análises por Espectroscopia no Ultravioleta-visível.

4. METODOLOGIA

Esse trabalho foi desenvolvido no Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR), do Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas. Nesse contexto, o desenvolvimento da metodologia envolveu três etapas subsequentes: síntese, caracterização e aplicação dos fotocatalisadores na degradação do azul de metileno.

4.1. Reagentes e Solventes

Os reagentes e solventes utilizados nessa pesquisa estão descritos na Tabela 3, bem como suas respectivas fórmulas moleculares, fornecedores e grau de pureza.

Tabela 3 - Reagentes e solventes utilizados

Reagentes	Fórmula	Fornecedores	Pureza (%)
Água deionizada	H ₂ O	-	-
Cloreto de estanho	SnCl ₄ •5H ₂ O	Sigma-Aldrich	99,0
Hidróxido de amônia	NH ₄ OH	Dinâmica	24-26
Cloreto de níquel	NiCl ₂ •6H ₂ O	Merck	98,00

Fonte: Autora, 2022.

4.2. Síntese dos fotocatalisadores

4.2.1 Síntese do SnO₂ e do NiO

A síntese do SnO₂ teve início com o preparo de uma solução 0,2M de tetracloreto de estanho pentahidratado (SnCl₄•5H₂O), a qual foi submetida à agitação vigorosa e gotejamento de NH₄OH até atingir um pH \cong 8,5. O precipitado formado ficou sob agitação vigorosa por 2 horas e, posteriormente, foram realizadas as devidas lavagens com intuito de eliminar íons cloreto da solução. Em seguida, realizou-se a secagem em estufa a 80°C por 16h, logo após, o material foi macerado, peneirado e submetido à calcinação por 4 horas a 550°C em forno tipo mufla.

A metodologia supracitada foi replicada na síntese do NiO, todavia, para esse sistema a solução inicialmente preparada consistiu em 0,2M de cloreto de níquel (II) hexahidratado (NiCl₂•6H₂O).

4.2.2 Síntese da heterojunção SnO₂/NiO-5%

A síntese da heterojunção SnO₂/NiO-5% foi realizada considerando um teor em massa de SnO₂ em 95% e de NiO em 5%. Para isso foram pesadas as quantidades necessárias de tetracloreto de estanho pentahidratado (SnCl₄•5H₂O) e cloreto de níquel (II) hexahidratado (NiCl₂•6H₂O), em seguida, os materiais foram misturados e dissolvidos mediante a adição de 100 mililitros de água deionizada. A solução obtida foi submetida à agitação vigorosa e gotejamento de NH₄OH até atingir um pH \cong 8,5. O precipitado formado ficou sob agitação vigorosa por 2 horas e, posteriormente, foram realizadas as devidas lavagens com intuito de eliminar íons cloreto da solução. Em seguida, realizou-se a secagem em estufa a 80°C por 16h, após, o material foi macerado, peneirado e submetido à calcinação por 4 horas a 550°C em forno mufla.

4.3. Caracterização dos materiais

Os sistemas obtidos foram caracterizados por meio de diferentes técnicas, objetivando a compreensão de suas propriedades estruturais, superficiais, eletrônicas e morfológicas. Nesse sentido, as técnicas utilizadas foram: Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Refletância Difusa no ultravioleta-visível (DRS/UV-vis) e análises por fissorção de nitrogênio (B.E.T.).

4.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Foi utilizado um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação de K α Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), voltagem de 30 KV e corrente de 30 mA para realizar as medidas estruturais. Os dados foram coletados na faixa 2 θ de 10° a 80°, com velocidade de goniômetro de 2°/min e um passo de 0,02°, além de temperatura ambiente. As fases cristalinas foram identificadas usando o Banco de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica (ICSD - Inorganic Crystal Structure Database).

Os valores de FWHM foram calculados por meio do Software Origin, ao passo que o tamanho dos cristalitos foi calculado pela Equação 2, descrita por Scherrer, em que 0,9 é o fator de forma.

$$TC = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

TC = tamanho de cristalito,

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada (1,5406 Å),

θ = ângulo de difração de Bragg,

β = relação corrigida da largura a meia altura do pico mais intenso.

4.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos com uso de um espectrofotômetro Thermo Scientific modelo Nicolet IR200, mediante os seguintes parâmetros operacionais: faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , 64 *scans* em modo transmitância com resolução de 4 cm^{-1} e pastilhas de brometo de potássio (KBr) como agente dispersante. A princípio as pastilhas foram obtidas pela maceração das amostras com o brometo de potássio previamente seco em estufa (80 °C). Após isso, a mistura foi prensada no acessório para obtenção da pastilha, que em seguida, foi analisada.

4.3.3 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS)

Foi utilizado um espectrofotômetro UV-visível, marca SHIMADZU, modelo UV-2600, com esfera integradora de sólidos acoplada para identificação das transições eletrônicas dos sistemas obtidos. Quanto aos parâmetros operacionais, os espectros foram registrados em uma resolução espectral de 8 cm^{-1} , usando a refletância difusa e o modo de absorção. O intervalo analisado foi de 200-800 nm, com espaçamento de 0,2 nm. Por meio das medidas também foi possível o cálculo da energia do *bandgap*, nesse sentido, o *bandgap* foi calculado pelo método proposto por Wood & Tauc (1972), a partir do espectro de absorção de cada fotocatalisador e da equação $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$.

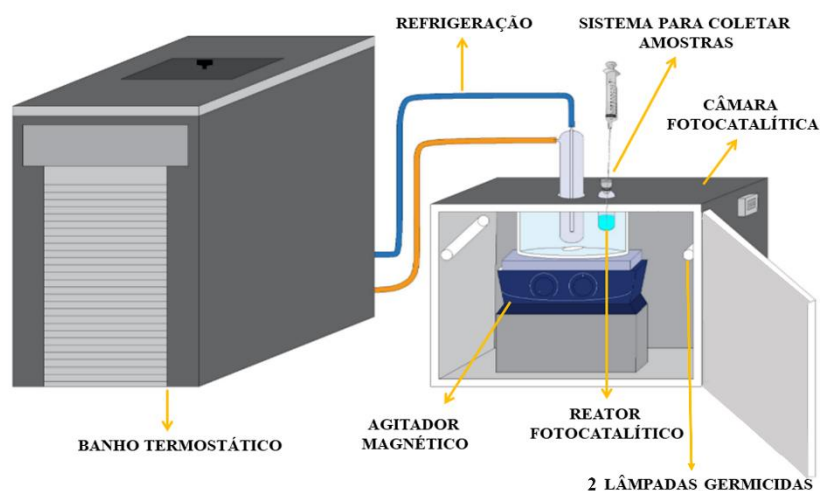
4.3.4 Análise por Fisissorção de Nitrogênio

Para coleta das isotermas de adsorção/dessorção foi utilizado o equipamento da marca Nova 2200. Nesse procedimento as amostras foram degaseificadas a 100 °C sob vácuo durante 4 horas. Em seguida, os materiais foram submetidos às análises de adsorção/dessorção física de N_2 à -196 °C. A área superficial específica foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

4.4. Reações de fotodegradação do azul de metileno

As reações fotocatalíticas foram realizados mediante as seguintes condições: preparo de uma solução de azul de metileno na concentração de $1,25 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹, concentração de fotocatalisador 1,0 g/L, volume da solução 15 mililitros. O processo foi conduzido em uma câmara fotocatalítica (Figura 1) confeccionada em madeira, com um banho termostático acoplado para garantir a estabilidade da temperatura em 25 °C.

Figura 8 - Câmara fotocatalítica utilizada nas reações



Fonte: Adaptado de ASSIS (2021)

Vale destacar que os testes fotocatalíticos foram realizados em um reator (tubo *vials*) com volume de 20 mL, suportado no interior da câmara em uma posição estratégica para melhor distribuição de irradiação UV. As reações foram conduzidas em agitação constante a fim de obter uma suspensão homogênea do fotocatalisador. Na parte interna da câmara fotocatalítica foram instaladas 2 lâmpadas emitindo radiação UV com comprimento de onda de ~254 nm.

Ademais, as soluções foram mantidas no escuro por 60 minutos para garantir o equilíbrio de adsorção/dessorção de azul de metileno na superfície dos fotocatalisadores, posteriormente a reação foi conduzida em um tempo reacional de 120 minutos com a presença de irradiação, totalizando um tempo total reacional de 180 minutos. Alíquotas de 1 mililitro foram coletadas a cada 10 minutos e centrifugadas em 9000 rpm por 3 minutos. Após isso, as alíquotas centrifugadas seguiam para as análises de UV-vis. Também foi avaliada a fotólise na reação, o experimento foi conduzido na ausência de fotocatalisador e presença de UV.

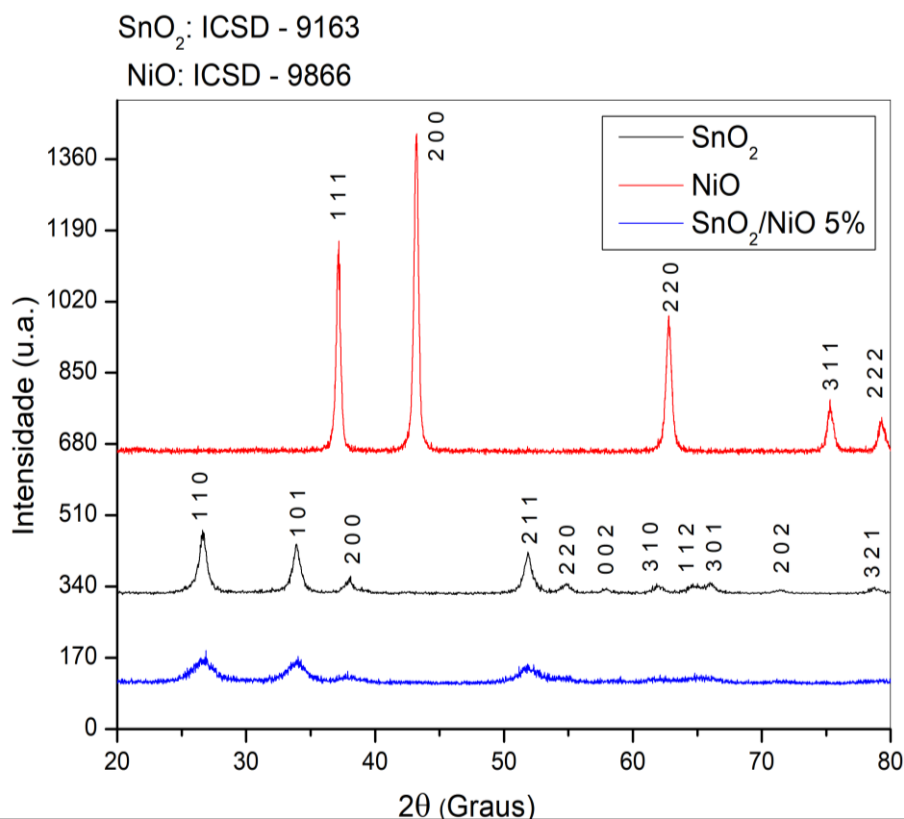
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 8 apresenta os padrões DRX para o NiO, SnO₂ e para a heterojunção SnO₂/NiO-5%. A partir dos resultados, é possível observar que o SnO₂ apresentou fase rutilo, confirmada pelos planos cristalográficos (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202) e (321) da ficha cristalográfica padrão (ICSD – 9163). Também, nota-se que o sistema NiO apresenta sinais de difração bem definidos, característicos da fase estrutural cúbica de face centrada, indexados de acordo com os planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) e (222), ficha cristalográfica (ICSD – 9866).

Com relação a heterojunção SnO₂/NiO-5%, a análise revela um difratograma com sinais poucos definidos, indicando que certamente a adição do NiO proporcionou alteração na rede cristalina do dióxido de estanho, ocasionando uma diminuição na intensidade dos picos de difração, pois a inserção de íons Ni²⁺ possivelmente resultou em defeitos na estrutura cristalina do SnO₂ (JIANG *et al.*, 2021).

Figura 9 - Difratograma de raios-X para o SnO₂, NiO e SnO₂/NiO



Fonte: Autora, 2022.

O tamanho do cristalito (T_c) foi calculado para os materiais a partir do pico de difração mais intenso [110] para o SnO₂ e SnO₂/NiO, e [200] para o NiO, usando a equação de Debye-Scherrer, os resultados indicaram um T_c de 20,8 nm para o NiO, 15,3 nm para o SnO₂ e 9,0 nm para a heterojunção (Tabela 4). Esses resultados corroboram com a discussão anterior, pois quando adicionamos NiO na estrutura do SnO₂ percebe-se uma diminuição na cristalinidade do material, este efeito é confirmado pela diminuição do valor do tamanho de cristalito em comparação aos óxidos puros.

Tabela 4 - Propriedades eletrônicas e superficiais do SnO₂, NiO e SnO₂/NiO

<i>Amostra</i>	<i>T_c (nm)</i>	<i>E_g (eV)</i>	<i>S_{B.E.T} (m²/g⁻¹)</i>
<i>SnO₂</i>	15,3	2,38	19,4
<i>NiO</i>	20,8	3,37	23,7
<i>SnO₂/NiO-5%</i>	9,0	2,00	62,2

Fonte: Autora, 2022.

5.2 Análise por Fisissorção de N₂

Por meio das análises de fisissorção de nitrogênio foi possível observar os valores de área superficial para os fotocatalisadores. Nesse sentido, o resultado demonstrou que a área superficial para o SnO₂ e NiO são, respectivamente, 19,4 e 23,7 m²/g⁻¹ (Tabela 4). Já para a heterojunção, foi identificado um valor de área superficial de 62,2 m²/g⁻¹, superior aos óxidos individuais, ver Tabela 4. Isso sugere que a introdução de NiO melhorou a propriedade textural do SnO₂ (BAI *et al.*, 2018).

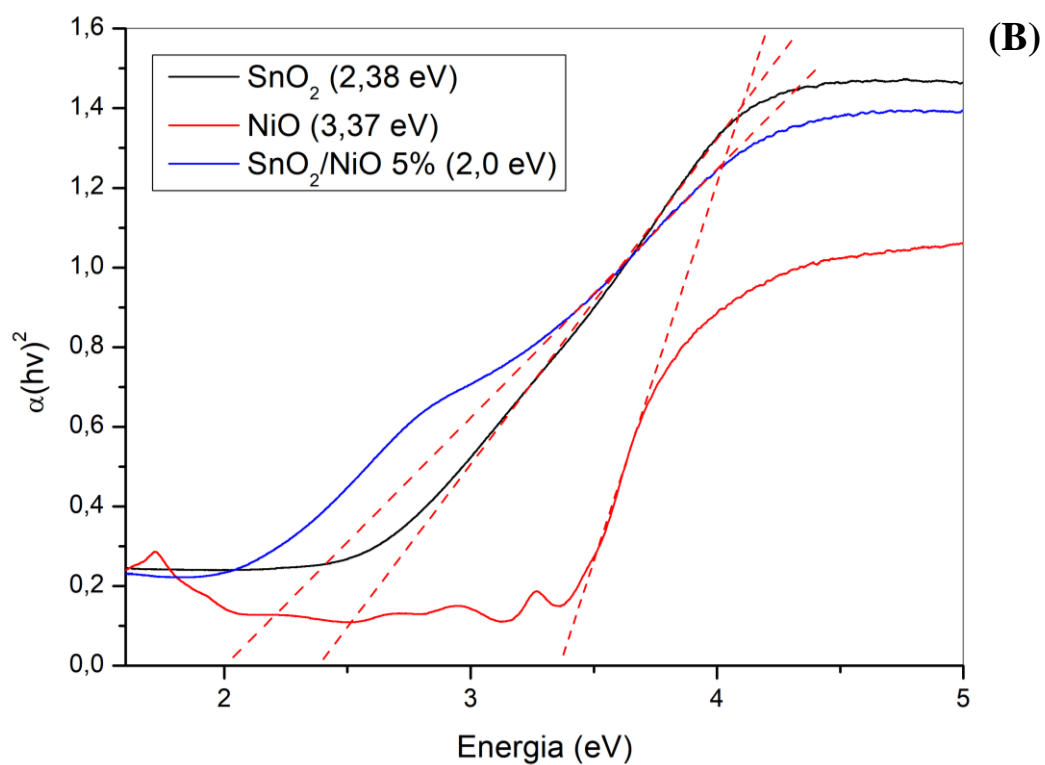
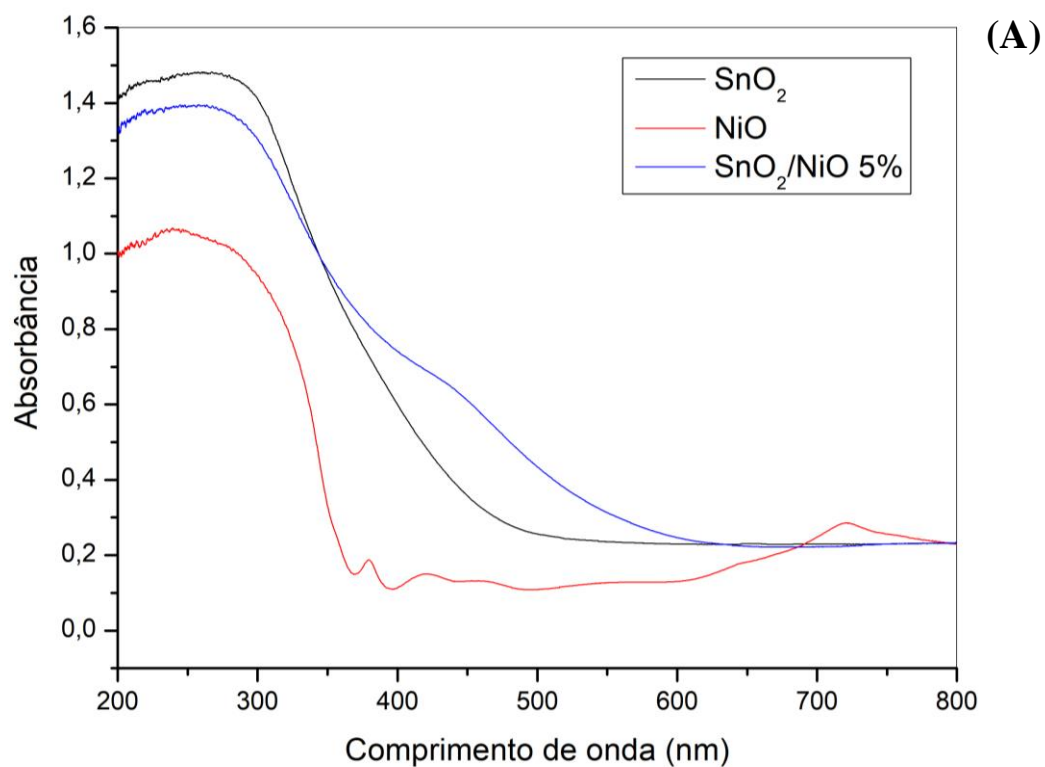
Este resultado concorda com as discussões anteriores, aonde vimos que a inserção de NiO causa uma diminuição no tamanho de cristalito, que mensura o grau de cristalinidade dos materiais. Desse modo, para a heterojunção SnO₂/NiO-5%, o valor de T_c calculado é igual a 9,0 nm, que sugere um material com menor cristalinidade em comparação aos óxidos puros (Tabela 4), ou seja, a heterojunção exibiu uma associação inversa com o tamanho do cristalito, pois sabe-se que quanto menor o valor do tamanho de cristalito obtém-se um material com cristalinidade pouco definida e conseqüentemente com mais defeitos estruturais e maior valor de área superficial (SERY *et al.*, 2022).

5.3 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-visível (DRS)

Os espectros de absorção UV-vis do SnO₂, NiO e da heterojunção são apresentados na Figura 11 (A). As propriedades ópticas e eletrônicas das amostras foram calculadas e obtidas por meio dos espectros de absorção, Figura 11 (B). Todos os sistemas apresentam forte absorção abaixo de 500 nm, certamente em decorrência das transições eletrônicas entre bandas. Ademais, é possível observar que o sistema SnO₂/NiO-5% possui uma banda de absorção intensa em ~380-520 nm, ver Figura 11 (A), que presumivelmente configura uma modificação na natureza óptica na rede do SnO₂, pois a inserção de outro metal, nesse caso do níquel, pode ter favorecido variações na configuração de banda eletrônica do SnO₂ (JASIM & DAKHEL, 2021).

A energia de *bandgap* (E_g) foi determinada a partir dos espectros de absorção e usando o método Tauc, em que uma extrapolação da região linear do gráfico $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$ fornece o valor da energia do gap (WOOD & TAUC, 1972; ASSIS, 2021). Com isso, os dados de obtidos, resultaram nos gráficos da Figura 11 (B), que infere os seguintes valores de *bandgap*: 2,38 eV para o SnO₂, 3,37 eV para o NiO e 2,0 eV para o SnO₂/NiO-5%. A partir dos resultados de *bandgap* obtidos para os materiais (Tabela 4), é possível observar que para a heterojunção o valor de E_g exibe um decréscimo se comparado aos óxidos puros, o que pode ser promissor para ativação deste material com comprimentos de onda na faixa visível do espectro eletromagnético. Ademais, é importante salientar que o valor de *bandgap* obtido para o SnO₂ difere da faixa de 3 a 4 eV normalmente relatada na literatura, o que possivelmente está relacionado ao método de síntese empregado, ainda pouco explorado para esse sistema. Haja vista que DIVYA *et al.* (2020), empregou o mesmo método usado nesse trabalho e obteve valores de *bandgap* na faixa de 2 eV para o SnO₂ puro.

Figura 10 - A) Espectros de absorção UV-vis para os óxidos sintetizados; **B)** Extrapolação linear pelo método de Tauc para todos os fotocatalisadores.



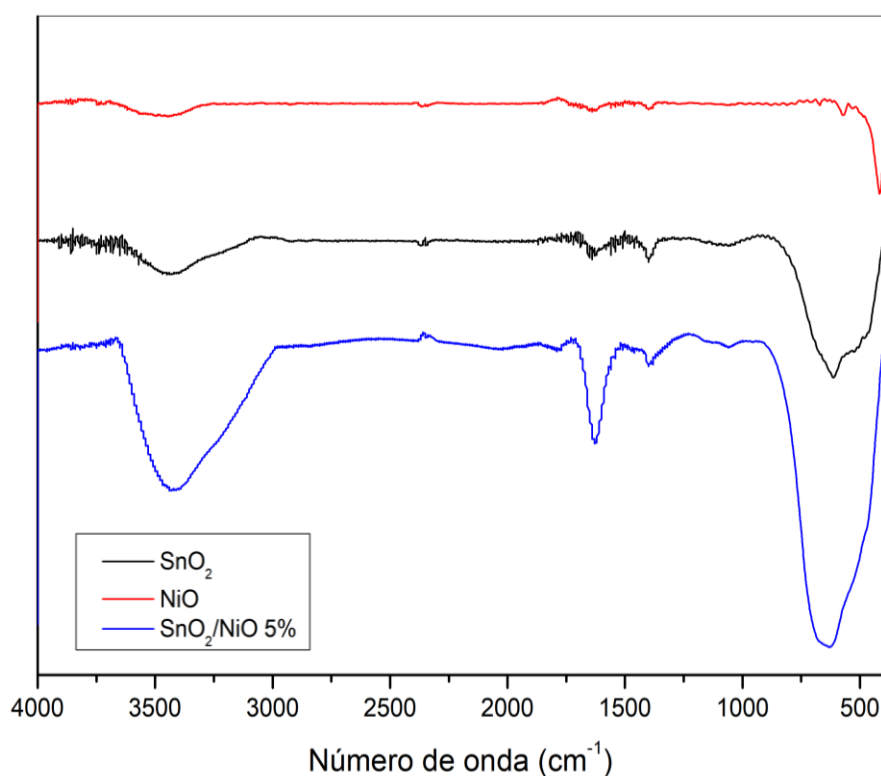
Fonte: Autora, 2022.

5.4 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

A Figura 10 apresenta os espectros de FTIR do SnO₂, NiO e da heterojunção SnO₂/NiO-5%. Os resultados demonstram que os três sistemas estudados apresentam bandas de absorção em torno de 3440 cm⁻¹ e 1620 cm⁻¹, que podem ser atribuídas à vibração de estiramento do grupo OH, enquanto as bandas próximas a ~1700 cm⁻¹ podem ser associadas às vibrações de estiramento C=O à medida que o CO₂ é adsorvido da atmosfera (KHATRI & RANI, 2020; PAVIA *et al.*, 2013).

Enfatizando o espectro do NiO, observamos uma banda em ~600 cm⁻¹, associada às vibrações de estiramento Ni–O–H e outra banda em ~450 cm⁻¹, correspondente às vibrações de estiramento Ni–O (KHATRI & RANI, 2020; RAHDAR *et al.*, 2015). Examinando um pouco mais o espectro de FTIR do SnO₂ presente na Figura 10, é possível identificar uma larga absorção localizada entre ~520-650 cm⁻¹ característica de vibrações assimétricas Sn–O–Sn (ROGUAI & DJELLOUL, 2022), ao passo que no espectro do SnO₂/NiO-5%, além das bandas já discutidas, inferimos uma ampla banda de absorção em ~650 cm⁻¹, devido as possíveis interações metal-oxigênio.

Figura 11 - Espectros de FTIR para SnO₂, NiO e SnO₂/NiO



Fonte: Autora, 2022.

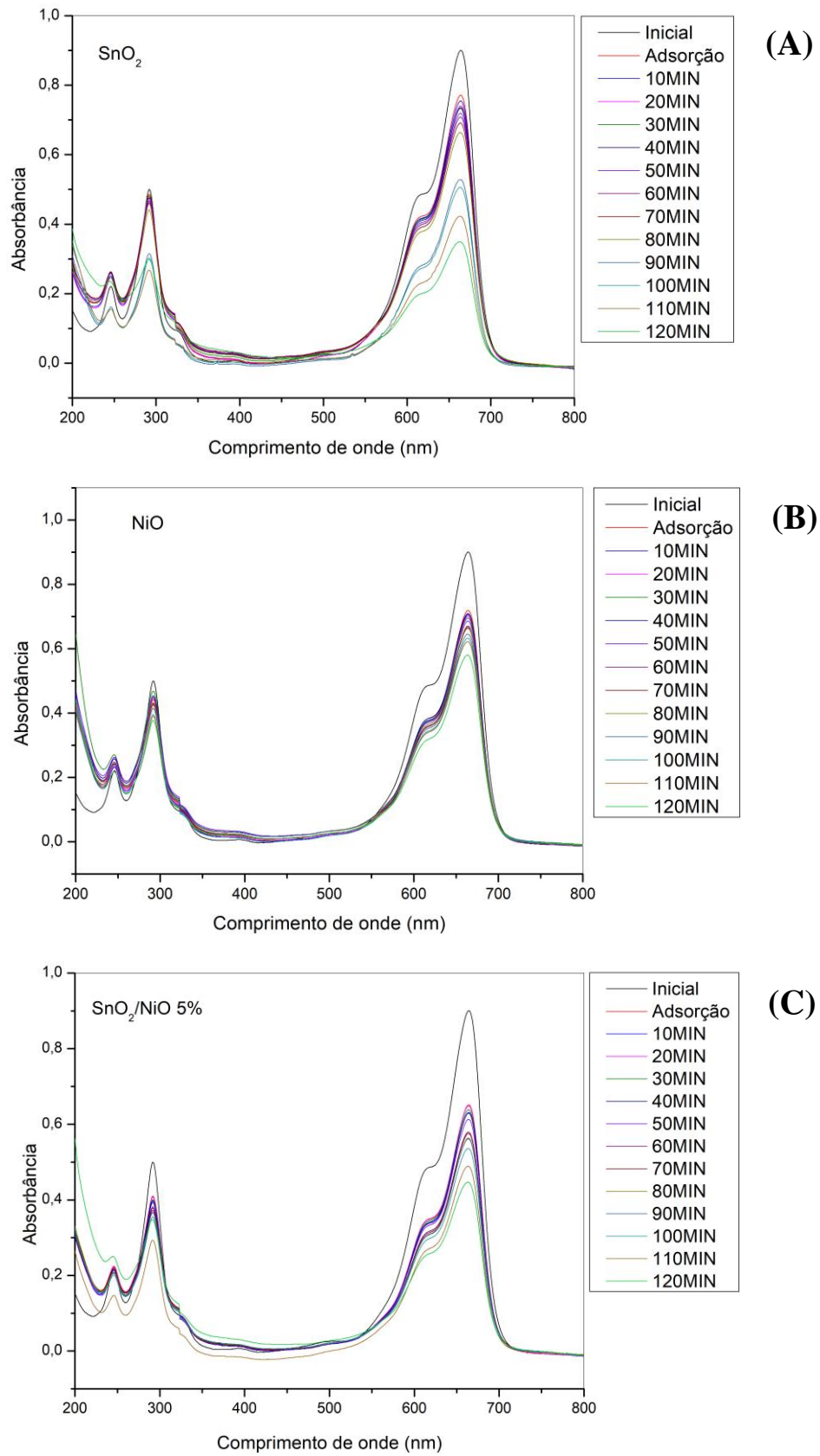
5.5 Estudo da fotodegradação do azul de metileno

A atividade fotocatalítica do SnO₂, NiO e da heterojunção foi investigada por meio da fotodegradação do azul de metileno. O tempo reacional total foi de 180 minutos, sendo 60 minutos (no escuro) para o equilíbrio de adsorção/dessorção do azul de metileno na superfície dos fotocatalisadores e 120 minutos de reação na presença de irradiação UV. As alterações nos espectros de absorção de UV-vis, durante a fotodegradação do azul de metileno, são mostradas na Figura 12. Uma vez que a banda de absorbância máxima do azul de metileno ocorre em 664 nm, essa foi usada para monitorar a fotodegradação. Assim, a diminuição em sua intensidade indica que este corante foi gradativamente degradado pela irradiação UV em associação com a presença dos fotocatalisadores.

Os resultados espectrais apresentados na Figura 12 (A, B e C), indicam maior eficiência fotocatalítica para o SnO₂ (Figura 12 (A)) e para a heterojunção SnO₂/NiO-5% (Figuras 12 (C)) em comparação com NiO (Figura 12 (B)). É importante considerar que este experimento foi realizado em uma configuração com lâmpadas emitindo na região do UV (~254 nm), apropriada para o SnO₂, uma vez que foi relatado que acima de 400 nm o SnO₂ tem baixa atividade fotocatalítica (MANIKANDAN & MURUGAN, 2022; ASSIS, 2021). Para a heterojunção estudada, salienta-se que o seu valor de E_g (2,0 eV) foi o menor dentre os materiais estudados e nesse caso, a fonte de luz ideal seria a luz visível (400-700 nm).

Á saber, existem duas rotas principais para a fotodegradação do corante azul de metileno, a N-desmetilação e a clivagem da estrutura do cromóforo. A primeira rota geralmente mostra uma mudança no valor máximo de absorção, enquanto o segundo não altera este valor, mas causa uma diminuição na intensidade de absorção (BLAŽEKA et al., 2020; NISTICÒ et al., 2017). Desse modo, com base nos espectros de absorbância obtidos, não é observado ocorrência da rota de N-desmetilação, uma vez que não ocorre deslocamento hipsocrômico do sinal de azul de metileno, levando a entender que o caminho de clivagem da estrutura cromófora é predominante para os fotocatalisadores estudados, devido a diminuição da principal banda característica do azul do metileno, situada em 664nm. Por conseguinte, a diminuição de sua intensidade indica a fotodegradação do corante ao longo do tempo pela ação dos sistemas utilizados (NISTICÒ et al., 2017).

Figura 12 - Mudanças espectrais do azul de metileno mostrando fotodegradação em (A) SnO₂, (B) NiO e (C) SnO₂/NiO-5%.

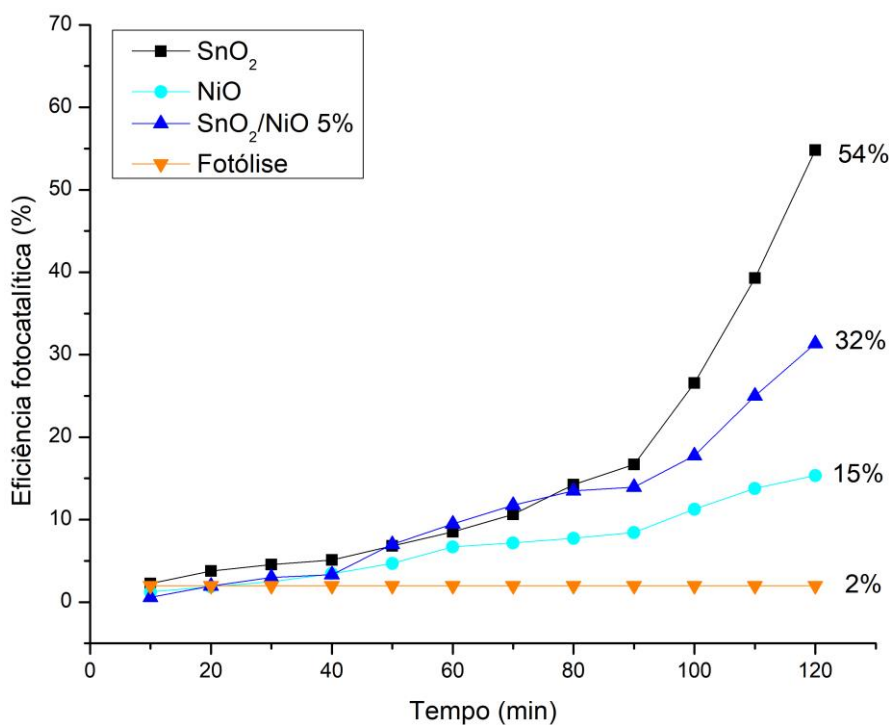


Fonte: Autora, 2022.

Após 120 minutos na presença da irradiação UV, os valores de eficiência fotocatalítica foram 54%, 32% e 15% para o SnO₂, SnO₂/NiO-5% e NiO, respectivamente (Figura 13). Esse resultado demonstra que para o SnO₂ e para heterojunção SnO₂/NiO-5% ocorreu uma maior eficiência em comparação com o NiO puro. É importante destacar que em fotocatalise heterogênea a atividade dos materiais está intimamente relacionada aos parâmetros estruturais e texturais, e como discutido anteriormente, a heterojunção SnO₂/NiO-5% possui relativa semelhança ao SnO₂ puro. Ambos os materiais possuem sinais cristalográficos referentes a fase rutilo, suas energias de *bandgap* foram de 2,0 e 2,38 eV, respectivamente, e, seus valores de área superficial foram de 62,2 e 19,4 m²/g⁻¹. Esta semelhança se manteve nos testes fotocatalíticos onde observa-se que esses fotocatalisadores mostraram maior atividade frente a fotodegradação de azul de metileno.

A Figura 13 também evidencia que foi executada um experimento sob irradiação UV e sem catalisador, isto é, a reação de fotólise, resultado em apenas 2,0% de fotodegradação do azul de metileno após a reação completa (120 minutos). Logo, o desempenho fotocatalítico é mais significativo quando os testes reacionais são conduzidos na presença dos fotocatalisadores.

Figura 13 - Eficiência fotocatalítica dos óxidos sintetizados



Fonte: Autora, 2022.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

6.1. Considerações finais

Os materiais foram obtidos com eficácia pelo método de precipitação e coprecipitação, e as técnicas de caracterização contribuíram para um estudo detalhado do material. Por meio do FTIR foi possível determinar os grupos funcionais presentes nos sistemas, o DRX corroborou para elucidação do tamanho de cristalito e das fases cristalinas presentes em cada fotocatalisador, ao passo que as análises de B.E.T demonstraram informações relevantes para elucidação da área superficial dos sistemas. Também, o DRS/UV-vis forneceu os dados necessários para identificação do *bandgap* de cada material (3,37 eV para o NiO, 2,0 eV para SnO₂/NiO-5% e 2,38 eV para o SnO₂), importante característica para os materiais semicondutores.

O valor de E_g para heterojunção exibiu um decréscimo em comparação aos óxidos puros, o que pode ser promissor para ativação deste material com comprimentos de onda na faixa visível do espectro eletromagnético. Além disso, a heterojunção apresentou um valor de área superficial de 62,2 m²/g⁻¹, superior aos óxidos individuais, sugestiva para fotodegradação de potenciais poluentes orgânicas e conversão da biomassa, já que uma área superficial maior, tende a facilitar o acesso do substrato aos sítios ácidos do sistema. Todavia, essas investigações não foram conduzidas no presente estudo, mas serão levadas em consideração para perspectivas futuras.

Ademais, foi observado uma fotodegradação moderada do azul de metileno para cada sistema estudado, com destaque para o SnO₂ e para heterojunção SnO₂/NiO-5%, materiais com relativa semelhanças, já que ambos possuem sinais cristalográficos referentes a fase rutilo e suas energias de *bandgap* foram de 2,0 e 2,38 eV.

Destarte, investigar as propriedades dos fotocatalisadores pode influenciar positivamente na projeção de materiais com design eficiente para fotodegradação de contaminantes têxteis que comprometem a qualidade de sistemas ambientais. Bem como, com possibilidade de aplicação em outros campos de estudo, como na obtenção de produtos de interesse industrial, mediante a conversão de derivados da biomassa.

6.1. Perspectivas

Tendo em vista o que fora exposto nesse trabalho, cita-se como sugestão para investigações futuras, as seguintes ponderações:

- Sintetizar o material SnO₂/NiO variando a porcentagem do NiO, por exemplo: SnO₂/NiO-2%, SnO₂/NiO-15% e SnO₂/NiO-25%;
- Realizar uma análise de espectroscopia na região do infravermelho usando piridina como molécula sonda, (FTIR-py);
- Avaliar o desempenho dos materiais na degradação de um poluente aniônico;
- Realizar reações com comprimentos de onda na faixa do visível;
- Fazer um estudo da eficiência dos fotocatalisadores frente a conversão da biomassa;
- Executar teste de reuso dos materiais.

7. REFERÊNCIAS

ALSHEHRI, M. et al. Synthesis, characterization and band alignment characteristics of NiO/SnO₂ bulk heterojunction nanoarchitecture for promising photocatalysis applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 757, p. 161–168, 2018.

AMETA, S. C. Introduction. In. AMETA, S. C.; AMETA, R. Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. **Emerging Green Chemical Technology**. Academic Press, p. 1-12, 2018.

ANTONOPOULOU, M.; KOSMA, C.; ALBANIS, T.; KONSTANTINOU, I. An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. **Science of The Total Environment**, v. 765, p. 144163, 2021.

ARAÚJO, B. A.; SOUZA, J. E. S. de; SARMENTO, K. K. F.; REBOUÇAS, L. D.; MEDEIROS, K. M. de; LIMA, C. A. P. de. Advanced oxidative processes applied in effluents treatment of membranes production: a review. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 4, p. e27210414253, 2021.

ARAÚJO, K. S. de; ANTONELLI, A.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Advanced oxidation processes: a review of fundamentals and applications in the treatment of urban and industrial wastewaters. **Revista Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, vol. 11, n. 2, 2016.

ARIMI, M. M. Modified natural zeolite as heterogeneous Fenton catalyst in treatment of recalcitrants in industrial effluent. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 27, n. 2, p. 275-282, 2017.

ASSIS, Geovânia Cordeiro de. **Avaliação da atividade fotocatalítica de heterojunções de óxidos SnO₂/MoO₃ e TiO₂/SnO₂: aplicação na degradação do azul de metileno e em conversão de sorbitol**. Tese de doutorado, Universidade Federal de Alagoas – UFAL. 2021.

AZIZ, M.; SABER ABBAS, S.; WAN BAHAROM, W. R. Size-controlled synthesis of SnO₂ nanoparticles by sol–gel method. **Materials Letters**, v. 91, p. 31–34, 2013.

BAI, S.; LIU, C.; LUO, R.; CHEN, A. Metal organic frameworks-derived sensing material of SnO₂/NiO composites for detection of triethylamine. **Applied Surface Science**, v. 437, p. 304–313, 2018.

BEGUM, S.; RANJAN MISHRA, S.; AHMARUZZAMAN, MD. Facile synthesis of NiO-SnO₂ nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of bismarck brown. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 143, p. 109721, 2022.

BLAŽEKA, D.; CAR, J.; KLOBUČAR, N.; JUROV, A.; ZAVAŠNIK, J.; JAGODAR, A.; KOVAČEVIĆ, E.; KRSTULOVIĆ, N. Photodegradation of Methylene Blue and Rhodamine B Using Laser-Synthesized ZnO Nanoparticles. **Materials**, v. 13, n. 19, p. 4357, 2020.

- CALZADA, L. A.; CASTELLANOS, R.; GARCÍA, L. A.; KLIMOVA, T. E. TiO₂, SnO₂ and ZnO catalysts supported on mesoporous SBA-15 versus unsupported nanopowders in photocatalytic degradation of methylene blue. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 285, 247-258, 2019.
- CHEN, J.; WANG, M.; HU, J.; HAN, J.; YU, H.; GUO, R. TiO₂ nanosheet/NiO nanorod/poly(dopamine) ternary hybrids towards efficient visible light photocatalysis. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 637, p. 128197, 2022.
- CHENG, Y.; CHENG, Y.; GAO, J.; SHI, Q.; LI, Z.; HUANG, W. In situ electrochemical reduced Au loaded black TiO₂ nanotubes for visible light photocatalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 901, p. 163562, 2022.
- CHIU, H.-C.; YEH, C.-S. Hydrothermal Synthesis of SnO₂ Nanoparticles and Their Gas-Sensing of Alcohol. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 20, p. 7256–7259, 2007.
- 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 SnO₂ hollows from Ni₃Sn₂ 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.
- COJOCARU, B.; AVRAM, D.; KESSLER, V.; PARVULESCU, V.; SEISENBAEVA, G.; TISEANU, C. Nanoscale insights into doping behavior, particle size and surface effects in trivalent metal doped SnO₂. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 9598, 2017.
- DAIDECHE, K.; LAHMAR, H.; LERARI, D.; AZIZI, A. Influence of deposition potential on the electrochemical growth and photocatalysis performance of SnO₂ nanostructures. **Inorganic Chemistry Communications**, p. 110154, 2022.
- DAN-DAN, Y.; YONG, Z., HONG-QUAN, Y.; HONG, Z. Low temperature synthesis of NiO/CoO nanostructures to enhance their low temperature oxygen reduction catalysis. **Micron**, v. 161, p. 103326, 2022.
- DERIKVANDI, H.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. Synergistic effect of p-n heterojunction, supporting and zeolite nanoparticles in enhanced photocatalytic activity of NiO and SnO₂. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 490, p. 314–327, 2017.
- DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017.
- DIAO, C. C.; HUANG, C. Y.; YANG, C. F.; WU, C. C. Morphological, Optical, and Electrical Properties of p-Type Nickel Oxide Thin Films by Nonvacuum Deposition. **Nanomaterials**, v. 10, 636, 2020.
- DINH, V. P.; HUYNH, T. D. T.; Le, H. M.; NGUYEN, V. D.; Dao, V. A.; HUNG, N. Q.; TUYEN, L. A.; LEE, S.; YI, J.; NGUYEN, T. D.; TAN, L. V. Insight into the

adsorption mechanisms of methylene blue and chromium(iii) from aqueous solution onto pomelo fruit peel. **RSC Advances**, v. 9, n. 44, p. 25847–25860, 2019.

DIN, M. I.; KHALID, R.; NAJEEB, J.; HUSSAIN; Z. Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 298, p. 126567, 2021.

DIVYA, J.; PRAMOTHKUMAR, A.; GNANAMUTHU, S. J.; VICTORIA, D. C. B.; PRABAKAR, P. C. J. Structural, optical, electrical and magnetic properties of Cu and Ni doped SnO₂ nanoparticles prepared via Co-precipitation approach. **Physica B: Physics of Condensed Matter**, v. 588, 412169, 2020.

DJURIŠIĆ, A. B.; HE, Y.; NG, A. M. C. Visible-light photocatalysts: Prospects and challenges. **APL Materials**, v. 8, n. 3, p. 030903, 2020.

DUBAL, D. P.; GOMEZ-ROMERO, P.; SANKAPAL, B. R.; HOLZE, R. Nickel cobaltite as an emerging material for supercapacitors: An overview. **Nano Energy**, v. 11, p. 377–399, 2015.

EL-KEMARY, M.; NAGY, N.; EL-MEHASSEB, I. Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 6, p. 1747–1752, 2013.

FIGLIORINI, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, 2014.

GNANASEKARAN, L.; RAJENDRAN, S.; KUMAR, P. S.; PRIYA, A. K.; GRACIA, F.; HABILA, M. A.; SARAVANAKUMAR, K. Visible light stimulated binary nanostructure and defect enriched TiO₂-SnO₂ for photocatalysis and antibacterial activity. **Materials Letters**, v. 316, p. 131998, 2022.

GOWTHAMI, V.; PERUMAL, P., SIVAKUMAR, R.; SANJEEVIRAJA, C. Structural and optical studies on nickel oxide thin film prepared by nebulizer spray technique. **Physica B: Condensed Matter**, v. 452, p. 1–6, 2014.

GRACIA, L.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J.; Characterization of the High-Pressure Structures and Phase Transformations in SnO₂. A Density Functional Theory Study. **J. Phys Chem. B**, v. 111, n. 23, p. 6479, 2007.

GRANONE, L. I.; SIELAND, F.; ZHENG, N.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. W. Photocatalytic conversion of biomass into valuable products: a meaningful approach. **Green Chemistry**, v. 20, p. 1169–1192, 2018.

HASHEM, A. H.; SAIED, E.; HASANIN, M. S. Green and ecofriendly bio-removal of methylene blue dye from aqueous solution using biologically activated banana peel waste. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 18, p. 100333, 2020.

HORIE, M.; STOWE, M.; TABELI, M., KURODA, E. Metal Ion Release of Manufactured Metal Oxide Nanoparticles Is Involved in the Allergic Response to Inhaled Ovalbumin in

Mice. **Occupational Diseases and Environmental Medicine**, v. 04, n. 02, p. 17–26, 2016.

HUSSEIN, M. A. M.; SUPERVISOR, A. A. E. **Effect of Magnetization on Ferrromagnetic and Antiferromagnetic for NiO Properties Using Quantum ESPRESSO Package**. Dissertação de mestrado. Universidade de Ciência e Tecnologia do Sudão, 2016.

HU, S. W.; YANG, L. W.; TIAN, Y.; WEI, X. L.; DING, J. W.; ZHONG, J. X.; CHU, P. K. Non-covalent doping of graphitic carbon nitride with ultrathin graphene oxide and molybdenum disulfide nanosheets: An effective binary heterojunction photocatalyst under visible light irradiation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 431, p. 42–49, 2014.

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

JIANG, L.; TU, S.; XUE, K.; YU, H.; HOU, X. Preparation and gas-sensing performance of GO/SnO₂/NiO gas-sensitive composite materials. **Ceramics International**, v. 47, ed. 6, p. 7528–7538, 2021.

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

KHODAIE, M.; GHASEMI, N., MORADI, B., RAHIMI, M. Removal of Methylene Blue from Wastewater by Adsorption onto ZnCl₂ Activated Corn Husk Carbon Equilibrium Studies. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1–6, 2013.

KRUEFU, V.; WISITSORAAT, A.; PHOKHARATKUL, D.; TUANTRANONT, A.; PHANICHPHANT, S. Enhancement of p-type gas-sensing performances of NiO nanoparticles prepared by precipitation with RuO₂ impregnation. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 236, p. 466–473, 2016.

KUBA, A. S. M.; SHAMARI, A. M. J. A. Kinetics and thermodynamics study for photodegradation of Brown HT dye by MnO and NiO as catalysis. **Materials Today: Proceedings**, v. 49, p. 2741–2746, 2022.

LIANG, D.; LIU, S.; GUO, Y.; WANG, Z.; JIANG, W.; LIU, C.; DING, W.; WANG, H.; WANG, N.; ZHANG, Z. Crystalline size- control of SnO₂ nanoparticles with tunable properties prepared by HNO₃-ethanol assisted precipitation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 728, p. 118–125, 2017.

LIKASARI, I. D.; ASTUTI, R. W.; YAHYA, A.; ISNAINI, N.; PURWIANDONO, G.; HIDAYAT, H.; WICAKSONO, W. P.; FATIMAH, I. NiO nanoparticles synthesized by using Tagetes erecta L leaf extract and their activities for photocatalysis, electrochemical sensing, and antibacterial features. **Chemical Physics Letters**, v. 780, p. 138914, 2021.

- LIU, Y.; LI, G.; MI, R.; DENG, C.; GAO, P. An environment-benign method for the synthesis of p-NiO/n-ZnO heterostructure with excellent performance for gas sensing and photocatalysis. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 191, p. 537–544, 2014.
- LODDO, V.; BELLARDITA, M.; CAMERA-RODA, G.; PARRINO, F.; PALMISANO, L. **Chapter 1 - Heterogeneous Photocatalysis: A Promising Advanced Oxidation Process**. p. 1-43, 2018.
- LV, P.; TANG, Z. A.; YU, J.; ZHANG, F. T.; WEI, G. F.; HUANG, Z. X.; HU, Y. Study on a micro-gas sensor with SnO₂-NiO sensitive film for indoor formaldehyde detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 132, n. 1, p. 74–80, 2008.
- MANIKANDAN, D.; MURUGAN, R. Genesis and tuning of ferromagnetism in SnO₂ semiconductor nanostructures: Comprehensive review on size, morphology, magnetic properties and DFT investigations. **Progress in Materials Science**, v. 130, p. 100970, 2022.
- MARQUES, F. C. **Desenvolvimento de Novos Fotocatalisadores Sensíveis à Irradiação Solar para Geração de H₂**. Tese de doutorado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2017.
- MARQUES, F.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para a geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 561-571, 2017.
- MARTINI, J.; ORGE, C. A.; FARIA, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; SOARES, O. S. G. P. Catalytic Advanced Oxidation Processes for Sulfamethoxazole Degradation. **Applied Sciences**, v. 9, n. 13, p. 2652, 2019.
- MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2017.
- NASCIMENTO, R. F.; ABDALA NETO, E. F. N.; RIBEIRO, J. P.; OLIVEIRA, A. G.; BARROS, A. L.; BARROS, F. C. F. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Imprensa Universitária da UFC, p. 12-40, 2017.
- NASR, M.; EID, C.; HABCHI, R.; MIELE, P.; BECHELANY, M. Recent Progress on Titanium Dioxide Nanomaterials for Photocatalytic Applications. **ChemSusChem**, v. 11, p. 3023 – 3047, 2018.
- NEIVA, E. G. C. **Nanopartículas de níquel com diferentes estruturas cristalinas: preparação, caracterização e aplicação em sensores eletroquímicos**. Dissertação de mestrado, 2012.
- NISTICÒ, R.; TABASSO, S.; MAGNACCA, G.; JORDAN, T.; SHALOM, M.; FECHLER, N. Reactive Hypersaline Route: One-Pot Synthesis of Porous Photoactive Nanocomposites. **Langmuir**, v. 33, n. 21, p. 5213–5222, 2017.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, n. 21, v. 1, 1998.

OGALE, S. B.; CHOUDHARY, R. J.; BUBAN, J. P.; LOFLAND, S. E.; SHINDE, S. R.; KALE, S. N.; KULKARNI, V. N.; HIGGINS, J.; LANCI, C.; SIMPSON, J. R.; BROWNING, N. D.; DAS SARMA, S.; DREW, H. D.; GREENE, R. L.; VENKATESAN, T. High Temperature Ferromagnetism with a Giant Magnetic Moment in Transparent Co-doped $\text{SnO}_2-\delta$. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 7, 15 ago. 2003.

OLADOYE, P. O.; AJIBOYE, 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.

PANDIS, P. K.; KALOGIROU, C.; KANELLOU, E.; VAITSIS, C.; SAVVIDOU, M. G.; SOURKOUNI, G.; ZORPAS, A. A.; ARGIRUSIS, C. Key Points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater, Organic Pollutants and Pharmaceutical Waste Treatment: A Mini Review. **ChemEngineering**, v. 6, n. 1, p. 8, 2022.

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

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; ENGEL, VIVIAN J. R. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning 4ª ed., 2013.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

PODURETS, A.; KHALIDOVA, M.; CHISTYAKOVA, L.; BOBRY SHEVA, N.; OSMOLOWSKY, M.; VOZNESENSKIY, M.; OSMOLOVSKAYA, O. Experimental and computational study of Ni-doped SnO_2 as a photocatalyst and antibacterial agent for water remediation: The way for a rational design. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 926, p. 166950, 2022.

PRIYADARSHINI, M.; DAS, I.; GHANGREKAR, M. M.; BLANEY, L. Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. **Journal of Environmental Management**, v. 316, p. 115295, 2022.

RAHDAR, A.; ALIAHMAD, M.; AZIZI, Y. NiO Nanoparticles: Synthesis and Characterization. **Journal of nanostructures**, v. 5, p. 145-151, 2015.

RANI, A.; SINGH, K.; PATEL, A. S.; CHAKRABORTI, A.; KUMAR, S.; GHOSH, K.; SHARMA, P. Visible light driven photocatalysis of organic dyes using SnO_2 decorated MoS_2 nanocomposites. **Chemical Physics Letters**, v. 738, p. 136874, 2020.

REN, W.; YANG, J.; ZHANG, J.; LI, W.; SUN, C.; ZHAO, H.; WEN, Y.; SHA, O.; LIANG, B. Recent progress in $\text{SnO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction photocatalysts: Synthesis, modification, and application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 906, p. 164372, 2022.

REDDY, N. R.; REDDY, P. M.; JUNG, J. H.; JOO, S. W. Construction of various morphological ZnO-NiO S-scheme nanocomposites for photocatalytic dye degradation. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 146, p. 110107, 2022.

ROGUAI, S.; DJELLOUL, A. Elaboration, characterization and applications of SnO₂, 2 %Gd-SnO₂ and 2 %Gd-9 %F-SnO₂ thin films for the photocatalytic degradation of MB by USP method. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 138, artigo 109308, 2022.

RRUFF Database. **Bunsenite: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry**. Disponível em: <<https://rruff.info/bunsenite/>>. Acesso em: 14 de nov. 2022.

SABERGHARESOU, T.; WANG, T.; JU, L.; RADOVANOVIC, P. V. Estrutura eletrônica e propriedades magnéticas de nanocristais e nanofios de SnO₂ dopados com Mn de diâmetro sub-3 nm. **Appl Phys Lett**, v.103, 012401, 2013.

SADEGHZADEH-ATTAR, A.; BAFANDEH, M. R. The effect of annealing temperature on the structure and optical properties of well-aligned 1D SnO₂ nanowires synthesized using template-assisted deposition. **CrystEngComm**, v. 20, n. 4, p. 460–469, 2018.

SARAVANAN, A.; DEIVAYANAI, V. C.; KUMAR, P. S.; RANGASAMY, G.; HEMAVATHY, R. V.; HARSHANA, T.; GAYATHRI, N.; ALAGUMALAI, K. A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. **Chemosphere**, v. 308, p. 136524, 2022.

SARAVANAN, R.; GRACIA, F.; STEPHEN, A. Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis. **Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis**, p. 19–40, 2017.

SERY, A. A.; MOHAMED, W. A. A.; HAMMAD, F. F.; KHALIL, M. M. H.; FARAG, H. K. Synthesis of pure and doped SnO₂ and NiO nanoparticles and evaluation of their photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 275, 125190, 2022.

SHAHEEN, N.; YOUSUF, M. A.; SHAKIR, I.; ZULFIQAR, S.; AGBOOLA, P. O.; WARSI, M. F. Wet chemical route synthesis of spinel oxide nano-catalysts for photocatalytic applications. **Physica B: Condensed Matter**, v. 580, p. 411820, 2020.

SRINIVAS, K.; MANJUNATH RAO, S.; VENUGOPAL REDDY, P. Structural, electronic and magnetic properties of Sn_{0.95}Ni_{0.05}O₂ nanorods. **Nanoscale**, v. 3, n. 2, p. 642–653, 2011.

SURIYA, P.; PRABHU, M.; KUMAR, E. S.; JAGANNATHAN, K. Effect of Ag doping on structural, optical, complex impedance and photovoltaic properties of SnO₂ nanoparticles prepared by co-precipitation method for dye sensitized solar cell application. **Optik**, p. 168971, 2022.

SUVITH, V. S.; DEVU, V. S.; PHILIP, D. Facile synthesis of SnO₂/NiO nanocomposites: Structural, magnetic and catalytic properties. **Ceramics International**, v. 46, n. 1, p. 786–794, 2020.

TAHIR, M. B.; SOHAIB, M.; SAGIR, M.; RAFIQUE, M. Role of Nanotechnology in Photocatalysis. **Encyclopedia of Smart Materials**. v. 2, p. 578-589, 2022.

THAMBILIYAGODAGE, C. Efficient photocatalysis of carbon coupled TiO₂ to degrade pollutants in wastewater – A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 18, p. 100737, 2022.

- UKOBA, K. O.; ELOKA-EBOKA, A. C.; INAMBAO, F. L. Review of nanostructured NiO thin film deposition using the spray pyrolysis technique. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2900–2915, 2018.
- WANG, H.; LI, X.; ZHAO, X.; LI, C.; SONG, X.; ZHANG, P.; HUO, P.; LI, X. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 2, p. 178–214, 2022.
- WANG, Y.; TIAN, J.; FEI, C.; LV, L.; LIU, X.; ZHAO, Z.; CAO, G. Microwave-Assisted Synthesis of SnO₂ Nanosheets Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 45, p. 25931–25938, 2014.
- WANG, Z.; LI, Z.; SUN, J.; ZHANG, H.; WANG, W.; ZHENG, W.; WANG, C. Improved Hydrogen Monitoring Properties Based on p-NiO/n-SnO₂ Heterojunction Composite Nanofibers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 13, p. 6100–6105, 2010.
- WOOD, D. L., TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, 5, 3144–3151, 1972.
- WU, Z.; WANG, Y.; SUN, L.; MAO, Y.; WANG, M.; LIN, C. An ultrasound-assisted deposition of NiO nanoparticles on TiO₂ nanotube arrays for enhanced photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 22, p. 8223, 2014.
- XI, L.; QIAN, D.; TANG, X.; CHEN, C. High surface area SnO₂ nanoparticles: Synthesis and gas sensing properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 108, n. 2-3, p. 232–236, 2008.
- YANG, X.; LIANG, T.; SUN, J.; ZAWOROTKO, M. J.; CHEN, Y.; CHENG, P.; ZHANG, Z. Template-Directed Synthesis of Photocatalyst-Encapsulating Metal–Organic Frameworks with Boosted Photocatalytic Activity. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 8, p. 7486–7493, 2019.
- ZHANG, J.; ZENG, D.; ZHU, Q.; WU, J.; HUANG, Q.; ZHANG, W.; XIE, C. Enhanced room temperature NO₂ response of NiO–SnO₂ nanocomposites induced by interface bonds at the p–n heterojunction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 7, p. 5386–5396, 2016.
- ZHANG, Y.; YANG, S.; WANG, Z.; QIN, H.; LYU, G.; CHEN, J.; YANG, G. High selective conversion of fructose to lactic acid by photocatalytic reforming of BiOBr/Zn_x@SnO₂-n in alkaline condition. **Journal of Catalysis**, v. 413, p. 843–857, 2022.
- ZHANG, Z.; SHAO, C.; LI, X.; ZHANG, L.; XUE, H.; WANG, C.; LIU, Y. Electrospun Nanofibers of ZnO–SnO₂ Heterojunction with High Photocatalytic Activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 17, p. 7920–7925, 2010.
- ZHOU, S.; DU, Z.; LI, X.; ZHANG, Y.; HE, Y.; ZHANG, Y., Degradation of methylene blue by natural manganese oxides: kinetics and transformation products. **Royal Society Open Science**, v. 6, 190351, 2019.

ZHU, L.; AWAIS, M.; JAVED, H. M. A.; MUSTAFA, M. S.; TLILI, I.; KHAN, S. U.; SHADLOO, M. S. Photo-catalytic pretreatment of biomass for anaerobic digestion using visible light and Nickle oxide (NiOx) nanoparticles prepared by sol gel method. **Renewable Energy**, v. 154, p. 128–135, 2020.