



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

IGOR MATHEUS DE AMORIM SILVA

Estudo das propriedades estruturais, superficiais e fotocatalíticas de SnO₂, CuO e heterojunções SnO₂/CuO

Maceió

2023

IGOR MATHEUS DE AMORIM SILVA

Estudo das propriedades estruturais, superficiais e fotocatalíticas de SnO₂, CuO e heterojunções SnO₂/CuO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências com ênfase em Química Inorgânica.

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

Coorientador: Prof.^o Dr.^o Mario Roberto Meneghetti

Maceió

2023

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S586e Silva, Igor Matheus de Amorim.

Estudo das propriedades estruturais, superficiais e fotocatalíticas de SnO₂, CuO e heterojunções SnO₂/CuO / Igor Matheus de Amorim Silva. – 2023.

95 f. : il color.

Orientadora: Simoni Margaretti Plentz Meneghetti.

Co-orientador: Mario Roberto Meneghetti.

Dissertação (Mestrado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 78-88.

Apêndices: f. 89-94.

Anexos: f. 95.

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Heterojunções. 3. SnO₂/CuO. 4. Azul de metileno. 5. Amarelo de eosina-(YS). I. Título.

CDU: 544.526.5



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.@iqb.ufal.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de dissertação do mestrando **Igor Matheus de Amorim Silva** intitulada: “*Estudo das propriedades estruturais, superficiais e fotocatalíticas de SnO₂, CuO e heterojunções SnO₂/CuO*”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 22 de junho de 2023, às 09h, por meio de videoconferência.

Maceió, 22 de junho de 2023.

Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente



THATIANE VERÍSSIMO DOS SANTOS MART

Data: 22/06/2023 11:14:49-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr^a. THATIANE VERÍSSIMO DOS SANTOS MARTINS

Examinador Externo

Documento assinado digitalmente



WANDER GUSTAVO BOTERO

Data: 22/06/2023 11:05:55-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. WANDER GUSTAVO BOTERO, UFAL

Examinador Interno

Documento assinado digitalmente



MARIO ROBERTO MENEGHETTI

Data: 22/06/2023 11:43:58-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. MARIO ROBERTO MENEGHETTI, UFAL

Coorientador

Documento assinado digitalmente



SIMONI MARGARETI PLENTZ MENEGHETTI

Data: 22/06/2023 11:22:09-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr^a. SIMONI MARGARETI PLENTZ
MENEGHETTI, UFAL

Orientadora

*“Eu li teu nome num cartaz
Com letras de néon e tudo
Ano passado diriam
Que eu tava maluco*

*O pessoal gosta de escrachar
De ver a gente por baixo
Pra depois aconselhar
Dizer o que é certo e errado*

*Eu te avisei: "Vai à luta
Marca teu ponto na justa"
Eu te avisei: "Vai à luta
Marca teu ponto na justa”*

O resto deixa pra lá

Deixa pra lá

Deixa pra lá”

...

(Vai à luta – Cazuza).

AGRADECIMENTOS

A Deus que tem me dado coragem e força para conquistar todos os meus objetivos. Aos meus orientadores Simoni M. P. Meneghetti e Mario Roberto Meneghetti pelo direcionamento, paciência e comprometimento investidos a mim nos últimos seis anos. A minha mãe Maria Cícera Camilo de Amorim por ser meu primeiro exemplo de garra e força. Aos demais membros do meu núcleo familiar, aqui representados por minha irmã Monique Angelis, que é minha companheira de vida e história. É tudo por vocês!

A rede de apoio que se formou em minha volta representados por Roseli Alves, Isabella Luiza e Silvia Mendes. Vocês são peças fundamentais na minha trajetória, obrigado por todo amor zelo, cuidado e direcionamento. Vocês crescem junto comigo!

Aos colegas de profissão e de bancada Gustavo Brandão, Anderson Selton, Débora Olímpio, Dhara Beatriz, Jailton Alves, Alson, Thatiane Verissimo, Evelyn Patrícia, Jailma Barros, Tiago Gomes, Rayssa Motta, Lucas Lins e Laura, vocês deixam meu dia mais leve e bonito!

Um agradecimento especial as minhas IC Delma Gama e Fernanda Maria, obrigado pelo empenho e o auxílio na execução desta pesquisa.

Um agradecimento muito especial a Dra. Geovania Cordeiro de Assis, quem me apresentou o mundo da fotocatalise heterogênea e sigo apaixonado desde então. Você caminhou para que hoje eu pudesse correr!

A todos os professores que tive ao longo da vida, em especial aos do IQB - UFAL. Vocês sempre serão meus exemplos.

Aos demais membros da banca examinadora que vão contribuir para o fechamento deste trabalho.

Aos órgãos de fomento que viabilizam a execução desta pesquisa de mestrado CNPq, CAPES, FINEP, INCT-CATÁLISE. Especialmente a FAPEAL por ser a fundação financiadora da bolsa de pesquisa.

RESUMO

Nos últimos anos tem crescido o interesse científico na síntese de heterojunções do tipo *p-n* para aplicações fotocatalíticas, e um bom candidato a fotocatalisador é o SnO₂ por ser estável, atóxico e de baixo custo de produção. No entanto, o óxido de estanho(IV), quando usado individualmente em reações fotocatalíticas apresenta altas taxas de recombinações internas, impedindo o prosseguimento da reação. O SnO₂ quando combinado com óxidos de menor energia de *bandgap* tendem a formar heterojunções semicondutoras, as quais possuem a habilidade de estreitar o *bandgap* do óxido de estanho e diminuir as recombinações internas. A literatura tem relatado a preparação de heterojunções SnO₂/CuO com potencial ativação pela luz visível. O objetivo deste trabalho foi inserir de íons Cu²⁺ na estrutura do SnO₂, criando heterojunções *p-n* e monitorar as propriedades cristalinas, eletrônicas, superficiais e fotocatalíticas dos materiais. As heterojunções foram obtidas pelo método de coprecipitação com 5, 15 e 25% em massa de Cu²⁺ e caracterizadas por diversas técnicas a fim de conhecer suas características físico-químicas. O DRX revelou que a inserção de cobre a estrutura do SnO₂ altera a cristalinidade da amostra, pois, ao aumentar o teor de cátions Cu²⁺ em 5, 15 e 25%, é detectado a diminuição do tamanho de cristalito para 9,23, 7,45 e 7,13, respectivamente. A diminuição da cristalinidade promove o aumento dos defeitos estruturais que está correlacionada com o aumento da área superficial determinadas pela análise de fisissorção de N₂ pelo método B.E.T. Verificou-se, através da espectroscopia de refletância difusa, que a inserção de Cu²⁺ ao SnO₂ cria níveis adicionais de energia no *bandgap* nas heterojunções, pois notou-se o surgimento de uma nova banda de absorção em 750 nm, acompanhada de um deslocamento para região vermelha do espectro, os valores estimados de *bandgap* diminuem com o aumento do teor de cobre chegando a 2,3; 2,0 e 1,5 eV para as heterojunções SnO₂/CuO 5%, SnO₂/CuO 15%, SnO₂/CuO 25%, respectivamente. Os resultados de microscopia eletrônica de Varredura revelaram que o SnO₂ puro possui morfologia irregular rochosa, ao passo que o CuO puro possui superfície aglomerada em formatos esféricos, para as heterojunções SnO₂/CuO constatou-se que o aumento do teor de Cu nos materiais alterou a morfologia da superfície, pois à medida que teor de Cu aumentou nas heterojunções a superfície dos materiais adquiriu superfície aglomerada, semelhante ao CuO puro. Os fotocatalisadores sintetizados neste trabalho foram aplicados na fotodegradação de azul de metileno como corante catiônico e eosina Y como corante aniônico, e o material mais eficiente na degradação de azul de metileno foi SnO₂ puro que conduziu a 65, 55% de fotodegradação usando luz solar natural e simulada, respectivamente. Em seguida a heterojunção SnO₂/CuO 5% exibiu uma eficiência reacional na fotodegradação de azul de metileno de 56 e 53% usando luz solar natural e simulada. Os testes reacionais com eosina Y apresentaram o mesmo perfil em que os materiais SnO₂ puro e SnO₂/CuO 5% foram mais eficientes, chegando a 77 e 69% de fotodegradação usando luz solar simulada.

Palavras-chaves: *fotocatálise heterogênea, heterojunções, SnO₂/CuO, azul de metileno, eosina Y.*

ABSTRACT

In recent years, scientific interest in the synthesis of p-n-type heterojunctions for photocatalytic applications has grown, and a good candidate for photocatalyst is SnO₂ because it is stable, non-toxic, and has low production cost. However, tin (IV) oxide, when used individually in photocatalytic reactions, presents high rates of internal recombination, preventing the continuation of the reaction. SnO₂ when combined with oxides with lower bandgap energy tend to form semiconductor heterojunctions, which have the ability to narrow the tin oxide bandgap and decrease internal recombinations. The literature has reported the preparation of SnO₂/CuO heterojunctions with potential activation by visible light. The objective of this work was to insert Cu²⁺ ions into the SnO₂ structure, creating p-n heterojunctions and to monitor the crystalline, electronic, surface and photocatalytic properties of the materials. The heterojunctions were obtained by the coprecipitation method with 5, 15 and 25% of Cu²⁺ and characterized by several techniques in order to know their physicochemical characteristics. The XRD revealed that the insertion of copper in the SnO₂ structure changes the crystallinity of the sample, since, when increasing the content of Cu²⁺ cations by 5, 15 and 25%, a decrease in the crystallite size to 9.23, 7, is detected. 45 and 7.13, respectively. The decrease in crystallinity promotes the increase in structural defects that is correlated with the increase in surface area determined by the N₂ physisorption analysis by the B.E.T. It was verified, through diffuse reflectance spectroscopy, that the insertion of Cu²⁺ to SnO₂ creates additional energy levels in the bandgap in the heterojunctions, since it was noticed the emergence of a new absorption band at 750 nm, accompanied by a shift to the region red of the spectrum, the estimated bandgap values decrease with increasing copper content reaching 2.3; 2.0 and 1.5 eV for the heterojunctions SnO₂/CuO 5%, SnO₂/CuO 15%, SnO₂/CuO 25%, respectively. Scanning electron microscopy results revealed that pure SnO₂ has an irregular rocky morphology, while pure CuO has an agglomerated surface in spherical shapes. surface morphology, because as the Cu content increased in the heterojunctions, the surface of the materials acquired an agglomerated surface, similar to pure CuO. The photocatalysts synthesized in this work were applied in the photodegradation of methylene blue as a cationic dye and eosin Y as an anionic dye, the most efficient material in the degradation of methylene blue was pure SnO₂ which obtained 65, 55% of photodegradation using natural and simulated sunlight, respectively. Then the heterojunction SnO₂/CuO 5% obtained reaction efficiency in the photodegradation of methylene blue of 56 and 53% using natural and simulated sunlight. Reaction tests with eosin Y showed the same profile where pure SnO₂ and SnO₂/CuO 5% materials were more efficient, reaching 77 and 69% of photodegradation using simulated sunlight.

Keywords: heterogeneous photocatalysis, heterojunctions, SnO₂/CuO, methylene blue, eosin Y.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. A) Esquema de diagrama de energia dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes; B) Representação de excitação energética nos semicondutores.	16
Figura 2. Representação de níveis energéticos em materiais condutores, semicondutores e isolantes, respectivamente.	17
Figura 3. Esquema de mecanismo eletrônico do processo fotocatalítico.	18
Figura 4. Representação da célula unitária da estrutura rutilo do SnO ₂	22
Figura 5. Polimorfos estruturais do SnO ₂ (a) P42/mnm; (b) Pa3̄; (c) Fm3̄m; (d) I41/amd; (e) P42/mnm (f) I4/m, (g) Imma, (h) Pnnm, (j) Pbca, (k) Pnma-I (l) Pbcn.	23
Figura 6. Estruturas cristalinas de óxidos de cobre.	24
Figura 7. Representação do mecanismo eletrônico de heterojunções p-n.	26
Figura 8. Quantidade de artigos publicados na base de dados ScienceDirect no período de 2011 a 2022 com as palavras chaves “SnO ₂ , CuO, heterojunctions”.....	27
Figura 9. Estrutura e espectro de absorção no ultravioleta-visível do azul de metileno.	29
Figura 10. Estrutura de intermediários formados a partir do Azul de metileno e seus respectivos comprimentos de onda.....	30
Figura 11. Estrutura e espectro de absorção no ultravioleta-visível da eosina Y.	31
Figura 12. A) Reação de síntese de biodiesel por transesterificação; B) Linha do tempo dos percentuais de adição de biodiesel para formulação do diesel B.....	34
Figura 13. Procedimento de síntese dos materiais, sendo: A) e B) pesagem dos precursores; C) solubilização em água deionizada; D) gotejamento do agente precipitante; E) aferição do pH≅ 8,5; F) etapa de lavagem; G) secagem do material; H) peneiração em peneira granulométrica; I) e J) calcinação dos materiais.	39
Figura 14. Sistema fotocatalítico usando luz solar simulada.....	42
Figura 15. Sistema fotocatalítico usando luz solar	43
Figura 16. Difratoograma de raios – X para SnO ₂ , CuO e heterojunções sintetizadas. .	45
Figura 17. Difração de raios-X para SnO ₂ e heterojunções na faixa 2θ de 20° a 40° graus.	46
Figura 18. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos materiais A) SnO ₂ ; B) SnO ₂ /CuO 5%,; C) SnO ₂ /CuO 15%; D) SnO ₂ /CuO 25%.	49
Figura 19. Espectros de UV-vis para os materiais sintetizados, em que A) CuO; B) SnO ₂ ; C)SnO ₂ /CuO 15%; D)SnO ₂ /CuO 25%; E) SnO ₂ /CuO 5% e F) Mistura física 5%.....	50

Figura 20. Extrapolação linear pelo método de Tauc para os materiais estudados, em que A) CuO; B) SnO ₂ ; C)SnO ₂ /CuO 15%; D)SnO ₂ /CuO 25%; E) SnO ₂ /CuO 5% e F) Mistura física 5%.	51
Figura 21. Relação entre teor de cobre e energia de bandgap dos fotocatalisadores.	52
Figura 22. Espectro Raman para os materiais sintetizados.	53
Figura 23. Espectro Raman para os materiais sintetizados na faixa de 400 a 800nm.	54
Figura 24. Espectros na região do infravermelho para os materiais sintetizados.	55
Figura 25. Imagens das micrografias por MEV dos materiais a) SnO ₂ ; b) CuO; C) SnO ₂ /CuO 5%; D)SnO ₂ /CuO 15%; E) SnO ₂ /CuO 25%.	56
Figura 26. Teste de eficiência reacional com o material SnO ₂ /CuO 5%, em que A) diminuição da concentração de azul de metileno com o tempo; B) eficiência reacional ao longo de 70 minutos.	58
Figura 27. Teste de eficiência reacional de concentração de MB com o material SnO ₂ /CuO 5%, em que A) diminuição da concentração de azul de metileno com o tempo; B) eficiência reacional ao longo de 70 minutos.	58
Figura 28. Teste de eficiência reacional de concentração de EY com o material SnO ₂ /CuO 5%, em que A) diminuição da concentração de eosina Y com o tempo; B) eficiência reacional ao longo de 70 minutos.	59
Figura 29. Teste de eficiência reacional com diferentes comprimentos de onda com o material SnO ₂ /CuO 5%,; A) diminuição da concentração em favor do tempo e B) eficiência fotocatalítica.	60
Figura 30. Teste reacional de variação do pH com o material SnO ₂ /CuO 5%, em que A) diminuição da concentração de MB; B) eficiência fotocatalítica.	61
Figura 31. Mudanças espectrais do azul de metileno através de fotocatalise heterogênea usando A) SnO ₂ ; B) CuO; C) SnO ₂ /CuO 5%; D) SnO ₂ /CuO 15%; E) SnO ₂ /CuO 25%; F) Mistura Física 5%	64
Figura 32. Eficiência fotocatalítica dos materiais na degradação do azul de metileno usando luz solar simulada.	65
Figura 33. Eficiência fotocatalítica dos materiais na degradação do azul de metileno usando luz solar natural.	66
Figura 34. Mudanças espectrais Da eosina Y através de fotocatalise heterogênea usando A) SnO ₂ ; B) CuO; C) SnO ₂ /CuO 5%; D) SnO ₂ /CuO 15%; E) SnO ₂ /CuO 25%; F) Mistura Física 5%	69

Figura 35. Representação esquemática do mecanismo de degradação de eosina Y em condições óxicas.	70
Figura 36. Eficiência fotocatalítica dos materiais na degradação de eosina Y usando luz solar simulada.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potencial padrão de redução para alguns agentes oxidantes.....	14
Tabela 2. Sistemas típicos de POAs	15
Tabela 3. Estrutura, fórmula molecular e propriedades físicas do glicerol	35
Tabela 4. Solventes e reagentes utilizados.....	38
Tabela 5. Tamanho do cristalito, energia de bandgap, área superficial e diâmetro do poro para os materiais sintetizados.	47

LISTA DE ABREVIACÕES

(e⁻, h⁺) – Par elétron-lacuna

B.E.T. – Método de Brunauer-Emmett-Teller

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência

DRS – Espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta-visível

DRX – Difratoograma de raios-X

eV – Elétons-volt

EY – Eosina Y

FTIR – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

FWHM – Largura à meia altura, do inglês “*Full width at half maximum*”

HOMO – Do inglês highest occupied molecular orbital

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

LUMO – Em inglês lowest unoccupied molecular orbital

MB – Azul de metileno

pH – Potencial hidrogeniônico

POA's – Processos oxidativos avançados

V – Volt

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	12
2.	Fundamentação Teórica.....	14
2.1	Fotocatálise heterogênea.....	14
2.1.1	Reações envolvidas no processo fotocatalítico	18
2.2	Óxidos e heterojunções aplicados a fotocatalise heterogênea	20
2.2.1	Óxido de estanho(IV) – SnO ₂	21
2.2.2	Óxido de cobre(II) – CuO	23
2.2.3	Mecanismo eletrônico das heterojunções SnO ₂ /CuO.....	25
2.3	Uso da fotocatalise heterogênea na descontaminação de poluentes orgânicos 27	
2.3.1	Azul de metileno	28
2.3.2	Eosina Y	30
2.4	Fotocatálise heterogênea aplicada a conversão de biomassa.....	32
2.4.1	Cenários da produção de biodiesel e aplicação do glicerol.....	33
3.	Objetivos.....	37
3.1	Objetivo Geral.....	37
3.2	Objetivos Específicos.....	37
4.	Metodologia.....	38
4.1	Reagentes e solventes utilizados	38
4.2	Procedimento de síntese.....	38
4.2.1	Síntese de SnO ₂ e CuO individuais	38
4.2.2	Síntese das heterojunções SnO ₂ /CuO.....	38
4.3	Caracterização	39
4.3.1	Difração de raios-X (DRX)	39
4.3.2	Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	40

4.3.3 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS).....	40
4.3.4 Análise por fisissorção de nitrogênio	41
4.3.5 Espectroscopia Raman.....	41
4.4 Microscopia eletrônica de Varredura.....	42
4.5 Testes Fotocatalíticos	42
4.5.1 Reação de fotodegradação de azul de metileno	42
4.5.2 Reação de fotodegradação de eosina Y.....	44
5. Resultados e discussões	45
5.1 Caracterização dos materiais.....	45
5.1 Difração de raios-X	45
5.2 Análise por fisissorção de nitrogênio	48
5.3 Espectroscopia de reflectância difusa no Ultravioleta-Visível (DRS)	49
5.4 Espectroscopia Raman	52
5.5 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho.....	54
5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
5.2 Fotodegradação de potenciais poluentes orgânicos	57
5.2.1 Otimização das condições reacionais	57
5.2.2 Fotodegradação de azul de metileno	61
5.2.3 Fotodegradação de Eosina Y.....	68
6. Conclusões e Perspectivas	75
6.1 Conclusões	75
6.2 Perspectivas.....	77
7. Referências	78
8. Apêndice 1. Testes de variação da concentração do fotocatalisador SnO ₂ /CuO 5% na fotodegradação de MB.....	89
Apêndice 2. Testes de variação da concentração do azul de metileno usando SnO ₂ /CuO 5%.....	90

Apêndice 3. Testes de variação da concentração de eosina Y usando SnO ₂ /CuO 5%. 91	
Apêndice 4. Testes de variação do comprimento de onda da radiação aplicados a fotodegradação de MB usando SnO ₂ /CuO 5%.....	92
Apêndice 5. Teste reacional com azul de metileno, usando SnO ₂ /CuO 5% e 160 minutos de reação.....	93
Apêndice 6.....	94
9. Anexos	95
Anexo 1.. A) DRX das soluções sólidas SnCu. B) e C) método de extrapolação do sinal mais intenso do DRX.....	95

1. Introdução

A literatura tem relatado a síntese de heterojunções que possuem potencial de absorção de energia luminosa na região visível do espectro eletromagnético, e tal característica é favorável para aplicações fotocatalíticas, visto que um dos focos da fotocatalise é a síntese de materiais que possam ser ativados com luz solar natural ou simulada (Dyvia *et al.*, 2020). Quando se estuda heterojunções entre diferentes óxidos metálicos, as propriedades podem sofrer mudanças em comparação aos óxidos individuais. Na fotocatalise, propriedades superficiais e eletrônicas têm despertado interesse para a modulação de fotocatalisadores ativos na região do espectro visível (Arfaoui *et al.*, 2022).

A comunidade científica tem se dedicado em projetar heterojunções do tipo *p-n*, e as de SnO₂/CuO têm se mostrado fortes candidatas para aplicações sob luz visível (Zhou *et al.*, 2022). O SnO₂ é um semicondutor do tipo *n*¹, possui intervalo de banda em torno de 3,4 eV, com potencial para diversas aplicações, inclusive fotocatalise (Balakrishnan *et al.*, 2022; Arfaoui *et al.*, 2022). O CuO, por sua vez, é um importante semicondutor do tipo *p*², com intervalo de banda em torno de 1,2 eV, com extensa aplicação em sensores a gás e células solares (Zoolfakar *et al.*, 2014).

Estudos anteriores, com heterojunções *p-n*, relatam que materiais com maior área superficial dispõem de mais sítios ativos para as reações, em contrapartida, uma maior cristalinidade pode governar o transporte de carga fotoexcitada. O desafio é sintetizar materiais que mantenham uma modulação entre as propriedades cristalinas e superficiais, visto que, essas duas propriedades possuem impacto significativo na formação dos radicais fotodegradados, como por exemplo o radical hidroxila (Zhou *et al.*, 2022; Saif *et al.*, 2012).

Para uma melhor dispersão das heterojunções, e obtenção de um material com elevada porosidade e homogeneidade de partículas, o método de coprecipitação foi escolhido para este estudo. É importante destacar que esse método de síntese não demanda muitas etapas, não faz uso de reagentes tóxicos e não gera subprodutos prejudiciais que possam impactar negativamente o meio ambiente (Phiwdang *et al.* 2013).

¹ Semicondutores extrínsecos do tipo *n* são aqueles que possuem impureza doadoras de elétrons (Atinks & Jones, 2012).

²² Semicondutor extrínseco do tipo *p* possuem excesso de cargas positivas, também chamados de “lacunas” que podem propiciar a movimentação dos elétrons (Atinks & Jones, 2012).

A aplicação convencional de heterojunção SnO₂/CuO é na detecção de substâncias gasosas, e alguns artigos relatam a síntese de heterojunções SnO₂/CuO com o objetivo de revestir o CuO com um material menos condutor (SnO₂), com isso aumentando a janela de detecção do material para gases como monóxido de carbono (Dhage *et al.*, 2021) ou vapores de etanol (Zhang *et al.*, 2021), tolueno (Hermawan *et al.*, 2020) ou formaldeído (Zhu *et al.*, 2019; Zoolfakar *et al.*, 2014). Assim, uma das propostas deste trabalho é de investigar novas modulações de materiais baseados em SnO₂/CuO, usando-os como fotocatalisadores em reações de fotodegradação de poluentes orgânicos, como azul de metileno e eosina Y, além de atuar na conversão de glicerol por fotocatalise em insumos químicos de interesse industrial. Lembrando que o glicerol é o principal coproduto da crescente produção de biodiesel, e com sua alta disponibilidade, seu preço de mercado declinou. Por estas razões, é uma substância promissora para sua conversão fotocatalítica em produtos de alto valor agregado. É importante salientar que a conversão de biomassa é um tema promissor e está em conformidade com os 12 princípios da química verde (Kozlova *et al.*, 2021; Payormhorm *et al.*, 2020).

Como mencionado anteriormente um dos focos deste trabalho é utilizar os fotocatalisadores sintetizados em reações de degradação dos corantes orgânicos usados em escala industrial como azul de metileno e eosina Y, este objetivo se relaciona com o terceiro princípio da química verde, que sugere que a utilização de processos que reduzam a toxicidade dos resíduos gerados, e neste contexto, os materiais sintetizados aqui agirão no sentido a mineralizar completamente estes resíduos industriais, o que tem potencial de eliminar a toxicidade de efluentes industriais. Este último argumento se alinha ao quarto princípio da química verde, que abrange a utilização e desenvolvimentos de materiais seguros e não tóxicos, e vale lembrar, que os materiais usados neste trabalho são óxidos, estáveis e atóxicos em condições ambiente. Por fim, este trabalho se relaciona com o nono princípio da química verde pois as heterojunções sintetizadas atuam como fotocatalisadores, que vão agir acelerando a degradação de poluentes orgânicos, e como perspectiva, na conversão de glicerol para geração de produtos de alto valor agregado.

2. Fundamentação Teórica

2.1 Fotocatálise heterogênea

Os estudos dos processos oxidativos avançados (POAs) tiveram origem em 1897 pelos trabalhos de Willian H. Glaze, Joon-Wun Kang e Douglas H. Chapin. Esses pesquisadores estudaram o mecanismo envolvido em processos que envolvem combinações entre ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta. E chegaram à conclusão de que a combinação destes reagentes com radiação possui mecanismos de ação semelhantes, além de apresentar eficiência no tratamento de águas contaminadas. Anos mais tarde, Fujishima & Honda, 1972, descobriram o fenômeno de decomposição fotocatalítica da água, através da exposição de um eletrodo de dióxido de titânio a luz ultravioleta, o que posteriormente viria a se chamar de efeito Honda-Fujishima. Ademais, em 1974, durante o Primeiro Simpósio Internacional de Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes o termo “Tecnologia de Oxidação Avançada” foi usado para designar processos que utilizam substâncias com alto poder oxidante como promotoras de reações (Texeira, 2004).

Os processos oxidativos avançados (POAs) são embasados na formação e/ou adição de substâncias oxidantes no meio reacional, sendo a maioria destas, radicais livres, em especial o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$). Esses radicais livres atuam no sentido de acelerar a mineralização de compostos orgânicos indesejáveis em meio aquoso, ou também na oxidação de moléculas orgânicas para formação de produtos com elevado interesse industrial (Payormhorm *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2019; Sharma *et al.*, 2017). Na Tabela 1 estão apresentados os agentes oxidantes mais utilizados nos processos de oxidação avançada, bem como seus respectivos potenciais de redução.

Tabela 1. Potencial padrão de redução para alguns agentes oxidantes.

<i>Agente Oxidante</i>	<i>Potencial padrão de redução (V)</i>
<i>Radical Hidroxila ($\cdot\text{OH}$)</i>	2,80
<i>Gás Ozônio (O_3)</i>	2,07
<i>Peroxodissulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)</i>	2,01
<i>Peroxido de Hidrogênio (H_2O_2)</i>	1,77
<i>Radical Peroxila ($\cdot\text{OOH}$)</i>	1,70
<i>Íon Cloreto ($\text{Cl}^-_{(aq)}$)</i>	1,40
<i>Gás Cloro ($\text{Cl}_{2(g)}$)</i>	1,36
<i>Gás Oxigênio (O_2)</i>	1,23
<i>Íon Brometo ($\text{Br}^-_{(aq)}$)</i>	1,09
<i>Íon Iodeto ($\text{I}^-_{(aq)}$)</i>	0,54

Fonte: Adaptado de Béltran *et al.*, 1997

Como mostrado na Tabela 1, o radical hidroxila (OH•) apresenta maior potencial padrão de redução (2,80 V), e este maior poder oxidante confere a este radical a possibilidade de degradação de várias classes de compostos orgânicos em poucos minutos (Hirvonen *et al.*, 1996; Nogueira & Jardim, 1998; Vinodgopal *et al.*, 1998). Além disso, o radical hidroxila reage de forma rápida com compostos orgânicos de diferentes classes e por meios distintos, como por adição à dupla ligação, ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas acíclicas. (Souza *et al.*, 2010; Tiburtius & Peralta-Zamora, 2004). A eficiência dos POAs depende diretamente da produção e reatividade do agente oxidante e da compatibilidade de reação entre o radical formado e o substrato que se pretende reagir. Destaca-se que, em relação aos demais radicais explícitos na Tabela 1, o radical hidroxila, além de possuir maior potencial padrão de redução, reagindo de 10⁶ a 10⁹ vezes mais rápido com os substratos orgânicos que o gás ozônio utilizado em processos de ozonização (Beltrán, *et al.*, 1997; Tiburtius & Peralta-Zamora, 2004). Deste modo, a formação de radicais hidroxila, gerados a partir dos processos oxidativos avançados, iniciam uma série de reações de degradação, que podem resultar em espécies inócuas como CO₂ e H₂O. Cabe salientar, que os POAs são classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Sistemas típicos de POAs

<i>Processo</i>	<i>Homogêneo</i>	<i>Heterogêneo</i>
<i>Com radiação</i>	O ₃ /UV	
	H ₂ O ₂ /UV	
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Catalisador/TiO ₂ /UV
	Foto-Fenton	
<i>Sem radiação</i>	O ₃ /OH ⁻	
	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ / catalisador
	Reativo de Fenton	

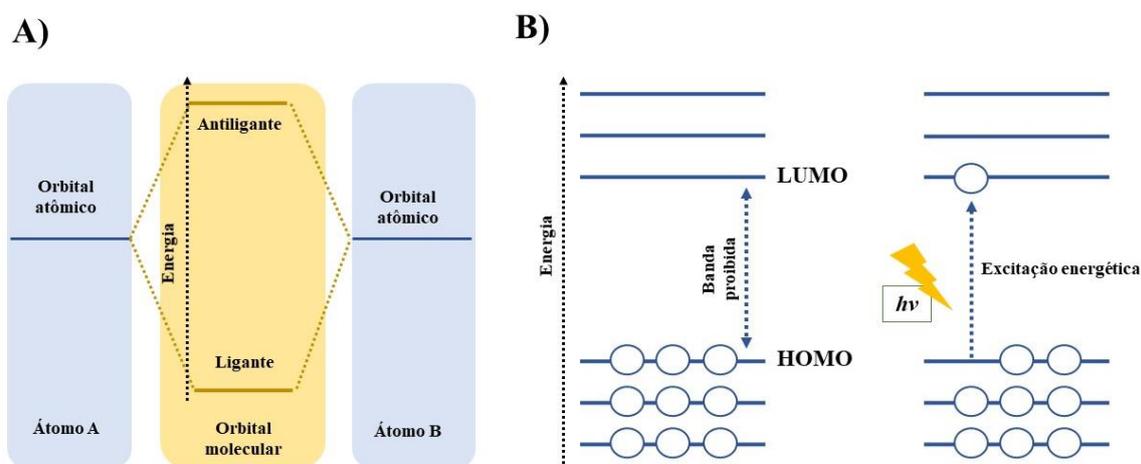
Fonte: Adaptado de Fioreze, *et al.*, 2014.

Dentre os processos heterogêneos compreendidos na Tabela 2, destaca-se a fotocatalise heterogênea, pois é uma tecnologia de baixo custo, em relação aos processos catalíticos convencionais, e de alta eficiência reacional. Este processo utiliza semicondutores em estado sólido que podem ser ativados por radiação ultravioleta ou visível. Os semicondutores, quando fotoativados em sistemas aquosos, otimizam a geração de radicais hidroxila. Sendo esta tecnologia extensivamente empregada no tratamento de efluentes têxteis, degradação de poluentes organoclorados e mais recentemente na formação de moléculas blocos de construção a partir da biomassa (Payormhorm *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2019).

Como dito anteriormente, o princípio de funcionamento da fotocatalise heterogênea é baseado na irradiação de fótons na superfície de um material semicondutor, para que a energia oriunda da radiação possa excitar elétrons entre os níveis energéticos dos semicondutores,

resultando na formação de radicais livres no meio, geralmente aquoso, desencadeando reações catalíticas (Nogueira & Jardim, 1998; Britto & Rangel, 2008; Vinodgopal *et al.*, 1998). Para entendermos o processo de excitação eletrônica de semicondutores faz-se necessário retomarmos os conceitos de teoria dos orbital molecular (TOM). Segundo a TOM, em uma molécula os átomos ocupam regiões chamadas de orbitais moleculares, que estão deslocalizados e se espalham por toda molécula. Os orbitais moleculares são sempre construídos a partir de orbitais atômicos que pertencem a camada de valência dos átomos que constituem a molécula (Atkins & Jhones, 2012).

Figura 1. A) Esquema de diagrama de energia dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes; B) Representação de excitação energética nos semicondutores.

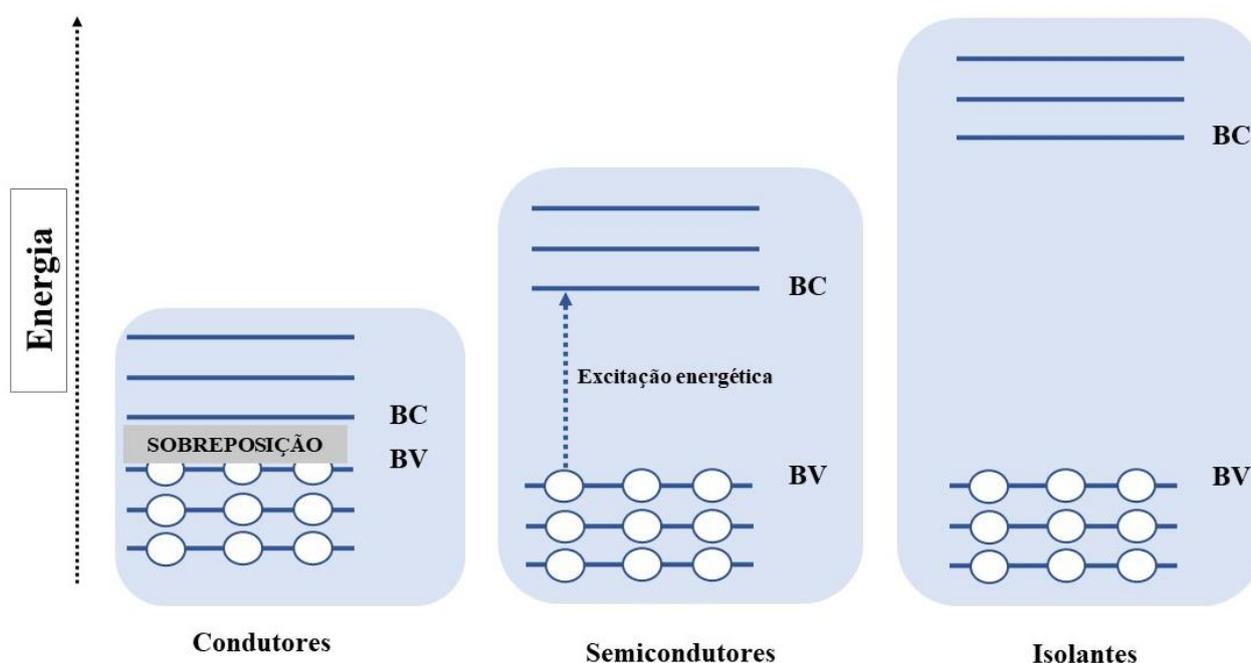


Fonte: Adaptado de Atkins & Jhones, 2012

Na Figura 1 – A, há uma representação de um diagrama de orbitais de uma molécula diatômica, em que dois orbitais atômicos se unem para formar dois orbitais moleculares, um de menor energia, que recebe o nome de orbital ligante, e outro de maior energia, que recebe o nome de orbital antiligante. Assim, em sistemas poliatômicos, os elétrons de valência dos átomos que constituem a molécula são distribuídos nestes orbitais moleculares, organizando-se segundo uma ordem crescente de energia, obedecendo também o princípio de Pauli e a regra de Hund, definindo-se, assim, no estado fundamental, os orbitais ocupados de maior energia (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) e os orbitais desocupados de menor energia (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), ver Figura 1B. Deste modo, elétrons podem ser excitados do orbital HOMO em direção ao orbital LUMO, e a região entre esses orbitais pode ser entendida como uma barreira energética para que ocorra o processo de excitação eletrônica (este intervalo entre os orbitais também é chamado de banda proibida ou *bandgap*).

De acordo com a Figura 2, materiais condutores apresentam diversos níveis energéticos (orbitais), próximos entre si, preenchidos com elétrons praticamente sobrepostos a níveis energéticos vazios, também próximos entre si, facilitando a condução de elétrons. Por outro lado, num material isolante há um *gap* energético largo, $> 5,0$ eV, entre os dois conjuntos de orbitais - banda cheia ou de valência (BV) e banda vazia ou de condução (BC) (Teixeira, 2004). Em materiais semicondutores a separação entre as bandas de orbitais é estreita, geralmente com energias entre 1 e 4,5 eV (Nogueira & Jardim, 1998; Atkins & Jhones, 2012). Assim, num semicondutor, a luz ou calor podem permitir que elétrons da banda cheia passem para a banda vazia (ou de condução), viabilizando a geração de radicais hidroxila no processo fotocatalítico.

Figura 2. Representação de níveis energéticos em materiais condutores, semicondutores e isolantes, respectivamente.

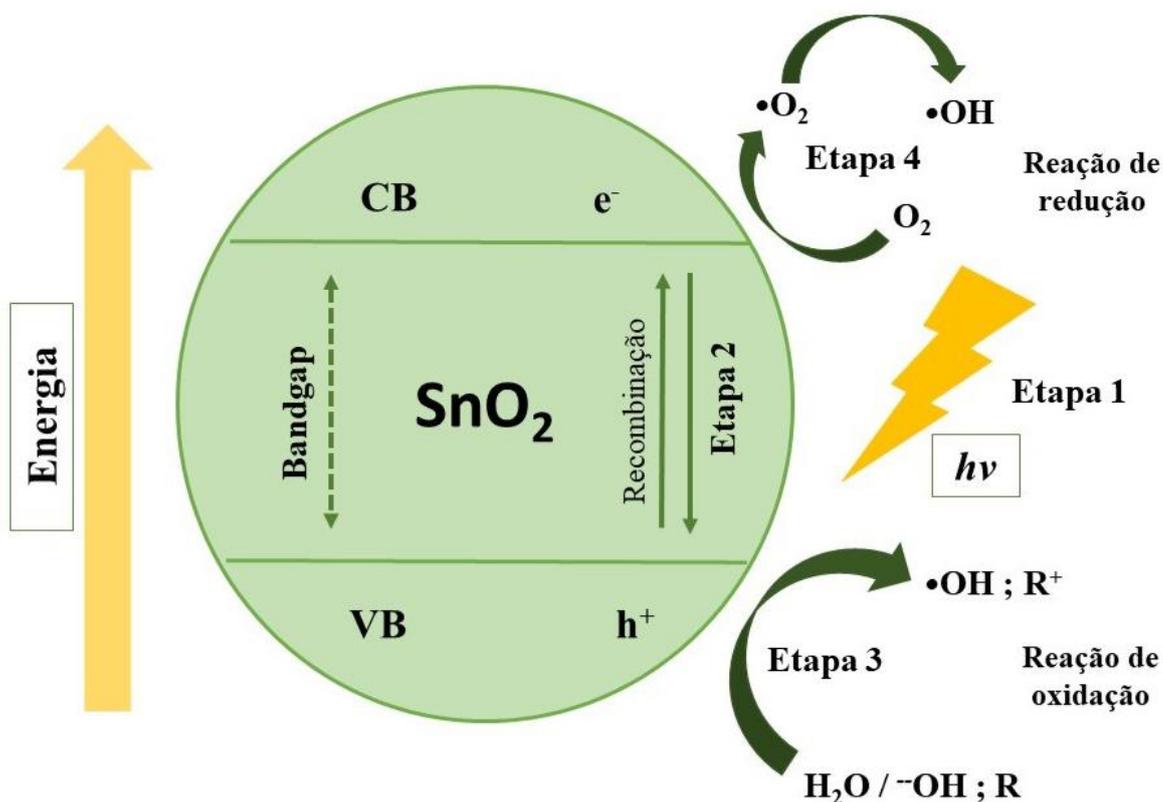


Fonte: Autor, 2023.

O mecanismo eletrônico envolvido no processo de fotocatalise heterogênea já é bem consolidado na literatura (Teixeira, 2004; Nogueira & Jardim, 1998; Schiavello, 1993). Os princípios eletrônicos envolvidos na fotocatalise heterogênea estão resumidos na Figura 3. Em que, mecanismo de ação envolve a irradiação de fótons sob a superfície de um material semicondutor, e se o fóton irradiado possuir energia igual ou superior a energia de *bandgap* do material, elétrons são promovidos da banda de valência para banda de condução, produzindo lacunas (h^+) na BV e excesso de elétrons (e^-) na BC (Etapa 1). Durante este processo, podem ocorrer recombinações internas, que ocorrem quando os elétrons não permanecem por tempo suficiente na BC e retornam à BV, o que dificulta a formação de pares elétron-lacuna (h^+ , e^-)

(Etapa 2). Para suprimir a ocorrência destas recombinações internas, a literatura tem relatado a síntese de heterojunções semicondutoras, que é a junção de materiais com propriedades químicas complementares, que juntos podem minimizar as recombinações, diminuir o *bandgap* e otimizar o fluxo de elétrons entre os níveis energéticos dos materiais (Zhang *et al.*, 2018).

Figura 3. Esquema de mecanismo eletrônico do processo fotocatalítico.



Fonte: Autor, 2023.

Cabe destacar ainda, como visto na Figura 3, que a formação do par elétron-lacuna gera sítios oxidantes na BV, promovendo a oxidação da água, gerando radicais hidroxila (Etapa 3), e sítios redutores na BC, promovendo a redução da molécula de oxigênio dissolvida na solução, gerando uma cascata de reações (Etapa 4).

2.1.1 Reações envolvidas no processo fotocatalítico

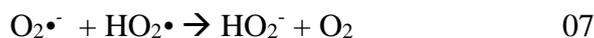
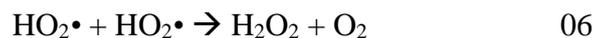
Como discutido anteriormente, a ativação de um semicondutor para fotocatalise heterogênea envolve a formação de espécies reativas de oxigênio, tais como, o radical superóxido (O_2^{\bullet}), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o radical hidroxila ($\bullet OH$). Desta forma, algumas reações são propostas a fim de elucidar as etapas envolvidas no processo fotocatalítico (Equações 01 a 11). Usando SnO_2 como exemplo de material semicondutor, a irradiação de fótons, com energia igual ou superior a energia de *bandgap*, promove excitações eletrônicas (Equação 1) responsáveis pela formação do par elétron-lacuna (h^+ , e^-).



A geração dos radicais hidroxila na banda de valência pode ocorrer de duas formas: i) a água adsorvida na superfície do semiconductor reage com a lacuna, formando o radical hidroxila e íons H^+ (Equação 2), como também, a reação direta entre os íons hidroxila e as lacunas na superfície do SnO_2 (Equação 3).



Na presença de oxigênio molecular, ocorre a formação do íon radical superóxido, por meio do excesso de elétrons na banda de condução, desencadeando uma série de reações que levam a formação de peróxido de hidrogênio (Equações 04 – 08).



Há também a possibilidade da formação de radicais hidroxila por meio da quebra do peróxido de hidrogênio, como explícito nas Equações 09, 10, 11.



Estes radicais fotogerados se encontram dispersos em meio reacional ou adsorvidos na superfície dos materiais semicondutores. Este fato depende da natureza dos substratos orgânicos presentes e da carga da superfície do fotocatalisador (Britto & Rangel, 2008; Teixeira, 2004; Nogueira & Jardim, 1998). Regularmente, assume-se que as duas possibilidades acontecem de forma simultânea. Contudo, existem características estruturais, eletrônicas e superficiais dos fotocatalisadores que podem influenciar fortemente na geração de espécies reativas de oxigênio, e assim influenciar na eficiência reacional dos materiais (Britto & Rangel, 2008). Ressalta-se ainda que o desafio da área consiste em desenvolver materiais que possuam

estabilidade, cristalinidade bem definida, alta área superficial e distribuição uniforme de tamanho de partícula. Estas propriedades juntas podem resultar em alta atividade fotocatalítica.

2.2 Óxidos e heterojunções aplicados a fotocatalise heterogênea

A fotocatalise heterogênea possui potencial de fornecer uma nova alternativa para resolver grandes desafios como a remediação do meio ambiente, redução de gases do efeito estufa, conversão de energia, geração de hidrogênio e formação de produtos de alto valor (Pecorarro *et al.*, 2023; Zhao *et al.*, 2019). Para tal acontecimento, há a necessidade de realizar investigações focadas no desenvolvimento de materiais fotocatalíticos que possuam alta área superficial, estrutura cristalina bem definida, para otimizar o transporte de elétrons, e significativa resposta à luz visível. Deste modo, fotocatalisadores semicondutores, especialmente com heterojunções, representam grande potencial de aplicação da fotocatalise.

Nos últimos anos, vários óxidos de metais, com características de semicondutores, têm sido relatados na literatura, tais como TiO₂ (Payormhorm *et al.*, 2017), ZnO (Khan *et al.*, 2020), CeO₂ (Choudhary *et al.*, 2020), WO₃ (Zhao *et al.*, 2020), CuO (Phiwdang *et al.* 2013), SnO₂ (Daideche *et al.*, 2022) e também algumas heterojunções como TiO₂/SnO₂ (Zhang *et al.*, 2018), TiO₂/gC₃N₄ (Payormhorm *et al.*, 2020), CuO/gC₃N₄ (Singh *et al.*, 2023), BiVO₄/MoS (Ju *et al.*, 2022), TiO₂/MoO₃ (Ali *et al.*, 2022), SnO₂/MoO₃ (Assis *et al.*, 2021), SnO₂/WO₃ (Arfaoui *et al.*, 2022), SnO₂/rGO (Agboola *et al.*, 2022), SnO₂/CuO (Yousefi *et al.*, 2021). Dessa forma, a comunidade científica tem investido fortemente no estudo de óxidos e heterojunções eficientes para fotocatalise heterogênea, cujo desafio está não somente na eficiência fotocatalítica fazendo uso da energia solar, permitindo a geração de um sistema sustentável energeticamente. A chave para atingir este objetivo é construir um sistema fotocatalítico que possua estabilidade química e térmica, como também reciclabilidade para atuar em reações fotocatalíticas de forma eficiente por um longo tempo (Zhu *et al.*, 2015). Da época do trabalho de Fujishima & Honda (1972) até os dias atuais, os estudos fotocatalíticos foram direcionados ao uso de TiO₂ como fotocatalisador em função de suas características de resistência mecânica, fotoestabilidade e absorção de luz na região ultravioleta (Silva *et al.*, 2023). Contudo, outros óxidos semicondutores, como o SnO₂, têm despertado a atenção da comunidade científica.

A primeira aplicação do SnO₂ como fotocatalisador ocorreu em 1976 com o trabalho de Wrighton e colaboradores que usaram um eletrodo de SnO₂ dopado com Sb para formação de gás O₂ sob irradiação ultravioleta (Wrighton *et al.*, 1976). Deste ponto em diante, o SnO₂ tem ganhado notoriedade devido a sua estabilidade química, alto potencial de oxidação, resistência

a corrosão, não toxicidade, eficiência econômica e baixo custo ambiental. Essas propriedades são semelhantes às do TiO₂, que atualmente representa o material mais utilizado na área.

2.2.1 Óxido de estanho(IV) – SnO₂

O óxido de estanho(IV) (SnO₂) é um material semicondutor com importância tecnológica devido ao seu uso em diversas áreas, como sensores de gases, dispositivos fotovoltaicos, eletrodos para células de combustível, transistores, “display” de cristal líquido, dispositivos optoeletrônicos, catalisadores e fotocatalisadores (Balakrishnan *et al.*, 2022; Pan *et al.*, 2010; Soltan *et al.*, 2017). Este óxido pode ser obtido diretamente pela oxidação do estanho metálico, como mostrado nas Equações 12 e 13.

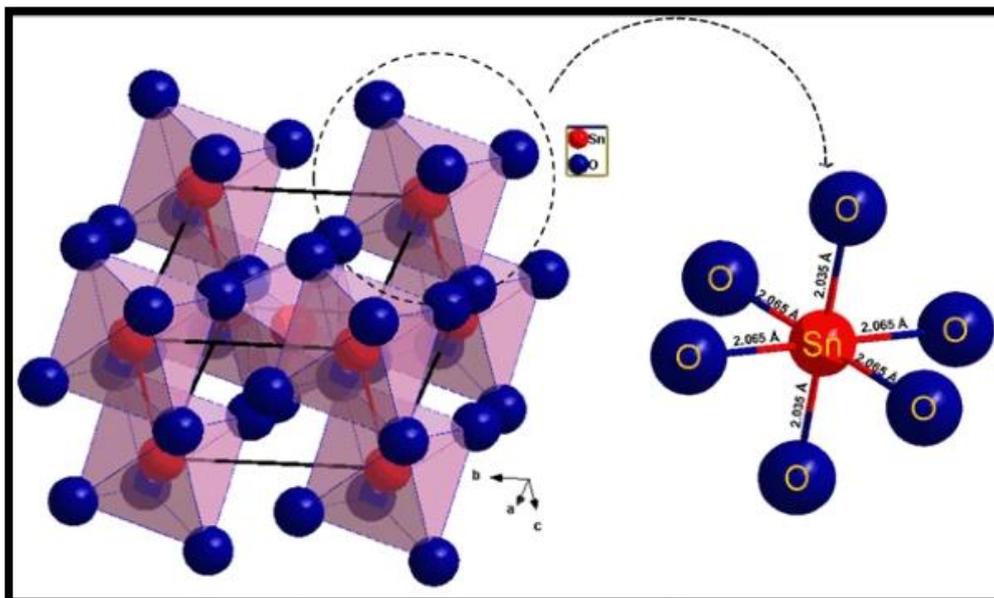


O SnO₂ é um semicondutor do tipo *n* e possui a qualificação de um semicondutor de banda larga (entre 3,5 a 3,8 eV), porque sua banda de valência é composta principalmente por orbitais O_{2p} e sua banda de condução é formada por orbitais Sn_{5s} e Sn_{5p} (Yu *et al.*, 2020). Assim, o SnO₂ absorve principalmente luz UV e, durante o processo fotocatalítico, o par elétron/lacuna se recombina facilmente (Zhu *et al.*, 2015). A diminuição do *gap* óptico do SnO₂ depende de desvios das composições estequiométricas, como a dopagem metal/óxido, e da concentração de átomos de Sn intersticiais (Batzill & Diebold, 2005; Pan *et al.*, 2010).

Em relação às propriedades cristalinas, em condições ambientes, este material possui estrutura cristalina do tipo rutilo pertencente ao grupo espacial P_{42/mnm} (136). A célula unitária do óxido de estanho rutilo é representada pela Figura 4 e contém o íon Sn⁴⁺ no centro de um octaedro formado por íons O²⁻, enquanto cada íon oxigênio é circundado por três íons Sn⁴⁺ em formato de triângulo isósceles (Soltan *et al.*, 2017). A distância entre os átomos nas ligações é igual a 2 × 2,035 Å e 4 × 2,065 Å como expresso na Figura 4A.

Ademais, o SnO₂ possui outros polimorfos estruturalmente estáveis, e Balakrishnan *et al.* 2022 investigaram a estabilidade de 11 polimorfos de baixa simetria, como visto na Figura 5: P $\bar{3}$, Fm $\bar{3}m$, I 4 1/amd, P 4₂/mnm, I 4/m, Imma, Pnnm, Pbcn, Pbca, Pnma-I e Pnma-II. As estruturas polimorfas P $\bar{3}$ (147) e Fm $\bar{3}m$ (225) possuem sistema cristalino cúbico, e I4₁/amd (141), P4₂/mnm (136), I4/m (87) estrutura tetragonal, enquanto os demais polimorfos são ortorrômbicos. Os autores relatam que as estruturas dos diferentes polimorfos possuem diferentes unidades de fórmula SnO₂, sendo que o polimorfo rutilo (P4₂/mnm) é mais indicado para estudos fotocatalíticos por ser o polimorfo estruturalmente mais estável.

Figura 4. Representação da célula unitária da estrutura rutilo do SnO₂.

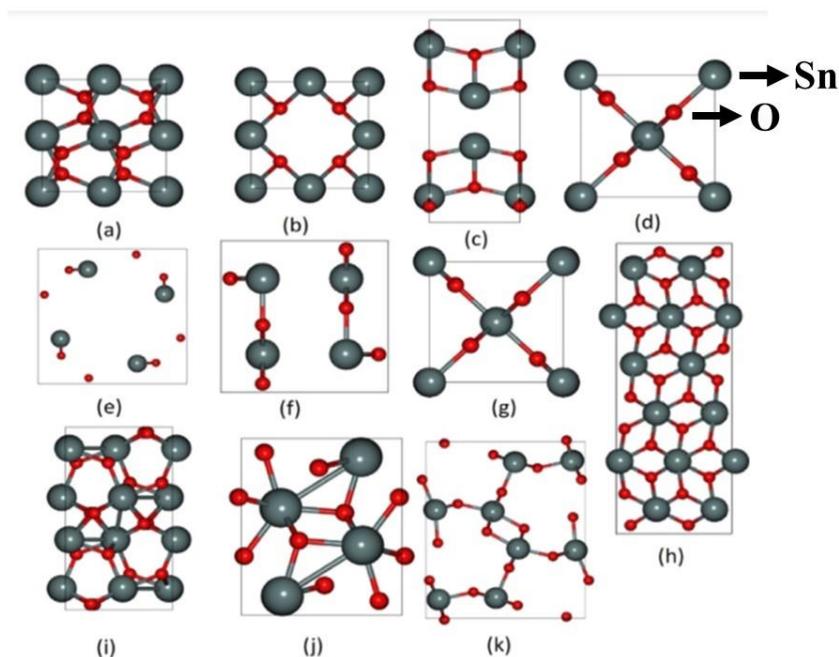


Fonte: Adaptado de Soltan *et al* 2017.

Em seus estudos Balakrishnan e colaboradores (2022) estimaram a energia de *bandgap* das estruturas polimorfas do SnO₂, e os intervalos entre as bandas energéticas dos materiais foram de 3,35; 1,83; 3,38; 2,30; 2,41; 2,37; 2,34, 2,31; 2,31; 2,15; 2,52 eV para os polimorfos Pa $\bar{3}$, Fm $\bar{3}m$, I 4 1/amd, P 42/mnm, I 4/m, Imma, Pnm, Pbcn, Pbca, Pnma-I e Pnma-II, respectivamente. Cabe destacar que os valores de *gap* encontrados para fase rutilo (P42/mnm) foram de 2,30; 2,58; 2,72 e 3,49 eV. O valor de energia de *bandgap* pode apresentar variações entre nanomateriais de acordo com a temperatura e pressão das condições de preparação, bem como, do método de síntese adotado.

Além disso, as fortes propriedades oxidantes da fotoquímica do SnO₂ qualificam este óxido como uma ferramenta favorável para degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso. Usando SnO₂ puro, os processos de transferência de carga podem ser dificultados devido ao seu largo *gap*, no entanto, a dopagem com íons de metais de transição é relatado para modificar as propriedades do SnO₂ em que os íons dopantes inibem as recombinações de carga, diminuindo assim a resistência elétrica (Lin *et al.*, 2012). Este efeito resulta no aumento da capacidade de utilização da luz solar para excitação eletrônica de SnO₂. Além disso, a presença de estados de energia extras, como resultado da dopagem, reduz a separação entre as bandas energéticas, resultando num aumento da atividade fotocatalítica.

Figura 5. Polimorfos estruturais do SnO₂ (a) P42/mnm; (b) Pa3̄; (c) Fm3̄m; (d) I41/amd; (e) P42/mnm (f) I4/m, (g) Imma, (h) Pnnm, (j) Pbca, (k) Pnma-I (l) Pbcn.



Fonte: Adaptado de Balakrishnan *et al* 2022.

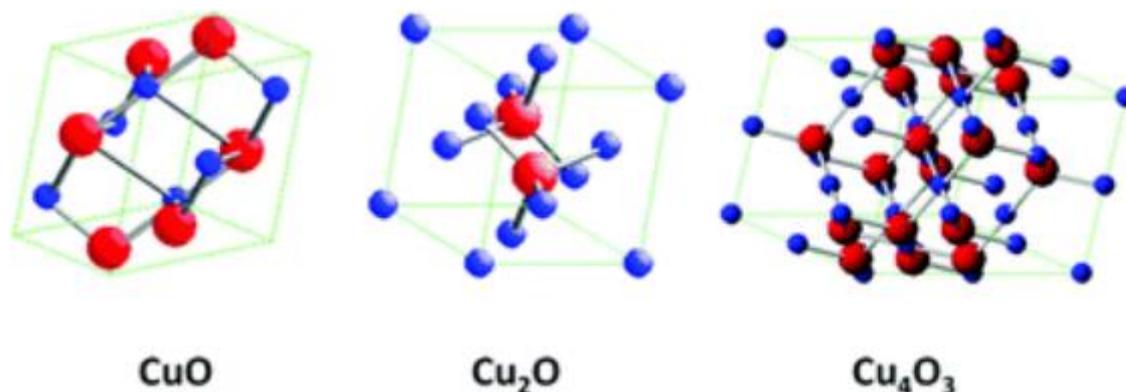
Divya *et al.*, 2020 sintetizou heterojunções formadas entre SnO₂/CuO e SnO₂/NiO pelo método de coprecipitação, e relata que a dopagem do óxido de estanho (IV) com metais de transição diminui o valor de energia de *bandgap* de 2,84 eV (para SnO₂) até entre 2,50 e 2,30 eV nas heterojunções,. Ademais, a inserção de Cu²⁺ em SnO₂ pode afetar positivamente nas propriedades ópticas e eletrônicas do óxido de estanho, pois o íon Cu²⁺ forma um óxido semiconductor do tipo *p* (CuO) e como o SnO₂ é um semiconductor do tipo *n*, a preparação de heterojunções do tipo *p-n* são promissoras porque estes materiais podem diminuir o *bandgap* do SnO₂ e facilitar a promoção de elétrons entre as bandas energéticas dos materiais. Tal diminuição de *gap* tem potencial de aumentar a faixa de absorção de energia das heterojunções para a região visível do espectro.

2.2.2 Óxido de cobre(II) – CuO

O óxido de cobre(II) (CuO) é um óxido semiconductor do tipo *p* com lacunas como portadoras de carga, que se destaca por possuir ampla aplicação em função de suas características de fotoatividade na região do espectro visível e baixa resistência eletrônica, podendo ser empregado em sensores para gases, células solares, materiais semicondutores, catálise e, mais recentemente, na fotocatalise heterogênea (Zoolfakar *et al.*, 2014). O óxido de cobre(II), CuO, apresenta uma estrutura cristalina monoclínica. Aqui, cabe lembrar que existe também o óxido de cobre(I), (Cu₂O), com estrutura cristalina de fase cúbica, e a paramelaconita

(Cu_4O_3), ou seja, um óxido em que o cobre está nos dois estados de oxidação ($\text{Cu}_2\text{O} \cdot 2\text{CuO}$), com estrutura tetragonal (Figura 6).

Figura 6. Estruturas cristalinas de óxidos de cobre.



Fonte: Zoolfakar *et al.*, 2014.

Em relação às propriedades eletrônicas do óxido de cobre(II), seu valor de energia de *bandgap* que pode variar entre 1 a 1,7 eV, sendo qualificado como um semicondutor de banda estreita, cujo valor possibilita que o CuO absorva teoricamente cerca de 40% de energia solar, por este motivo, é muito usado em dispositivos fotovoltaicos (Neumann-Spallard *et al.*, 2022). Estruturas com diferentes morfologias e características mostram que as propriedades químicas, eletrônicas e superficiais do CuO podem variar com a metodologia de síntese e precursores utilizados.

Phiwdang *et al.* 2013 estudaram as propriedades estruturais do CuO obtidos por dois precursores, o CuCl_2 e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ por meio do método de precipitação e chegaram ao entendimento de que os precursores tem grande influência na forma, tamanho e morfologia das partículas obtidas. Christy *et al.*, 2013 obtiveram CuO em nanobastões, empregando um método de combustão usando ácido cítrico, que revelou atividade fotocatalítica e bactericida. Angayarkanni *et al.*, 2021 reportou a síntese por coprecipitação de óxido de cobre(II) puro e dopado com íons Sn, os resultados apresentados no artigo mostram que a dopagem com íons Sn^{3+} no CuO diminui a cristalinidade e o tamanho dos cristalitos. Com relação as características eletrônicas, o artigo menciona que a inserção de ions Sn ao CuO aumentou a resistência eletrônica do material, passando de 1,13 eV para 1,32 eV.

Há poucos relatos de produção de heterojunções baseadas em SnO_2/CuO via o método de coprecipitação, mas segundo Divya *et al.*, 2020 e Ahmad *et al.*, 2017 este método é altamente

³ Os autores não especificam, provavelmente Sn^{4+} , pois SnO é pouco estável nas condições empregadas na síntese.

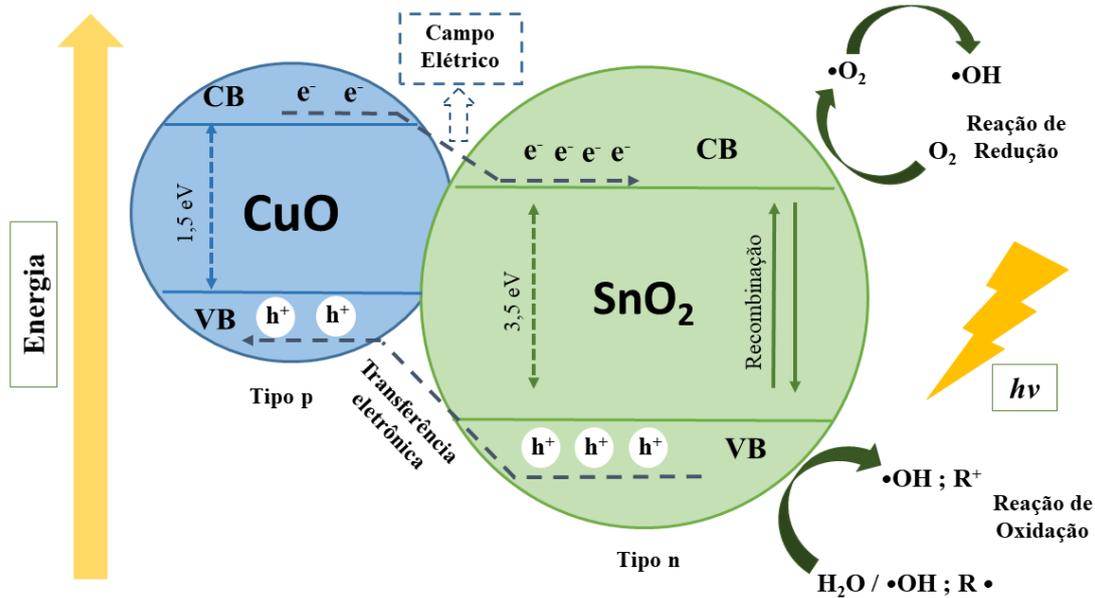
recomendado para síntese desse tipo de material por ser economicamente viável, possuir capacidade de aplicação em larga escala, ser um método rápido, possuir baixo custo quando comparado a outros métodos reportados, trabalhar em pressão e temperatura ambiente e permitir a homogeneidade dos cátions metálicos, resultando assim em materiais com estequiometria uniforme e boas propriedades morfológicas.

2.2.3 Mecanismo eletrônico das heterojunções SnO₂/CuO

Heterojunções semicondutoras são combinações de diferentes óxidos em uma mesma estrutura obtidas por meio de processos controlados. A heteroestrutura é formada pelo acoplamento de dois ou mais semicondutores com diferentes propriedades, as quais irão atuar de forma complementar para melhorar a dinâmica do transporte de elétrons, impulsionado pelo campo elétrico intrínseco da heterojunção. Em heterojunções, os elétrons podem se difundir direcionalmente e este mecanismo favorece a separação do par elétron-lacuna de modo a reduzir as recombinações dos portadores de carga e a elevar a eficiência fotocatalítica (Chen *et al.*, 2018). Como dito anteriormente, em heterojunções semicondutoras são realizadas combinações entre materiais com diferentes energias de *bandgap*, e isto pode resultar em materiais com possibilidade de ativação na região visível do espectro. De forma geral, existe quatro tipos de heterojunções relatadas na literatura: (a) heterojunção semicondutor-metal (S-M); (b) heterojunção do grupo semicondutor-carbono (S-C); (c) heterojunção multicomponente e (d) heterojunção semicondutor-semicondutor (S-S) (Arfaoui *et al.*, 2022).

Heterojunções S-S são relatadas em aplicação na fotocatalise heterogênea pelas características mencionadas acima, sobretudo, pela criação de níveis energéticos conjugados produzindo uma alta eficiência na separação de cargas. Essas heterojunções são divididas em duas diferentes classes: do tipo *n-n* e *p-n* (Arfaoui *et al.*, 2022; Singh *et al.*, 2023). Os semicondutores com heterojunções *p-n* geram regiões carregadas entre as interfaces energéticas, as quais permitem fácil difusão de elétrons e lacunas. Este evento forma potenciais eletrônicos internos que podem direcionar os elétrons e lacunas a se moverem em sentidos inversos. Quando esses materiais recebem fótons com energia igual ou superior as suas energias de *bandgap*, os elétrons direcionados pelo campo elétrico são movidos para banda de condução do semicondutor do tipo *n* e as lacunas são direcionadas para banda de valência do semicondutor do tipo *p*, tal como exemplificado na Figura 7.

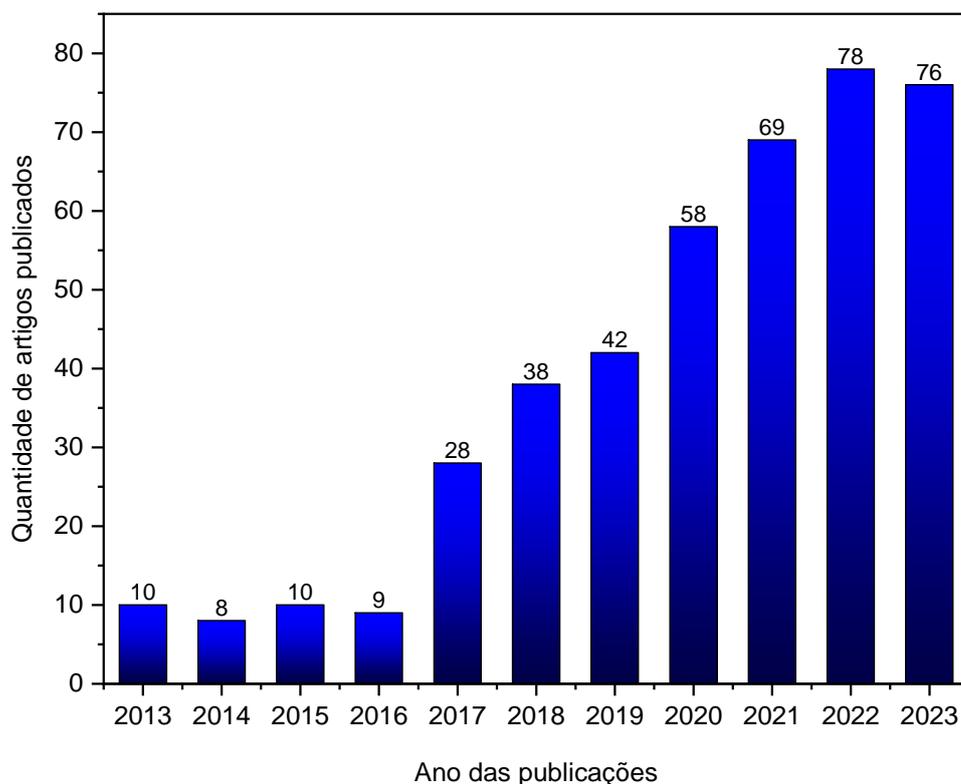
Figura 7. Representação do mecanismo eletrônico de heterojunções *p-n*.



Fonte: Autor, 2023

Os semicondutores do tipo *n* são caracterizados pela presença de elétrons como portadores de carga negativa, já os semicondutores do tipo *p* são definidos como materiais que possuem as lacunas como portadores de carga positiva. E como visto na Figura 7, heterojunções *p-n*, formadas entre SnO_2/CuO , podem ser ativadas empregando luz na região do espectro visível, o que torna as pesquisas atraentes, visto que um dos focos da fotocatalise é a síntese de materiais que possam ser ativados com luz visível. A aplicação convencional de heterojunções SnO_2/CuO é na detecção de substâncias gasosas, revestindo CuO com um material menos condutor como o SnO_2 , com isso possibilitando o aumento da janela de detecção do material para gases como monóxido de carbono (Dhage *et al.*, 2021) ou vapores de etanol (Zhang *et al.*, 2021), tolueno (Hermawan *et al.*, 2020) e formaldeído (Zhu *et al.*, 2019). Além disso, a literatura relata a preparação de heterojunções SnO_2/CuO com o intuito de estudar as propriedades fotoluminescentes e magnéticas deste material (Divya *et al.*, 2020), fotodegradação de fármacos (Yousefi *et al.*, 2021), fotodegradação de corantes industriais (Sun *et al.*, 2022) e produção fotocatalítica de H_2 a partir de ácido acético (Zheng *et al.*, 2012). A Figura 8 apresenta um gráfico de publicações focadas na preparação de heterojunções SnO_2/CuO . Pode-se perceber que o interesse da comunidade científica neste tipo de material exhibe tendência de crescimento entre os anos de 2013 à 2023.

Figura 8. Quantidade de artigos publicados na base de dados ScienceDirect no período de 2013 a 2023 com as palavras chaves “SnO₂, CuO, heterojunctions” em 31/07/2023.



Fonte: Autor, 2023

É importante salientar que há poucos artigos que relatam o uso de heterojunções SnO₂/CuO como fotocatalisadores aplicados à degradação de potenciais poluentes orgânicos, e os principais resultados de alguns destes artigos estão resumidos a seguir.

2.3 Uso da fotocatalise heterogênea na descontaminação de poluentes orgânicos

Sistemas baseados em SnO₂ e CuO exibem propriedades fotocatalíticas interessantes, com possibilidade de aplicação em diferentes campos. Neste sentido, Yousefi *et al.*, 2021 prepararam heterojunções SnO₂/CuO por meio de mistura mecânica e relataram obtenção de fase rutilo para SnO₂, fase monoclínica para CuO. Para o fotocatalisador SnO₂/CuO os autores indicam que o material obtido é de baixa intensidade de sinais no DRX, em comparação aos materiais puros. O fotocatalisador SnO₂/CuO foi aplicado na fotodegradação de fenazopiridina. Nas condições reacionais de 0,8 g L⁻¹ de catalisador, numa solução de 5,5 mg L⁻¹ de fenazopiridina em pH 7, esse sistema foi submetido a irradiação de lâmpadas de Hg (435 nm), em temperatura ambiente e chegou a 28 e 30% de eficiência reacional em 300 minutos.

Kumar *et al.*, 2016 fotodegradaram o corante verde de malaquita sob luz UV fazendo uso do nanocompósitos SnO₂/CuO (com razões molares de 1:1, 1:2, 2:1, 1:0,5, 0,5:1) obtidos

pelo método de combustão. O material com proporção 1:1 apresentou 96% de fotodegradação comparados aos óxidos SnO₂ e CuO não associados em 180 minutos de reação, nas seguintes condições reacionais: concentração de verde de malaquita de 10 mg L⁻¹, concentração de catalisador 20 mg L⁻¹, pH natural da água e lâmpadas de luz ultravioleta (15 W), em temperatura ambiente.

Xia *et al.*, 2007 sintetizou pelo método de coprecipitação uma heterojunção entre SnO₂/CuO para aplicação sob luz Xenon, em fotodegradação do corante Acid Blue 62, sob lâmpadas de Xenon 500W, semelhante a emissão espectral do sol, temperatura e pH naturais, em 1 g L⁻¹ de catalisador, concentração de Acid Blue 62 50 mg L⁻¹. Os pesquisadores realizaram experimentos em comparação com o TiO₂ comercial. Os resultados mostraram que até 95,4% do corante foi degradado em 120 min, em contrapartida, somente 68,4% foi degradado empregando TiO₂ comercial. Os autores atribuíram essa melhoria na degradação pelo efeito sinérgico na absorção de luz e eficiência na separação dos portadores de carga.

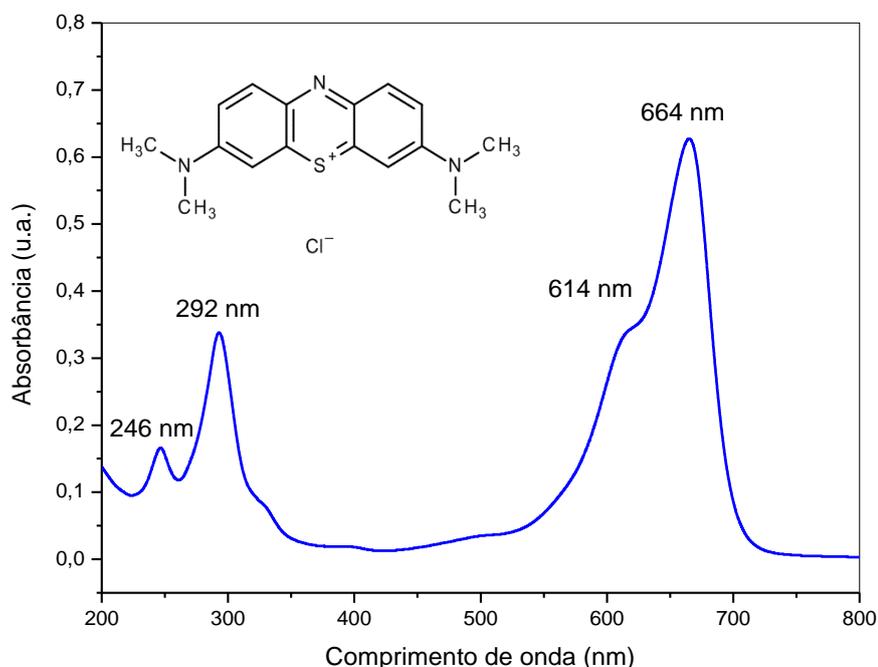
Pavitra *et al.*, 2020 sintetizaram uma solução sólida entre SnO₂ e CuO pelo método de precipitação e relataram a diminuição do *bandgap* em relação aos óxidos individuais quando da obtenção de uma heterojunção. Sobre as propriedades texturais, o artigo aponta que a heterojunção obteve maior valor de área superficial que os óxidos puros. Essas propriedades aprimoradas do material SnO₂/CuO mostraram eficiência na degradação fotocatalítica de corantes aniônicos e catiônicos. As reações foram conduzidas sob irradiação de luz UV de 250 W, 50 mg de fotocatalisador, 5 ppm dos corantes, pH 6 e temperatura ambiente. Como corante aniônico, os autores usaram alaranjado de metila e obtiveram 47% de eficiência reacional, como corante catiônico, os autores empregaram azul de metileno e atingiram 86% de degradação.

2.3.1 Azul de metileno

O azul de metileno é um composto orgânico aromático heterocíclico da classe dos fenotiazinas, comercializado como um sólido verde, inodoro, produzindo uma solução azul quando solubilizado em água. É um corante catiônico em solução aquosa com carga positiva deslocalizada entre os grupamentos amina e o átomo de enxofre, com fórmula molecular C₁₆H₁₈ClN₃S e massa molar 319,85 g mol⁻¹. Este composto possui aplicações em variados campos como na farmacologia, biologia e principalmente como corante catiônico na indústria química, sendo frequentemente usado como colorante sintético para tingimento de tecidos, papéis, couros e nas demais aplicações têxteis. Em razão de seu grande uso industrial, um grande volume de efluentes contendo azul de metileno é descartado sem tratamento prévio, fato que pode afetar seriamente o meio ambiente, causando poluição de sistemas aquáticos por

mudar as características organolépticas da água (Dinh *et al.*, 2019). O azul de metileno é considerado um potencial poluente orgânico por ser ambientalmente persistente, tóxico, carcinogênico e mutagênico (Oladoye *et al.*, 2022; Pavitra *et al.*, 2020). A fórmula estrutural bem como o espectro de absorção deste corante está indicada na Figura 9.

Figura 9. Estrutura e espectro de absorção no ultravioleta-visível do azul de metileno.

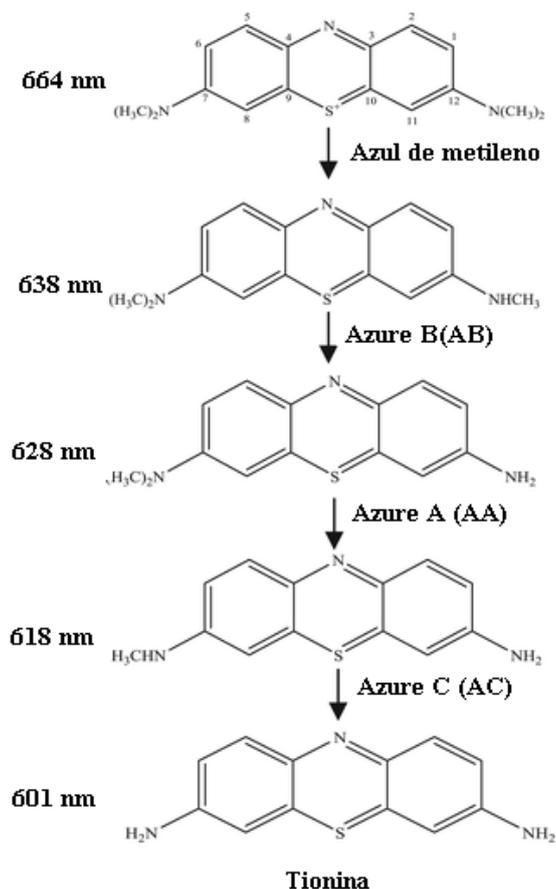


Fonte: Autor, 2023.

Como explícito na Figura 9, o azul de metileno possui absorção máxima em 664, 614 e 292 nm. A diminuição da intensidade da banda situada em 664 nm é usada para monitorar a fotodegradação do azul de metileno. Estudos anteriores relatam que a fotodegradação deste corante pode seguir duas vias: i) clivagem do grupo cromóforo; ou ii) por sucessivas reações de N-desmetilação, sendo que em geral, as duas vias ocorrem de forma simultânea durante o processo (Dinh *et al.*, 2019; Oladoye *et al.*, 2022; Pavitra *et al.*, 2020). A via de clivagem do grupo cromóforo é evidenciada através da diminuição acentuada do sinal em 664 nm e neste mecanismo ocorre a destruição dos anéis aromáticos conjugados da estrutura do composto. De forma paralela pode ocorrer a via de n-desmetilação, e neste mecanismo uma fração dos grupos auxocrômicos (metil ou metilalanina) são degradados, formando compostos intermediários. A formação destes compostos intermediários é evidenciada pelo deslocamento da principal banda de absorção de azul de metileno, que se desvia para o azul, de 664 para 601 nm. Os produtos intermediários relatados pela literatura provenientes da fotodegradação do azul de metileno são

azure B (638 nm), azure A (628 nm), azure C (618 nm) e tionina (601 nm) como visto na Figura 10.

Figura 10. Estrutura de intermediários formados a partir do Azul de metileno e seus respectivos comprimentos de onda.



Fonte: Zhou *et al.*, 2019

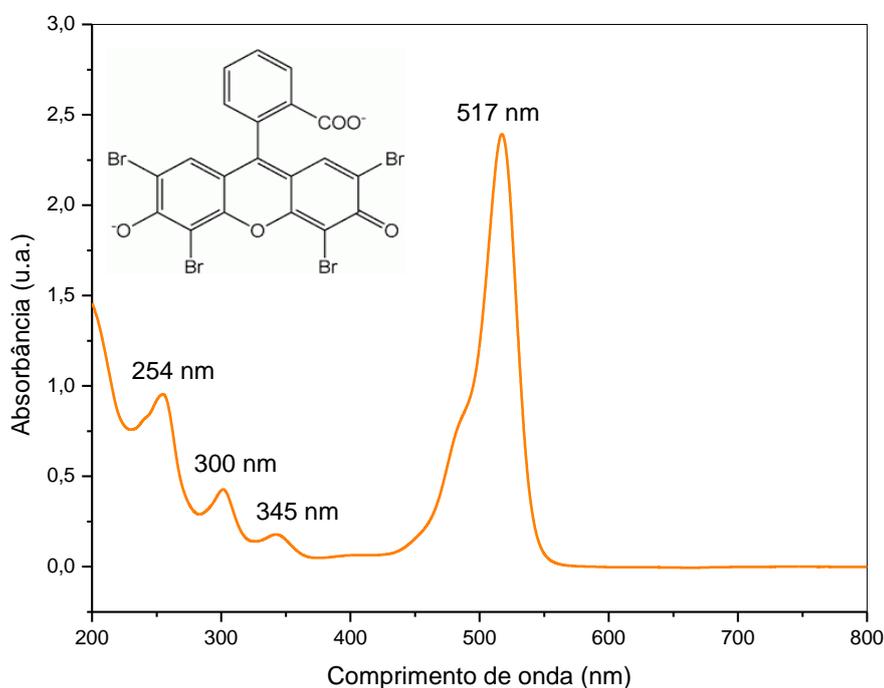
Neste contexto, é indispensável o desenvolvimento de tecnologias que possam eliminar corantes de efluentes industriais, tendo em vista que a presença destes agentes no meio ambiente pode ser prejudicial a sistemas aquáticos e potencialmente a vida humana.

2.3.2 Eosina Y

A eosina Y é um composto orgânico sintético pertencente ao grupo xanteno, também conhecida como vermelho ácido 87. É um corante aniônico, pois em solução aquosa, os grupamentos carboxila assumem carga negativa. Esta molécula possui característica fluorescente e é usado em análises histológicas para conferir cor ao citoplasma das células e é empregada como corantes para tingir produtos têxteis e papel (Buledi *et al.*, 2021; Lynch *et al.*, 2019). Este composto possui fórmula molecular $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{Na}_2\text{O}_5$, massa molar $691.83 \text{ g mol}^{-1}$ e produz uma solução de pigmentação vermelha quando disperso em água. Sua estrutura é

definida como um sistema π conjugado, resultando numa forte absorção na região visível do espectro e suas bandas de absorção estão situadas em 517, 345, 300 e 254 nm (Figura 11).

Figura 11. Estrutura e espectro de absorção no ultravioleta-visível da eosina Y.



Fonte: Autor, 2023.

Atualmente, poucos trabalhos abordam a fotodegradação de eosina Y, por isso os mecanismos de fotodegradação deste corante são pouco relatados, mas sabe-se a degradação destes corantes ocorre por duas vias: a clivagem dos anéis aromáticos e a desbromação (Lynch *et al.*, 2019; Buledi *et al.*, 2021; Sharma *et al.*, 2017;). Neste sentido, Buledi *et al.*, 2021 prepararam CuO e aplicaram na fotodegradação de corantes do grupo xanteno, usando rodamina B (catiônico) e eosina Y (aniônico). As reações foram conduzidas a uma concentração de substrato de 0,01 mM, com adição de 0,005 mol L⁻¹ de NaBH₄, temperatura ambiente, concentração de fotocatalisador de 0,8 g L⁻¹, sob luz solar. Os resultados do estudo indicam fase monoclinica para CuO com *gap* óptico de 2,5 eV, e em relação à eficiência reacional a via de fotodegradação predominante foi a clivagem do grupo cromóforo chegando a 97% para rodamina B e 95% para eosina Y.

Sharma *et al.*, 2017 prepararam, através do método de precipitação, ZnO e calcinou as amostras em 300 e 700 °C. Os resultados de caracterização mostraram fase wurtzita e a estrutura hexagonal para as nanopartículas de ZnO, possuindo *bandgap* de 3,29 eV. Esses fotocatalisadores foram aplicados, sob luz solar natural, 1,0 g L⁻¹ de catalisador, 0,0001 M de eosina Y, em 38 °C em pH natural. A degradação de eosina Y, usando radiação solar, atingiu

eficiência reacional de 45% para ZnO-300 °C e 78% para ZnO-700 °C, seguidos de 1,56 e 2,76% de eficiência fotônica, respectivamente.

Reações de degradação fotocatalítica de corantes são largamente investigadas pela comunidade científica, por apresentarem eficiência reacional, facilidade e baixo custo de operação quando comparados a outras tecnologias. Essas reações de degradação são importantes para fornecer uma alternativa à problemática ambiental geradas a partir do descarte inadequado de efluentes industriais contaminados. Além disso, estudos recentes na área de fotocatalise heterogênea usam a degradação de corantes para entender o comportamento reacional dos catalisadores e posteriormente aplicar os materiais em outras matrizes orgânicas, como por exemplo a biomassa (Payormhorm *et al.*, 2017).

2.4 Fotocatálise heterogênea aplicada a conversão de biomassa

O uso convencional da fotocatalise heterogênea é empregada na purificação do ar, bem como na descontaminação de efluentes industriais orgânicos. A ação desses fotocatalisadores mostram-se eficientes, pois podem conduzir à completa mineralização do poluente, em que o objetivo principal é o de degradar as substâncias, buscando a formando CO₂ e H₂O. Em paralelo, os processos fotocatalíticos heterogêneos vêm sendo investigados em aplicações que visam a produção de hidrogênio (Kozlova *et al.*, 2021), redução de CO₂ (Wang *et al.*, 2021), conversão do gás metano (Song & Ye, 2022) e, mais recentemente, na conversão de açúcares e polióis em insumos químicos de interesse industrial (blocos de construção) (Vilcoq *et al.*, 2014; Mendonza *et al.*, 2019).

Os blocos de construção são moléculas orgânicas que possuem em sua estrutura múltiplos grupos funcionais, que podem ser utilizados na indústria química como reagentes ou intermediários reacionais, possibilitando a obtenção de compostos e produtos de alto valor comercial. Neste contexto, a produção de blocos de construção a partir de biomassa, utilizando fotocatalisadores heterogêneos é considerado uma das tecnologias mais promissoras para geração de produtos químicos renováveis, sustentáveis e com uso de energia limpa (Zhang *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2021).

Destaca-se ainda que as tecnologias fotocatalíticas estão em concordância com os 12 princípios da química verde, em que o sexto princípio visa à produção de processos com elevada eficiência energética, que não gerem impactos ambientais negativos e que demandem pouca energia para sua operação. O sétimo princípio da química verde recomenda o uso de fontes renováveis de matérias-primas e, neste trabalho, tem-se como objetivo a utilização de matrizes orgânicas renováveis derivadas da biomassa. E por fim, o nono princípio da química verde

sugere o uso de materiais catalíticos e uma das propostas do presente estudo é a preparação de heterojunções SnO₂/CuO que possuam eficiência na fotoconversão de biomassa em produtos de interesse industrial.

Neste sentido, cabe citar o trabalho desenvolvido por Payormhorm *et al.*, 2017 que sintetizou TiO₂ através do método sol-gel e aplicou este material na conversão fotocatalítica de glicose, usando radiação UV (365nm). Os autores relatam a obtenção de xilitol e ácido glucônico, e também porções menores de arabinose e ácido fórmico. Zhang *et al.*, 2022 prepararam fotocatalisadores baseados em BiOBr/Zn_x@SnO_{2-n} em condição alcalina e aplicaram estes materiais na conversão fotocatalítica de frutose, os resultados do artigo apontam a seletiva produção de ácido láctico, chegando a 78% de conversão de frutose a ácido láctico.

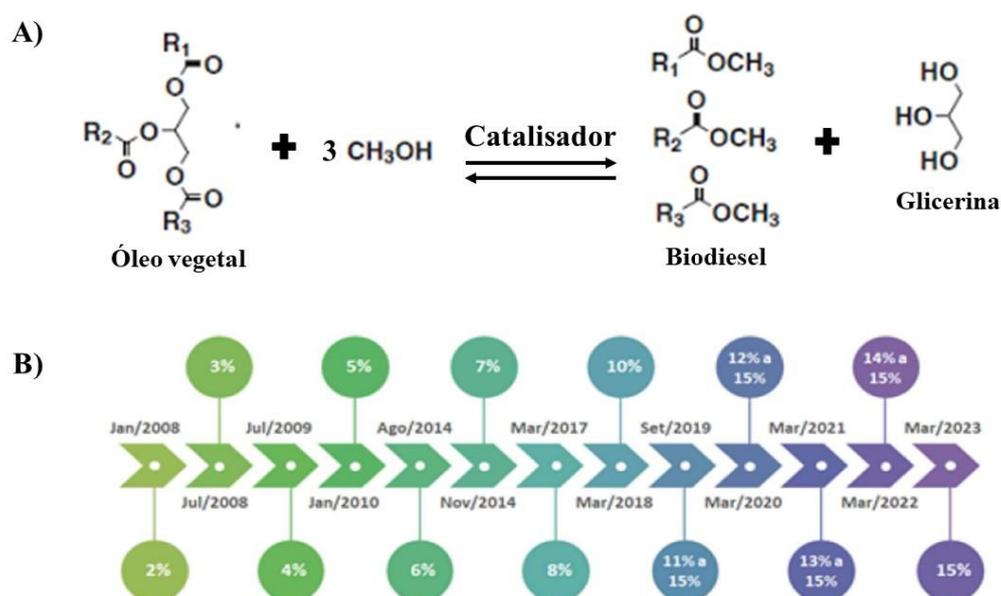
Payormhorm *et al.*, 2020 relata a conversão fotocatalítica de glicerol, fazendo uso de uma heterojunção do tipo TiO₂/carbono e luz visível ($\lambda > 400$ nm). O estudo menciona a obtenção de gliceraldeído, di-hidroxiketona, ácido fórmico e ácido acético, sendo ácido fórmico o principal produto. Ademais, o glicerol representa uma molécula interessante para produção de blocos de construção através de fotocatalise heterogênea, pois essa molécula é o principal coproduto da síntese de biocombustíveis, o que tem aumentado suas reservas e diminuído seu valor de mercado, tendo em vista que a área de produção de biocombustíveis está em crescimento exponencial no Brasil e no mundo.

2.4.1 Cenários da produção de biodiesel e aplicação do glicerol

Em 2004 ocorreu o lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) que é uma ação estratégica interministerial que teve como objetivo a implementação da cadeia de produção do biodiesel no Brasil. As diretrizes principais do programa foram implantar um programa de promoção da sustentabilidade, inclusão social através da geração de emprego e renda, garantia de qualidade e preços competitivos, com produção de biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas, fortalecendo as potencialidades locais para produção de matéria prima para o biodiesel (PNPB, Histórico do Programa, 2015).

Produzido a partir de gorduras e óleos animais ou vegetais, o biodiesel é considerado um combustível renovável. E como já é sabido o Brasil possui dezenas de espécies vegetais que podem servir de matéria-prima para produção de biodiesel, tais como mamona, dendê, girassol, canola, soja, gergelim e entre outros (Nota técnica conjunta SEI/ANP 10/2021). O processo de produção envolve uma reação de transesterificação de um mol de óleo ou gordura vegetal ou animal com três mols de álcool, originando a formação de o biodiesel e glicerina, como visto na Figura 12 – A.

Figura 12. A) Reação de síntese de biodiesel por transesterificação; B) Linha do tempo dos percentuais de adição de biodiesel para formulação do diesel B.



Fonte: Adaptado de Nota técnica conjunta SEI/ANP 10/2021.

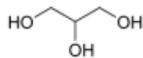
O crescente interesse em torno da produção de biodiesel é pautado na possibilidade de substituição total ou parcial do diesel de fonte fóssil pelo biocombustível renovável. Esta possibilidade impacta diretamente os setores automotivos e de geradores de energia. Conforme informações da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível) se tornou obrigatório em 2008 a inserção de 2% de biodiesel ao diesel comercializado para formação do diesel B2, e atualmente o teor de biodiesel aditado ao diesel está fixado em 10%, percentual está defasado em comparação à meta estabelecida pela ANP que prospectava 14% como visto na Figura 12B. Contudo, notícias recentes apontam para a retomada da meta traçada pela agência reguladora, em que saíremos do diesel B10 para o diesel B15 a partir de abril de 2023, fato que pode promover a sustentabilidade, a produção de empregos e aumentar as reservas de glicerina (Brasil, 2023).

A glicerina é o coproduto bruto da cadeia de síntese do biodiesel, que corresponde à aproximadamente 10% em massa do biodiesel produzido, em que para cada 90 m³ de biodiesel produzidos por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m³ de glicerina. No ano de 2021 estima-se que tenha sido produzida 680 mil toneladas e exportado 346 mil toneladas de glicerina derivadas de transesterificação de óleos vegetais (Empresa de Pesquisa Energética, 2022). Esse cenário aponta que a valorização do uso comercial do biodiesel acarreta volumes extras de glicerina, que pode ser usado em diferentes aplicações agregando valor em variadas cadeias produtivas.

O glicerol é uma classificação para a glicerina refinada, que possui maior pureza e melhores preços no mercado em relação à glicerina bruta. Atualmente, a glicerina purificada tem grande aplicação nos setores de produtos cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e na produção de fumo. Já na área de transformação química o glicerol vem ganhando cada vez mais espaço na produção de explosivos, nitroglicerina, formação de resinas alquídicas e mais recentemente na conversão em produtos de alto valor agregado (Kozlova *et al.*, 2021; Chehadi *et al.*, 2019).

Segundo a IUPAC a nomenclatura química do glicerol é 1-2-3-propanotiol, sendo um tri-alcool com três carbonos em sua cadeia principal. Os três grupos hidroxila presentes na estrutura do glicerol são os responsáveis por sua natureza higroscópica e fácil solubilidade em água, e por sua capacidade de formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Estudos teóricos desenvolvidos por Callam *et al.*, 2001 indicam que para molécula de glicerol há 126 confôrmeros possíveis, e, a conformação de menor energia no estado gasoso recebe o nome de gG'g,g'Gg ($\gamma\gamma$). Em meio aquoso a molécula é estabilizada por ligações de hidrogênio intramoleculares e solvatação intermolecular dos grupos OH da água, originando a estrutura exibida na Tabela 3, que representa a estrutura mais estável considerando a solvatação (Beatriz *et al.*, 2011).

Tabela 3. Estrutura, fórmula molecular e propriedades físicas do glicerol

<i>Estrutura</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Massa molar</i>	<i>Densidade</i>	<i>Ponto de fusão</i>
	C ₃ H ₈ O ₃	92,09 g mol ⁻¹	1,26 g cm ⁻³	18,1 °C

Fonte: Autor, 2023

Como anteriormente mencionado, a comunidade científica tem investido na transformação do volume excedente de glicerol em moléculas consideradas blocos de construção. Para isto vários processos de conversão catalítica têm sido adotados, tais como: oxidação, oligomerização, esterificação, hidrogenólise, desidratação, pirólise, acetilação e, mais recentemente, a fotocatalise heterogênea. Os processos convencionais de conversão catalíticas requerem condições reacionais severas, como altas temperaturas e/ou altas pressões. Em contrapartida, a fotocatalise heterogênea trabalha em condições brandas de reação, como pressão e temperatura ambiente, e tem mostrado resultados eficientes na conversão de glicerol como reportado a seguir.

Limpachanangkul *et al.*, 2020 sintetizou dois polimorfos de óxido de bismuto e aplicou estes materiais junto com H₂O₂ na transformação fotocatalítica do glicerol, usando irradiação de lâmpadas de Hg UV-visível 120 W, concentração de glicerol de 0.3 mol L⁻¹ e 300 mg de fotocatalisador, em temperatura ambiente. Como resultados o artigo menciona que o óxido de bismuto, em fase monoclinica, apresentou melhor eficiência na conversão de glicerol, gerando produtos como di-hidroxicetona, gliceraldeído, ácido glicólico, ácido glicérico, ácido fórmico e ácido glioxílico. Com a seletividade reacional inclinada para produção de ácido glioxílico.

Mendonza *et al.*, 2019 preparou argila modificada com íons Fe, irradiada com luz UV ($\lambda = 254$ nm), e obtiveram como principais produtos di-hidroxicetona e gliceraldeído. O mesmo trabalho compara a eficiência entre o material sintetizado e dióxido de titânio comercial, e ambos se mostram seletivos para gliceraldeído e di-hidroxicetona. O estudo também menciona formação de outros produtos, mas não os especifica quais espécies foram geradas.

Zhao *et al.*, 2019 relata a oxidação seletiva de glicerol fazendo uso de uma heterojunção entre Bi/Mo usando lâmpada 125 W por 240 minutos, os autores relatam formação seletiva de di-hidroxicetona, não havendo detecção de outros produtos. Chehadi *et al.*, 2019 fizeram uso de uma mistura física entre nanopartículas de Au e TiO₂ comercial, e esses fotocatalisadores foram irradiados com luz visível ($\lambda = 532$ nm), e decorridos 120 minutos de reação obteve-se ácido fórmico, ácido láctico, ácido tartrônico e ácido glicérico.

Kozlova *et al.*, 2021 preparou duas heterojunções baseados Pt-TiO₂ e CuOx-TiO₂ através de um método de síntese em estado sólido e aplicaram esses materiais sob irradiação de lâmpadas de Hg ($\lambda = 380$ nm). Os testes reacionais foram conduzidos sobre atmosfera de He e decorridos 300 minutos de reação, os autores relatam obtenção de gás hidrogênio, di-hidroxicetona e gliceraldeído.

3. Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Preparar óxidos individuais de SnO₂ e CuO e heterojunções entre óxido de estanho (IV) (SnO₂) e íons cobre (Cu²⁺) em diferentes proporções, estudar as propriedades estruturais, texturais e eletrônicas dos materiais obtidos e avaliar o desempenho fotocatalítico das heterojunções nas reações de fotodegradação de corantes aniônicos e catiônicos.

3.2 Objetivos Específicos

- Síntese dos óxidos de SnO₂ e CuO individuais pelo método de precipitação;
- Síntese de óxidos mistos com heterojunções de SnO₂/CuO, usando os precursores: tetracloreto de estanho (IV), cloreto de cobre(II) através do método de coprecipitação;
- Caracterização dos materiais através das seguintes técnicas: Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia de reflectância difusa (DRS), Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR e FTIR-py), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX) e Análise de fisissorção de N₂ usando o método B.E.T. e B.J.H.;
- Testes fotocatalíticos, na seguinte ordem: a) Fotodegradação de azul de metileno; b) Fotodegradação de eosina Y;

4. Metodologia

4.1 Reagentes e solventes utilizados

Os reagentes e solventes utilizados nos experimentos deste trabalho estão listados na Tabela 4 com suas respectivas fórmulas moleculares, fornecedores e grau pureza.

Tabela 4. Solventes e reagentes utilizados

<i>Reagentes</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Fornecedores</i>	<i>Pureza (%)</i>
<i>Tetracloroeto de estanho IV pentahidratado</i>	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	15
<i>Hidróxido de Amônio</i>	NH_4OH	Dinâmica	24-26
<i>Cloreto de cobre II dihidratado</i>	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99
<i>Ácido Fosfórico</i>	H_3PO_4	Merk	85
<i>Hidróxido de Sódio</i>	NaOH	Synth	97-98
<i>Água</i>	H_2O	--	--

Fonte: Autor, 2023

4.2 Procedimento de síntese

4.2.1 Síntese de SnO_2 e CuO individuais

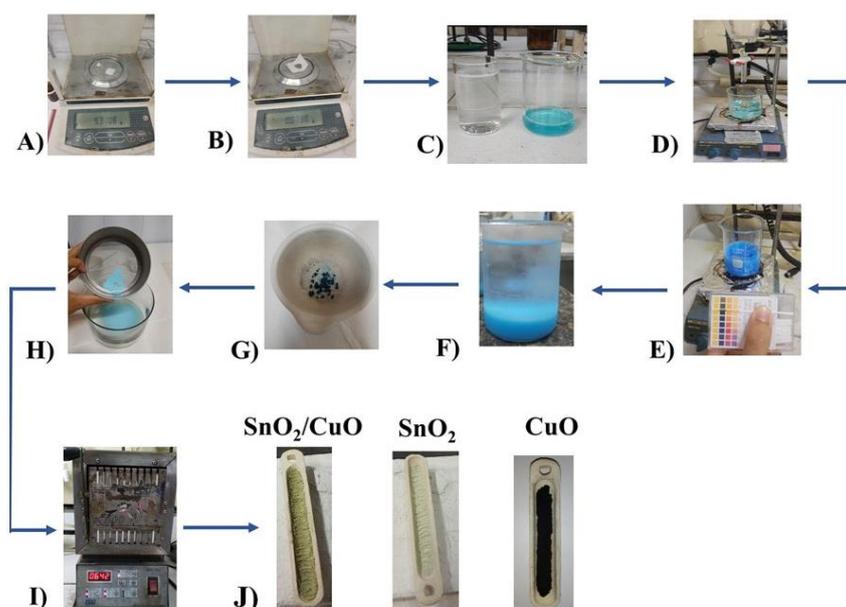
O óxido de estanho(IV) foi preparado a partir de uma solução 0,2 M de tetracloroeto de estanho penta-hidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), a qual foi submetida à agitação vigorosa e gotejamento do agente precipitante (NH_4OH) até atingir $\text{pH} \cong 8,5$. Neste momento observou-se a formação do precipitado e esta mistura foi submetida à agitação vigorosa por 2 horas. Posteriormente, adicionou-se água deionizada e agitou-se o catalisador em suspensão, e após a decantação do precipitado retirou-se o sobrenadante, esse procedimento de lavagem foi repetido com o intuito de eliminar íons cloreto da solução. Em seguida, o material foi seco em estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 horas. O material é então macerado, peneirado em peneira granulométrica de 20 mesh e submetido à calcinação por 4 horas a $550\text{ }^\circ\text{C}$ em forno tipo mufla. A metodologia mencionada foi replicada para a síntese do CuO , sendo que a fonte de cobre foi obtida a partir de uma solução de 0,2 M de cloreto de cobre (II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

4.2.2 Síntese das heterojunções SnO_2/CuO

Foram idealizadas misturas de óxidos de $\text{SnO}_2:\text{CuO}$ nas proporções molares de 95:5, 85:15 e 75:25, nomeados como SnO_2/CuO -5%, SnO_2/CuO -15%, SnO_2/CuO -25%, respectivamente. Após, como indicado na Figura 13, foi calculada e pesada a quantidade necessária dos precursores de estanho e cobre, que foram dissolvidos em 100 mL de água deionizada (Etapas A, B e C). À solução, sob forte agitação, gotejou-se hidróxido de amônio

(NH_4OH) até atingir $\text{pH} \cong 8,5$, gerando um precipitado azul (Etapa D e E). Em seguida, o precipitado permaneceu em agitação constante por 2 horas. Após esse período, o sólido foi recuperado por filtração, e lavado várias vezes com água deionizada para eliminação de íons cloreto (Etapa F). O sólido obtido foi seco em estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 horas (Etapa G). Em seguida, o sólido foi macerado e peneirado em peneira granulométrica de 20 mesh e calcinados em $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas em forno tipo mufla (Etapas H, I e J).

Figura 13. Procedimento de síntese dos materiais, sendo: A) e B) pesagem dos precursores; C) solubilização em água deionizada; D) gotejamento do agente precipitante; E) aferição do $\text{pH} \cong 8,5$; F) etapa de lavagem; G) secagem do material; H) peneiração em peneira granulométrica; I) e J) calcinação dos materiais.



(Fonte: Autor, 2023).

4.3 Caracterização

Após a síntese, os materiais foram caracterizados pelas técnicas de Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FTIR), Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS), Espectroscopia Raman e Análise por fisissorção de nitrogênio via método B. E. T.

4.3.1 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi usada com o intuito de investigar as propriedades estruturais dos materiais sintetizados. E foi realizada utilizando o equipamento modelo XRD-6000 da Shimadzu com fonte de radiação de $\text{CuK } \alpha$, voltagem de 30KV, corrente 30 mA, com filtro de Ni. Foi usado o método de pó para realização das medidas, as análises foram realizadas na faixa 2θ de 10° a 80° graus, em temperatura ambiente. As fases cristalinas foram identificadas

usando o banco de dados do Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD - *International Centre for Diffraction Data*).

Os valores de FWHM foram determinados a partir do software ORIGIN o tamanho do cristalito para as amostras analisadas foi calculado a partir da equação de Scherrer.

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad 14$$

Onde:

D = tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada ($\text{CuK}\alpha$);

θ = ângulo de difração;

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

4.3.2 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos em um espectrofotômetro Thermo Scientific modelo Nicolet IR200, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , usando pastilhas de brometo de potássio (KBr) como agente dispersante. De início as amostras e o KBr foram pesados, para a confecção das pastilhas. Onde, em média 1,0 mg de amostra foi misturada a 100 mg do brometo de potássio previamente seco em estufa e macerado e homogeneizado em almofariz de ágata. A técnica de espectroscopia vibracional na região de infravermelho foi utilizada para identificar os grupos funcionais presentes nos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas.

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

As excitações eletrônicas dos materiais sintetizados foram medidas em um espectrofotômetro Shimadzu (UV-2600) com resolução espectral de 8 cm^{-1} , usando a esfera integradora externa, como acessório para análises de sólidos. Os espectros foram obtidos por absorbância em função do comprimento de onda. A faixa usada para as análises analisada foi de 200-800nm, com espaçamento de 0,2nm. Os fotocatalisadores foram depositados no suporte para sólidos e foram analisados em triplicata. O *gap* óptico foi calculado a partir da curva de refletância difusa de acordo com o método desenvolvido por Wood & Tauc. O de *bandgap* de cada material pode ser definido a partir de seu espectro de absorção pela seguinte relação (Equação 15) (Murphy, 2007):

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad 15$$

onde:

α = coeficiente de absorção;

h = constante de Planck;

ν = número de onda;

A = uma constante

E_g = região entre as bandas de energia em que $n = 1/2$ para materiais com band gap direto e $n = 2$ para materiais com *bandgap* indireto (Pang & Abdullah, 2012).

Os valores da energia de *bandgap* (E_{gap}) de todos os materiais sintetizados neste estudo, foram calculados a partir do gráfico traçado entre $(\alpha h\nu)^2$ versus energia de fóton (eV), essa representação do *gap* óptico (E_{gap}) de um semicondutor pode ser estimada e é conhecida por gráfico de Tauc (Equação 16). A energia de *bandgap* também é comumente descrita resumidamente:

$$E_{gap} = \frac{1240}{\lambda_{gap}} \quad 16$$

Onde:

E_{gap} = energia de gap (eV);

λ_{gap} = comprimento de onda relacionado à região íngreme do gráfico.

4.3.4 Análise por fisissorção de nitrogênio

Fez-se uso do instrumento da marca Nova 2200. A princípio foi feito um pré-tratamento térmico nos catalisadores visando eliminar unidade a 100 °C sob vácuo por 12 horas. Em seguida, os materiais foram submetidos às análises de adsorção/dessorção física a N_2 -196 °C. A área superficial específica foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) e o área e volume de poro foram determinados pelo método B. J. H. e B.J.H.

4.3.5 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman foram obtidos empregando o equipamento Renishaw Sistem In Via Raman Microscope, modelo inVia Reflex, com laser de 785 nm, aumento de 50x, usando o método de varredura estendido, 5 acumulações e com o tempo de exposição de 10 segundos, usando potência de saída do feixe de aproximadamente 10 mW.

As análises de espectroscopia Raman foram empregadas com intuito de identificar as estruturas moleculares por meio de seus modos vibracionais e avaliar a organização dos materiais a curto alcance.

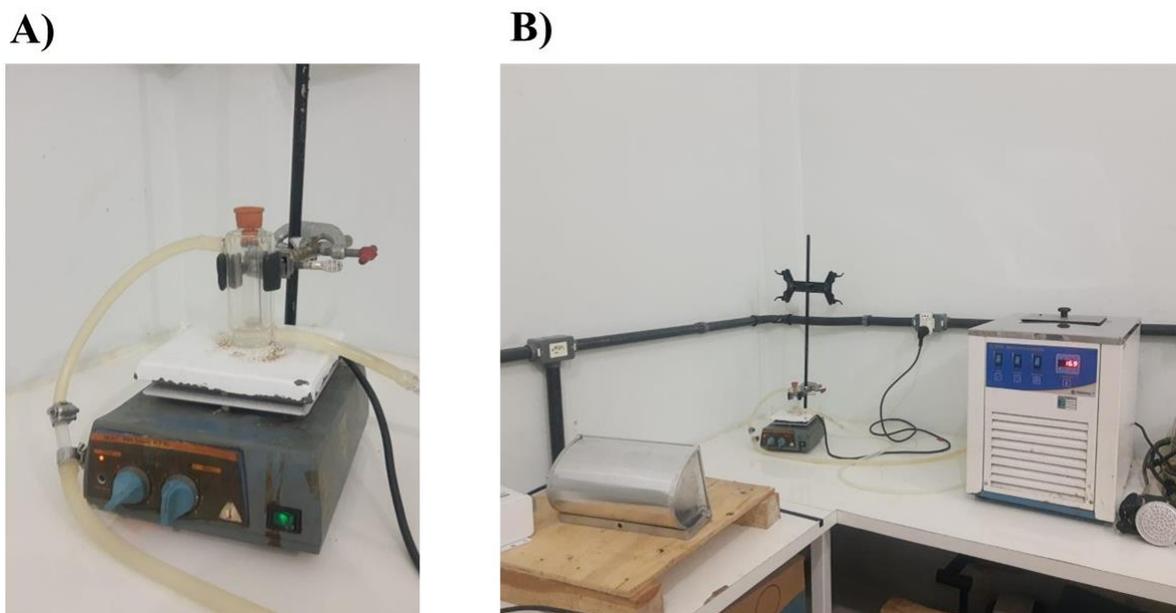
4.4 Microscopia eletrônica de Varredura

As análises de Microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas da Universidade Federal de Campina Grande – LaMMEA – UFCG. As análises foram realizadas usando o microscópio de marca TESCAN, modelo VEJA 3 SBH, com acessório operando em 20 kV.

4.5 Testes Fotocatalíticos

4.5.1 Reação de fotodegradação de azul de metileno

Figura 14. Sistema fotocatalítico usando luz solar simulada.



Fonte: Autor, 2023

Os testes fotocatalíticos foram realizados em um tubo de vidro usado como fotorreator com capacidade de 20 mL, contendo 15 mL de solução do corante azul de metileno a uma concentração de $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. As reações foram conduzidas sob agitação constante, com catalisador na concentração de 1 g L^{-1} e pH 7. O sistema fotocatalítico indicado na Figura 14 – A e B foi composto de uma placa de agitação magnética, com um suporte universal que segurava o sistema de resfriamento, para minimizar o efeito da temperatura foi usado um banho termostático acoplado a um sistema de resfriamento com parede dupla, garantindo a temperatura em 15°C (Figura 14 – B). Antes da exposição à luz solar simulada, as amostras

foram submetidas a 60min de agitação sem a presença de luz, numa câmara escura, para que o equilíbrio adsorção/dessorção fosse atingido, após isso, o sistema foi exposto a luz solar simulada e foram recolhidas alíquotas a cada 10 min até 70 min. O sistema fotocatalítico era composto de um refletor de alumínio, soquete rosca E:40, reator modelo RVMTS1000AE, potência 1000w com tensão de 220v. A lâmpada usada nas reações é de vapor de sódio, da marca PHILIPS, modelo metálico, tubular, fluxo luminoso de 28.000 lm e eficiência luminosa de lm/w, o reator fotocatalítico foi posicionado a 22cm da fonte luminosa. A emissão máxima da lâmpada foi aferida por um radiômetro ultravioleta-visível da marca KANGWF e revelou comprimento de onda máximo ~939 nm.

Os testes reacionais de fotodegradação de azul de metileno usando luz solar natural (Figura 15) foram realizados nas mesmas condições de concentração de corante, de catalisador e pH indicados acima. No entanto, a temperatura do sistema variava entre 25 e 30°C, nessas reações o sistema fotocatalítico era composto de uma placa de agitação magnética, com um suporte universal que segurava o fotorreator, as reações foram conduzidas sob agitação constante, como indicado na Figura 15. Antes de submeter o sistema a luz solar natural, as amostras eram submetidas a 60min de agitação numa câmara escura, para que ocorresse o processo de adsorção/dessorção, após isso, o sistema foi exposto a luz solar simulada e foram recolhidas alíquotas a cada 10 min até 70 min. A emissão máxima solar foi detectada por um radiômetro da marca KANGWF e revelou comprimento e onda máximo ~ 901 nm.

Figura 15. Sistema fotocatalítico usando luz solar



Fonte: Autor, 2023

Decorridos os tempos reacionais as amostras eram retiradas com auxílio de seringa através de um septo acima do fotorreator. Após isso, as amostras coletadas eram centrifugadas

por 3 min a 8.000 rpm em uma centrífuga Hettich UNIVERSAL 320. Em seguida, eram realizadas as leituras de absorção molecular na região do UV-vis, fazendo uso de um espectrofotômetro Shimadzu (UV-2600) com resolução espectral de 8 cm^{-1} , com acessório para análises de amostras líquidas. Os espectros foram obtidos por absorbância em função do comprimento de onda. A faixa analisada foi de 200-800 nm. Foram realizados testes com os materiais sintetizados, mistura física e foi feita uma reação de fotólise direta.

4.5.2 Reação de fotodegradação de eosina Y

Os testes reacionais usando o corante eosina Y foram realizados usando a aparelhagem elucidada na Figura 14 – A e B, em que o sistema foi composto por uma chapa de agitação magnética, com um suporte universal que segurava o sistema de resfriamento, para minimizar o efeito da temperatura usou-se um banho termostático acoplado a um sistema de resfriamento com parede dupla, com a temperatura em 15°C (Figura 14 – B). O fotorreator usado possuía capacidade de 20mL, contendo 15 mL de solução de eosina Y na concentração de $4,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ as reações foram conduzidas sob agitação constante, usando concentração de fotocatalisador de 1 g L^{-1} e com pH $\sim 7,5$. Antes da exposição a luz as amostras foram submetidas a um tempo de escuro de 60min, numa câmara escura com agitação, após este tempo, o sistema foi exposto a luz solar simulada e foram retiradas alíquotas nos seguintes tempos: 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 min, o reator fotocatalítico foi posicionado a 22cm da fonte luminosa. As amostras eram retiradas com auxílio de seringa através de um septo acima do fotorreator. Posteriormente, as amostras coletadas passaram por centrifugação por 3 min a 8.000 rpm em uma centrífuga marca Hettich UNIVERSAL 320. Em seguida, foram realizadas as leituras de absorção molecular, fazendo uso de um espectrofotômetro Shimadzu (UV-2600) com resolução espectral de 8 cm^{-1} , usando o acessório para análises líquidas. A faixa analisada foi de 200-800 nm. Foram conduzidas reações com todos os materiais sintetizados, mistura física 5% (massa:massa) e reação de fotólise direta.

As taxas de degradação de cada fotocatalisador foi calculada pela seguinte equação (Assis *et al.*, 2021):

$$\text{Eficiência de fotodegradação (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Em que:

C_0 = Concentração inicial do corante;

C_t = Concentração do tempo t.

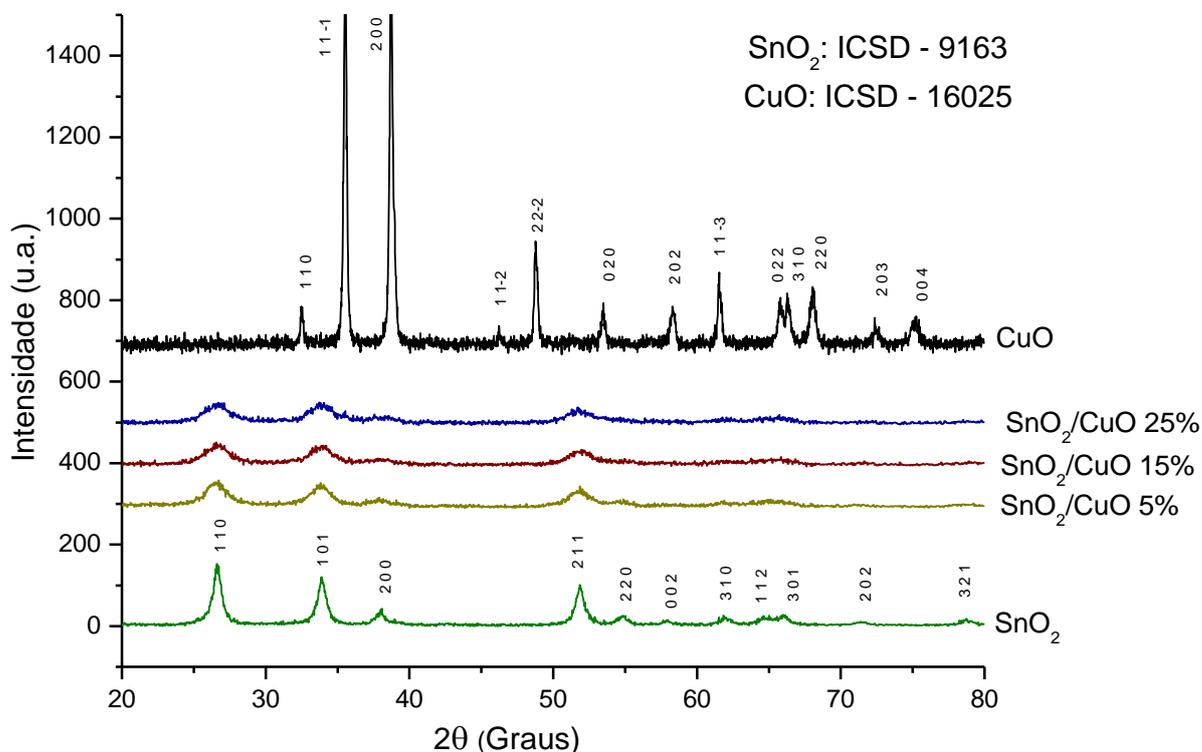
5. Resultados e discussões

5.1 Caracterização dos materiais

5.1 Difração de raios-X

A Figura 16 apresenta os padrões de difração de raios-X para SnO₂, CuO e heterojunções contendo 5, 15 e 25% de cobre. Os resultados mostram que para SnO₂, foi possível a identificação da fase tetragonal rutilo, com sinais bem definidos correspondentes aos planos cristalográficos (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202), (321) em concordância com a ficha cristalográfica ICSD – 9163. A análise de difração de raios-X para CuO, presente na Figura 16, mostrou boa concordância com a ficha ICSD – 16025 com os seguintes planos cristalográficos (110), (002), (11-1), (111), (200), (11-2), (22-2), (020), (202), (11-3), (022), (310), (220), (203), (004), respectivamente. Esses sinais são referentes à fase monoclinica para o óxido de cobre.

Figura 16. Difratoograma de raios – X para SnO₂, CuO e heterojunções sintetizadas.

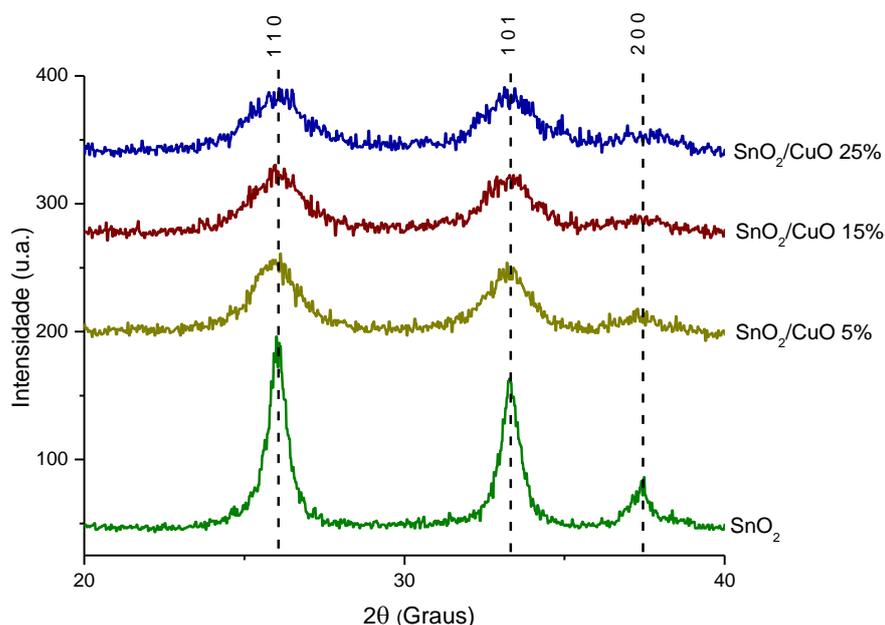


Fonte: Autor, 2023.

Analisando o difratograma de raios-X das heterojunções SnO₂/CuO (Figura 17), não é possível identificar sinais referentes à formação da fase monoclinica de CuO nos materiais,

indicando que a adição de Cu^{2+} ao SnO_2 não altera o tipo de organização estrutural. Em contrapartida, observa-se na heterojunção SnO_2/CuO 5% que o sinal de difração do plano (110) apresentou deslocamento para ângulos menores. De acordo com Divya *et al.*, 2020 e Zhou *et al.*, 2022 esse efeito é causado pela expansão da rede cristalina de SnO_2 causado pela inserção de Cu^{2+} (raio atômico 0,83 Å) nos sítios de íons Sn^{4+} (raio atômico 0,87 Å), formando uma estrutura de solução sólida. Neste estudo, para as heterojunções SnO_2/CuO 15% e SnO_2/CuO 25% não foram identificados os deslocamentos citados acima.

Figura 17. Difração de raios-X para SnO_2 e heterojunções na faixa 2θ de 20 a 40 graus.



Fonte: Autor, 2023

Vale mencionar que o valor de tamanho médio de cristalito pode ser usado para estimar o tamanho das regiões cristalinas no material, e os trabalhos focados em síntese de caracterização de materiais fotocatalíticos associam diretamente o aumento do valor do tamanho médio de cristalito com o aumento da cristalinidade de semicondutores (Akgul *et al.*, 2014; Arfaoui *et al.*, 2022; Silva *et al.*, 2023). A Tabela 5 exibe os valores médios de tamanho de cristalito para os materiais sintetizados. A partir deles, nota-se que à medida que o teor de Cu^{2+} aumenta nas heterojunções, o valor de tamanho de cristalito vai de 15,3 nm para o SnO_2 , chegando a 7,1 nm para o material SnO_2/CuO 25%, ou seja, há um decréscimo do tamanho de cristalito à medida que o teor de cobre aumenta. Este resultado, associado ao alargamento dos sinais de difração e a diminuição de suas respectivas intensidades, sugere que a inserção de Cu^{2+} na rede de SnO_2 forma uma solução sólida, em que os cátions do soluto se dissolvem na

rede estrutural do metal solvente, e desta forma geram distorções/defeitos estruturais na fase tetragonal rutilo de SnO₂ (Yousefi *et al.*, 2021; Kumar *et al.*, 2016).

Xu e colaboradores (2020) preparam uma série de óxidos binários entre SnO₂/CuO com diferentes razões molares pelo método de coprecipitação e desenvolveram um método correlacionando os planos cristalinos (110) dos dois óxidos a partir de análises de DRX dos materiais (Anexo 1). Eles mostraram que a estrutura do SnO₂ é tetragonal, com número de coordenação igual 6 e raio atômico de 0,83 Å para o íon Sn⁴⁺, e que, caso os cátions Cu²⁺ (raio atômico 0,87 Å) estivessem inseridos na rede cristalina do SnO₂, estes deveriam assumir também o número de coordenação 6. A partir daí, eles verificaram uma tendência de correlação e, por extrapolação, eles verificaram que, com uma razão de 0,10 massa/massa de CuO/SnO₂ (o que equivale a uma razão molar Sn/Cu de 84/16), na matriz reticular do rutilo SnO₂, apenas um máximo de 16% dos cátions Sn⁴⁺ podiam ser substituídos por cátions Cu²⁺. Quando o teor de cátions Cu²⁺ ultrapassa esta capacidade, o excesso de Cu²⁺ formará domínios de CuO na superfície da solução sólida. Os resultados apresentados nesse artigo se relacionam diretamente com os difratogramas obtidos neste trabalho, em que os materiais SnO₂/CuO 15% e SnO₂/CuO 25% possuem valor de tamanho de cristalino muito semelhantes sugerindo que a partir de 15% de Cu²⁺ não houve mais inserção de cátions cobre na estrutura rutilo do SnO₂.

Vale ressaltar que, no contexto de reações em fotocatalise heterogênea, materiais com maiores regiões defeitos estruturais podem dispor de mais sítios ativos para adsorver H₂O_(l) para geração dos radicais hidroxila (OH•), bem como, a adsorção dos substratos orgânicos presentes no sistema. Contudo, a cristalinidade é um fator determinante para condução de elétrons entre os níveis energéticos dos fotocatalisadores, sendo que materiais cristalinos atuam de forma eficaz na separação dos portadores de carga fotoexcitados e, desta forma, agem no sentido de diminuir as recombinações elétron-lacuna, elevando, assim, a eficiência reacional.

Tabela 5. Tamanho do cristalito, energia de *bandgap*, área superficial e diâmetro do poro para os materiais sintetizados.

Amostra	Tamanho médio de cristalito (nm)	Energia de <i>bandgap</i> (eV)	Área superficial específica (m ² /g)	Estimativa de Diâmetro de poro (Å)
CuO	61,6	1,4	2	40
SnO₂	15,3	2,5	19	120
SnO₂/CuO 5%	9,2	2,3	41	67
SnO₂/CuO 15%	7,4	2,0	56	47
SnO₂/CuO 25%	7,1	1,5	58	45

Fonte: Autor, 2023.

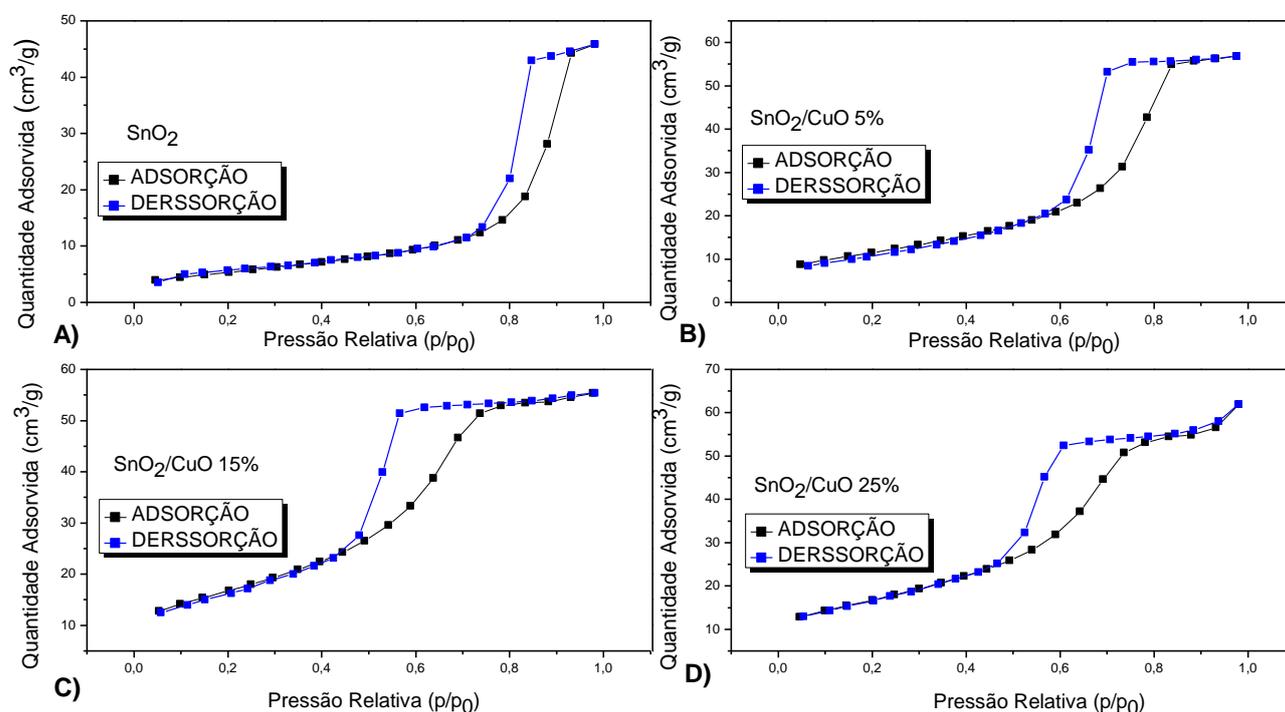
5.2 Análise por fisissorção de nitrogênio

Os resultados da análise textural dos materiais obtidos são mostrados na Tabela 5 e na Figura 18. Para SnO₂, identificou-se isoterma do tipo IV com histerese H1, e para as heterojunções formadas a partir de SnO₂ e CuO identificou-se isotermas do tipo IV com histerese H2, que caracterizam materiais com mesoporos (Sing, 1985). Os valores de diâmetro de poro encontrados para os materiais são mostrados na Tabela 5 e confirmam a formação de materiais com espaços interpartículas de 120 Å para SnO₂, 67 Å para SnO₂/CuO 5%, 47 Å para SnO₂/CuO 15% e 45 Å para SnO₂/CuO 25%, respectivamente.

Os valores de área superficial específica dos óxidos puros e das misturas sintetizadas estão também listados na Tabela 5 e, como discutido anteriormente, a inserção de íons Cu²⁺ na estrutura do SnO₂ promoveu uma diminuição na cristalinidade dos materiais, o que foi comprovado pela simultânea diminuição na intensidade dos sinais nos difratogramas e no valor calculado de tamanho médio de cristalito. O valor encontrado de área superficial específica para CuO de 1,4 m²/g pode ser atribuído a sua alta cristalinidade evidenciada pelo tamanho médio de cristalito, 61,57 nm. É importante salientar que materiais mais cristalinos tendem a possuir menos defeitos estruturais (Divya *et al.*, 2020; Saif *et al.*, 2012).

Com relação a área superficial específica, o valor de área superficial específica do SnO₂ é igual a 19,4 m²/g, já os valores obtidos para as misturas foram de 41 m²/g para SnO₂/CuO 5%, 56 m²/g para SnO₂/CuO 15% e 58 m²/g para SnO₂/CuO 25%. Esses resultados permitem inferir que o aumento do teor de Cu²⁺ na estrutura de SnO₂ causa um desordenamento da rede cristalina dos materiais promovendo aumento no número de regiões de defeitos estruturais. No contexto de reações fotocatalíticas, esses defeitos estruturais podem servir como sítios ativos e favorecer o aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte de radiação nas transformações químicas desejadas (Saif *et al.*, 2012).

Figura 18. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos materiais A) SnO₂; B) SnO₂/CuO 5%; C) SnO₂/CuO 15%; D) SnO₂/CuO 25%.

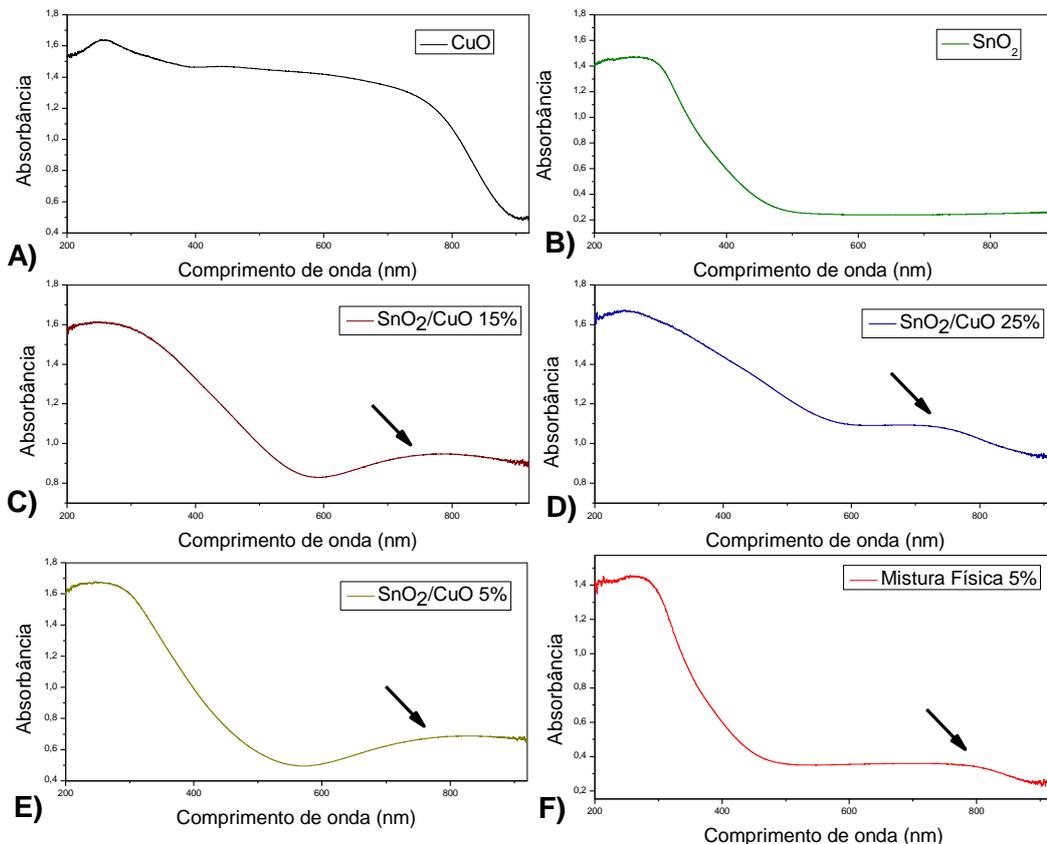


Fonte: Autor, 2023

5.3 Espectroscopia de reflectância difusa no Ultravioleta-Visível (DRS)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível estão mostrados na Figura 19. Na Figura 19 – B, nota-se que o SnO₂ possui absorção de energia no intervalo entre 495-275 nm, dentro da faixa ultravioleta-visível do espectro. Já para o CuO (Figura 17 – A) a absorção de energia está localizada apenas na região visível do espectro eletromagnético, entre 885-695 nm. Os resultados de absorção de energia para as heterojunções (Figura 19 C, D e E) evidenciam a ocorrência de um efeito comumente chamado de *redshift*, neste caso, à medida em que há um aumento da incorporação de Cu²⁺ na estrutura de SnO₂, os materiais absorvem energia em maiores comprimentos de onda.

Figura 19. Espectros de UV-vis para os materiais sintetizados, em que A) CuO; B) SnO₂; C) SnO₂/CuO 15%; D) SnO₂/CuO 25%; E) SnO₂/CuO 5% e F) Mistura física 5%.



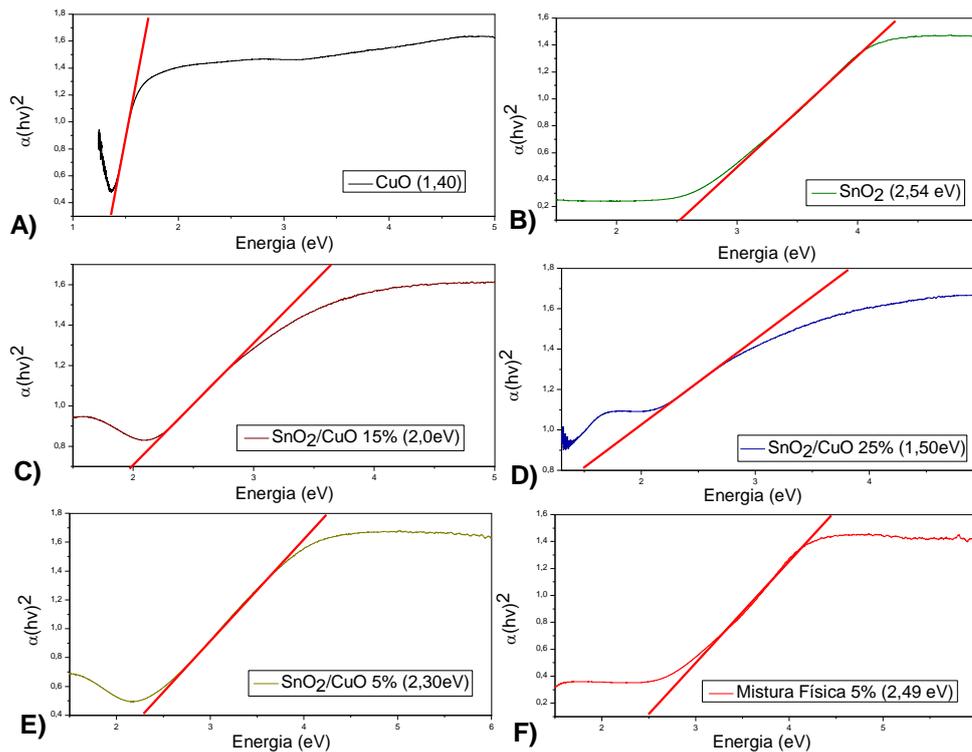
Fonte: Autor, 2023.

A principal banda de absorção de energia para as heterojunções ficou no intervalo de 550-270 nm para SnO₂/CuO 5%, 590-265 nm para SnO₂/CuO 15% e 585-250 nm para SnO₂/CuO 25%, e todos com uma banda de absorção secundária situada em ~750 nm. O aparecimento desta nova banda é um indício da criação de níveis adicionais de energia no *bandgap* do SnO₂ devido presença de íons Cu²⁺ na rede cristalina (Zhou *et al.*, 2022), visto que no material preparado por mistura física 5% (Figura 19 – F) é discretamente visualizada a banda mencionada, mas com baixa intensidade quando comparadas às heterojunções preparadas por coprecipitação.

A Figura 20 exibe a extrapolação linear pelo método de Tauc para os óxidos individuais e para as heterojunções. Os valores de energia de *bandgap* estão organizados na Tabela 1 e mostram que a medida do aumento da inserção Cu²⁺ (5, 15 e 25%) na estrutura do SnO₂ ocorre uma diminuição nos valores de energia de *bandgap* (2,3; 2,0; 1,5 eV, respectivamente). Aqui é importante mencionar que o *bandgap* estimado para a mistura física 5% foi de 2,5 eV este valor é superior ao valor obtido para a heterojunção SnO₂/CuO 5% (2,3 eV), mostrando que a síntese de soluções sólidas pode diminuir a energia necessária para o transporte de elétrons (Kaur *et*

al., 2018). De acordo com a Figura 21, é notório a observação de que a diminuição do *bandgap* ocorreu em virtude da adição de cobre, e este resultado pode ser interessante para área de fotocatalise heterogênea, pois a diminuição da resistência do material resulta em sua ativação energética com comprimentos de onda dentro do visível, permitindo assim que as reações possam ser feitas com a luz solar natural.

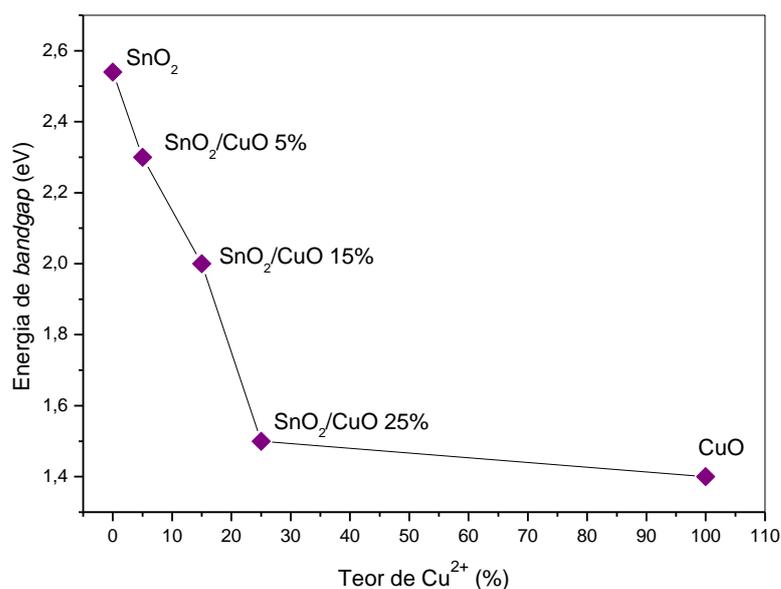
Figura 20. Extrapolação linear pelo método de Tauc para os materiais estudados, em que A) CuO; B) SnO₂; C) SnO₂/CuO 15%; D) SnO₂/CuO 25%; E) SnO₂/CuO 5% e F) Mistura física 5%.



Fonte: Autor, 2023

Ademais, a criação dos níveis adicionais de energia, provenientes da presença dos íons Cu²⁺, facilitam o fluxo de elétrons entre as bandas de energia do material, podendo atuar na diminuição da região de banda proibida e na separação eficiente dos pares eletrônicos. Segundo Kaur *et al.*, 2018 este efeito ocorre por meio do confinamento quântico, ou seja, o valor encontrado de *bandgap* depende das propriedades físico-químicas, como por exemplo, diâmetro dos poros e fase cristalina dos materiais. No caso do presente estudo, a diminuição da energia de *bandgap* pode ser explicada através da transição de carga entre a banda de valência dos íons Sn⁴⁺ e a banda de condução conjugada formada no sistema SnO₂/CuO, como elucidado na Figura 7.

Figura 21. Relação entre teor de cobre e energia de *bandgap* dos fotocatalisadores.



Fonte: Autor, 2023.

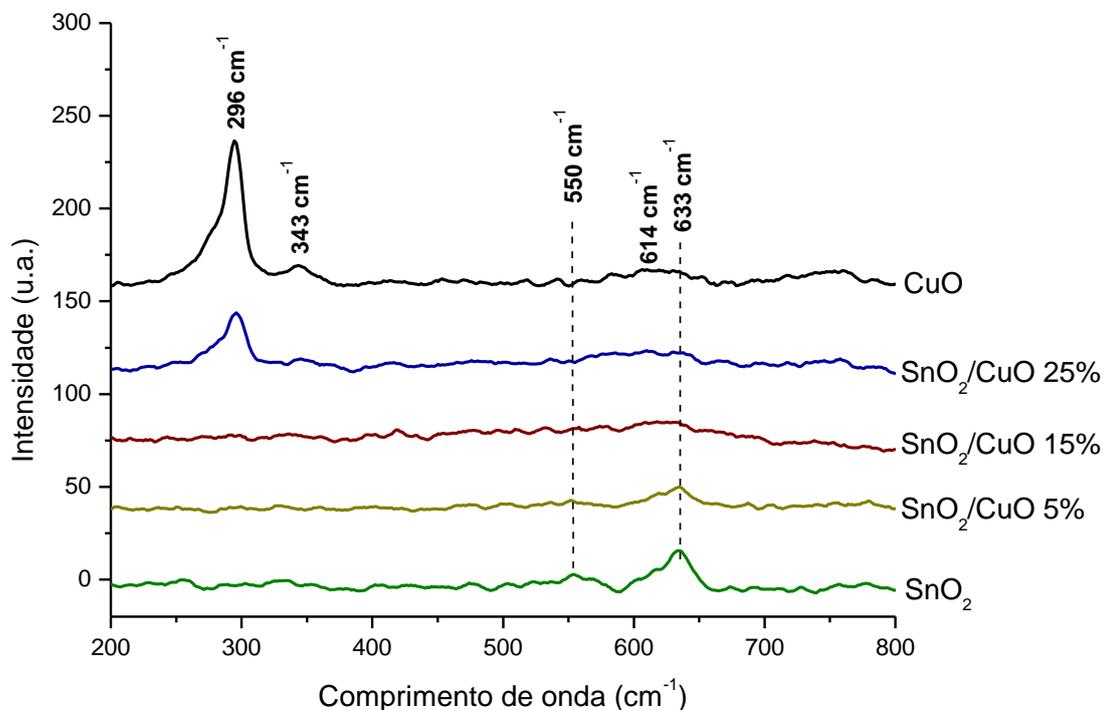
5.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é vastamente usada para investigar as características microestruturais e defeitos químicos na estrutura dos materiais. Em heterojunções esta técnica é capaz detectar possíveis fases secundárias proveniente dos agentes dopantes que não podem ser detectadas por DRX (Jan *et al.*, 2015). O óxido de cobre é um semiconductor do tipo *p* e geralmente forma estruturas monoclinicas descritas pelo grupo espacial C_{2h}^{62} (c^2/c), com três modos ópticos ativos no Raman ($A_g + 2B_g$) e seis modos ativos no infravermelho ($3A_u + 3B_u$), previstos pela teoria de grupo para CuO. São esperados para o SnO₂ tetragonal rutilo (grupo espacial $P_{42/mmm}$) seis modos ópticos ativos no Raman, um mais intenso do tipo A_{1g} situado em 633 cm^{-1} e outros cinco modos ($E_g + 2A_{2u} + B_{1u} + B_2$) menos intensos (Xu *et al.*, 2020).

Na Figura 22 estão expressos os espectros Raman para CuO, SnO₂ e heterojunções SnO₂/CuO. Nela, nota-se para o CuO o sinal em 296 cm^{-1} é atribuído ao modo A_g , e, os outros dois sinais menos intensos situados em 343 e 614 cm^{-1} podem ser atribuídos aos dois modos B_g previstos para CuO. Para SnO₂ pode-se confirmar a presença do modo de vibração A_{1g} indicado em 633 cm^{-1} , bem como, o modo B_{1u} menos intenso situado em 550 cm^{-1} . Para as heterojunções, os espectros mostram que o aumento do teor de cobre, desloca para o vermelho o pico intenso A_{1g} do SnO₂, mudando de 633 para 613 cm^{-1} (Figura 23). Este deslocamento pode ser percebido com a diminuição da intensidade do modo A_{1g} do SnO₂ no material SnO₂/CuO 5%, acompanhada do deslocamento total do sinal nos materiais SnO₂/CuO 15% e SnO₂/CuO 25%.

O desvio para o vermelho pode ser associado a mudanças nos parâmetros de rede do SnO₂ e a presença de vacâncias de oxigênio, devido a criação da solução sólida (Jan *et al.*, 2015).

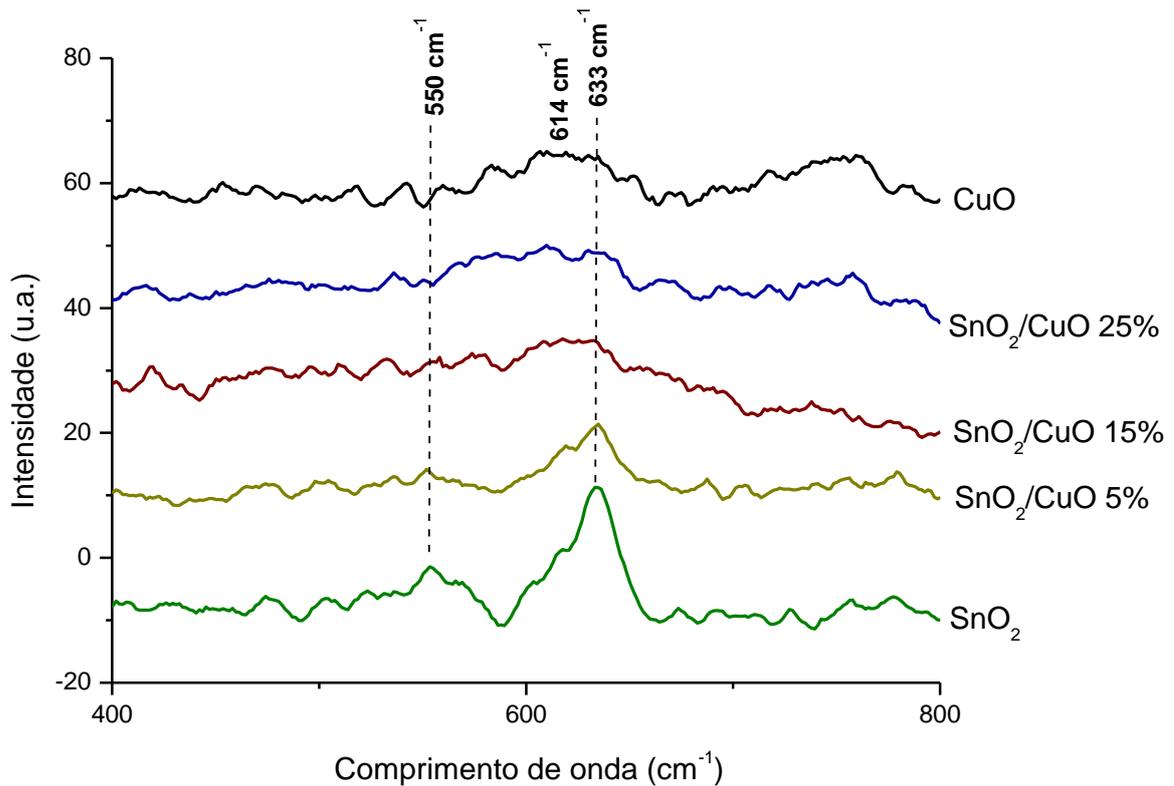
Figura 22. Espectro Raman para os materiais sintetizados.



Fonte: Autor, 2023.

Como visto na Figura 22, no material SnO₂/CuO 25% pode ser observado o modo vibracional A_g que é um modo típico para o CuO (296 cm⁻¹), pois, como já relatado em estudos anteriores, quando CuO está em grande quantidade, excede a capacidade de incorporação na rede do SnO₂, por isso, o CuO domina a superfície do catalisador e coíbe a detecção dos sinais referentes ao SnO₂, como também, dificulta a cristalização dos materiais. Este argumento pode ser confirmado pelos resultados de tamanho médio do cristalito onde nota-se que à medida que o teor de cobre aumenta, o tamanho de cristalito apresenta decréscimo, saindo de 15,35 nm para SnO₂ a 9,23; 7,45 e 7,13 nm para as heterojunções SnO₂/CuO 5%, SnO₂/CuO 15%, SnO₂/CuO 25%, respectivamente. Então, o alargamento do sinal A_{1g} das heterojunções reflete a diminuição do tamanho médio de cristalito, o que é condizente com os resultados de DRX.

Figura 23. Espectro Raman para os materiais sintetizados na faixa de 400 a 800nm.

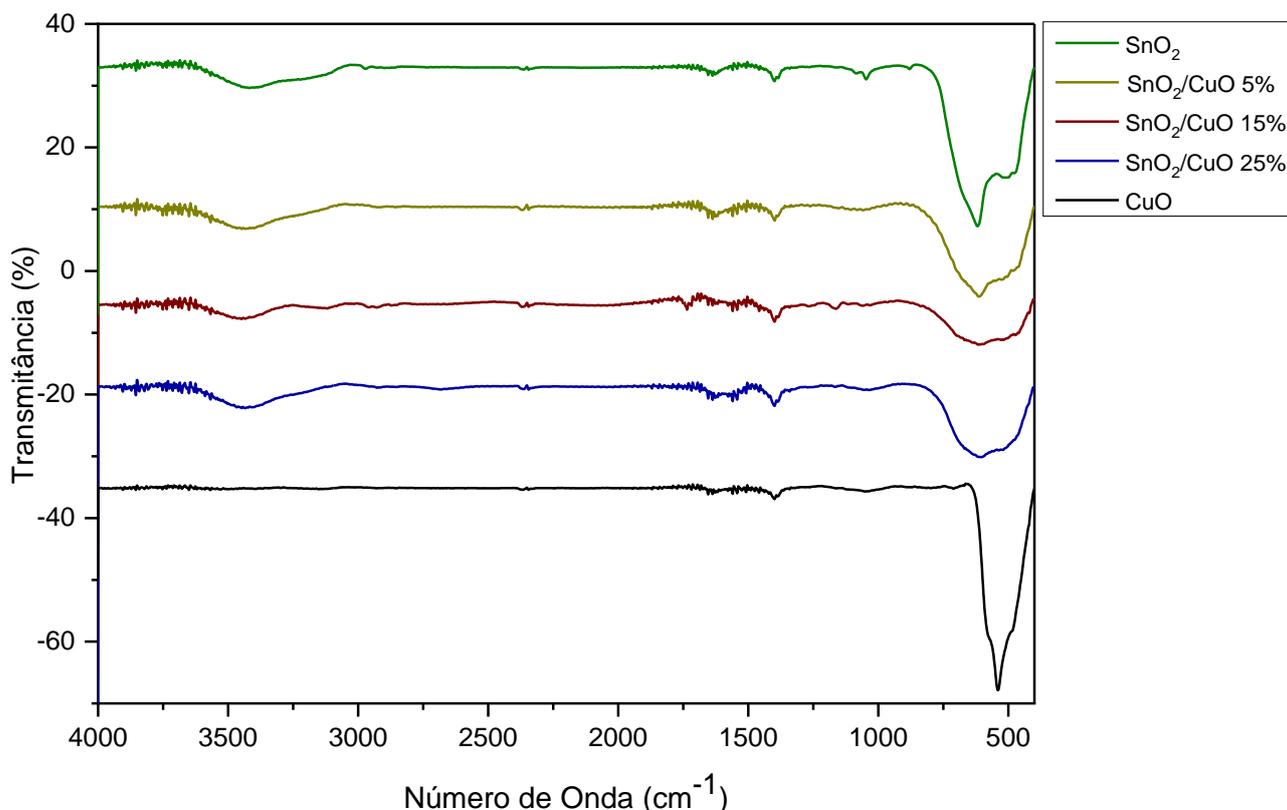


Fonte: Autor, 2023.

5.5 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho

Na Figura 24 estão presentes os espectros de absorção na região do infravermelho para todos os materiais. Todas as amostras, exceto CuO, exibiram uma banda de vibração característica de grupos hidroxila na região entre 1630 cm^{-1} e em $3200\text{-}3630\text{ cm}^{-1}$ que caracteriza o estiramento correspondente ao grupo OH (Tekin *et al.*, 2020; Abbad *et al.*, 2020). A banda presente em todos os materiais localizada em $2354\text{-}2315\text{ cm}^{-1}$ é referente a presença de CO_2 devido ao fato de a análise ser realizada ao ar ambiente (Abbad *et al.*, 2020). A banda situada em 632 cm^{-1} está associada ao modo de estiramento assimétrico para ligações entre O-Sn-O no SnO_2 puro. Observa-se nas heteroestruturas o deslocamento desta banda para números de onda menores (Divya *et al.*, 2020). O espectro do CuO apresenta uma banda centrada em 539 cm^{-1} referente ao modo de vibração da ligação Cu-O (Jan *et al.*, 2015).

Figura 24. Espectros na região do infravermelho para os materiais sintetizados.



Fonte: Autor, 2023.

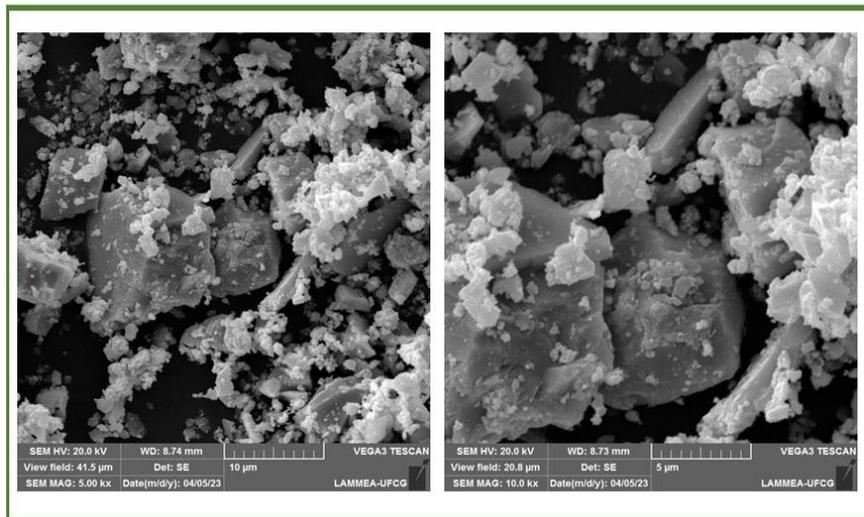
5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi usada para investigar a morfologia dos materiais estudados, e na Figura 25 são apresentadas as micrografias dos materiais SnO₂, CuO e heterojunções SnO₂/CuO com 5, 15 e 25%. Nas Figuras 25 – A é possível visualizar que o óxido de estanho possui superfície irregular e rochosa, com algumas regiões de agregação (Perumal *et al.*, 2023). As micrografias para o CuO (Figura 25 – B), mostram que a superfície do óxido de cobre apresenta predominância de regiões agregadas (José *et al.*, 2023), e essas agregações evidenciadas em cinza vibrante possuem formatos esféricos, como indicado através dos círculos vermelhos. Para as heterojunções constata-se que o aumento do teor de cobre nos materiais parece causar agregações nas partículas, pois ao observar as Figuras 25 – C, D e E nota-se que a morfologia dos materiais passa de rochosa com poucas regiões de agregações do material SnO₂/CuO 5%, evoluindo para uma morfologia irregular e predominantemente agregada do material SnO₂/CuO 15%, até chegar numa morfologia onde as regiões de agregação assumem formatos esféricos, como constatado no material SnO₂/CuO 25%, semelhante a superfície do CuO puro. Anteriormente mencionou-se os resultados obtidos por Xu e

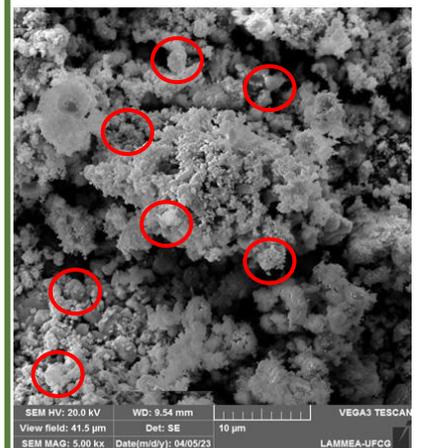
colaboradores (2020), que afirmam que apenas 16% dos cátions Sn^{4+} podem ser substituídos por cátions Cu^{2+} na matriz reticular do rutilo SnO_2 , teores acima desta porcentagem tendem a formar domínios de CuO puros na superfície do SnO_2 . Vale lembrar, que os resultados das micrografias apresentadas na Figura 25 são condizentes as discussões Xu e colaboradores (2020).

Figura 25. Imagens das micrografias por MEV dos materiais a) SnO_2 ; b) CuO ; C) SnO_2/CuO 5%; D) SnO_2/CuO 15%; E) SnO_2/CuO 25%.

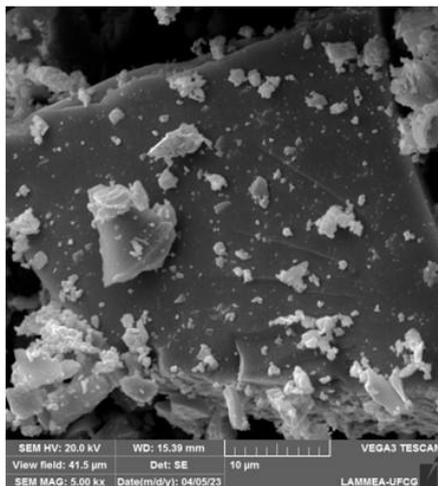
A) SnO_2



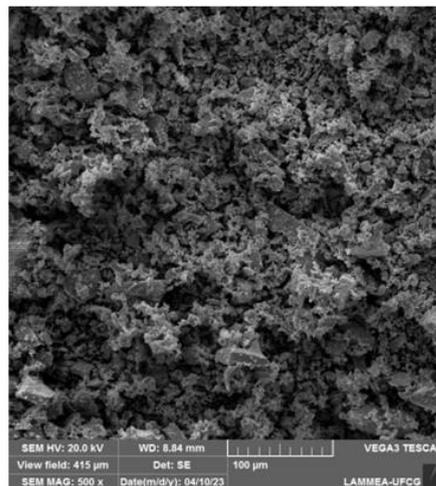
B) CuO



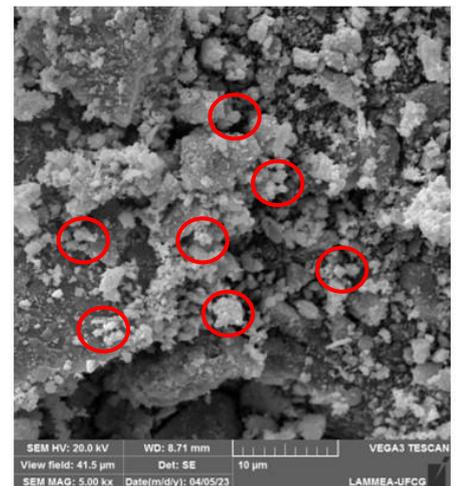
C) SnO_2/CuO 5%



D) SnO_2/CuO 15%



E) SnO_2/CuO 25%



Fonte: Autor, 2023.

Ademais, enfatiza-se que os argumentos anteriores em conjunto com as micrografias por MEV exibidas na Figura 25 e os resultados de diâmetro do poro presentes na Tabela 5 sugerem que a superfície do óxido de estanho foi gradativamente recoberta por uma camada de óxido de cobre, pois com o aumento da inserção de cobre na superfície o valor de diâmetro de

poro partiu de 120 Å para SnO₂ puro chegando a 67, 47, 45 e 40 Å para as heterojunções com 5, 15 e 25% de Cu e CuO puro, respectivamente.

5.2 Fotodegradação de potenciais poluentes orgânicos

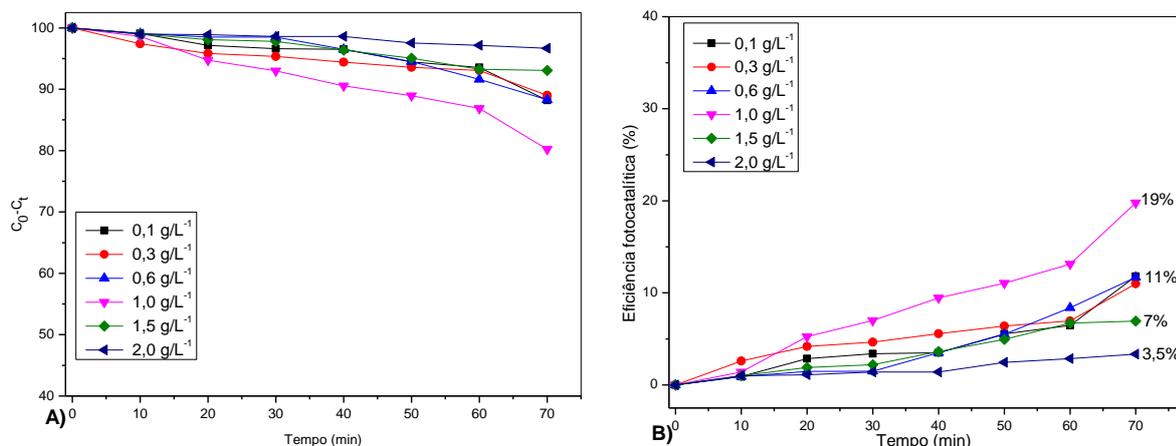
5.2.1 Otimização das condições reacionais

Com o intuito de encontrar a melhor condição operacional foram realizados testes de fotodegradação de azul de metileno variando: (i) a concentração do fotocatalisador; (ii) a concentração da matriz orgânica; (iii) o potencial pH do sistema; e (iv) o comprimento de onda da fonte luminosa. Vale mencionar que o material usado nesses testes foi o fotocatalisador SnO₂/CuO 5%, e, os resultados reacionais obtidos serão discutidos nos subtópicos a seguir.

5.2.1.1 Concentração do fotocatalisador

A Figura 26 mostra os resultados reacionais obtidos nos testes de variação da concentração de fotocatalisador SnO₂/CuO 5% no sistema. Para tanto, partiu-se de uma concentração de material de 0,1 g L⁻¹ e gradativamente aumentou-se a concentração de fotocatalisador no sistema até atingir 2,0 g L⁻¹. Com 0,1 g L⁻¹ de SnO₂/CuO 5% obteve-se 11% de eficiência reacional, e este resultado se manteve até o emprego de uma concentração de catalisador de 0,6 g L⁻¹, e isso pode ser atribuído à pouca quantidade de material suspenso no meio reacional. No entanto, ao aumentar a concentração do catalisador acima de 1,0 g L⁻¹ ocorre turbidez no sistema fotocatalítico e este evento impede a passagem de luz no sistema, fazendo com que a eficiência reacional reduza drasticamente, como pode ser observado com 1,5 e 2,0 g L⁻¹ que resultaram em 7 e 3,5% de fotodegradação de azul de metileno, respectivamente. O melhor resultado reacional foi obtido com a concentração de 1,0 g L⁻¹ com 19% de fotodegradação. Com isso, adotou-se 1,0 g L⁻¹ de SnO₂/CuO 5% para os demais testes reacionais.

Figura 26. Teste de eficiência reacional com o material SnO₂/CuO 5%, em que A) diminuição da concentração de azul de metileno com o tempo; B) eficiência reacional ao longo de 70 minutos.

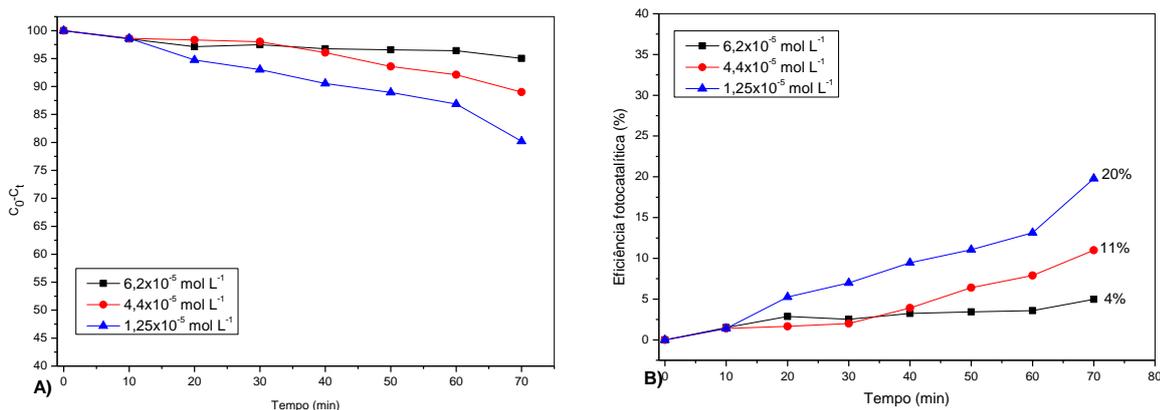


Fonte: Autor, 2023.

5.2.1.2 Concentração da matriz orgânica

Na Figura 27, são mostrados os resultados reacionais obtidos de variação da concentração de azul de metileno. Naturalmente, por ter mais corante disperso em meio reacional a eficiência do processo caminhará em uma associação inversa, em que, o aumento da concentração do corante irá requerer mais radicais hidroxilas no sistema para que ocorra as reações de fotodegradação. Deste modo, escolheu-se a concentração de $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ pelo fato de que nesta concentração de azul de metileno, a fotodegradação ocorreu de maneira mais célere, bem como pelo fato de buscar gerar a mínima quantidade de resíduo a ser descartado.

Figura 27. Teste de eficiência reacional de concentração de MB com o material SnO₂/CuO 5%, em que A) diminuição da concentração de azul de metileno com o tempo; B) eficiência reacional ao longo de 70 minutos.

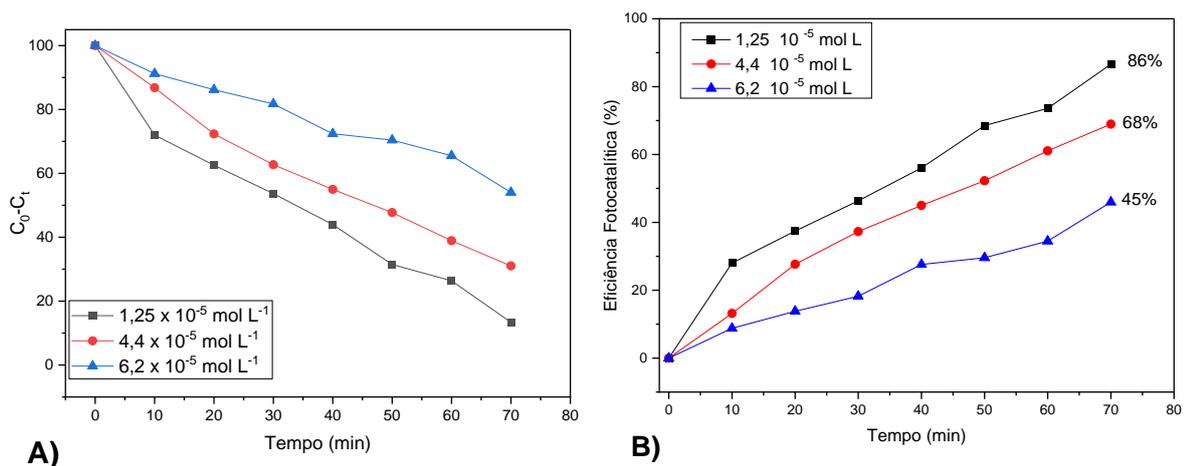


Fonte: Autor, 2023.

Na Figura 28 e no Apêndice 3, estão expressos os resultados reacionais obtidos através dos testes fotocatalíticos de variação da concentração da solução de eosina Y. É possível perceber que, em termos de eficiência reacional, quanto menor a concentração de corante disperso no meio, a eficiência fotocatalítica apresenta crescimento. Contudo, ao analisar os

espectros de absorção molecular presentes no Apêndice 3, percebe-se que decorridos os 60 min do tempo de escuro a concentração de eosina Y é reduzida em 61% da concentração inicial, e essa redução na concentração é devido ao processo de adsorção das moléculas do corante a superfície do fotocatalisador. Tal fato mostra que os materiais produzidos neste trabalho possuem potencial de aplicação como adsorventes de corantes aniônicos. No entanto, o foco desta pesquisa é de investigar as propriedades fotocatalíticas dos materiais SnO₂, CuO e heterojunções SnO₂/CuO 5, 15 e 25%. Com isso, optou-se pela condução dos testes reacionais usando a concentração inicial de eosina Y de $4,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pois usando esta concentração a efeito da adsorção reduziu a concentração inicial do corante em 18%, dessa forma, uma maior concentração inicial de eosina Y possibilita que o efeito da adsorção seja suprimido, possibilitando assim que a reação de degradação de EY através dos radicais fotogerados seja evidenciada.

Figura 28. Teste de eficiência reacional de concentração de EY com o material SnO₂/CuO 5%, em que A) diminuição da concentração de eosina Y com o tempo; B) eficiência reacional ao longo de 70 minutos.



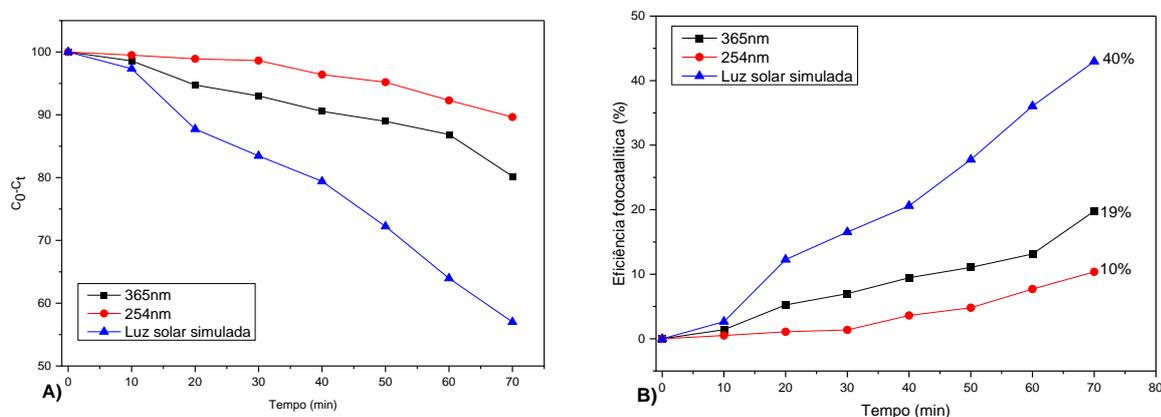
Fonte: Autor, 2023.

5.2.1.3 Comprimento de onda da radiação

Como relatado no subtópico 5.3 as heterojunções sintetizadas neste trabalho possuem potencial de ativação eletrônica com luz visível. Buscando entender e comparar este mecanismo, testou-se o material SnO₂/CuO 5% empregando diferentes tipos de fontes luminosas: uma lâmpada com comprimento de onda máximo em 254 nm (região UVC), outra com comprimento de onda máximo em 365 nm (região UVA) e, por fim, usando uma lâmpada de vapor de sódio que possui emissão espectral máxima na região entre UVA e 939 nm. É importante salientar que alguns trabalhos usam este tipo de lâmpada para simular a luz do sol (Masjedi-Arani *et al.*, 2017; Shabna *et al.*, 2020) e que todas as fontes luminosas foram avaliadas usando um radiômetro da marca KANGWF. Os resultados reacionais expressos na

Figura 28 mostram que é de fundamental importância estudar as características eletrônicas de materiais empregados na fotocatalise, pois a partir dos resultados de DRS é possível aferir em qual comprimento de onda ocorre a promoção de elétrons, e, a partir dessa medida usar uma fonte de luz que emita radiação em comprimento de onda específico para que ocorram as devidas excitações energéticas. Como visto na Figura 29 – B, usando a luz com comprimento de onda de 254 nm, a eficiência reacional é de 10%, ao aumentar o comprimento de onda para 365 nm, a eficiência chega a 19%, e por fim, ao usar a luz solar simulada que emite energia na região adequada para excitação energética dos óxidos SnO₂ e CuO e das heterojunções SnO₂/CuO obtém-se o melhor resultado reacional, chegando a 40% de fotodegradação de azul de metileno.

Figura 29. Teste de eficiência reacional com diferentes comprimentos de onda com o material SnO₂/CuO 5%; A) diminuição da concentração em favor do tempo e B) eficiência fotocatalítica.



Fonte: Autor, 2023

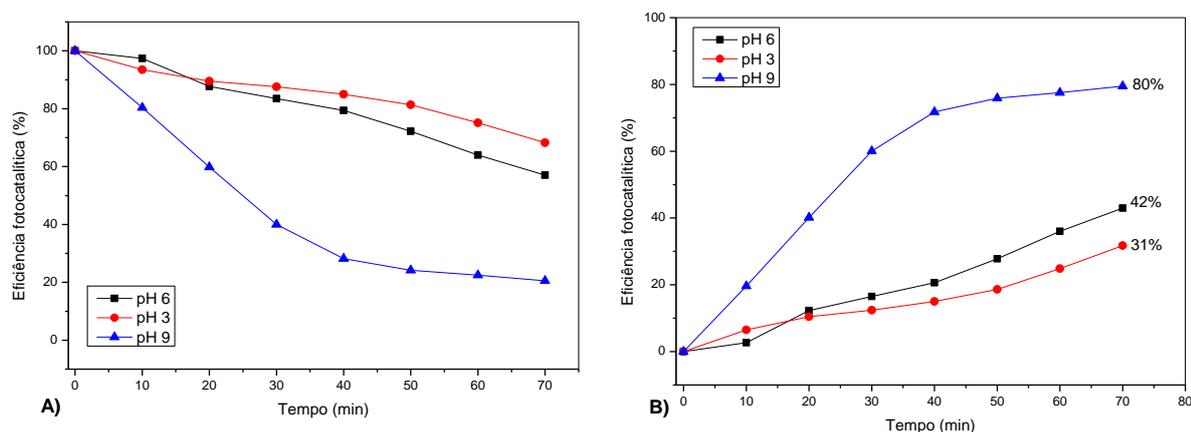
5.2.1.4 Variação de pH

Independente do material semicondutor usado, as reações fotocatalíticas sofrem influência da concentração hidrogeniônica, porque o pH está intimamente correlacionado com o estado de ionização da superfície dos semicondutores. Logo, possíveis alterações no pH influenciam fortemente a adsorção de moléculas do substrato na superfície dos materiais e a geração dos radicais hidroxila (Fox *et al.*, 1993). Usando o óxido de estanho como exemplo, a alteração do pH do meio reacional leva à mudança na superfície do material, que a depender das condições ácidas ou básicas, pode estar protonada ou desprotonada, como elucidado nas Equações 14 e 15.



Para os testes reacionais indicados na Figura 26, foi usado H_3PO_4 para atingir o $pH = 3$ e $NaOH$ para atingir o $pH = 9$, também foi conduzida uma reação no $pH = 6$, original do sistema sem adição de ácido ou base. Os resultados reacionais expressos na Figura 30 revelam que, em comparação com o pH original do sistema ($pH = 6$), a adição de ácido provocou uma diminuição da eficiência reacional, e este resultado pode ser atribuído a natureza do substrato, pois o azul de metileno é um corante catiônico e a superfície do fotocatalisador com carga positiva pode ter dificultado a geração dos radicais hidroxila e a adsorção das moléculas do corante aos sítios da superfície. Em contrapartida, ao aumentar o pH do meio, observa-se um salto na eficiência fotocatalítica, chegando a 80%, este efeito pode ser atribuído a maior presença de grupos hidroxila no sistema, facilitando a geração dos radicais $OH\cdot$ e com a superfície do fotocatalisador com carga negativa atrai por força eletrostática a molécula do corante catiônico.

Figura 30. Teste reacional de variação do pH com o material SnO_2/CuO 5%, em que A) diminuição da concentração de MB; B) eficiência fotocatalítica.



Fonte: Autor, 2023

5.2.2 Fotodegradação de azul de metileno

A atividade fotocatalítica na degradação do corante catiônico azul de metileno foi avaliada na presença de luz solar natural e simulada, com o tempo reacional total de 130 min, sendo 60 min no escuro para que ocorresse o equilíbrio de adsorção das moléculas na superfície do fotocatalisador e 70 min de exposição a luz. Os testes fotocatalíticos foram realizados em pH 6,0 pois a intenção deste estudo é avaliar a capacidade dos fotocatalisadores sintetizados na geração espécies reativas de oxigênio a partir da divisão fotocatalítica da água presente no sistema, sem adição de ácidos, bases ou uso de temperatura e pressão adicional.

As alterações espectrais de absorção no UV-vis da mistura reacional são mostradas na Figura 31. O sinal de absorção máxima em 664 nm foi usado para monitorar a fotodegradação de azul de metileno e, deste modo, a gradativa diminuição de sua intensidade se relaciona à

fotodegradação desta molécula por ação conjunta dos fotocatalisadores com a luz solar simulada.

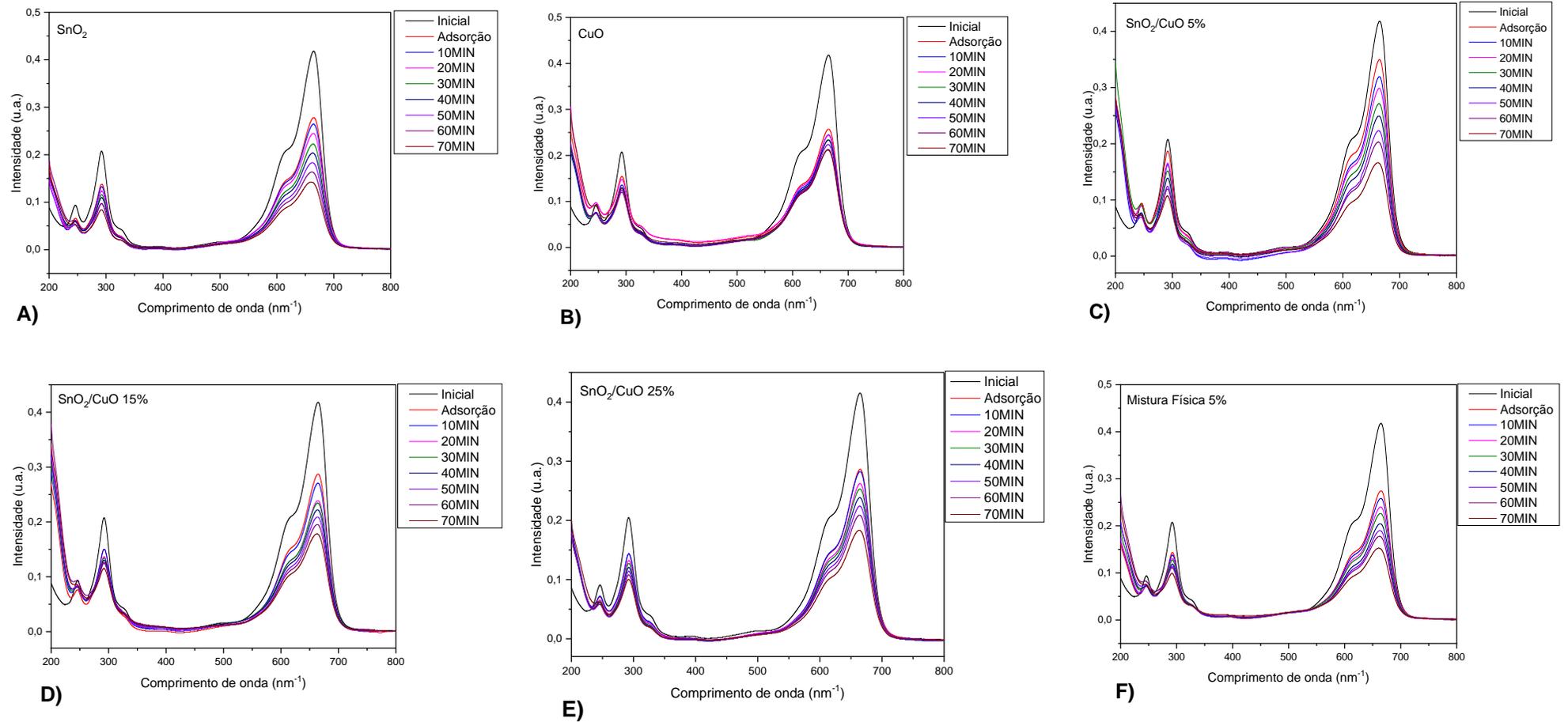
Na literatura são relatadas duas rotas principais de fotodegradação do azul de metileno, a *N*-desmetilação e a clivagem do grupo cromóforo (Dinh *et al.*, 2019; Oladoye *et al.*, 2022; Pavitra *et al.*, 2020). Assim, com base nos espectros obtidos das reações mostradas na Figura 31, a rota de clivagem do grupo cromóforo foi determinante para os óxidos puros, mistura física 5% e para as heterojunções SnO₂/CuO 5, 15 e 25%.

Os resultados reacionais expostos na Figura 30 e na Figura 31, indicam maior eficiência fotocatalítica quando é empregado os materiais SnO₂ e a heterojunção SnO₂/CuO 5%, em comparação aos demais materiais usados neste estudo. É importante considerar que os experimentos foram conduzidos com luz solar simulada que possui larga faixa de incidência de luz, mas com incidência máxima na região UVA (~939 nm). Esta região de emissão energética é adequada para o SnO₂ obtido neste trabalho, visto que, a energia de *bandgap* estimada para este material é de 2,5 eV, valor de área superficial específica de 19 m² g⁻¹ e tamanho médio de cristalito de 15,3 nm. A eficiência fotocatalítica aparenta ser fortemente influenciada pelo equilíbrio entre propriedades eletrônicas, superficiais e cristalinas, pois é necessário que os materiais possuam um *bandgap* intermediário para promover a adequada separação dos portadores de carga para geração das espécies oxidantes, de mesmo modo, uma cristalinidade definida auxilia na estabilização e transporte elétrons entre os níveis energéticos dos materiais (Chung *et al.*, 2020; Sabna *et al.*, 2023). Por fim, é desejável que um material usado como catalisador disponha de defeitos estruturais, sendo que essas regiões de defeitos podem atuar como sítios ativos para que os substratos se adsorvam na superfície do fotocatalisador.

Analisando a Figura 31 – A percebe-se que o material mais eficiente na fotodegradação de azul de metileno, usando luz solar simulada, foi o SnO₂ (55% de eficiência), seguido da heterojunção SnO₂/CuO 5%, que atingiu 53% de fotodegradação, e é importante mencionar que este material possui *bandgap* de 2,3 eV, área superficial de 41 m² g⁻¹ e tamanho de cristalito de 9,23 nm. Os resultados fotodegradação de azul de metileno para as heterojunções SnO₂/CuO 15% e SnO₂/CuO 25% apresentam comportamento reacional bastante semelhante, em que ambos os materiais possuem eficiência de aproximadamente 37%. Além do comportamento reacional os materiais em questão possuem semelhanças em suas propriedades cristalinas, eletrônicas e superficiais, pois seus valores de tamanho médio de cristalito foram de 7,4 e 7,1 nm, área superficial de 56 e 58 m² g⁻¹ e *bandgap* de 2,0 e 1,5 eV, respectivamente. E como

discutido nas Figuras 22 e 25 a superfície das heterojunções preparadas neste trabalho possuem domínios de CuO puro e isso pode ter causado a diminuição da eficiência reacional.

Figura 31. Mudanças espectrais do azul de metileno através de fotocatalise heterogênea usando A) SnO₂; B) CuO; C) SnO₂/CuO 5%; D) SnO₂/CuO 15%; E) SnO₂/CuO 25%; F) Mistura Física 5%

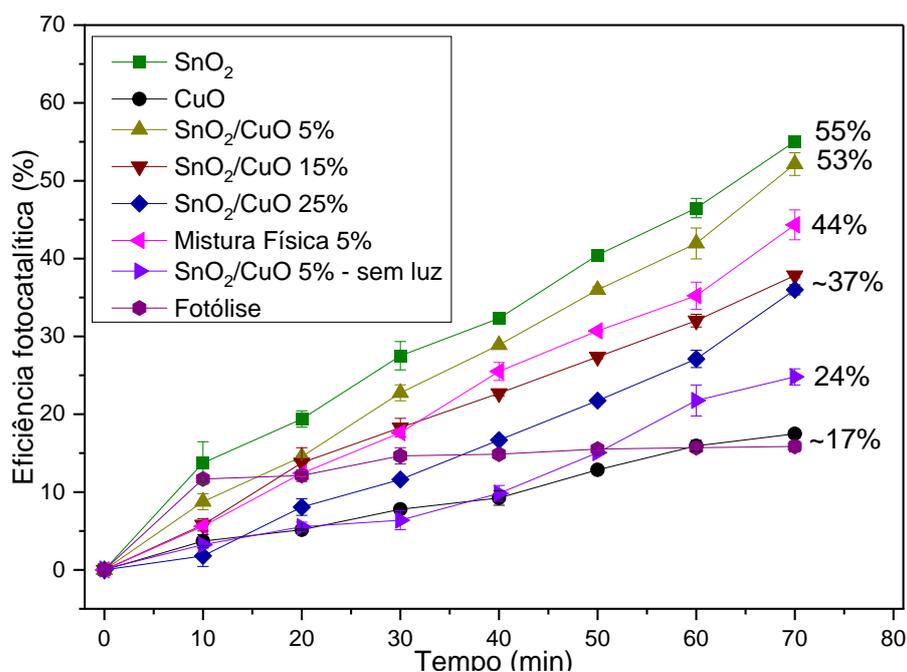


Fonte: Autor, 2023

No entanto, ao observarmos a progressão reacional desses das heterojunções SnO₂/CuO 15% e SnO₂/CuO 25%, percebemos que o material SnO₂/CuO 15% mostra fotodegradação de MB superior quando comparados a SnO₂/CuO 25%, e este fato pode ser devido ao *bandgap* do SnO₂/CuO 25% (1,5 eV) ser mais estreito em comparação ao SnO₂/CuO 15% (2,0 eV), que pode ter favorecido o mecanismo de recombinações internas.

A Figura 32 expõe que a eficiência fotocatalítica do CuO foi de 17% que é inferior quando comparada às heterojunções SnO₂/CuO. Isso se deve ao fato de que o CuO possui região de *bandgap* estreito (1,4 eV) e isso pode facilitar o processo de recombinação interna dos portadores de carga. Porém, outra característica que pode ser levada em consideração é o baixo valor de área superficial específica (2 m² g⁻¹) e diâmetro do poro (40 Å) se comparado aos demais materiais, visto que é na superfície dos materiais que ocorre a geração de radicais hidroxila e a adsorção das moléculas do corante aos poros do fotocatalisador. A Figura 32 exhibe uma reação de fotólise direta com 17% de fotodegradação de azul de metileno. Os testes, usando o material SnO₂/CuO 5% sem a presença de luz, serviram para comprovar o efeito fotocatalítico, visto que o valor de degradação da heterojunção, sem a presença de luz foi de 24%, que é inferior ao percentual de fotodegradação quando o mesmo fotocatalisador é submetido a irradiação de luz solar simulada, que foi de 53%.

Figura 32. Eficiência fotocatalítica dos materiais na degradação do azul de metileno usando luz solar simulada.

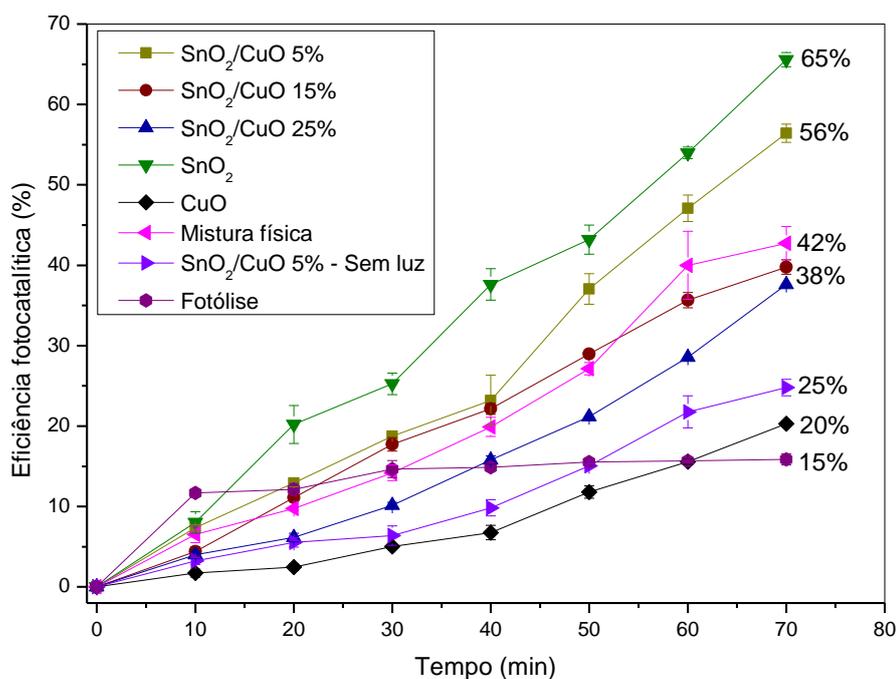


Fonte: Autor, 2023

Além disso, foram conduzidos testes com uma mistura física com 5% de CuO e 95% de SnO₂ em massa, e constata-se que a eficiência reacional da mistura física foi de 44%, que é inferior ao da heterojunção preparada na mesma proporção pelo método de coprecipitação. Isso comprova a viabilidade de se preparar heterojunções destes materiais.

A Figura 33 expressa os resultados de fotodegradação de azul de metileno usando a luz do sol natural como fonte luminosa (~901 nm), em que se constatou que o comportamento fotocatalítico dos materiais é condizente com os testes fotocatalíticos conduzidos com a luz solar simulada. O material mais eficiente na fotodegradação de azul metileno é o SnO₂ puro (65%), seguido da heterojunção SnO₂/CuO 5% (56%), a mistura física 5% apresentou eficiência reacional de 42% e as heterojunções SnO₂/CuO 15% e SnO₂/CuO 25% apresentaram o mesmo perfil reacional encontrado na luz solar simulada, onde ambos os materiais possuem a aproximadamente a mesma porcentagem de fotodegradação, mas o material SnO₂/CuO 15% sendo o mais eficaz ao longo da reação. O CuO puro apresentou eficiência reacional abaixo das heterojunções sintetizadas, e como dito anteriormente, isto pode ser atribuído ao *bandgap* estreito deste material, que pode favorecer as recombinações internas. Outrossim, a reação com SnO₂/CuO 5% - sem luz sem manteve em 25% e a reação de fotólise direta atingiu 15% de degradação de MB.

Figura 33. Eficiência fotocatalítica dos materiais na degradação do azul de metileno usando luz solar natural.



Fonte: Autor, 2023.

Os resultados presentes nas Figuras 32 e 33 atestam que os fotocatalisadores sintetizados neste trabalho podem ser ativados por luz visível, pois o perfil reacional obtido na fotodegradação de azul de metileno foram similares usando luz solar natural ou simulada. Comparando os resultados reacionais percebe-se que usando a luz do sol natural obteve-se porcentagens superiores, acreditamos que essa diferença no resultado seja proveniente da temperatura reacional do fotorreator, porque nos testes usando a luz solar simulada é possível controlar efetivamente a temperatura reacional em 15°C, pelo uso de um banho termostático com parede dupla (Figura 14 – A). Já nas reações usando luz solar natural a temperatura do processo apresentava variação entre 25 e 30° C. Como a temperatura é a medida do grau de agitação das moléculas, um sistema reacional mais quente possibilita mais agitação molecular, resultando numa maior probabilidade de contato entre a superfície do fotocatalisador e as moléculas do sistema e dos próprios radicais fotogerados com as moléculas do corante, este fator pode ter resultado numa melhor eficiência reacional atribuída a Figura 33 em comparação a Figura 32. Contudo, para fins de comprovação da eficiência da luz solar simulada, foi conduzida uma reação usando a lâmpada de vapor de sódio com ampliação do tempo reacional de exposição a luz, e a eficiência de fotodegradação de MB decorridos 260 minutos foi de 81% empregando a heterojunção SnO₂/CuO 5%, como mostrado no Apêndice 5.

Ademais, Chung *et al.*, 2020 sintetizou microesferas de Bi₂WO₆ com diferentes temperaturas de calcinação 450, 550, 650 e 750°C e aplicou estes materiais na oxidação fotocatalítica da água usando lâmpadas de xenônio 300W (220-750nm), e relatam que a melhoria da cristalinidade de um fotocatalisador pode resultar no aprimoramento da eficiência fotocatalítica, pois a diminuição dos defeitos do cristal podem governar o transporte de carga fotoexcitada entre os níveis energéticos do material e melhorar o desempenho reacional. Os autores do artigo enfatizam ainda que, as descobertas relatadas no trabalho devem ser aplicáveis a outros materiais fotocatalíticos do tipo pó. Além do que foi discutido anteriormente, no caso dos resultados reacionais obtidos empregando os materiais sintetizados neste trabalho, é possível destacar que a cristalinidade dos materiais SnO₂ e SnO₂/CuO 5% aliado ao efeito do recobrimento de CuO nos materiais, podem ser fatores determinantes para melhor eficiência reacional dos fotocatalisadores mencionados. Todavia, sabe-se que outros parâmetros, como a acidez superficial, podem influenciar o rendimento reacional no sentido da presença de sítios ácidos de Lewis e Bronsted podem melhorar a eficiência fotocatalítica (Assis *et al.*, 2021). Com isso, nas etapas posteriores desta pesquisa caberá a investigação da acidez de superfície dos óxidos de SnO₂ e CuO e das heterojunções em virtude da adição de cobre.

Perumal *et al.*, 2023 sintetizou uma heterojunção SnO₂/CuO numa razão molar de 1:1 e óxidos puros de SnO₂ e CuO, pelo método de coprecipitação assistido por PVP. O *bandgap* estimado para as amostras foram de 3,36; 1,51 e 2,3 eV para os materiais SnO₂, CuO e SnO₂/CuO, respectivamente. As propriedades fotocatalíticas dos fotocatalisadores foi analisada na degradação fotocatalítica de azul de metileno, usando uma luz visível (440-700 nm) a 10cm de distância do reator fotocatalítico, onde os resultados reacionais revelaram eficiência de 58, 62 e 90% para os materiais SnO₂, CuO e SnO₂/CuO, respectivamente em 180 minutos de reação.

José *et al.*, 2023 sintetizaram SnO₂ puro e heterojunções entre SnO₂/Cu e SnO₂/Ni pelo método hidrotérmico nas proporções 2,5 e 5% em massa e aplicaram na fotodegradação induzida por luz solar do corante verde de malaquita. Os valores de *bandgap* relatados são 3,7, 3,38, 3,32, 3,52 e 3,41 eV para SnO₂, SnO₂/Cu 2,5%, SnO₂/Cu 5%, SnO₂/Ni 2,5%, SnO₂/Ni 5%, respectivamente. Observa-se que o *bandgap* dos materiais deste artigo diminui gradativamente com o aumento do teor dos metais, semelhante ao que foi relatado no subtópico 5.3 desta dissertação. Sobre a atividade fotocatalítica dos materiais do artigo destaca-se a eficiência reacional do material SnO₂/Cu 5% que atingiu 81,2% em 180min de reação.

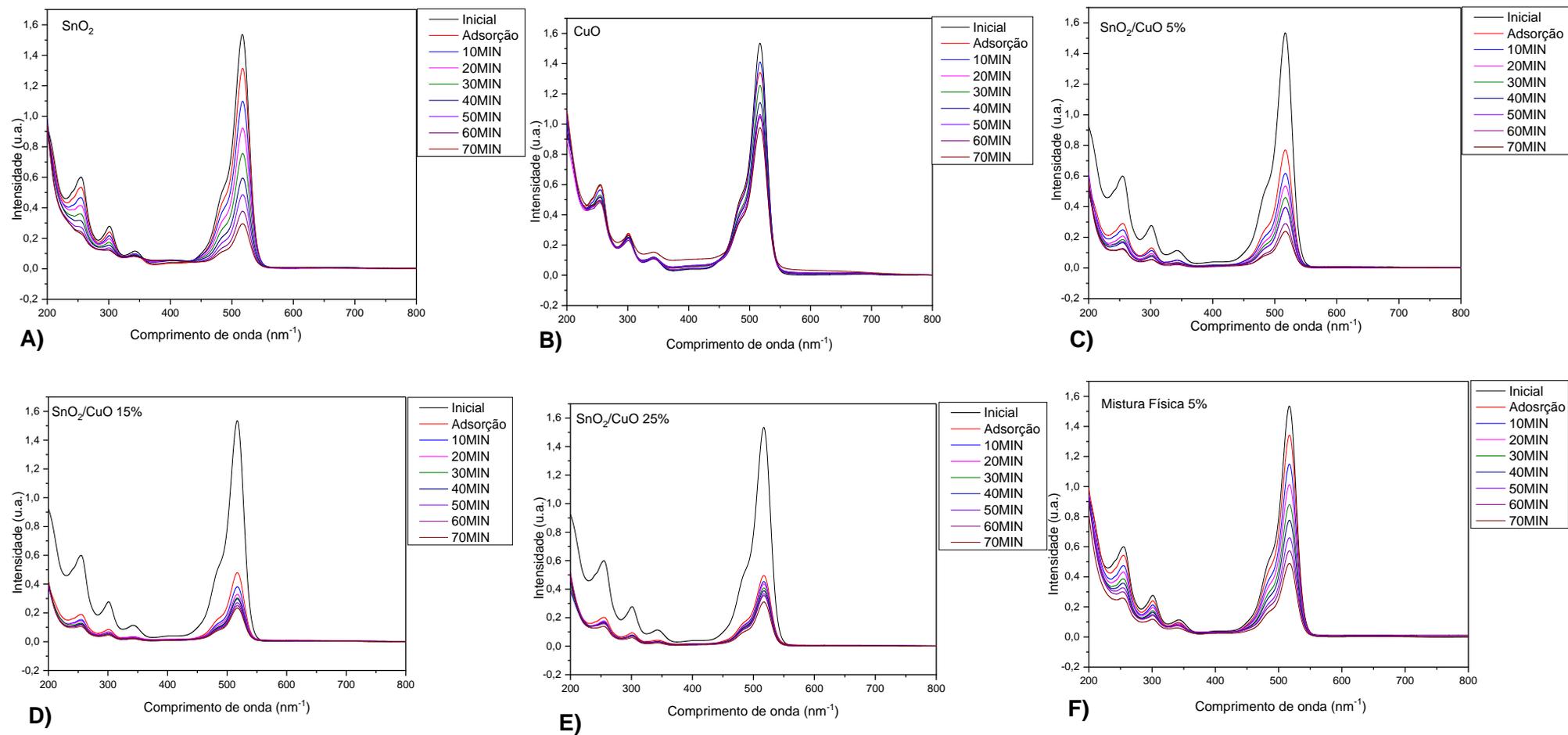
Cabe enfatizar que os resultados obtidos neste estudo mostram que é possível preparar materiais com base em SnO₂ e utilizá-los como fotocatalisadores ativados pela luz solar natural e simulada com eficiência de fotodegradação várias classes de corantes catiônicos e aniônicos, como azul de metileno, rodamina B, eosina Y, dentre outros. Esses corantes possuem toxicidade e são ambientalmente persistentes, apresentando riscos a seres aquáticos e a saúde humana.

5.2.3 Fotodegradação de Eosina Y

A atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados, na degradação do corante aniônico eosina Y, foi avaliada na presença de luz solar natural e simulada, no tempo reacional total de 130 minutos, sendo 60 minutos no escuro, para que ocorre o equilíbrio adsorção/dessorção das moléculas do corante na superfície dos materiais e 70 minutos de exposição a luz, e após isso eram recolhidas alíquotas a cada 10min. Os testes fotocatalíticos foram realizados em pH ~7,5, natural do sistema, sem uso de pressão adicional.

As modificações espectrais de absorção no UV-vis das reações estão expressas na Figura 34. O sinal de absorção máxima situado em 517 nm foi usado para monitorar a fotodegradação de eosina Y e a gradual diminuição de sua intensidade se relaciona com a fotodegradação desta molécula por meio da ação dos radicais gerados no processo fotocatalítico induzidos por luz solar simulada.

Figura 34. Mudanças espectrais Da eosina Y através de fotocatalise heterogênea usando A) SnO₂; B) CuO; C) SnO₂/CuO 5%; D) SnO₂/CuO 15%; E) SnO₂/CuO 25%; F) Mistura Física 5%

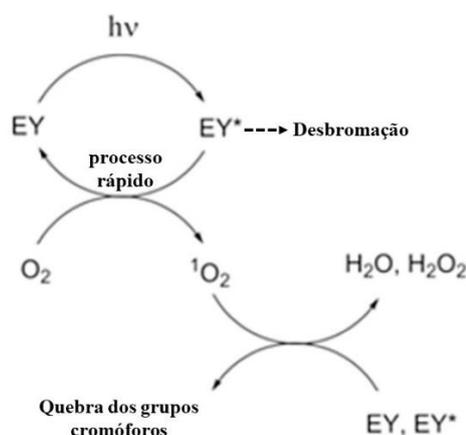


Fonte: Autor, 2023.

A literatura relata duas rotas de fotodegradação da molécula de eosina Y, e cabe ressaltar que este processo de descoloração de eosina Y é fortemente dependente da ausência ou presença de oxigênio no sistema (Amat-Guerri *et al.*, 1990; Buledi *et al.*, 2021). Em presença de oxigênio (condições óxicas), a fotodegradação desta molécula é atribuída à quebra do grupo cromóforo, e neste caso é possível visualizar a diminuição gradativa da intensidade do principal sinal em 517 nm. Na ausência de oxigênio (condições anóxicas), um processo de desbromação é associado à degradação desta molécula, em que o sinal em 517 nm apresenta um rápido e gradual achatamento até que o mesmo se funda ao ombro 493 nm até se tornarem um único pico amplo. No caso do mecanismo de desbromação ocorre a retirada dos átomos de bromos ligados aos anéis aromáticos da eosina Y, e deste modo é relatada um favorecimento do processo de dimerização pela abundância de espécies reativas geradas (Lynch *et al.*, 2019; Alvarez-Martin *et al.*, 2017).

A Figura 34 expressa os espectros de absorção molecular da fotodegradação de eosina Y. Observando os perfis espectrais é notório que nas reações usando as heterojunções o processo de adsorção foi bastante significativo e ressalta-se que esses materiais possuem potencial de serem aplicados como adsorvente de corantes aniônicos. Contudo, o objetivo deste trabalho foi o de avaliar o efeito fotocatalítico das heterojunções, e decorridos os 60 min de adsorção o sistema reacional foi submetido a luz solar simulada por 70min. Observando os espectros presentes na Figura 34 de A à F constata-se que a rota de fotodegradação que governou o processo reacional foi a de quebra dos grupos cromóforos, pois com a evolução da reação ocorreu a diminuição do principal sinal em 517nm, e a diminuição do principal sinal foi acompanhada do desaparecimento das três outras bandas em 341, 301 e 255 nm que são atribuídas as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ nos anéis aromáticos (Alvarez-Martin *et al.*, 2017).

Figura 35. Representação esquemática do mecanismo de degradação de eosina Y em condições óxicas.



Fonte: Adaptado de Alvarez-Martin *et al.*, 2017.

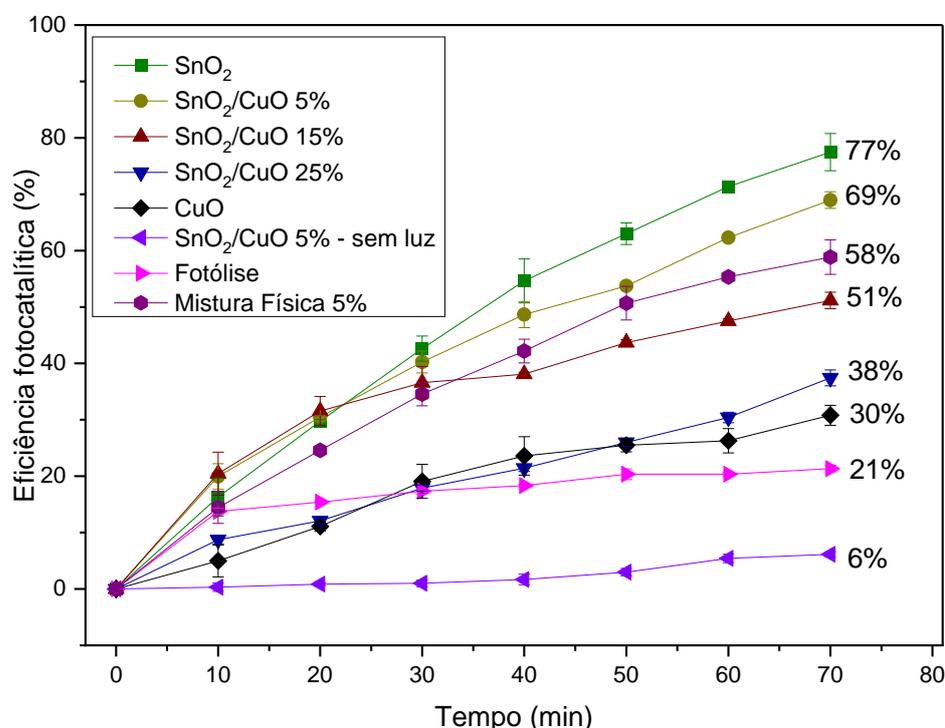
A simultânea diminuição do principal sinal acompanhada do desaparecimento das bandas mencionadas anteriormente confirma o mecanismo de quebra dos grupos cromóforos. De acordo com a literatura, na presença de oxigênio parte das moléculas de eosina Y entram no estado excitado e podem (eventualmente) se degradar por desbromação formando EY*, mas com a presença de oxigênio este processo resulta rapidamente em espécies secundárias de oxigênio que são altamente reativas (Figura 35), como oxigênio tripleto e oxigênio singlete, e este evento resulta numa maior eficácia de descoloração de eosina Y devido a reações químicas mais destrutivas (Redmond *et al.*, 1999; Amat-Guerri *et al.*, 1990; Gandin *et al.*, 1983).

A Figura 36 exhibe o cálculo de porcentagem de fotodegradação ao longo dos 70 minutos de exposição a luz solar simulada, em que se constatou que o material mais eficiente na fotodegradação de eosina Y foi o SnO₂ puro, chegando a 77% de fotodegradação, seguido da heterojunção SnO₂/CuO 5% que atingiu 69% de eficiência reacional. Como já discutido, estes materiais possuem propriedades cristalinas, eletrônicas, superficiais e morfológicas semelhantes, uma que vez que seus valores de tamanho médio de cristalito foram de 15,3 e 9,2 nm, energia de *bandgap* de 2,5 e 2,3 eV e área superficial de 19 e 41 m²/g. Deste modo, é justificável que a atividade fotocatalítica destes materiais apresente semelhanças. A heterojunção SnO₂/CuO 15% e SnO₂/CuO 25% mostraram eficiência reacional de 51 e 38%, respectivamente. No entanto, Begum *et al.*, 2022 e Perumal *et al.*, 2023 em seus trabalhos abordaram uma provável via mecanística para excitação eletrônica em heterojunções *p-n*, em que, quando uma heterojunção *n-SnO₂/p-CuO* é irradiada com energia maior ou igual ao seu *bandgap*, é formada uma barreira de campo elétrico interno na interface SnO₂-CuO, e devido a essa barreira de campo elétrico uma carga parcial negativa ocorre na região de *p-CuO*, e uma carga parcial positiva ocorre na região *n-SnO₂*. Portanto, quando a luz atinge a superfície do material SnO₂/CuO pares de elétrons (e⁻) e lacunas (h⁺) são gerados na banda de condução (BC) e banda de valência (BV) tanto do CuO quanto do SnO₂. Devido a carga negativa na região do CuO, a BC do CuO tende a ser mais negativa, logo os elétrons se movem em direção a BC do SnO₂ que atua como armadilha de elétrons. No processo contrário, a BV do CuO também apresenta mais negatividade do que a BV do SnO₂, deste modo as lacunas na BV de SnO₂ são transferidas para BV de CuO.

Como já mencionado, as micrografias por MEV presentes na Figura 25 revelaram que à medida que aumentarmos o teor de CuO nos materiais a superfície do fotocatalisador foi recoberta por camadas de óxido de cobre puro, e esse argumento também pode ser justificado pela presença do modo de vibração A_g (296 cm⁻¹) indicado na Figura 22, que é um modo vibracional típico do CuO. Essa tendência também é confirmada pelos resultados de diâmetro

do poro na Tabela 5 que mostram que a medida do aumento da inserção de cobre nos materiais o valor de diâmetro do poro se aproxima cada vez mais do valor de CuO puro, partindo de 120 Å para SnO₂ puro até 67, 47, 45 e 40 Å para as heterojunções com 5, 15 e 25% de Cu e CuO puro, respectivamente. Essas evidências nos levam a entender que o aumento gradativo de CuO na superfície das heterojunções desfavorece o processo fotocatalítico, pois se a superfície do fotocatalisador está recoberta de um único material, não ocorre a excitação eletrônica e a geração dos pares elétron-lacuna mencionados acima e isso influencia fortemente na geração dos radicais hidroxila. Como o processo fotocatalítico é diretamente ligado geração desses radicais, a eficiência reacional é comprometida.

Figura 36. Eficiência fotocatalítica dos materiais na degradação de eosina Y usando luz solar simulada.



Fonte: Autor, 2023.

Estão expressos na Figura 36 os resultados reacionais do CuO puro que conduziu a 30% de eficiência reacional, e como discutido anteriormente este valor pode ser atribuído a sua baixa energia de *bandgap* (1,4 eV) que favorece a via de recombinações internas o que resulta em uma perda na eficiência reacional. A atividade fotocatalítica da mistura física 5% foi de 58% na fotodegradação de eosina Y, e este valor é inferior quando comparados com a heterojunção SnO₂/CuO 5% mostrando que materiais heteroestruturados possuem maior capacidade de fotodegradação de poluentes orgânicos (Perumal *et al*, 2023). A reação conduzida com o material SnO₂/CuO 5% - sem luz, pode ser usada para confirmar o efeito fotocatalítico do processo, pois sem a presença de luz a taxa reacional foi de 6%, o que pode ser associada ao

processo de adsorção, visto que na reação SnO₂/CuO 5% - sem luz foi adotado o mesmo tempo reacional total das demais reações (130 minutos). E por fim, os resultados de fotólise direta mostraram 21% de eficiência, resultado que indica que a molécula de eosina Y pode absorver radiação e isso resultar na quebra das ligações no grupo cromóforo.

Masjedi-Arani *et al.*, 2017 prepararam nanocompósitos de ZnO-Zn₂:SnO₄-SnO₂ dopados com metais (Mn, Co, Ni e Cu) por meio de uma síntese pelo método sol-gel, com 5 % em mol como teor de metal. Em relação às propriedades eletrônicas os nanocompósitos obtiveram *bandgaps* de 3,7; 3,69; 3,63 e 3,58 eV para as amostras dopadas com Co, Mn, Ni e Cu, respectivamente. A atividade fotocatalítica dos nanocompósitos foi avaliada na degradação do corante eosina Y, com 30 minutos de equilíbrio adsorção e após a mistura reacional foi irradiada com luz UV (200-400 nm) por 150 minutos. Os resultados reacionais revelaram eficiência reacional de 87, 79, 61 e 59% de fotodegradação para os materiais dopados com Co, Mn, Cu e Ni. O artigo ressalta a importância de se investigar a fotodegradação de corantes aniônicos, como a eosina Y que é um poluente da água em solução aquosa fazendo parte do grupo de poluentes orgânicos persistentes.

Em seu artigo de revisão Shabna e colaboradores (2020) discutem sobre o potencial do SnO₂ puro e heteroestruturado para aplicação na degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos. Os autores evidenciam a relevância de materiais heteroestruturados baseados em SnO₂, pois possuem a capacidade de reduzir as recombinações internas devido ao fato deste material geralmente possuir *bandgap* amplo, acima de 3,0 eV. No entanto, o SnO₂ é considerado um material atraente para investigações em fotocatalise devido à sua flexibilidade em termos de propriedades cristalinas, elétricas e microestruturais que podem variar de acordo com o método de preparação, condições de síntese e precursores utilizados. Além disso, SnO₂ possui uma alta mobilidade de elétrons, pois em suas bandas energéticas os elétrons se movem em $\sim 100\text{--}200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, o que permite o transporte rápido de elétrons fotoexcitados e este fator pode ser um diferencial na geração dos radicais hidroxila ou outros radicais formados no processo fotocatalítico.

Ademais, o estudo de heteojunções SnO₂/CuO foi fundamental para depreender que ajustar o teor ideal dos metais em materiais heteroestruturados é favorável em processos fotocatalíticos, pois como discutido nos resultados desta pesquisa, se ultrapassado um determinado limite de Cu na heterojunção, pode ocorrer uma influência negativa nas propriedades do fotocatalisador, impactando diretamente a eficiência fotocatalítica. Contudo, cabe ressaltar que visando o processo de remediação ambiental é favorável que os materiais

sintetizados neste trabalho degradem a eosina Y e azul de metileno pela via de quebra dos grupos cromóforos, porque este mecanismo resulta numa rápida e eficiente mineralização dos poluentes orgânicos, sem a formação de compostos análogos intermediários destes corantes, que se liberados ao meio ambiente podem ser comparativamente tóxicos aos corantes de partida.

6. Conclusões e Perspectivas

6.1 Conclusões

De acordo com os argumentos e resultados apresentados neste trabalho, verifica-se que os materiais estudados foram sintetizados com eficácia pelo método de precipitação para os óxidos individuais SnO₂ e CuO e de coprecipitação para as heterojunções com 5, 15 e 25% de cobre. Por meio das técnicas de caracterização adotadas, foi possível monitorar o efeito da inserção de íons Cu²⁺ na estrutura do SnO₂, formando uma estrutura de solução sólida, que neste trabalho chamamos de heterojunções.

Notou-se que o aumento do teor de íons Cu²⁺ nos materiais levou a uma diminuição de cristalinidade, evidenciado pela diminuição do tamanho de cristalito, promovendo um aumento na área superficial dos materiais. Em relação às propriedades eletrônicas, constatou-se que a inserção de íons cobre na estrutura do óxido de estanho (IV) ocasionou a formação de níveis extras de energia, evidenciados por meio da criação de uma nova banda no espectro de absorção no UV-vis das heterojunções, como também, pelo valor de energia de *bandgap*, mostrando que um maior teor de cobre resulta numa diminuição da banda proibida dos materiais.

Os resultados das micrografias por MEV revelaram que o SnO₂ puro possui uma superfície rochosa e irregular e nas heterojunções foi detectado crescentes regiões de aglomerações à medida que se inseriu cobre na estrutura, gradativamente assumindo a característica morfológica do CuO puro. Este resultado se alinha com os resultados visualizados na espectroscopia Raman que indica a presença do modo vibracional A_g (296 cm⁻¹) na heterojunção SnO₂/CuO 25% que é um modo de vibração associado ao CuO puro.

Para aperfeiçoar a eficiência fotocatalítica dos materiais sintetizados, foram conduzidos testes de otimização das condições de reação para determinar a melhor concentração de fotocatalisador disperso em meio reacional, a concentração adequada de matriz orgânica (azul de metileno e eosina Y), o efeito do pH do sistema nas reações e avaliação da atividade do fotocatalisador SnO₂/CuO 5%, usando comprimentos de onda na região UVB e UVA. Tais testes permitiram verificar que a luz solar natural e simulada emite radiação com comprimento de onda adequados para ativação dos materiais sintetizados neste estudo.

Os testes de fotodegradação do corante catiônico azul de metileno foram conduzidos em luz solar natural e simulada e revelaram que, para este estudo, o mecanismo de clivagem dos grupos cromóforos foi determinante para a fotodegradação deste corante, e os materiais que levaram a maior porcentagem de fotodegradação em ambos os testes foram SnO₂ puro e

SnO₂/CuO 5%, chegando a 65 e 55% para SnO₂ puro e 56 e 53% para SnO₂/CuO 5%, para luz solar natural e simulada, respectivamente.

As reações de fotodegradação do corante aniônico eosina Y foram conduzidas com luz solar simulada e mostraram que para o caso dos materiais estudados neste trabalho a rota de fotodegradação identificado foi a quebra dos grupos cromóforos, evidenciada pela diminuição do principal sinal no UV-vis, e a eficiência fotocatalítica dos materiais foram de 77, 69, 51, 38, 30 % para os materiais SnO₂, SnO₂/CuO 5%, SnO₂/CuO 15%, SnO₂/CuO 25% e CuO, respectivamente.

Os resultados reacionais de fotodegradação indicam que os materiais sintetizados neste trabalho podem ser aplicados na fotodegradação de corantes catiônicos e aniônicos, em especial os materiais SnO₂ puro e a heterojunção SnO₂/CuO 5% que em ambos os casos os apresentaram taxa de fotodegradação acima de 50% em 70 minutos de reação. Contudo, conclui-se que é importante investigar o teor exato de metais em materiais heteroestruturados, pois se um determinado limite é ultrapassado, resulta em um comprometimento da eficiência reacional, como visto nos materiais SnO₂/CuO 15% e SnO₂/CuO 25%.

Por fim, investigar as propriedades de heterojunções *p-n* baseadas em SnO₂ e CuO podem influenciar positivamente na projeção de materiais eficientes para a fotocatalise heterogênea induzida pela luz solar natural e simulada, com eficácia de aplicação comprovada na descontaminação de várias classes de compostos orgânicos persistentes, como os corantes catiônicos e aniônicos, azul de metileno e eosina Y, bem como na potencial aplicação deste materiais como fotocatalisadores para produção de blocos de construção via fotoconversão de glicerol.

6.2 Perspectivas

Diante do que foi discutido, com intuito de contribuir com a evolução da pesquisa no estudo do efeito da inserção de íons Cu^{2+} a estrutura do SnO_2 e entender as propriedades físicas, químicas e fotocatalíticas deste sistema tem-se as seguintes perspectivas:

- Discutir os resultados da análise de espectroscopia na região do infravermelho, usando piridina como molécula sonda, (FTIR-py);
- Realizar a espectroscopia de fotoelétrons, (XPS)
- Determinar a ordem das reações de degradação de azul de metileno e eosina Y;
- Aplicar estes materiais na fotoconversão de glicerol;
- Calcular de eficiência fotônica aparente das reações;
- Realizar reações com inibidores para entender o processo de geração de radicais;
- Executar testes de reuso da heterojunção SnO_2/CuO 5%;

7. Referências

ABBAD, S.; GUERGOURI, K.; GAZAOUT, S.; DJEBRABA, S.; ZERTAL, A.; BARILLE, R.; ZAABAT, M., Effect of silver doping on the photocatalytic activity of TiO₂ nanopowders synthesized by the sol-gel route. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. p. 2213-3437. 2020.

AGBOOLA, P. O.; SHAKIR, I. Facile fabrication of SnO₂/MoS₂/rGO ternary composite for solar light-mediated photocatalysis for water remediation. **Journal of Materials Research and Technology**. v.18. p. 4303-4313. 2022.

AHMAD, N.; KHAN, S. Effect of (Mn-Co) co-doping on the structural, morphological, optical, photoluminescence and electrical properties of SnO₂, **J. Alloys Compd.** v.720. p.502–509. 2020.

AKGUL, F.A.; AKGUL, G.; YILDRIM, N.; UNALAN, H.E.; TURAN, R., Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films. **Materials Chemistry and Physics**. v. 147, p. 987-995. 2014.

ALI, A.; SHOEB, M.; LI, B.; KHAN, M. A. Photocatalytic degradation of antibiotic drug and dye pollutants under visible-light irradiation by reduced graphene oxide decorated MoO₃/TiO₂ nanocomposite. **Materials Science in Semiconductor Processing**. v.150 p. 106974. 2022.

ALVAREZ-MARTIN, A., TRASHIN, S., CUYKX, M., COVACI, A., DE WAEL, K., & JANSSENS, K. Photodegradation mechanisms and kinetics of Eosin-Y in oxic and anoxic conditions. **Dyes and Pigments**, 145, 376–384. 2017.

AMAT-GUERRI, F.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, M.C.C.; MARTÍNEZ-UTRILLA, R; SASTRE, R. Singlet oxygen photogeneration by ionized and un-ionized derivatives of Rose Bengal and Eosin Y in diluted solutions. **J. Photochem Photobiol A**, 53 (2), 199-210. 1990

ANÁLISE DE CONJUNTURA DOS BIOCOMBUSTÍVEIS – 2021. Rio de Janeiro – RJ, Eempresa de Pesquisa Energética, 2022.

ANGAYARKANNI, S.; NEYVASAGAM, K. Structural and optical studies of copper oxide nanoparticles synthesized by chemical precipitation method. **Materials Today: Proceedings**. v.47. p.1149–1154. 2021.

ARFAOUI, A.; MHAMDI, A.; BESROUR, N.; TOIHRI, S.; OUZARI, H.; ALROWAILI, ZA.; AMLOUK, M. Investigations into the physical properties of SnO₂/MoO₃ and SnO₂/WO₃ bi-layered structures along with photocatalytic and antibacterial applications. **Thin Solid Films**. v.648. p. 12-20. 2018.

ASSIS, G. C.; SILVA, I. M. A.; DOS SANTOS, T. V.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.P., Photocatalytic properties of SnO₂/MoO₃ mixed oxides and their relation to the electronic properties and surface acidity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.427. 113035. 2021

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios da Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução técnica: Ricardo Bicca de Alencastro – 5. Ed. – Porto Alegre: Bookman, 2012.

BALAKRISHNAM, K.; VEERAPANDY, V.; FJELLVAG. H.; VAJEESTON P. First-Principles Exploration into the Physical and Chemical Properties of Certain Newly Identified SnO₂ Polymorphs. **ACS Omega**. v.7, p.10382–10393. 2022.

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

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

BÉLTRAN, F. J.; GONZÁLEZ, M.; ALVAREZ, P. Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada(II): Procesos con ozono, radiación ultravioleta y combinación ozono radiación ultravioleta. **Ingeniería Química**. p.161-168. 1997.

BRASIL, M. Demanda de biodiesel pode atingir 9,5 bi de litros com B15 em 2023, diz EPE. Biocombustíveis, Política energética. 26 de janeiro de 2023. Disponível em: <<https://epbr.com.br/demanda-de-biodiesel-pode-atingir-95-bi-de-litros-com-b15-em-2023-diz-epe/>>

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

BULEDI, J. A.; PATO, A. H.; KANHAR, A. H.; SOLANGI, A. R.; BATOOL, M.; AMEEN, S.; PALABIYIK M. I. Heterogeneous kinetics of CuO nanoflakes in simultaneous

decolorization of Eosin Y and Rhodamine B in aqueous media. **Applied Nanoscience**. v.11. p. 1241–1256. 2021.

CALLAM, C.S.; SINGER, S.J.; LOWARY, T.L.; HADAD, C.M., Computational Analysis of the Potential Energy Surfaces of Glycerol in the Gas and Aqueous Phases: Effects of Level of Theory, Basis Set, and Solvation on Strongly Intramolecularly Hydrogen- Bonded Systems. **Journal of chemical Society**. v.123, p.117-143, 2001.

CHEHADI, Z.; GINARDON, J.S.; CAPRON, M.; DUMEIGNIL, F.; JRADI, S., Thermoplasmonic-induced energy-efficient catalytic oxidation of glycerol over gold supported catalysts using visible light at ambient temperature. **Applied Catalysis A: General**. v. 572, p. 9-14. 2019.

CHENA, K.; WANGB, X.; WANGA, G.; WANGA, B.; LIUB, X.; BAIA, J.; WANGB, H. A novel combustion method to prepare CuO nanorods and its antimicrobial and photocatalytic activities. **Chemical Engineering Journal**. v.347. p. 552–562. 2018

CHITHAMBARARAJ, A., SANJINI, N.S., BOSE, A. C., VELMATHI, S., Flower-like hierarchical hMoO₃: new findings of efficient visible light driven nano photocatalyst for methylene blue degradation, **Catal. Sci. Technol.** v.3. p.1405-1414. 2013

CHOUHDARY, S., SAHU, K., BISHT, A., SINGHAL, R., MOHAPATRA, S. Template-free and surfactant-free synthesis of CeO₂ nanodiscs with enhanced photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, 503, 144102. 2020.

CHRISTY A. J.; NEHRU L. C.; UMADEVI M. A novel combustion method to prepare CuO nanorods and its antimicrobial and photocatalytic activities. **Powder Technology**. v.253. p. 783-786. 2013.

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**. v.147 p. 110154. 2023.

DHANGE S.B.; PATIL V.L.; RYU J.; PATIL D.R.; MALGHE, Y.S., Synthesis and characterization of CuO-SnO₂ nanocomposite for CO gas sensing application. **Materials Letters**. 2021.

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

DIVYA, J.; PRAMOTHKUMAR A.; GNANAMUTHU S. J.; BERNICE VICTORIA D.C.; 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. p.412169. 2020.

FIGURE M.; SANTOS E. P.; SCHMACHTENBERG N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. p. 079-091, 2014.

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

GANDIN, E.; LION, A. Y. Van de Vorst Quantum yield of singlet oxygen production by xanthene derivatives. **Photochem Photobiol**, 37 (3). 271-278. 1983.

HERNAWAN A.; ASAKURA Y.; INADA M.; YIN S., A facile method for preparation of uniformly decorated-spherical SnO₂ by CuO nanoparticles for highly responsive toluene detection at high temperature. **Journal of Materials Science & Technology**. 2020

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

JAN, T.; IQBAL, J.; FAROOQ, U.; GUL, A.; ABBASI, R.; AHMAD, I.; MALIK, M. Structural, Raman and optical characteristics of Sn doped CuO nanostructures: A novel anticancer agente. **Ceramics International**. v.41. p. 13074-13079. 2015

JOSÉ, L. M.; GEORGE, N. S.; KADAM, S. A.; ATHIRA, S.; KRIPA, A; ARAVIND, A.; MA, R.; CHEN, R. Insight into the adsorption, photocatalytic and magnetic properties of bandgap tailored hydrothermally grown SnO₂:Ni/Cu nanostructures. **Optical Materials**. v.135, 113348. 2023.

JU, P.; HAO, L.; ZHANG, Y.; SUN, J.; DOU, K.; LU, Z.; LIAO, D.; ZHAI, X.; SUN, C. Facile fabrication of a novel spindle-like MoS₂/BiVO₄ Z-scheme heterostructure with superior visible-light-driven photocatalytic disinfection performance. **Separation and Purification Technology**. v.299. p.121706. 2022.

KAUR, H., KUMAR, S., VERMA, N. K., & SINGH, P. Role of pH on the photocatalytic activity of TiO₂ tailored by W/T mole ratio. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. 29, 16120-16135. 2018.

KHAN, S. H., & PATHAK, B. ZnO based Photocatalytic Degradation of Persistent Pesticides: A Comprehensive Review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, 503, 100290. 2020.

KOZLOVA, E. A.; KURENKOVA, A. Y.; GERASIMOV, E. Y.; GROMOV, N. V.; MEDVEDEVA, T. B.; SARAIEV, A. A.; KAICHEV V. V. Comparative study of photoreforming of glycerol on Pt/TiO₂ and CuOx/TiO₂ photocatalysts under UV light. **Materials Letters**. v.283 p. 128901. 2021

KUMAR, A.; ROUT, L.; ACHARY, L. S. K.; MOHANTY, A.; MARPALLY, J.; CHAND, P. K.; DASH, P. Design of binary SnO₂-CuO nanocomposite for efficient photocatalytic degradation of malachite green dye. **Conference Proceedings**. 020027. 2016.

LIMPACHANANGKULA, P.; LIUB, L.; HUNSOMC, M.; CHALERMSINSUWAN, B. Low energy photocatalytic glycerol conversion to high valuable products via Bi₂O₃ polymorphs in the presence of H₂O₂. **Energy Reports**. v.6, p. 95–101. 2020.

LIN, Y.-M., NAGARALE, R. K., KLAVETTER, K. C., HELLER, A., & MULLINS, C. B. SnO₂ and TiO₂- supported-SnO₂ lithium battery anodes with improved electrochemical performance. **Journal of Materials Chemistry**, v.22, p.11134. 2012.

LYNCH, P.G.; RICHARDS, H.; WUSTHOLZ, K. L. Unraveling the Excited-State Dynamics of Eosin Y Photosensitizers Using Single-Molecule Spectroscopy. **J. Phys. Chem.** v.123, p.2592–2600. 2019.

MENDONZA, A.; ROMERO, R.; GUTIÉRREZ-CEDILLO, G.P.; LÓPEZ-TELLEZ, G.; LORENZO-GÓNZALEZ, O.; GÓMEZ-ESPINOSA, R.M.; NATIVIDAD, R., Selective production of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde by Photo-assisted Oxidation of Glycerol. **Catalysis Today**. 2019.

MENDONZA, A.; ROMERO, R.; GUTIÉRREZ-CEDILLO, G.P.; LÓPEZ-TELLEZ, G.; LORENZO-GÓNZALEZ, O.; GÓMEZ-ESPINOSA, R.M.; NATIVIDAD, R., Selective production of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde by Photo-assisted Oxidation of Glycerol. **Catalysis Today**. 2019.

MURPHY, A. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.91, p.1326-1337. 2007.

NEUMANN-SPALLART M.; SINGH P.; PAUŠOVÁ Š.; MISHRA A.; BHAGAT D.; KRÝSOVÁ H.; MUKHOPADHYAY I.; KRÝSA J. p-CuO films and photoelectrochemical corrosion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v.919. 116555. 2022

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F., A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. *Química Nova*. p. 21(1). 1998.

NOTA TÉCNICA CONJUNTA SEI/ANP 10/2021. Rio de Janeiro – RJ, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2021.

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.

PAN, J., GANESAN, R., SHEN, H., MATHUR, S. Plasma-modified SnO₂ nanowires for enhanced gas sensing. *Journal Phys. Chem. C*. v.114, p.8245-8250. 2010.

PANG, Y. L., & ABDULLAH, A. Z. Effect of low Fe³⁺ doping on characteristics, sonocatalytic activity and reusability of TiO₂ nanotubes catalysts for removal of Rhodamine B from water. *Journal of Hazardous Materials*, v.235-236, p. 326-335. 2012.

PAVITRA, V.; UDAYABHANU; HARINI, R.; VISWANATHA, R.; PRAVEEN, B. M.; Nagaraju, G. Sonochemical synthesis of nanocomposite SnO₂-CuO: several lithium-ion battery applications, electrochemical sensing and photocatalytic activity. *Journal of Materials Science*. v.31, p. 8737-8749. 2020.

PAYORMHORM, J.; CHUANGCHOTE, S.; KIATKITTIPONG, K.; CHIARAKORN, S.; LAOSIRIPOJANA, N. Xylitol and gluconic acid productions via photocatalytic-glucose conversion using TiO₂ fabricated by surfactant-assisted techniques: Effects of structural and textural properties. *Materials Chemistry and Physics*. v. 196, p. 29-36. 2017.

PAYORMHORM, J.; CHUANGCHOTE, S.; KIATKITTIPONG, K.; CHIARAKORN, S.; LAOSIRIPOJANA, N. Xylitol and gluconic acid productions via photocatalytic-glucose conversion using TiO₂ fabricated by surfactant-assisted techniques: Effects of structural and textural properties. *Materials Chemistry and Physics*. v. 196, p. 29-36. 2017.

PAYORMHORM, J.; CHUANGCHOTE, S.; KIATKITTIPONG, K.; CHIARAKORN, S.; LAOSIRIPOJANA, N. Xylitol and gluconic acid productions via photocatalytic-glucose conversion using TiO₂ fabricated by surfactant-assisted techniques: Effects of structural and textural properties. **Materials Chemistry and Physics**. v. 196, p. 29-36. 2017

PAYORMHORM, J.; IDEM, R. Synthesis of C-doped TiO₂ by sol-microwave method for photocatalytic conversion of glycerol to value-added chemicals under visible light. **Applied Catalysis A, General**. p. 324-356. 2020.

PAYORMHORM, J.; IDEM, R. Synthesis of C-doped TiO₂ by sol-microwave method for photocatalytic conversion of glycerol to value-added chemicals under visible light. **Applied Catalysis A, General**. p. 324-356. 2020

PERUMAL, V.; UTHRAKUMAR, R.; CHINNATHAMBI, M.; INMOZHI, C.; ROBERT, R.; RAJASARAVANAN, M.E; RAJA, A.; KAVIYARASU, K. Electron-hole recombination effect of SnO₂ – CuO nanocomposite for improving methylene blue photocatalytic activity in wastewater treatment under visible light. **Journal of King Saud University – Science**. v. 35, 102388. 2023.

PHIWDANGA, K.; SUPHANKIJA, S.; MEKPRASARTA, W.; PECHARAPAA, W. Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different Precursors. **Energy Procedia**. v.34. p.740 – 745. 2013.

PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL: Inclusão social e desenvolvimento territorial. Brasília – DF, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2015.

RANI, A.; SINGH, K.; PATEL, A. S.; CHAKRABORTI, A.; KUMAR, S.; GHOSH, K.; SHARMA, P. Visible light driven photocatalysis of organic dyes using SnO₂ decorated MoS₂ nanocomposites, **Chem. Phys. Lett**. v.738. p.136874. 2020.

REDMOND, R.W.; GAMLIN, J. N. A compilation of singlet oxygen yields from biologically relevant molecule. **Photochem Photobiol**, 70 (4), 391-475. 1999.

SAIF, M.; ABOUL-FOTOUH, S. M. K.; EL-MOLLA, S. A.; IBRAHIM, M. M.; ISMAIL, L. F. M. Improvement of the structural, morphology, and optical properties of TiO₂ for solar treatment of industrial wastewater. **Journal of Nanoparticle Research**, v.14, n. 1227, p. 1-11, 2012.

SCHIAVELLO, M. Some working principles of heterogeneous photocatalysis by semiconductors. **Electrochimica Acta**. v. 38, p. 11-14. 1993.

SHABNA, S.; DHAS, S.S.J.; BIJU, C.S. Potential progress in SnO₂ nanostructures for enhancing photocatalytic degradation of organic pollutants. **Catalysis Communications**. v.177, 106642. 2023.

SHARMA, N.; JHA, R.; BAGHEL, S.; SHARMA, D. Study on photocatalyst Zinc Oxide annealed at different temperatures for photodegradation of Eosin Y dye. **Journal of Alloys and Compounds**. v.695. p.270-279. 2017.

SILVA, I. M. A.; DE ASSIS, G. C.; GIERTYAS, C. J.; BORTOLOZZI, J. H.; DOS SANTOS, T. G.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. Photocatalytic Glycerol Conversion and Rhodamine B Degradation: Influence of TiO₂ Properties by Transformation of Anatase and Rutile Phases. **Water, Air, & Soil Pollution**. v. 234, 2023.

SINGH, S. J.; SELLAYAN, S.; CHINNAMUTHU, P. Synthesis and characterization of CuO/gC₃N₄ nanocomposite for efficient photocatalytic activities under natural sunlight. **Physica B: Condensed Matter**. v.650. 414543. 2023.

SOLTAN, W.B.; NASRI, S.; LASSOUED, M. S.; AMMAR, S. Structural, optical properties, impedance spectroscopy studies and electrical conductivity of SnO₂ nanoparticles prepared by polyol method. **J Mater Sci: Mater Electron**. v.28. p.649–6656. 2017.

SONG, H.; YE, J. Direct photocatalytic conversion of methane to value-added chemicals. **Trends in Chemistry**. v.4, p.1094-1105. 2022.

SOUZA, S. J. O.; LOBO, T. M.; SABINO, A. L. O.; OLIVEIRA, S. B.; COSTA, O. S. Decomposição dos antirretrovirais lamivudina e zidovudina pelo processo fotofenton assistido no efluente de indústria farmoquímica. **Revista Processos Químicos**, v.4, n.7, p. 59-67, 2010.

SUN C.; YANG J.; XU M.; CUI Y.; REN W.; ZHANG J.; ZHAO H.; LIANG B., Recent intensification strategies of SnO₂-based photocatalysts: A review. **Chemical Engineering Journal**. 2022.

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

TEKIN, D.; BIRHAN, D.; KIZILTAS, H., Thermal, photocatalytic, and antibacterial properties of calcinated nano-TiO₂/polymer composites. **Materials Chemistry and Physics**. p. 0254-0584. 2020.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. P. contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Quimica Nova**, v.27, n.3, p.441-446, 2004.

VILCOCQ, L., CABIAC, A., ESPECEL, C., LACOMBE, S., & DUPREZ, D., Study of the stability of Pt/SiO₂-Al₂O₃ catalysts in aqueous medium: Application for sorbitol transformation. **Catalysis Communications**. v.15, p. 18–22. 2011.

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

WANG, L.; WANG, Z.; WANG, L.; YANG, Z.; ZHU, Q.; LIU, Y.; FANG, W.; GONG, X.; LIU, Y.; XIAO, F. CuS_x-mediated two reaction systems enable biomimetic photocatalysis in CO₂ reduction with visible light. **Journal of Energy Chemistry**. v.65, p.497-504. 2022

WRIGHTON, M.S.; MORSE, D.L.; ELLIS, A.B.; GINLEY, D.S.; Abrahamson, H.B. Photoassisted Electrolysis of Water by Ultraviolet Irradiation of an Antimony Doped Stannic Oxide Electrode. **J. Am. Chem. Soc.** v. 98, p. 44–48. 1976.

XIA, H.; ZHUANG, H.; ZHANG, T.; XIAO, D. Photocatalytic degradation of Acid Blue 62 over CuO-SnO₂ nanocomposite photocatalyst under simulated sunlight. **Journal Environmental Sciences**. v.19. p.1141–1145. 2007.

XU, X.; TONG, Y.; ZHANG, J.; FANG, Z.; XU, J.; LIU, F.; LIU, J.; ZHONG, W.; LEBEDEVA, O. E.; WANG, X. Investigation of lattice capacity effect on Cu²⁺-doped SnO₂ solid solution catalysts to promote reaction performance toward NO_x-SCR with NH₃. **Chinese Journal of Catalysis**. v.41. p.877–888. 2020.

YOUSEFI A.; NEZAMZEDEH-EJHEIH A.; MIRMOHAMMID M., The coupled CuO-SnO₂ catalyst: Characterization and the photodegradation kinetics towards phenazopyridine. **Environmental Technology & Innovation**. 2021

YU, J.; WANG, Y.; HUANG, Y.; WANG, X.; GUO, J.; YANG, J.; ZHAO, H., Structural and electronic properties of SnO₂ doped with non-metal elements. **Beilstein J. Nanotechnol**, v. 11, p. 1321–1328. 2020.

ZHANG J.; MA S.; WANG B.; PEI S., Preparation of composite SnO₂/CuO nanotubes by electrospinning and excellent gas selectivity to ethanol. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2021

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@SnO_{2-n} in alkaline condition. *Journal of Catalysis*. v.413, p. 843-857. 2022.

ZHANG, Z., MA, Y., BU, X., WU, Q., HANG, Z., DONG, Z., WU, X., Facile one-step synthesis of TiO₂/Ag/SnO₂ ternary heterostructures with enhanced visible light photocatalytic activity. *Scientific Reports*, v.8, 10532. 2018.

ZHAO, L., XI, X., LIU, Y., MA, L., & NIE, Z. Facile synthesis of WO₃ micro/nanostructures by paper-assisted calcination for visible-light-driven photocatalysis. *Chemical Physics*, 528, 110515. 2020.

ZHAO, S.; DAI, Z.; GUO, W.; CHEN, F.; LIU, Y.; CHEN, R., Highly selective oxidation of glycerol over Bi/Bi_{3.64}Mo_{0.36}O_{6.55} heterostructure: Dual reaction pathways induced by photogenerated ¹O₂ and holes. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 244, p. 206-214. 2019.

ZHAO, S.; DAI, Z.; GUO, W.; CHEN, F.; LIU, Y.; CHEN, R., Highly selective oxidation of glycerol over Bi/Bi_{3.64}Mo_{0.36}O_{6.55} heterostructure: Dual reaction pathways induced by photogenerated ¹O₂ and holes. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 244, p. 206-214. 2019.

ZHENG X.; WEI Y.; WEI L.; XIE B.; WEI M., Photocatalytic H₂ production from acetic acid solution over CuO/SnO₂ nanocomposites under UV irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012

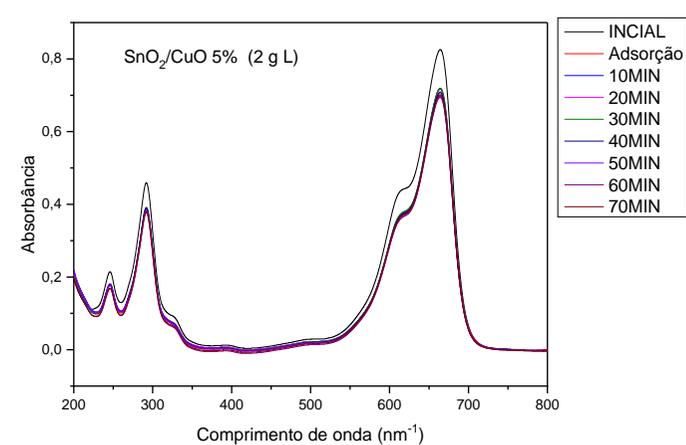
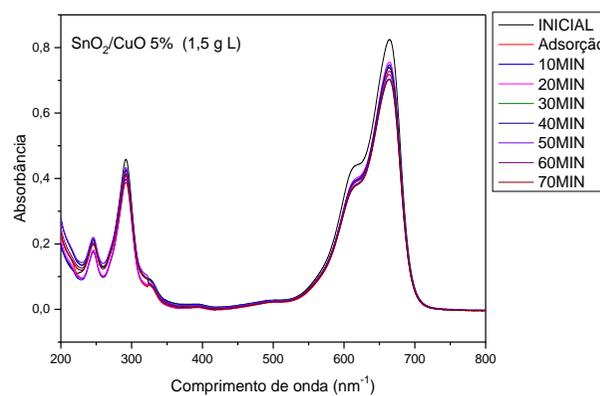
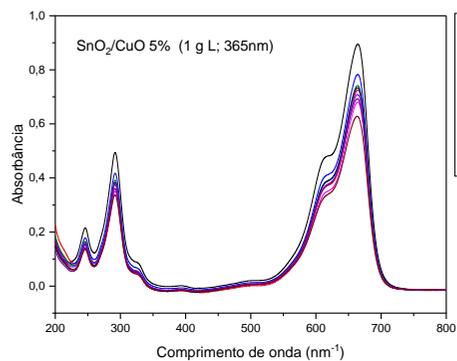
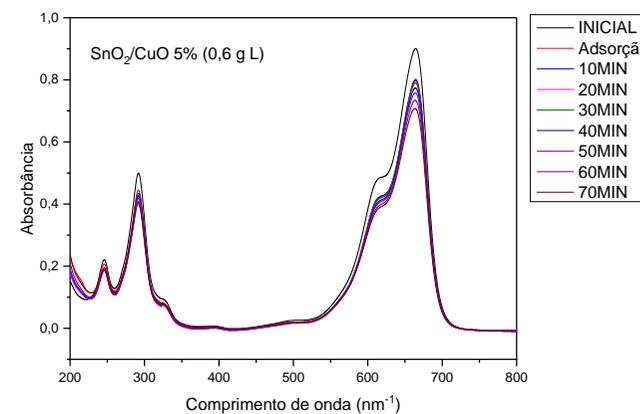
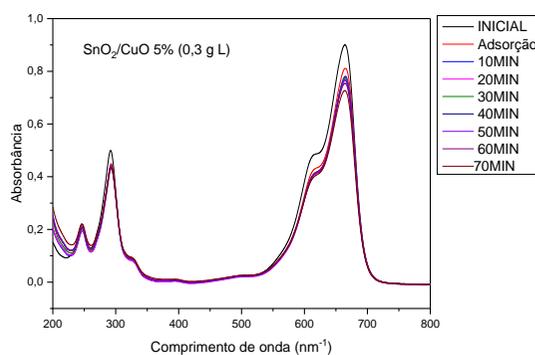
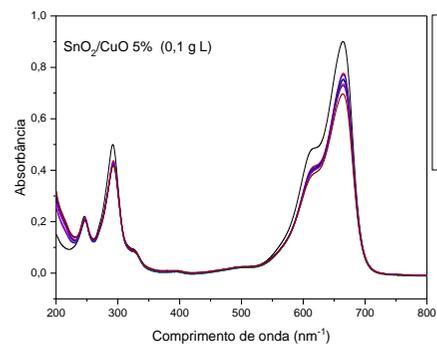
ZHOU, C., XU, P., LAI, C., ZHANG, C., ZENG, G., HUANG, D., WANG, W. Rational Design of Graphitic Carbon Nitride Copolymers by Molecular Doping for Visible-Light Driven Degradation of Aqueous Sulfamethazine and Hydrogen Evolution. *Chemical Engineering Journal*. v.359, p. 186-196. 2019.

ZHU L.; YUAN K.; YANG J.; MA H.; WANG T.; JI X.; FENG J.; DEVI A.; LU H., Fabrication of heterostructured p-CuO/n-SnO₂ core-shell nanowires for enhanced sensitive and selective formaldehyde detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019

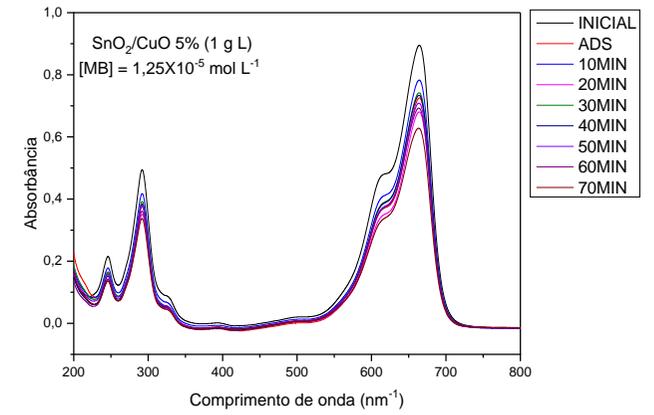
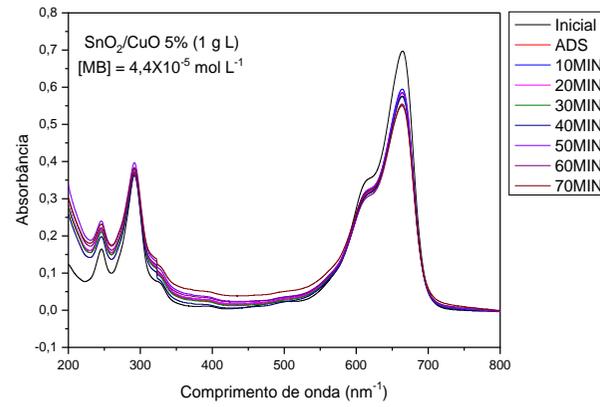
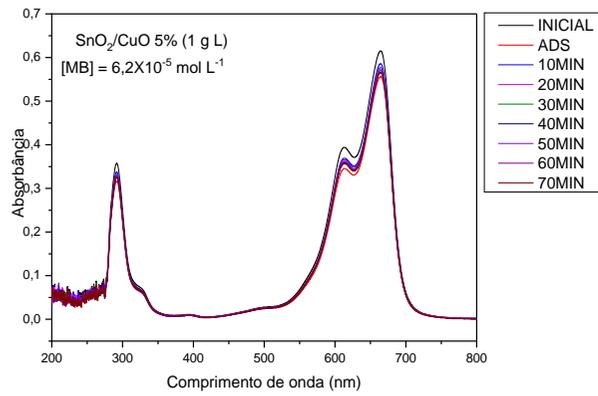
ZHU, L., HONG, M., & WEI HO, G., Hierarchical Assembly of SnO₂/ZnO Nanostructures for Enhanced Photocatalytic Performance. *Scientific Reports*, 5, 2015.

ZOOLFAKAR, A. S.; RANI, R. A.; MORFA, A. J.; O'MULLANED, A. P.; KALANTAR-ZADEH, K. Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications. **J. Mater. Chem. C.** v.2, p.5247. 2014.

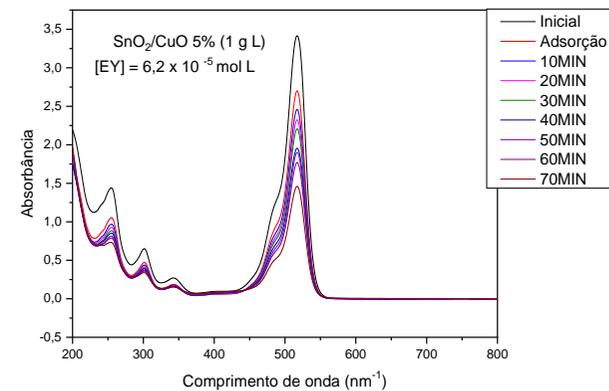
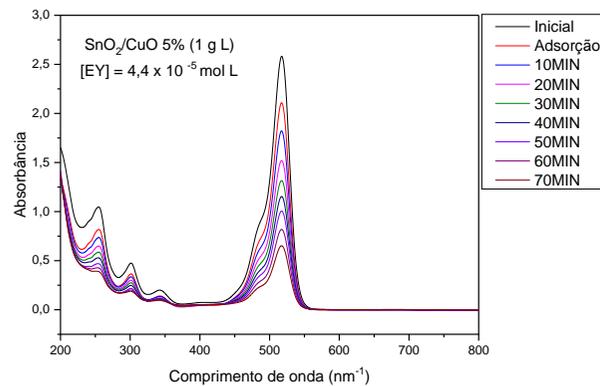
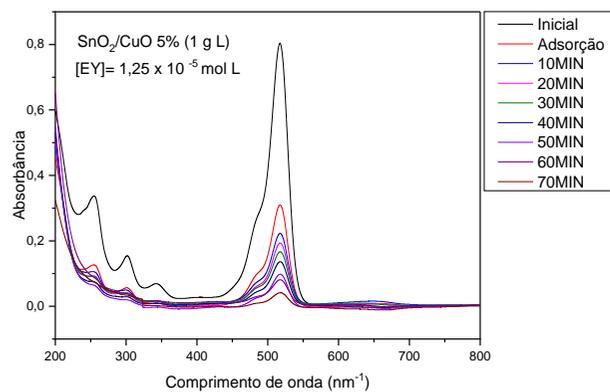
8. Apêndice 1. Testes de variação da concentração do fotocatalisador SnO₂/CuO 5% na fotodegradação de MB.



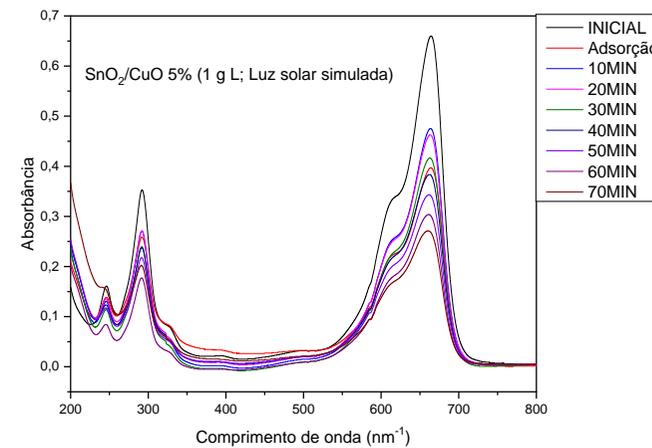
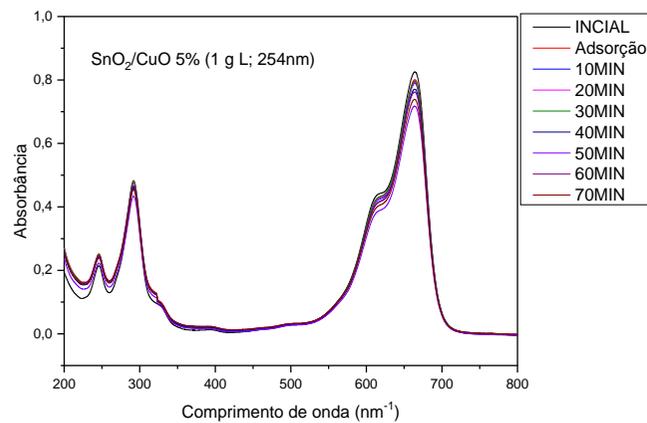
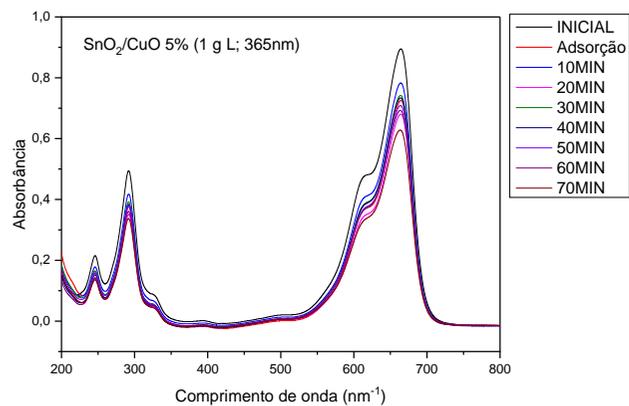
Apêndice 2. Testes de variação da concentração do azul de metileno usando SnO₂/CuO 5%.



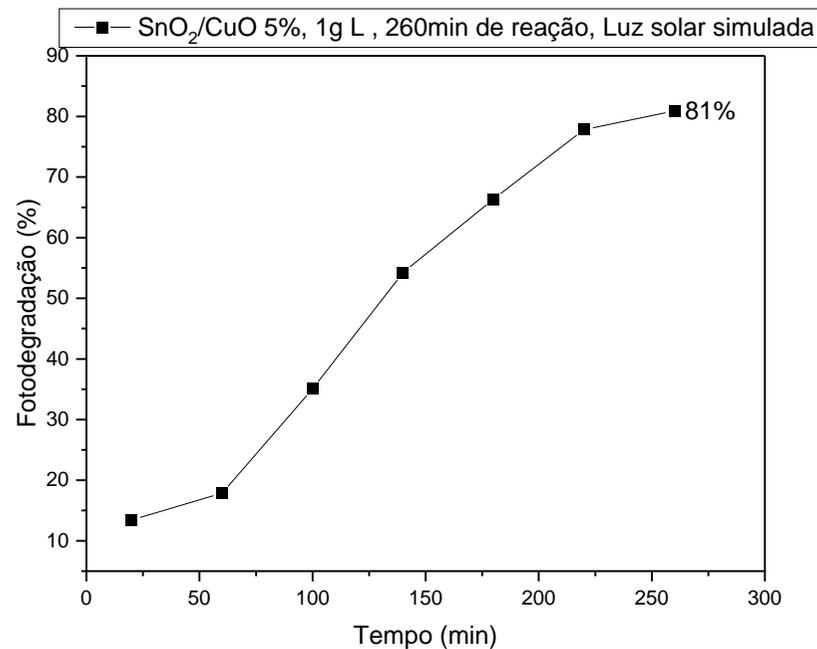
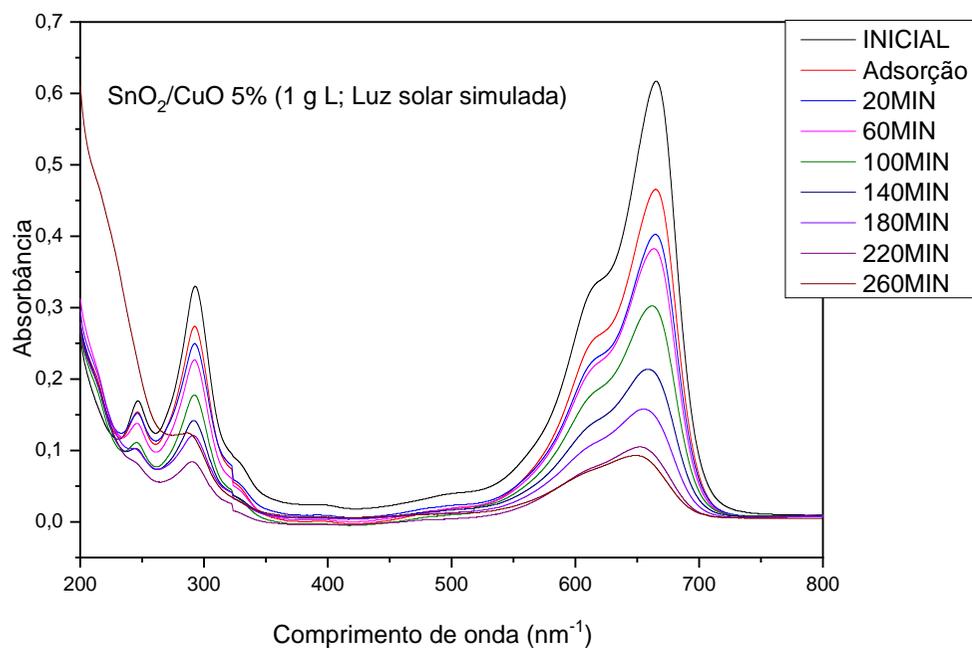
Apêndice 3. Testes de variação da concentração de eosina Y usando SnO₂/CuO 5%.



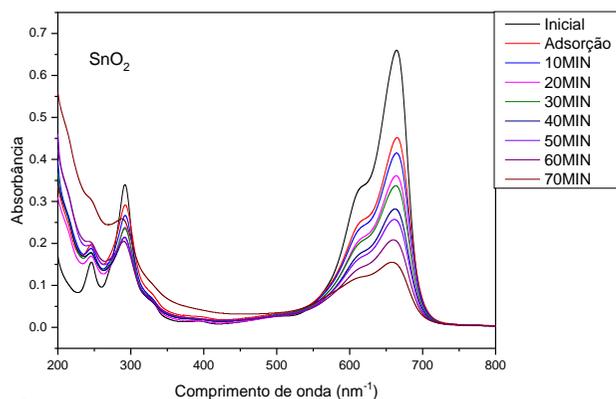
Apêndice 4. Testes de variação do comprimento de onda da radiação aplicados a fotodegradação de MB usando SnO₂/CuO 5%.



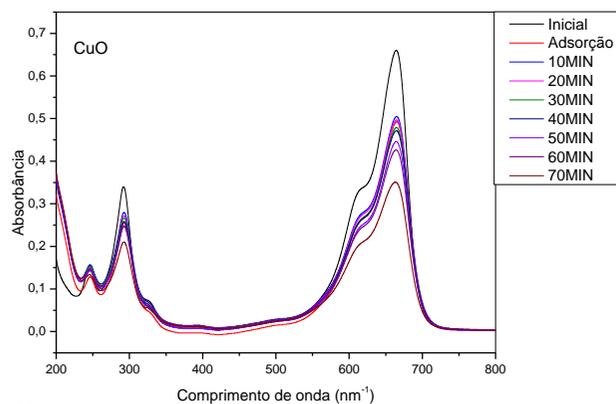
Apêndice 5. Teste reacional com azul de metileno, usando SnO₂/CuO 5% e 160 minutos de reação.



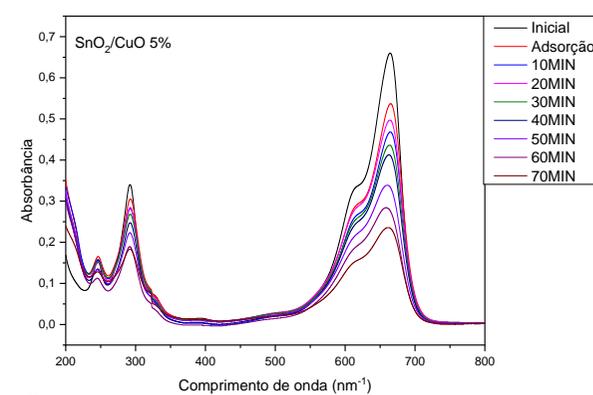
Apêndice 6. Mudanças espectrais do azul de metileno através de fotocatalise heterogênea usando luz solar natural.



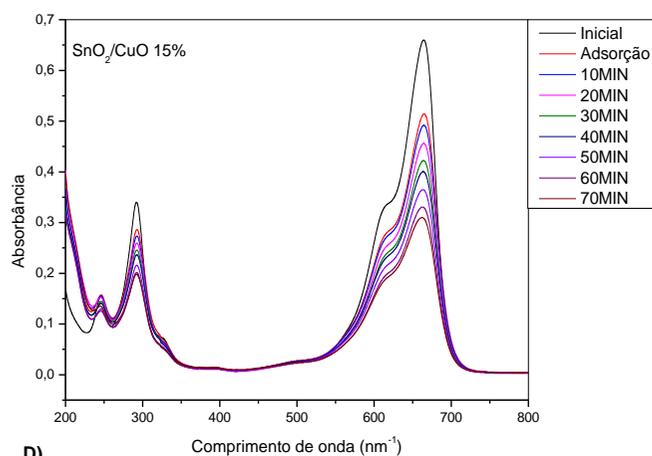
A)



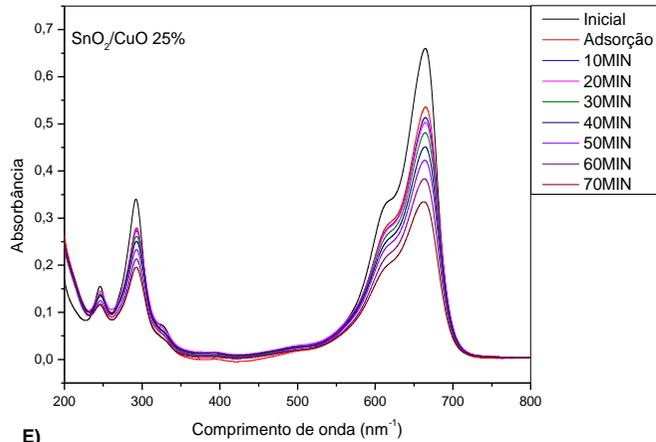
B)



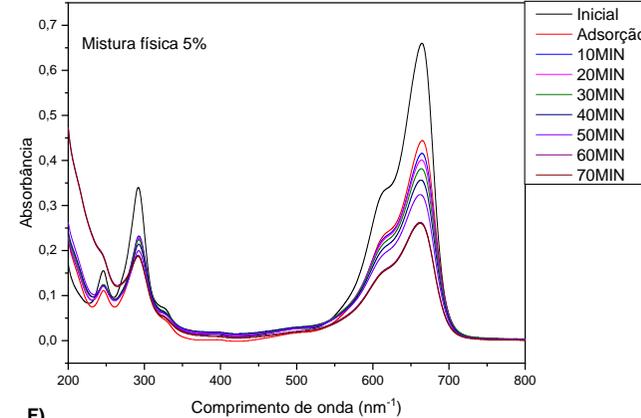
C)



D)



E)

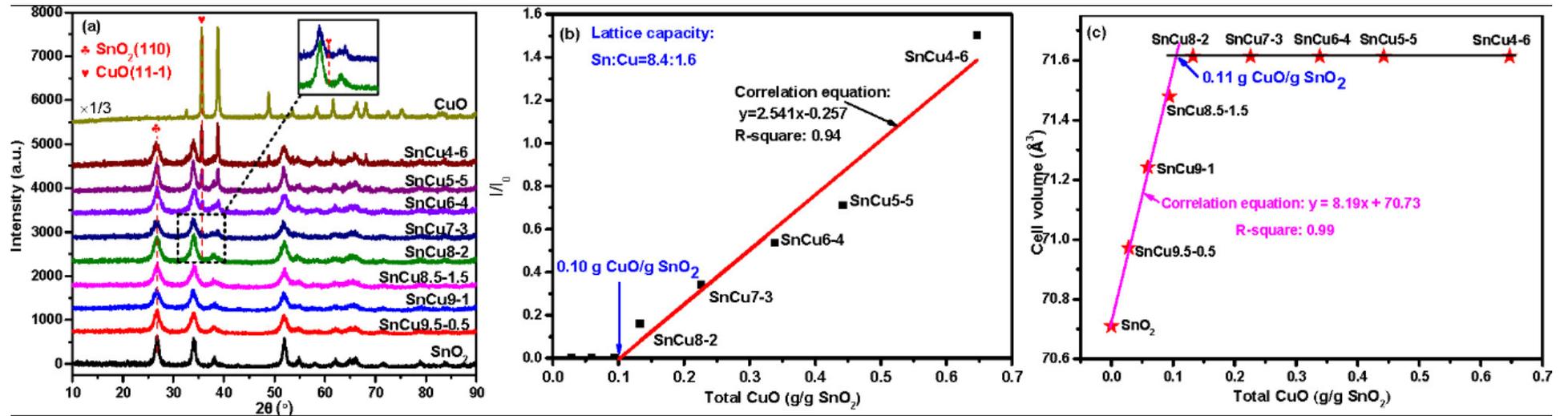


F)

Fonte: Autor, 2023

9. Anexos

Anexo 1. A) DRX das soluções sólidas SnCu. B) e C) método de extrapolação do sinal mais intenso do DRX.



Fonte: Xu *et al.*, 2020