

## FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL USANDO FOTOCATALISADORES DE NANOPARTÍCULAS DE SnO<sub>2</sub>

LETÍCIA C. MODANEZ<sup>1</sup>; DANIEL RAPACHI<sup>2</sup>; MARCOS ALEXANDRE GELESKY<sup>3</sup>

<sup>1</sup>FURG – leticiamodanez@hotmail.com

<sup>2</sup>FURG – danielrapachi@furg.br

<sup>3</sup>FURG – marcosgelesky@yahoo.com.br

### 1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, os nanomateriais têm se destacado devido às suas propriedades ópticas, mecânicas, elétricas, magnéticas, catalíticas, eletrocatalíticas, fato que se deve principalmente às propriedades morfológicas dos nanomateriais, permitindo uma vasta gama de aplicações (DALAPATI *et al.* 2021). Dentre esses materiais, destacam-se os semicondutores que, por sua vez apresentam condutividade entre  $10^2$  a  $10^{-9}$  ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Estes materiais apresentam uma diferença de energia entre a banda de valência e condução denominada "*band gap*". Esse *band gap* pode ser modificado adicionando dopantes ou metais ao meio, fazendo com que o elétron, ao liberar energia, não volte para o seu estado inicial, e sim para a banda do metal ou dopante adicionado (ROCHA, 2022). Entre os vários materiais, o óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) é um semicondutor do tipo n, com um band gap de 3,7 eV, que abrange uma ampla gama de aplicações (DALAPATI *et al.* 2021).

Na literatura, encontram-se diversos estudos sobre o uso de óxidos modificados com metais como fotocatalisadores para degradação de corantes, como reportado por Calzada *et al.* (2019), que demonstra a capacidade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>, ZnO e SnO<sub>2</sub> na degradação do azul de metileno. Boscolo e Neto (2016) mostram a eficiência de SnO<sub>2</sub> modificado com Ferro como fotocatalisador para oxidação do corante Rodamina B. Semelhante foi observado no estudo de Rocha (2022) de síntese dos fotocatalisadores de SnO<sub>2</sub>/NiO-5%, aplicados na degradação do azul de metileno que, devido ao menor Eg para a heterojunção de SnO<sub>2</sub> com NiO, quando comparado ao SnO<sub>2</sub>, e à maior área superficial, o material modificado foi um fotocatalisador ativo para fotodegradação do poluente (ROCHA, 2022).

O azul de metileno, um corante têxtil de coloração azul, é um composto orgânico, ambientalmente persistente, tóxico e carcinogênico, normalmente descartado em corpo hídricos, gerando grandes problemas ambientais (ROCHA, 2022). Deste modo, a preocupação em eliminar ou degradar estes corantes têxteis vem aumentando. Dentre os métodos de remoção e degradação estão adsorção, ozonização, Fenton, oxidação avançada, biodegradação, e fotodegradação, que vem ganhando notoriedade devido às suas vantagens como o uso da luz solar e a baixa temperatura (CALZADA, 2019). Sabendo disso, o presente trabalho visa a síntese, modificação, caracterização e aplicação de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> para fotodegradação do azul de metileno.

### 2. METODOLOGIA

A síntese de SnO<sub>2</sub> foi realizada pelo método sol-gel, empregando de uma mistura de 2,2 mmol de cloreto de estanho dihidratado (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O), 4,5 mmol de polivinilpirrolidona (PVP) e 1 mL de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) como catalisador a 30°C sob agitação constante. Manteve-se a solução em repouso por 24 horas

e, após, o gel formado foi separado por centrifugação e lavado. Posteriormente, o material obtido foi calcinado a 400°C, 500°C e 600°C, em uma rampa de 1 hora até atingir a temperatura e mantido por mais 1 hora. Após a síntese sol-gel de SnO<sub>2</sub>, foi feita a etapa de impregnação de 1% de Au<sup>3+</sup>, adicionando 0,00003 mol de ácido tetracloreáurico (III) tri-hidratado (HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O), obtendo-se Au(0)/SnO<sub>2</sub> (1%). Os materiais obtidos foram caracterizados por análises de difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva de energia de raios-X (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).

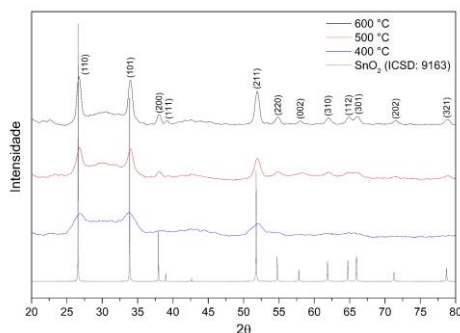
Para o teste fotocatalítico, foram adicionados ao Becker provido de fluxo de água 200 mL de água, 1 mL do poluente azul de metileno 1000 ppm e 100 mg do catalisador. O teste foi realizado na presença de luz UV, retirando-se alíquotas de 5 mL a cada 5 minutos durante 100 minutos.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na síntese de SnO<sub>2</sub>, observa-se que, após a adição do NH<sub>4</sub>OH, ocorre a formação de duas fases – uma com aspecto líquido e outra com aspecto de gel de coloração branca – indicando que houve processo de hidrólise e condensação. Posteriormente, o gel foi calcinado obtendo-se um pó de coloração amarela clara.

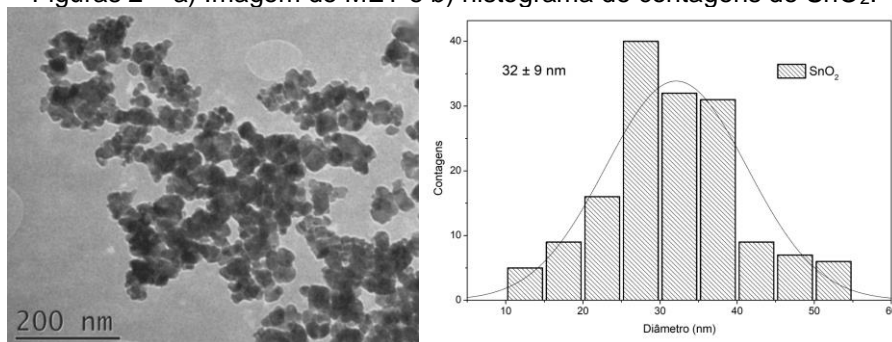
Na Figura 1 são apresentados os resultados de DRX, sendo possível observar os planos de difração referente à estrutura cristalina do SnO<sub>2</sub>. Ao elevar-se a temperatura de calcinação, houve estreitamento da base do pico e formação de novos picos, assemelhando-se ao padrão SnO<sub>2</sub> ICSD 9163. Portanto, a melhor condição de calcinação para formação de SnO<sub>2</sub> com estrutura rutilo é a 600 °C.

Figura 1 – Difratomogramas de DRX do efeito da temperatura de calcinação na formação de SnO<sub>2</sub>.



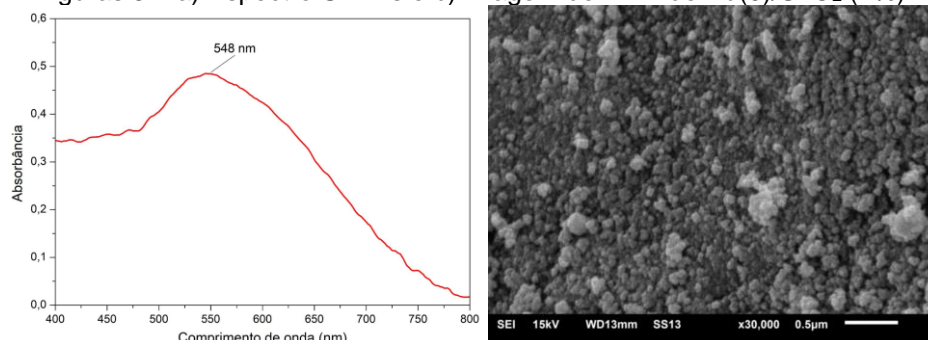
Pela imagem de MET (Figura 2a), fica evidente a formação de nanopartículas com morfologia esférica de SnO<sub>2</sub>, sendo possível analisar através do histograma da Figura 2b que o tamanho médio do SnO<sub>2</sub> é de 32 ± 9 nm.

Figuras 2 – a) Imagem de MET e b) histograma de contagens de SnO<sub>2</sub>.



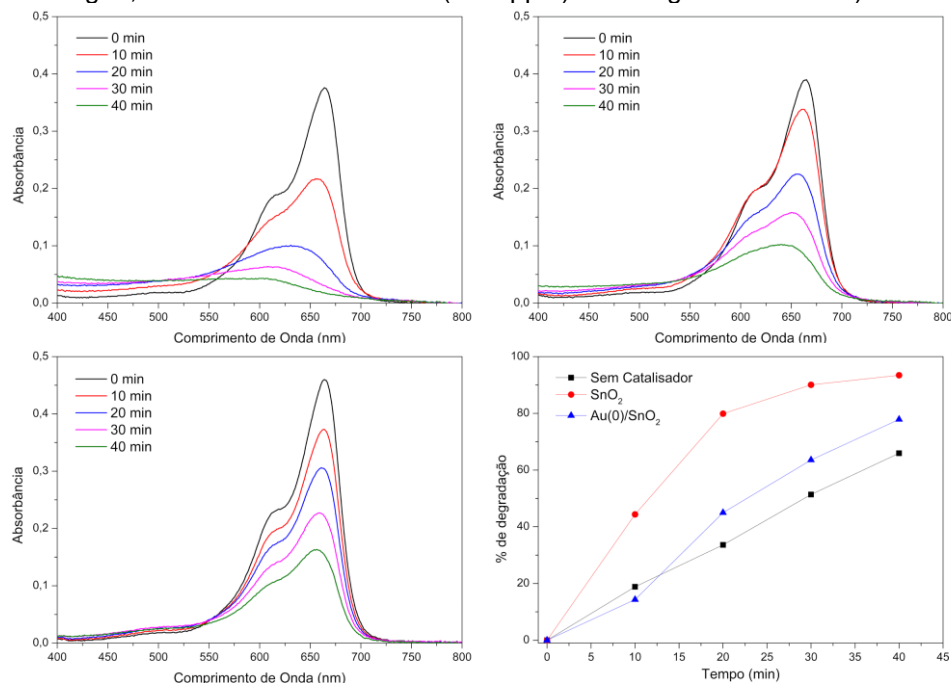
Na síntese de Au(0)/SnO<sub>2</sub> (1%), constatou-se mudança de coloração do gel para violeta. Foi evidenciado por espectroscopia UV-Vis (Figura 3a) a presença da banda de ressonância plasmônica de Au<sup>3+</sup>. A imagem de MEV do Au(0)/SnO<sub>2</sub> (1%) é apresentada na Figura 3b, constatando que o material sintetizado apresentou tamanho pequeno. A presença de ouro foi identificada por análise de EDX.

Figuras 3 – a) Espectro UV-Vis e b) imagem de MEV de Au(0)/SnO<sub>2</sub> (1%).



A atividade catalítica de SnO<sub>2</sub> e Au(0)/SnO<sub>2</sub> (1%) foram avaliadas para a fotodegradação do azul de metileno em intervalos de 5 minutos. Constatou-se, inicialmente, que, à medida que o poluente foi exposto à luz na presença do catalisador, ocorreu alteração na coloração da água. Na Figura 4 são apresentados os espectros eletrônicos e a curva de fotodegradação do azul de metileno em função do tempo, com e sem a presença do fotocatalisador.

Figuras 4 – a) Curva de degradação do azul de metileno com SnO<sub>2</sub>, b) Au(0)/SnO<sub>2</sub> (1%), c) sem fotocatalisadores, d) curva de degradação do azul de metileno em função do tempo (200mL de água, 1mL do azul de metileno (1000ppm) e 100mg do catalisador).



Nota-se que utilizando SnO<sub>2</sub>, a degradação do corante foi de 93% (Figura 4a) em 40 minutos de reação, e para o fotocatalisador Au(0)/SnO<sub>2</sub> (1%) foi de 78% (Figura 4b). Observa-se que a degradação do corante foi maior quando comparada à degradação realizada sem a presença do fotocatalisador (40 minutos, 66%), indicando que os fotocatalisadores sintetizados foram ativos para degradação do azul de metileno, sendo o SnO<sub>2</sub> mais eficiente.

#### 4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, é possível concluir que o método sol-gel é uma eficiente rota de obtenção de SnO<sub>2</sub> e Au(0)/SnO<sub>2</sub> (1%) que, a partir de suas características morfológicas, possuem grande potencial para aplicabilidade em fotocatalise, em especial para degradação de corantes. Esse potencial é comprovado com os testes fotocatalíticos, que demonstram que tanto SnO<sub>2</sub> quanto o Au(0)/SnO<sub>2</sub> (1%) são ativos para a fotocatalise de azul de metileno, sendo o SnO<sub>2</sub> mais eficiente, uma vez que, na presença deste, o poluente se degradou mais rapidamente. Conclui-se que a impregnação de Au<sup>3+</sup> não foi tão eficiente quanto o esperado, uma vez que, o metal, ao ser capaz de diminuir o *band gap* do óxido, deveria ser mais eficiente do que apenas o SnO<sub>2</sub>.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BOSCOLO, G. C. de O.; NETO, J. L. Dióxido de Estanho modificado com Ferro: catalisadores para reação de oxidação de Rodamina B. **E-xacta**, v. 9, n.1, p. 79-87, 2016.
- CALZADA, L. A. *et al.* TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> and ZnO catalysts supported on mesoporous SBA-15 versus unsupported nanopowders in photocatalytic degradation of methylene blue. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 285, p. 247-258, 2019.
- DALAPATI, G. K. *et al.* Tin oxide for optoelectronic, photovoltaic and energy storage devices: a review. **J. Mater. Chem. A**, v. 9, p. 16621-16684, 2021.
- FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise Heterogênea com TiO<sub>2</sub> Aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário**. São Carlos. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, SP, 2005.
- HUANG, X.; EL-SAYED, M. A. Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. **Journal of advanced research**, v. 1, p. 13-28, 2010.
- KULKARNIL, S.; NAIK, J. B. **Synthesis of Tin oxide Nanoparticles and Effect of surfactants on the particle diameter of nanomaterial**. Department of Chemical Engineering, University Institute of Chemical Technology, North Maharashtra University, Jalgaon 425001, Maharashtra, India. 2017.
- MYASOEDOVA, T. N. *et al.* Sol-Gel Materials for Electrochemical Applications: Recent Advances. **Coatings**, v. 12, p. 1625-1655, 2022.
- ROCHA, D. G. **Síntese e Caracterização dos fotocatalisadores SnO<sub>2</sub>, NiO e SnO<sub>2</sub>/NiO-5%, aplicados na degradação do potencial poluente orgânico azul de metileno**. Maceió. Tese (TCC) – Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Alagoas, 2022.
- ZANONI, M.V.B; CARNEIRO, P.A. Prevenção e tratamento de resíduos antes da liberação no ambiente devem ser metas da indústria - o Uso Descarte dos Corantes Têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, p. 61-64, 2001.