



GIAN CARLO DE OLIVEIRA BOSCOLO

**MATERIAIS NANOMÉTRICOS DE DIÓXIDO
DE ESTANHO (SnO₂) MODIFICADOS COM
FERRO: SÍNTESE E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL
CATALÍTICO EM PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DO
CORANTE ORGÂNICO RODAMINA B**

LAVRAS – MG

2015

GIAN CARLO DE OLIVEIRA BOSCOLO

**MATERIAIS NANOMÉTRICOS DE DIÓXIDO DE ESTANHO (SnO₂)
MODIFICADOS COM FERRO: SÍNTESE E AVALIAÇÃO DO
POTENCIAL CATALÍTICO EM PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DO
CORANTE ORGÂNICO RODAMINA B**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Jonas Leal Neto

Coorientador

Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira

LAVRAS – MG

2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha
Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados
informados pelo (a) próprio(a) autor(a).**

Boscolo, Gian Carlo de Oliveira.

Materiais nanométricos de dióxido de estanho (SnO_2) modificados com ferro: síntese e avaliação dopotencialcatalítico em processos de oxidação do corante orgânico rodamina B / Gian Carlo de Oliveira

Boscolo. – Lavras: UFLA, 2105.

71 p.

Dissertação (mestrado acadêmico)–Universidade Federal de Lavras, 2015.

Orientador: Jonas Leal Neto.

Bibliografia.

1. Óxidos metálicos. 2. Processos oxidativos avançados. 3. Catálise heterogênea. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

GIAN CARLO DE OLIVEIRA BOSCOLO

**MATERIAIS NANOMÉTRICOS DE DIÓXIDO DE ESTANHO (SnO₂)
MODIFICADOS COM FERRO: SÍNTESE E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL
CATALÍTICO EM PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DO CORANTE
ORGÂNICO RODAMINA B**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 05 de agosto de 2015.

Dr. Jonas Leal Neto UFLA

Dr. Walclée de Carvalho Melo UFLA

Dr. Márcio Pozzobon Pedroso UFLA

Dr. Jonas Leal Neto
Orientador

Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira
Coorientador

LAVRAS – MG

2015

A DEUS,
por me dar coragem para encarar mais este desafio e,
acima de tudo, saúde esabedoria para vencê-lo.

OFEREÇO

A todos meus familiares, pelo irrestrito apoio.
À minha esposa, Erilane e meu filho, Lucas, pelo
incentivo e, de modo especial, a meu pai,
José Carlos Boscolo (*in memoriam*), minha maior fonte
de inspiração e exemplo de dedicação,
amor e respeito à família, ao próximo e a DEUS.
Agradeço também aos meus avós,
Marinho Boscolo e Maria Ferreira Boscolo (*in memoriam*),
pelo apoio no princípio desta caminhada.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras, por me proporcionar a oportunidade de estar concluindo mais esta etapa em minha formação profissional.

Ao meu orientador, professor Dr. Jonas Leal Neto, pelo apoio, ensinamentos, amizade, paciência e compreensão em vários momentos e situações ocorridas ao longo do curso.

A todos os professores que, de certa forma e à sua maneira, contribuíram para aprimorar os meus conhecimentos.

Ao CAPQ-UFLA e à UFMG, pelo apoio na realização das análises laboratoriais.

A todos os companheiros e amigos de laboratório, em especial ao Carlos Cândido de Rezende, pelos ensinamentos e ajudas primordiais na conclusão deste trabalho.

A todos que, de forma direta ou indireta, deram sua contribuição e apoio, que foram de grande valia para que este trabalho pudesse ser concluído com êxito.

Muito Obrigado!

RESUMO

Os descartes de efluentes industriais têm se tornado um grave problema ambiental, devido à sua composição diversificada e à toxicidade que dificulta sua remoção pelos processos convencionais de tratamento, em particular os rejeitos da indústria têxtil que, além de tóxicos, são caracterizados pela intensa coloração. Visando à remoção destes corantes, realizou-se, neste trabalho, uma dopagem do dióxido de estanho com 0,10%, 0,15% e 0,20% de ferro, com o objetivo de avaliar o potencial catalítico do óxido puro, em relação ao material dopado, na remoção de cor de soluções contendo o corante orgânico rodamina B como molécula modelo. Os materiais sintetizados foram caracterizados por meio de MEV-EDS, difração de raios X, fluorescência de raios X e reflectância difusa. As soluções contendo a molécula modelo foram acondicionadas em um fotorreator com iluminação ultravioleta e monitoradas em UV-Vis, a cada 30 minutos. Para verificar a condição ótima da reação, foram testadas quantidades diferentes de catalisadores, peróxido e concentrações de rodamina B. Foi observado que os materiais contendo 0,10% e 0,15% de ferro obtiveram resultados mais satisfatórios, removendo, aproximadamente, 60% da cor em 120 minutos de reação.

Palavras-chave: Óxidos metálicos. Processos oxidativos avançados. Catálise heterogênea.

ABSTRACT

The discharges of industrial waste have become a serious environmental problem because of its diverse composition and toxicity which hampers the removal by conventional treatment processes, in particular the waste from the textile industry that besides toxic, they are characterized by intense staining. Aimed at removing these dyes, was held in this study, a tin dioxide doping with 0,10%, 0,15% and 0,20% of iron in order to evaluate the catalytic potential of pure oxide, compared to doped materials, in the removal of color solutions containing the organic dye rhodamine B as template molecule. The synthesized materials were characterized by SEM –EDS, X-ray diffraction, X-ray fluorescence and diffuse reflectance. The solutions containing the template molecule were placed in a photoreactor with ultraviolet light and monitored by UV-Vis, every 30 minutes. To check the optimal reaction condition, were tested different amounts of catalysts, concentrations of peroxide and rhodamine B. It was observed that the material containing 0.10 % to 0.15 % iron obtained more satisfactory results, removing, approximately 60 % of the color in 120 minutes of reaction.

Keywords: Metal Oxides. Advanced Oxidation Processes. Heterogeneous Catalysis.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1:	Distribuição da água no planeta Terra.....	18
Figura 2	Estrutura molecular do corante rodamina B	20
Figura 3	Esquema representativo de um semicondutor, mostrando a banda de valência e a banda de condução	24
Figura 4	Distribuição do percentual de minério de ferro por estado brasileiro produtor.....	26
Figura 5:	Estrutura cristalina da hematita (α Fe ₂ O ₃).....	28
Figura 6	Estrutura cristalina da goethita (α FeOOH).....	29
Figura 7	Reserva mundial de estanho	30
Figura 8	Representação da estrutura de rutilo da molécula de SnO ₂	31
Figura 9	Fluxograma usado na síntese dos compósitos	34
Figura 10	Esquema representativo da aparelhagem usada na decomposição do H ₂ O ₂	38
Figura 11	Análise visual dos materiais constituídos de dióxido de estanho e dióxido de estanho modificado com ferro	40
Figura 12	Resultados da análise elementar do dióxido de estanho puro determinado pelo MEV-EDS.....	41
Figura 13	(a) Micrografia da amostra 0% Fe/SnO ₂ e (b) micrografia da amostra 0,15%Fe/SnO ₂	43
Figura 14	Difratogramas de raios X para os materiais sintetizados	44
Figura 15	Comparação da amostra da difração de raios X do dióxido de estanho puro com a ficha catalográfica 41-1445	46
Figura 16	Comparação da amostra da difração de raios X do dióxido de estanho dopado com 1% de ferro com a ficha catalográfica 41-1445	47
Figura 17	Gráficos das amostras de dióxido de estanho puro e dióxido de estanho dopados com ferro em diferentes concentrações, calculados pelo método de Kubelka-Munk.....	51
Figura 18	Gráfico de band gap para as amostras de dióxido de estanho puro e dióxido de estanho dopados com ferro em diferentes concentrações.....	52
Figura 19	Resultado da fotocatalise utilizando 40mg do catalisador de dióxido de estanho dopado com 1% de ferro para diferentes concentrações de rodamina B	53
Figura 20	Variação da quantidade de peróxido de hidrogênio	55
Figura 21	Resultado dos testes fotocatalíticos variando a quantidade de catalisador de dióxido de estanho puro.....	56
Figura 22	Decomposição de H ₂ O ₂ na presença de água e catalisador SnO ₂ e SnO ₂ dopado com ferro.....	59
Figura 23	Decomposição de H ₂ O ₂ na presença de rodamina B 10 ppm e	

	catalisador SnO ₂ e SnO ₂ dopado com ferro	60
Figura 24	Resultado dos testes fotocatalíticos na variação da porcentagem de ferro dopando o óxido de estanho, utilizando 40 mg de catalisador.	61

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1	Massas de cloreto de estanho e nitrato de ferro utilizadas na síntese dos compostos.....	33
Tabela 2	Percentuais de ferro dopando os dióxidos de estanho para diferentes compostos	41
Tabela 3	Concentração em mg L-1 das análises realizadas em Fluorescência de Raios X.....	42
Tabela 4	Diâmetro dos grãos de pó de SnO ₂ , calculado por meio da equação do Scherrer.....	49
Tabela 5	Valor de band gap para alguns semicondutores	50
Tabela 6	Volume de O ₂ liberado em água e em corante orgânico rodamina B.....	61

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1	Contaminação ambiental por compostos orgânicos	18
2.2	Processos oxidativos avançados (POAs).....	21
2.2.1	Fotocatálise heterogênea	23
2.3	Reservas mundiais de ferro	25
2.3.1	Óxidos de ferro	27
2.4	Reservas mundiais de estanho.....	30
2.4.1	Dióxido de estanho (SnO ₂)	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	Síntese dos materiais	33
3.1.1	Procedimentos.....	34
3.2	Caracterização dos materiais	35
3.2.1	Análise elementar	35
3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	35
3.2.3	Difratometria de raios X	36
3.2.4	Diâmetro das partículas	36
3.2.5	Fluorescência de raios X	36
3.2.6	Reflectância difusa no UV-visível.....	37
3.3	Testes catalíticos.....	37
3.3.1	Decomposição de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂).....	37
3.3.2	Testes fotocatalíticos.....	38
3.3.2.1	UV-Vis:	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	Caracterização dos materiais	40
4.1.1	Análise visual	40
4.1.2	Análise elementar	41
4.1.3	Fluorescência de raios X	42
4.1.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	42
4.1.5	Difrações de raios X	44
4.1.6	Reflectância difusa no UV-visível.....	50
4.2	Definição dos parâmetros analíticos	52
4.2.1	Influência da concentração do corante.....	53
4.2.2	Influência da quantidade de peróxido de hidrogênio.....	54
4.2.3	Influência da quantidade de catalisador	56
4.3	Testes fotocatalíticos.....	58
4.3.1	Evolução de peróxido de hidrogênio.....	58
4.3.2	Testes catalíticos dos materiais com diferentes teores de ferro	61
5	CONCLUSÃO	63
	REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

Existe uma enorme variedade de problemas relacionados às águas superficiais. Segundo Lourenço, Kirst e Machado(2011), no Brasil, a principal fonte poluidora dos corpos d'água superficiais são os lançamentos de esgotos domésticos *in natura*, causados pela falta ou o mau uso das estações de tratamento de resíduos.

O desenvolvimento industrial e residencial não sustentável está diretamente ligado ao aumento do descarte de poluentes, o que tem gerado grandes problemas ambientais. No entanto, a preocupação em relação aos descartes da indústria é mais relevante, visto que as substâncias, na sua maioria, são tóxicas e de difícil degradação(TEIXEIRA et al., 2012).

A poluição do meio ambiente por efluentes industriais tem aumentado gradativamente, nas últimas décadas, tornando-se um grave problema social e ambiental. Os resíduos produzidos, em geral, de composição diversificada, frequentemente contêm poluentes tóxicos e resistentes aos sistemas convencionais de tratamento (coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado, precipitação, degradação biológica etc.)(SALGADO et al., 2009).

Grande parte do problema envolve o descarte de corantes, produto que já é conhecido pelo homem há mais de 20.000 anos, sendo o negro-de-fumo (*carbionblack*) o primeiro corante conhecido pela humanidade. O primeiro corante orgânico sintetizado com técnica mais apurada foi o mauve, obtido em 1856, por William H. Perkin (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA - ABIQUIM, 2015).Após essa descoberta, houve uma corrida dos químicos para conseguir sintetizar outros corantes que hoje em dia representam um elevado número de substâncias conhecidas. Segundo Fu e Viraraghavan(2001), somente na área têxtil existem acima de 100.000 corantes

comerciais disponíveis, com produção acima de 7×10^5 toneladas por ano, no mundo e, desse total, 26.500 toneladas somente no Brasil.

Nos processos de tingimento de tecidos são utilizados vários corantes que são compostos que têm finalidade de conferir a uma fibra (substrato) determinada cor. São vários os tipos de corantes disponíveis no mercado. O que determina a especificidade é o tipo de fibra a ser tingida (cada tipo exige uma determinada categoria de corante). Os corantes caracterizam-se por impregnarem-se nas fibras do tecido durante o processo de tingimento, ocorrendo ou não reações químicas, sendo eles formados, basicamente, por dois componentes-chave: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido. Os corantes são aplicados em vários substratos (materiais têxteis, papel, couro, etc.) provenientes de um líquido, em que são completamente ou parcialmente solúveis (ABIQUIM, 2015).

Segundo Khaled et al. (2009), estima-se que de 15% a 50% da carga de corantes podem ser perdidas nas etapas de tingimento e lavagem, o que torna evidente a necessidade de sistemas adequados de tratamento.

Além dos corantes, a indústria têxtil utiliza uma grande quantidade de água em seus processos, o que gera, conseqüentemente, grande quantidade de efluentes das mais diversas características. Geralmente, esses resíduos contêm altas cargas de sais dissolvidos, surfactantes, sólidos em suspensão e matéria orgânica, principalmente na forma de moléculas complexas (NEAMTU et al., 2002; ROTT; MINKE, 1999).

No passado, os efluentes contendo corantes eram tratados por adsorção em carvão ativado ou por coagulação química. No entanto, esses métodos tradicionais de transferência de fase apenas deslocam os contaminantes da fase aquosa de águas residuais para os resíduos sólidos, o que não soluciona o problema.

Os métodos de tratamento de efluentes visando à remoção de corantes são, normalmente, separados em três categorias: métodos químicos, físicos e biológicos. O fato de não existir um método geral para a descoloração de efluentes aquosos faz com que a maior parte da indústria têxtil utilize processos de oxidação biológica (lodo ativado).

Porém, segundo Mishra e Tripathy(1993), o tratamento biológico não é efetivo na remoção de cor de muitos tipos de efluentes, sendo, normalmente, utilizado devido à alta eficiência na redução da matéria orgânica.

Os métodos combinados de tratamento de efluentes da indústria têxtil são utilizados unindo vantagens e desvantagens dos diferentes processos, como, por exemplo, a combinação do tratamento biológico por lodo ativado e métodos químicos (LIN; CHEN, 1997) ou a combinação de precipitação química, oxidação química e absorção (TÜNAY et al., 1996).

Atualmente, os principais métodos envolvem vias químicas e/ou físicas com pesquisas concentradas na obtenção de alternativas cada vez mais baratas e eficientes de utilização em escala industrial.

Um método bastante utilizado para o tratamento de poluentes é a fotocatalise heterogênea, a qual se destaca pela simplicidade de aplicação e a possibilidade de promover uma degradação mais efetiva do poluente a ser tratado. Embora a elevada eficiência da fotocatalise heterogênea permita uma rápida mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, existem vários inconvenientes de ordem prática que têm dificultado bastante a sua consolidação como alternativa de tratamento em grande escala, podendo-se citar a necessidade de fontes de radiação artificiais e as dificuldades na penetração da radiação no meio reacional. No entanto, muitos estudos vêm sendo realizados no intuito de minimizar estas questões, focando, principalmente, no desenvolvimento de fotocatalisadores de maior eficiência, que sejam passíveis de serem ativados por luz solar(KUNZ et al., 2002).

Nos processos oxidativos avançados (POAs), os radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$), oriundos do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), são os principais agentes oxidantes são ativados pela incidência de uma fonte de luz ultravioleta por exemplo. Esse processo apresenta a vantagem de não formação de lodo durante o tratamento, podendo chegar até a mineralização dos compostos orgânicos (LOPES TIBURTIUS et al., 2005).

Esse processo fotocatalítico é baseado na iluminação de um material semiconductor com radiação de energia maior ou igual à sua energia de *bandgap*, correspondente à quantidade de energia necessária para excitar um elétron da banda de valência (BV) e promovê-lo para a banda de condução (BC). Com a promoção do elétron para a BC ocorre a separação de cargas formando o par lacuna/elétron (h^+/e^-) com potencial de oxidação e/ou redução suficiente para a degradação dos compostos orgânicos (OLIVEIRA et al., 2013).

Uma classe de materiais que vem recebendo atenção especial em função de suas vastas propriedades químicas e eletrônicas é a dos óxidos metálicos. Em aplicações químicas, os óxidos metálicos são utilizados como suporte para catalisadores metálicos, podendo, frequentemente, exibir atividade catalítica. Além disso, as pesquisas demonstram que, em alguns casos, a fase ativa de catalisadores metálicos utilizados em processos oxidativos está mais profundamente relacionada aos óxidos que aos metais puros. Para a oxidação de CO, por exemplo, mostrou-se que os óxidos de Ag (LI et al., 2003), Pd (HENDRIKSEN; BOBARU; FRENKEN, 2004) e Ru (OVER; MUHLER, 2003) correspondem às fases ativas sob condições específicas (OLIVEIRA et al., 2007).

O dióxido de estanho apresenta energia de *bandgap* da ordem de 3,6 eV, o que lhe confere um elevado número de aplicações e boa capacidade para agregar dopantes. Além disso, soma-se a vasta abundância do metal em nosso país, o que faz com que seu preço seja bastante acessível.

Neste trabalho, utilizou-se o dióxido de estanho (SnO_2) dopado com ferro, em diferentes concentrações de dopantes, com o objetivo de avaliar a melhora na atividade fotocatalítica após a entrada do metal dopante na estrutura dos óxidos, avaliando a remoção de cor de soluções contendo o corante orgânico rodamina B.

2REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Contaminação ambiental por compostos orgânicos

A contaminação e a poluição dos corpos d'água têm causado inúmeros prejuízos à população, seja no que se refere ao setor financeiro, seja na saúde e, até mesmo, no cotidiano das pessoas como um todo, problema que vem chamando a atenção da população e das autoridades, agravado, principalmente, pela grave crise hídrica que assola a população nos últimos anos.

Todo ser vivo, além dos seres humanos, bem como a maior parte dos ecossistemas terrestres, necessita de água doce para a sua sobrevivência. Segundo Grassi (2001), aproximadamente 97% da água de nosso planeta estão presentes nos oceanos e mares, na forma de água salgada, ou seja, imprópria para o consumo humano. Dos 3% restantes, que perfazem o total de água doce existente, 2/3 estão armazenados nas geleiras e nas calotas polares. Apenas cerca de 1% de toda a água está disponível para o nosso consumo e é encontrada na forma de rios, lagos e água subterrânea, incluindo, ainda, a água presente no solo, na atmosfera (umidade) e na biota (Figura 1).

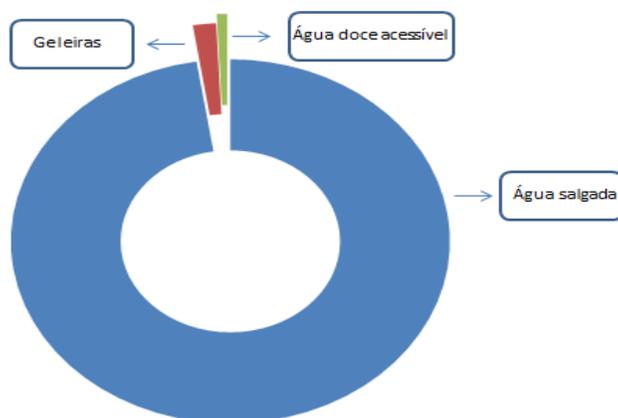


Figura 1: Distribuição da água no planeta Terra
Fonte: Grassi (2001)

Em 1997 foi criado o Ministério do Meio Ambiente, de Recursos Hídricos e da Amazônia Legal e, dois anos depois, foi sancionada a Lei nº 9.433, que definiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, cuja missão é a de assegurar à atual e às futuras gerações a disponibilidade de água em padrões adequados aos seus mais diversos usos.

Segundo dados do World WaterDevelopmentReport(2015), 768 milhões de pessoas no mundo continuam sem acesso a uma fonte de água potável. Estima-se, ainda, que mais de 80% da água usada no mundo – e mais de 90% nos países em desenvolvimento – não sejam coletadas e nem tratadas. Com isso, segundo a Organização Mundial de Saúde - OMS (2014), cerca de 3,5 milhões de pessoas morrem no mundo por problemas relacionados ao fornecimento inadequado da água por ano.

Grassi (2001) relata que, segundo especialistas do setor, em 20 anos, no máximo, o problema relacionado com o abastecimento de água sofrerá uma crise semelhante à ocorrida com o petróleo em 1973. Para Nebel e Wright(2000), a oferta de água doce limpa disponível vem reduzindo drasticamente, nos últimos anos.

Além dos problemas relacionados à falta e à escassez d'água existe o agravante de descartes industriais nos efluentes sem nenhuma forma de tratamento. A poluição dos corpos d'água agride gravemente o meio ambiente, impactando de forma direta a qualidade de vida da população. A água recebe uma imensa gama de agentes poluentes, sobretudo da indústria têxtil.

Dentre estes compostos orgânicos, podem-se destacar os corantes têxteis. De acordo com Chenet al.(2009), estima-se que mais de 700.000 toneladas de corantes e pigmentos sejam produzidos anualmente em todo o mundo, gerando efluentes que, geralmente, são coloridos, tóxicos e resistentes aos tratamentos químicos, físicos e biológicos convencionais.

A evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de inúmeros produtos geram alternativas mais eficientes e de menor custo para o tratamento dos efluentes aquosos contaminados, principalmente por substâncias orgânicas.

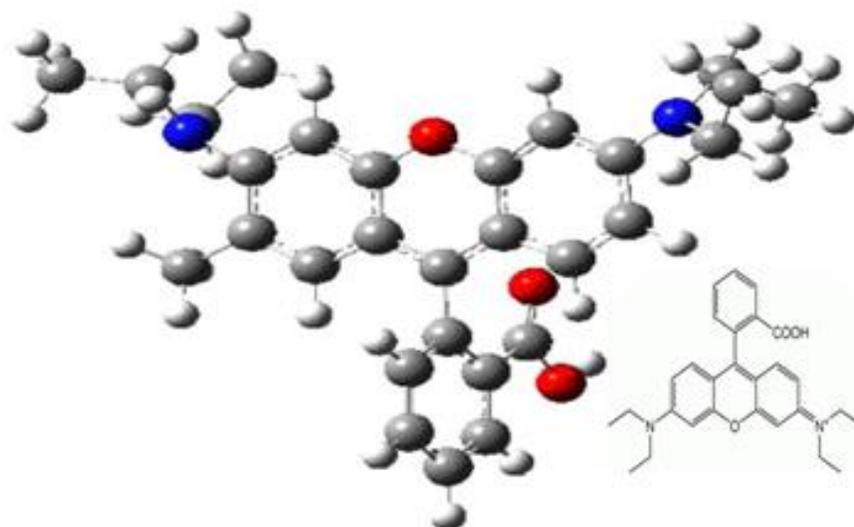


Figura 2 Estrutura molecular do corante rodamina B
Fonte: Huang et al. (2008)

Para Khaled et al.(2009),entre 15% a 50% dos corantes são descartados nos efluentes devido a perdas ocorridas nas etapas de tingimento, fixação e lavagem dos tecidos. Vale ressaltar que o percentual de eficiência de fixação dos corantes varia conforme a classe de corante utilizado e o tipo de fibra que receberá o tingimento.

A remoção desses corantes dos rejeitos industriais do setor têxtil é um dos grandes problemas a serem enfrentados. Além do mais, deve-se considerar que os corantes não pertencem a uma mesma classe de compostos químicos, englobando diversas substâncias com os mais diversificados grupos funcionais, os quais apresentam diferentes características, como variedade na reatividade,

solubilidade, volatilidade, estabilidade, etc. que, por sua vez, requerem métodos específicos para identificação, quantificação e degradação.

Segundo Guaratini e Zanoni (2000), esses compostos apresentam alta estabilidade hidrolítica e podem permanecer nos ambientes aquáticos por cerca de 50 anos, causando expressiva preocupação quanto aos aspectos ecológicos. Portanto, o lançamento desses resíduos sem tratamento nos corpos d'água pode causar modificações no ecossistema e causar alterações nos ciclos biológicos, afetando diretamente os mecanismos fotossintéticos, além do risco inerente de atingir a saúde da população, pois, de acordo com Chunget al. (1992), esses efluentes têm grandes potencialidades carcinogênicas e mutagênicas.

Apesar da grande quantidade de resíduos lançados no ambiente e da gravidade do problema, as informações sobre a toxicidade e os riscos causados por esse tipo de descarte são ainda pouco difundidas, o que justifica a busca incessante por melhores e mais eficientes formas de tratamento de resíduos que tenham como finalidade a destruição completa (mineralização) ou imobilização desses compostos orgânicos tóxicos, criando processos de tratamento mais eficientes e economicamente viáveis.

2.2 Processos oxidativos avançados (POAs)

Estima-se que foi gerado, nos Estados Unidos, entre os anos 1900 e 1980, um montante entre 330 e 570 milhões de toneladas de resíduos perigosos, e este número apresenta forte tendência de crescimento. Gupta e Anderson(1991) relatam que, no final dos anos 1980, este montante já era estimado em cerca de 280 milhões de toneladas de resíduos perigosos anualmente, oriundos de mais de 200.000 processos industriais. Deste número, somente 3% eram destruídos, enquanto o restante era lançado no meio ambiente, onde eles se acumulavam, tornando-se parte integrante dele.

As principais técnicas utilizadas para descontaminar águas poluídas por rejeitos da indústria têxteis eram os processos de adsorção, empregando-se carvão ativado, coagulação e precipitação, em que a tecnologia utilizada é a transferência de fase. No final deste processo é gerado um resíduo, o lodo, que, em muitos casos, é descartado em aterros, podendo ser carregado pela chuva e, conseqüentemente, contaminar o lençol freático, os rios e os lagos.

Esses efluentes são altamente nocivos devido à presença de compostos complexos e de difícil degradação em tratamentos convencionais, podendo-se citar matéria orgânica, coloração intensa, materiais particulados, óleos e graxas, além de íons metálicos (MACHADO; STÜLP, 2013).

Visando à descontaminação ambiental, os processos oxidativos avançados (POAs) emergem como um dos métodos mais promissores estudados recentemente. Os POAs são uma alternativa eficaz na descontaminação de efluentes com alta carga de poluentes tóxicos das mais diversas características. Eles baseiam-se na formação de radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$), agentes altamente oxidantes, que são capazes de oxidar os contaminantes, formando moléculas menores ou, mesmo, mineralizá-los, transformando-os em CO_2 e H_2O (GONÇALVES et al., 2008), de forma inversa ao método de transferência de fase.

O peróxido de hidrogênio é a principal fonte utilizada na obtenção de radicais $\text{OH}\cdot$, seja por sua decomposição catalítica na presença de íons metálicos ou de óxidos semicondutores, ou por irradiação com luz ultravioleta (UV). Esses radicais $\text{OH}\cdot$ são extremamente reativos e fortes agentes oxidantes ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$) (GOGATE; PANDIT, 2004).

Os POAs se dividem em sistemas homogêneos e heterogêneos com geração de radicais com ou sem irradiação ultravioleta. Eles apresentam algumas vantagens que vale evidenciar. São elas:

- a) mineralizam os compostos e não apenas os transferem de fase;

- b) podem ser usados em concomitância com outros métodos de tratamento;
- c) possibilitam o tratamento no local, não necessitando de um pós-tratamento ou disposição final dos resíduos.

Entre os POAs podem-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton) e semicondutores (fotocatálise heterogênea), que tem sido amplamente estudada nas últimas décadas, devido ao seu alto potencial padrão de redução (NOGUEIRA et al.,2007), conforme mostrado na Equação 1, gerando diversas publicações sobre o tema.



2.2.1 Fotocatálise heterogênea

Este processo baseia-se na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico. A energia do fóton deve ser maior ou igual à energia do *bandgap* do semicondutor, para, então, haver uma transição eletrônica (excitação do elétron da banda de valência para a banda de condução), formando sítios oxidantes e redutores, permitindo a catálise de reações químicas (ZIOLLI; JARDIM, 1998). Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é apresentada na Figura 2.

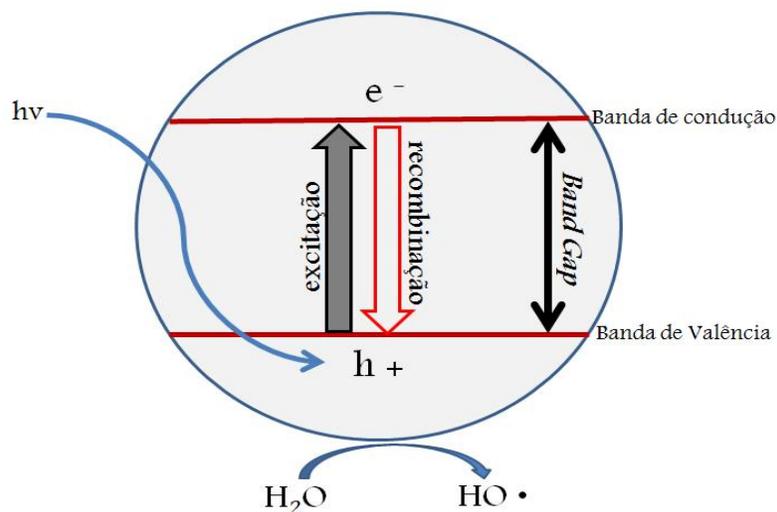


Figura 3 Esquema representativo de um semicondutor, mostrando a banda de valência e a banda de condução

Fonte: Oliveira et al. (2013)

Esta tecnologia vem sendo utilizada há algumas décadas e sendo foco de pesquisas desde a sua primeira aplicação para fins ambientais em 1983, quando se conseguiu mineralizar clorofórmio e tricloroetileno por meio da irradiação de dióxido de titânio (TiO_2) em suspensão (PRUDEN, 1983).

Desde então, a fotocatalise heterogênea tem sido alvo de muito estudo para a degradação de poluentes orgânicos e inorgânicos, podendo-se, inclusive, fazer uso da energia solar como fonte de irradiação.

Segundo Nogueira et al. (2007), os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 2). Posteriormente ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (Equação 3), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia, levando à degradação até a mineralização da molécula, produzindo CO_2 , água e sais inorgânicos. A reação por abstração de hidrogênio ocorre, geralmente, com hidrocarbonetos alifáticos.



Para Gaya e Abdullah (2008), o número de intermediários na reação e a facilidade de decomposição dependem da natureza orgânica dos contaminantes. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor.

Muitos semicondutores, como WO_3 , SnO_2 , CdS , ZnO , TiO_2 , ZnS e Fe_2O_3 , podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz, devido à sua estrutura eletrônica (FELTRIN et al., 2013). Para alguns pesquisadores, o uso de óxidos mistos melhora a atividade fotocatalítica do catalisador (ADAMet al., 2013).

Estudos têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente pela utilização do radical hidroxila, mas também por meio de outras espécies radiculares derivadas de oxigênio ($\text{O}_2\cdot^-$, HO_2 , etc.), formadas pela captura de elétrons foto gerados, de acordo com as equações 4 e 5 (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



2.3 Reservas mundiais de ferro

O ferro tem sua importância marcada na história há vários séculos, tanto que uma época da história da humanidade foi denominada “Idade do Ferro”. Mas foi ao longo da Idade Média que o metal passou a desempenhar um papel mais

relevante, com a produção de ferramentas, armas, armaduras, entre outros (MENDES, 2000).

De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM, 2015), as reservas mundiais de minério de ferro chegam a 170 bilhões de toneladas e o Brasil contribui com 13,6% deste montante. Em 2013, o país foi o terceiro maior produtor mundial do metal, com 386 milhões de toneladas. No Gráfico 1 é possível visualizar a representação da distribuição de minério de ferro entre os estados produtores, no Brasil.

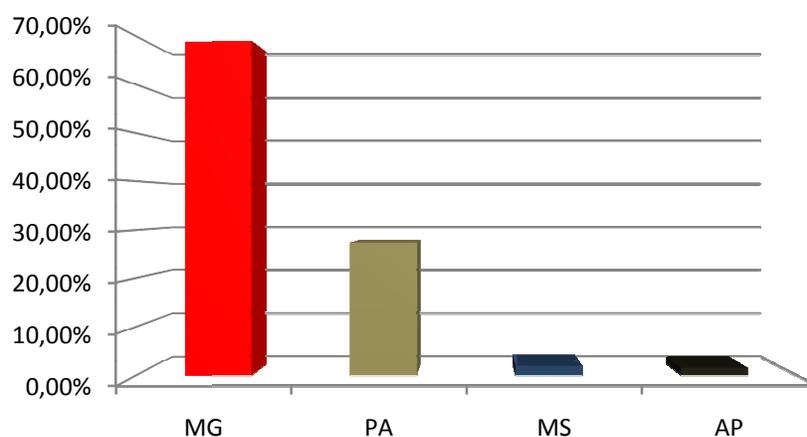


Figura 4 Distribuição do percentual de minério de ferro por estado brasileiro produtor

Fonte: Dados do DNPM

O ferro na forma de íon Fe^{2+} é o mais abundante na crosta terrestre, mas apresenta uma facilidade muito grande de ser oxidado a Fe^{3+} (OLIVEIRA et al., 2013). Os principais minérios são hematita (αFe_2O_3), 70% em massa de ferro; goethita ($\alpha FeOOH$), 63% em massa de ferro e magnetita, que também apresenta altos teores de ferro, 72% em massa (GUIMARÃES et al., 2008).

2.3.1 Óxidos de ferro

Segundo Schwertmann e Cornell(2000), devido às suas propriedades texturais e redox, os óxidos de ferro atuam em vários setores, com destaque para os processos envolvendo adsorção e catálise.

A síntese da amônia é um dos processos industriais mais antigos utilizando catalisadores à base de ferro. É um processo quase centenário que foi descoberto, no início do século XX, por Fritz Haber e desenvolvido para a produção industrial por Carl Bosch (PERGHER; OLIVEIRA; SMANIOTTO, 2005). De acordo com Oliveira et al. (2013), os diversos óxidos de ferro têm sido utilizados como adsorventes de diferentes moléculas e íons metálicos. Essa aplicação ganha destaque nos processos ambientais, principalmente no que se refere à degradação de poluentes orgânicos, usando-se da equação Fenton (Equação 6) com peróxido de hidrogênio.



O processo Fenton, embora apresente boa eficiência, apresenta alguns inconvenientes, como necessidade de pH ácido (abaixo de 3), formação de resíduo (lodo) e dificuldade de recuperação do catalisador no final do processo (OLIVEIRA et al., 2012).

Uma alternativa ao sistema Fenton é a adoção de sistemas heterogêneos, que têm recebido bastante atenção por parte de pesquisadores. Uma desvantagem é que a maioria dos íons ferro apresenta estado de oxidação +3 e, uma vez que o ferro +2 é que apresenta maior eficiência na decomposição do peróxido, necessita-se, então, de uma transformação de Fe^{3+} a Fe^{2+} pelo tratamento térmico em presença de gás hidrogênio, H_2 (TEIXEIRA et al., 2012).

Diversos óxidos de ferro, como magnetita (fórmula ideal, Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) ou ferridrita ($\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), têm sido

utilizados em substituição ao sistema com o Fe^{2+} solúvel (KWAN; VOELKER, 2003).

De acordo com Liet al. (2008), a utilização de óxidos de ferro, especialmente hematita (Figura 5) e goethita (Figura 6), em processos fotocatalíticos, apresenta a grande vantagem de se poder utilizar a luz solar para a ativação do semiconductor, devido ao baixo valor de *bandgap*, cerca de 2,2 eV, bem menor em comparação com o dióxido de titânio 3,2 eV, bastante utilizado em processos fotocatalíticos.

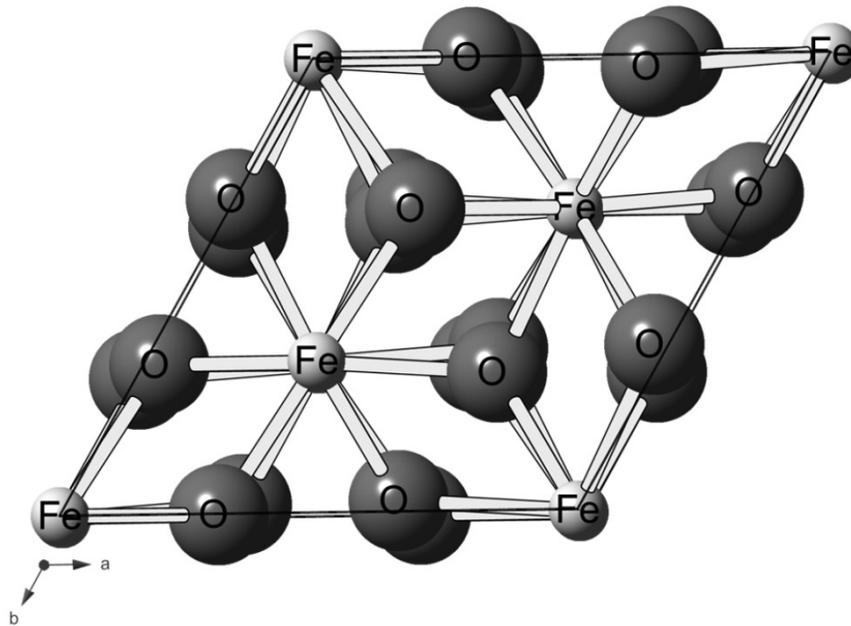


Figura 5 Estrutura cristalina da hematita ($\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$)
Fonte: Oliveira et al. (2013)

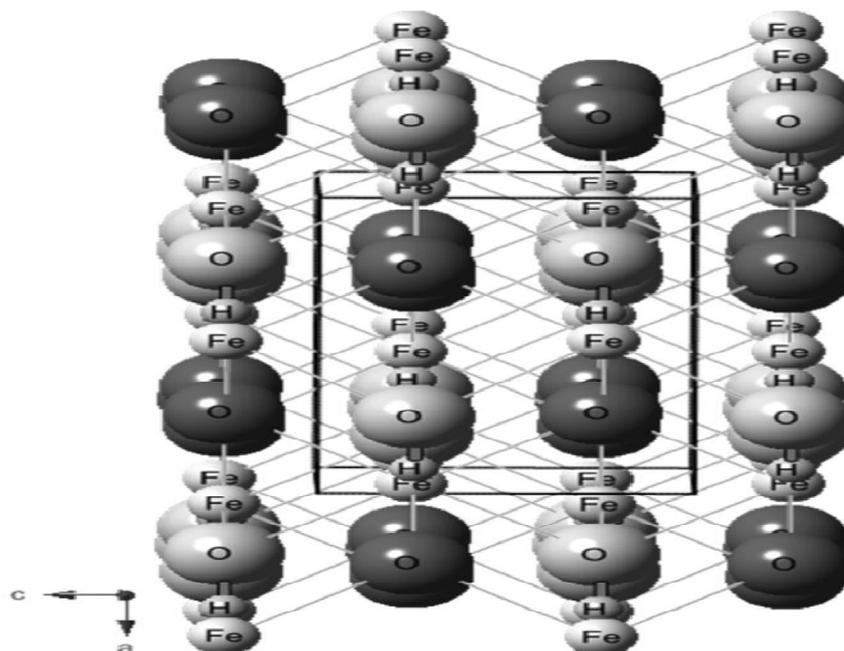


Figura 6 Estrutura cristalina da goethita (α -FeOOH)

Fonte: Oliveira et al. (2013)

Oliveira et al. (2013) relatam que a hematita e a goethita são extremamente estáveis; muitas vezes são a última etapa da transformação de outros óxidos de ferro.

Devido às suas propriedades semicondutoras, a hematita tem sido estudada extensivamente em duas reações fotocatalíticas especiais, degradação de contaminantes em meio aquoso (SILVA et al., 2011) e produção de H_2 via clivagem fotocatalítica da água (MENG et al., 2011).

A goethita tem estrutura menos compacta que outros óxidos de ferro, como hematita ou magnetita, o que favorece a substituição isomórfica em sua estrutura, fato esse que contribui consideravelmente para a melhora na atividade catalítica em sistemas heterogêneos do tipo Fenton (SANTOS et al., 2001).

2.4 Reservas mundiais de estanho

De acordo com o DNPM (2015), em 2013, as reservas mundiais de estanho eram de, aproximadamente, 4,4 milhões de toneladas de Sn-contido, associadas à cassiterita. A China se destaca por ser o país com a maior reserva e o maior produtor mundial do minério.

O Brasil tem, aproximadamente, 10% das reservas mundiais de estanho contido, sendo a terceira maior do mundo, o que tem despertado o interesse de pesquisadores em utilizar este metal nas mais diversas aplicações industriais. É o quinto maior produtor mundial, com 16.830 toneladas (metal contido no concentrado) produzidas em 2013 (7,1% do total). As reservas brasileiras estão localizadas, em sua maior parte, na região amazônica.

Um comparativo dos produtores mundiais de estanho, separados por continente, pode ser observado na Figura 7.

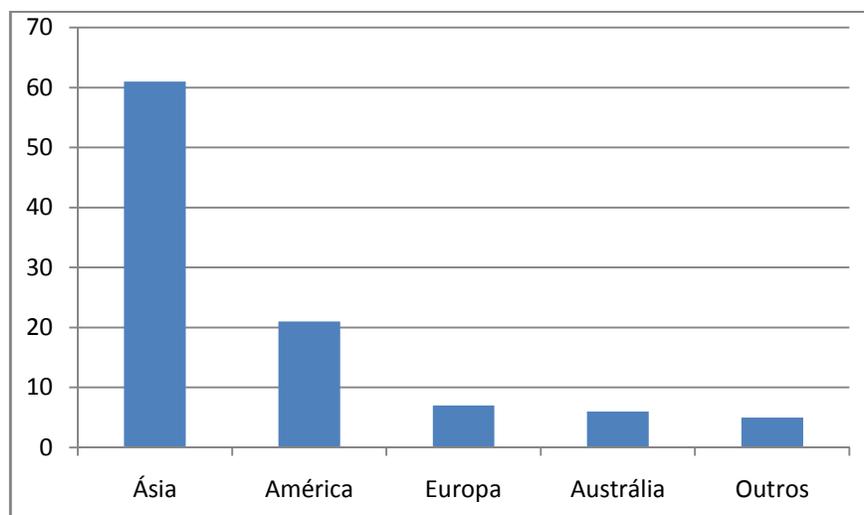


Figura 7 Reserva mundial de estanho

Fonte: Dados do DNPM (2015).

2.4.1 Dióxido de estanho (SnO_2)

O dióxido de estanho, também conhecido como cassiterita, quando cristal, se apresenta na estrutura de rutilo (Figura 8). É um material formado pela combinação de dois elementos químicos: estanho (Sn) e oxigênio (O). É um óxido anfótero, semiconductor do tipo n, que apresenta propriedades interessantes, tais como boa condutividade elétrica, alta transmitância óptica e alta estabilidade térmica e mecânica (VENUGOPAL et al., 2014), baixo custo e boa capacidade para agregar dopantes, o que aumenta a sensibilidade e/ou a seletividade, permitindo o emprego em processos catalíticos. Benhebalet al.(2012) utilizaram do processo sol-gel para sintetizar SnO_2 puro e dopado com metais alcalinos. Segundo o autor, metais dopantes podem influenciar fortemente o comportamento eletrônico desses semicondutores.

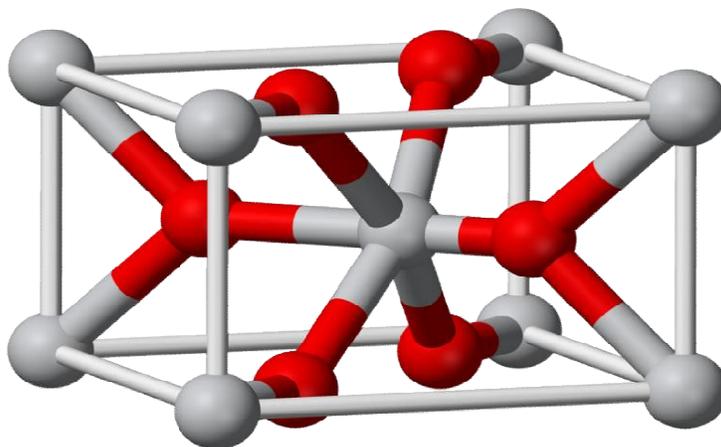


Figura 8 Representação da estrutura de rutilo da molécula de SnO_2
Fonte: Adaptado de Feltrin et al. (2013)

Guo et al.(2014) relatam que um fotocatalisador comum apresenta algumas deficiências em relação à sua estreita óptica e baixa eficiência quântica,

limitando sua tecnologia fotocatalítica. Além disso, a dopagem, seja por metais ou ametais, melhora a captura de luz e, conseqüentemente, a quantidade de fótons absorvidos pelos fotocatalisadores.

Bandgap de energia do SnO₂ (da ordem de 3,6 eV) (LI et al., 2012; ROCKENBERGER et al., 2000) faz com que esse material apresente uma elevada gama de aplicações, como conversores fototérmicos de energia solar (IGBINOVIA; LLENIKHENA, 2012), sensores de gás (ANSARI et al., 2008; BAMSOUUD et al., 2011; HEILIG et al., 1999; SUN et al., 2012), coletores solares, dispositivos óptico-eletrônicos (TERRIER; CHATELON; ROGER, 1997) e vários outros. Na forma de filme fino, o SnO₂ apresenta alta transparência na região da luz visível (80%-90%) (MAKSIMENKO; WELLMANN, 2011) e boa condutividade elétrica, de acordo com a técnica de obtenção, como, por exemplo, o *sputtering* (GORLEY et al., 2005), além do uso em fotocatalise, que vem sendo bastante estudado recentemente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese dos materiais

Os materiais foram sintetizados no Centro de Análises e Prospecção Química (CAPQ), no Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

A metodologia utilizada para a obtenção dos óxidos foi descrita por CornelleSchwertmman (2003).

Os compósitos de Fe(III) foram preparados a partir das soluções aquosas de nitrato de ferro III $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ - marca VETEC – e cloreto de estanho II $[\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ – marca VETEC, cujas quantidades dos sais de ferro e estanho estão descritos na TABELA 1, pelo método de coprecipitação com hidróxido de sódio. O sólido obtido era lavado com água até a total retirada do sódio residual. Após este procedimento, faz-se o tratamento térmico, a 100 °C, por 24 horas e, em seguida, calcina-se em atmosfera de ar sintético, a 600 °C, por 3 horas, com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

Tabela 1 Massas de cloreto de estanho e nitrato de ferro utilizadas na síntese dos compostos

Composto	SnCl_2 / g	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ / g	Temperatura de tratamento/°C	Tempo/h
SnO_2	10,0000	0,0000	600	3
SnO_2 / Fe	9,7450	0,4484	600	3
SnO_2 / Fe	9,4956	0,8948	600	3
SnO_2 / Fe	8,9958	1,7897	600	3

As massas encontradas na Tabela 1 referem-se à variação do percentual, em número de mol, dos sais utilizados na síntese dos materiais, sendo 90%, 95% e 97,5% de SnCl_2 e 10%, 5% e 2,5% de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, respectivamente.

3.1.1 Procedimentos

Na Figura 9 estão ilustrados os procedimentos usados na síntese dos materiais. Para o composto de estanho puro, após a pesagem do material, solubilizar em 100 mL de água deionizada. Em seguida, aquecer a 70 °C e, sob agitação, gotear, bem lentamente, 50 mL de NaOH 1 mol L⁻¹. Após esta etapa, adicionar gotas de NaOH 5 mol L⁻¹ até que a solução se neutralize. Deixar o sólido decantar e retirar o sobrenadante; acrescentar água e misturar bem a solução. Repetir este processo por várias vezes, a fim de retirar o excesso de sódio.

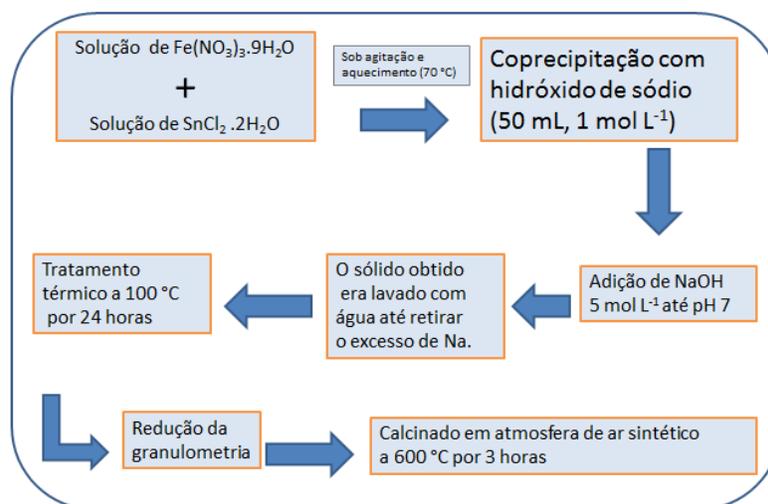


Figura 9 Fluxograma usado na síntese dos compostos

Para os demais compostos, dissolver o cloreto de estanho II em 80 mL de água deionizada e o nitrato de ferro III em 20 mL de água deionizada e repetir o procedimento descrito no fluxograma da Figura 6.

Após estes procedimentos, secar os materiais em estufa, a 100 °C, por 24 horas e reduzir a granulometria em moinho de bolas. Em seguida, calcinar em

atmosfera de ar sintético, a 600 °C, por 3 horas, com rampa de aquecimento de 10 °C por minuto.

3.2 Caracterização dos materiais

3.2.1 Análise elementar

As amostras foram preparadas em *stubs*, utilizando fita de carbono dupla face para aderir às amostras. Em seguida, as amostras foram levadas para o aparelho BalzersCED 20, onde receberam banho de carbono, com o objetivo de analisar os elementos químicos presentes. Uma vez que não se trata de amostra biológica, o procedimento foi simples, não sendo necessárias etapas de fixação e desidratação. Após cobertura com carbono, as amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40XVP acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (EDS). As condições de trabalho foram 20kV e WD de 22mm.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40XVP (Carl ZeissSMT), usando uma tensão de 25 kV. As amostras foram montadas em suportes de alumínio (*stubs*), com uma fita de carbono dupla face (para fixação das amostras) colocada sobre uma película de papel alumínio, coberta com uma camada delgada de ouro de poucos Å de espessura, em um evaporador Balzers SCD 050.

3.2.3 Difratometria de raios X

Os dados de difratometria de raios X (DRX) em pó foram coletados a partir do equipamento Rigaku modelo Geigerflex, munido de tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando-se radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), corrente de 35 mA de 40 kV. A velocidade de varredura foi de 1°C min^{-1} , usando a contagem de tempo de cinco segundos por incremento e empregando-se uma variação angular de 20° a 80° . Para efeito de calibração, foi usado cloreto de sódio (NaCl) como padrão interno.

3.2.4 Diâmetro das partículas

Para verificar o diâmetro médio dos cristalitos, foram analisados os difratogramas de raios X do óxido de estanho puro e óxidos de estanho dopados com ferro, utilizando-se a equação de Scherrer (CULLITY; STOCK, 2001), em que L é a largura à meia altura do maior pico, K é uma constante aproximadamente igual a 0,9 (considerando-se cristalitos esféricos), λ é o comprimento de onda da radiação do feixe incidente $1,54056 \text{ \AA}$ e θ é o ângulo de Bragg (em radianos) referente ao maior pico.

3.2.5 Fluorescência de raios X

As amostras foram trituradas e tamisadas em malha de náilon de $150 \mu\text{m}$. Depois, foram pesados 50 mg da amostra em tubos falcon, nos quais foram adicionados 2,5 mL de solução de Triton® X-100, a 5% v/v, em água ultrapura e 0,5 mL de solução de Ga 1.000 mg kg^{-1} , resultando em concentração final de Ga igual a $166,667 \text{ mg kg}^{-1}$. Cada tubo foi agitado em agitador tipo vortex, obtendo-

se, assim, uma suspensão homogênea. Imediatamente após a agitação, foram pipetados 10 μL da suspensão, a qual foi gotejada no centro de um porta-amostra de quartzo, devidamente higienizado. Para facilitar a formação de uma película fina de cerca de 10 mm de espessura da amostra, previamente, uma solução de silicone em isopropanol foi gotejado no porta-amostra. Cada amostra foi lida em triplicata durante 300 segundos.

O aparelho S2 Picofox™ é conectado ao software *Spectra*, o qual, ao final da análise, exibe os espectros e uma tabela com vários parâmetros calculados, entre eles a concentração dos elementos e o LD.

Alguns parâmetros técnicos do aparelho de TXRF S2 Picofox™ utilizado são: voltagem 20 kV; corrente 0,602 mA; Anodo Mo; monocromador 17.500 multicamadas; detector de Si; fonte de raios X tubo de cerâmica metal, resfriado a ar, MCB50-0,7G; alvo de Mo com filamento de W; janela de Be 100 μm e energia 17,5 k eV.

3.2.6 Reflectância difusa no UV-visível

A fim de se obter os valores de *bandgap* para os fotocatalisadores, os materiais preparados foram analisados por reflectância difusa. Os espectros de reflectância difusa foram obtidos usando um equipamento VarianCary5, equipado com acessório para reflectância difusa.

3.3 Testes catalíticos

3.3.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

O potencial catalítico dos materiais foi analisado por meio da degradação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O sistema consiste no

deslocamento da coluna de água em uma bureta (25 mL) invertida dentro de uma proveta (1.000 mL), oriunda da formação de oxigênio gasoso promovido pela reação entre o H_2O_2 e o catalisador, conforme ilustração da Figura 10. Nesse processo foram utilizados 2,0 mL de solução 50% de H_2O_2 ; 30 mg de catalisador e 5,0 mL de água deionizada, sob agitação magnética constante, em temperatura ambiente.

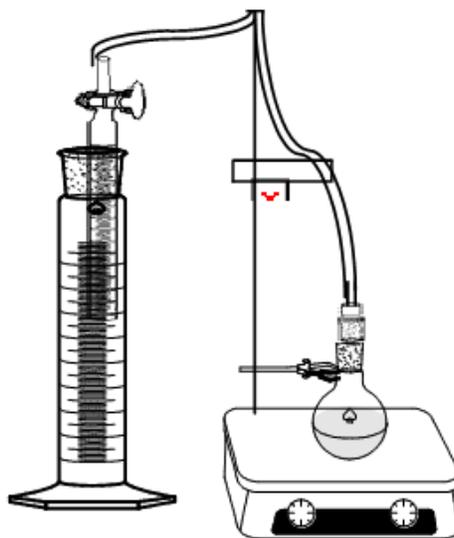


Figura 10 Esquema representativo da aparelhagem usada na decomposição do H_2O_2

Também foi realizado o teste com o corante rodamina B. Neste caso, apenas troca-se a água deionizada pela solução do corante e mantêm-se constantes as quantidades de peróxido de hidrogênio e catalisador.

3.3.2 Testes fotocatalíticos

Os testes foram realizados em diferentes concentrações do corante orgânico rodamina B (5, 10, 20, 40 e 80 ppm), em diferentes quantidades de peróxido de hidrogênio (0,2; 0,01 e 0,001 mL). Conhecendo estas

condições, foram realizados novos testes, variando o catalisador (0%Fe/SnO₂, 0,10%Fe/SnO₂; 0,15%Fe/SnO₂ e 0,20%Fe/SnO₂), com o objetivo de saber se a presença do dopante melhoraria a atividade fotocatalítica.

As reações foram monitoradas com medições no UV-vis. Todas as reações foram realizadas sob agitação magnética, em temperatura ambiente (25±1°C). Os experimentos fotocatalíticos foram realizados utilizando-se como reator uma caixa de madeira medindo 45cmx40cm x40cm (largura x altura x profundidade), toda revestida com papel alumínio e uma lâmpada ultravioleta germicida de 15 W da marca Philips.

3.3.2.1 UV-Vis:

As reações na presença de H₂O₂ ou luz ultravioleta foram realizadas utilizando-se o corante orgânico rodamina B como molécula modelo.

Os testes de oxidação do composto orgânico rodamina B foram realizados em temperatura de 25±1°C, sob agitação constante de 100 rpm, e monitorados nos tempos de 0, 30, 60, 90 e 120 minutos. A concentração restante foi avaliada em um espectrofotômetro de UV/VIS (ShimadzuUV-1800) no comprimento de onda característico do corante: 553 nm. A porcentagem de remoção da cor foi calculada pela diferença entre a absorbância da solução de rodamina B inicial e a absorbância após a reação (UV et al., 2009).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos materiais

4.1.1 Análise visual

Inicialmente, verificou-se a evidência da incorporação do ferro nos materiais de dióxido de estanho pela variação na tonalidade das amostras obtidas, para as quais, na medida em que o ferro passava a incorporar-se na estrutura do SnO_2 , a cor do material apresentava tonalidade diferenciada.

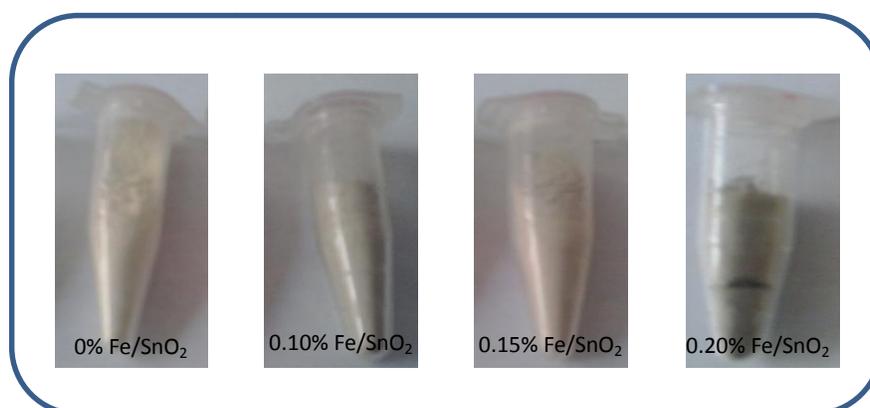


Figura 11 Análise visual dos materiais constituídos de dióxido de estanho e dióxido de estanho modificado com ferro

Observa-se, pela Figura 11, que houve alteração nas tonalidades das amostras, do branco para o material puro até diferentes tons de cinza para os materiais dopados, evidenciando que a estrutura rutilo do SnO_2 estaria sendo modificada pela incorporação com ferro.

4.1.2 Análise elementar

Por meio da análise elementar (MEV-EDS) pode-se determinar o percentual dos elementos presentes na superfície das amostras, conforme Figura 12.

Os percentuais calculados de ferro e dióxido de estanho são apresentados na Tabela 2, enquanto as massas dos sais utilizadas na síntese encontram-se na Tabela 1. No entanto, o EDS não detectou a presença do elemento ferro nos compostos.

Tabela 2 Percentuais de ferro dopando os dióxidos de estanho para diferentes compostos

Composto	Fe%	SnO ₂ %
Fe/SnO ₂	0,0	100,0
Fe/SnO ₂	1,0	99,0
Fe/SnO ₂	2,0	98,0
Fe/SnO ₂	3,0	97,0

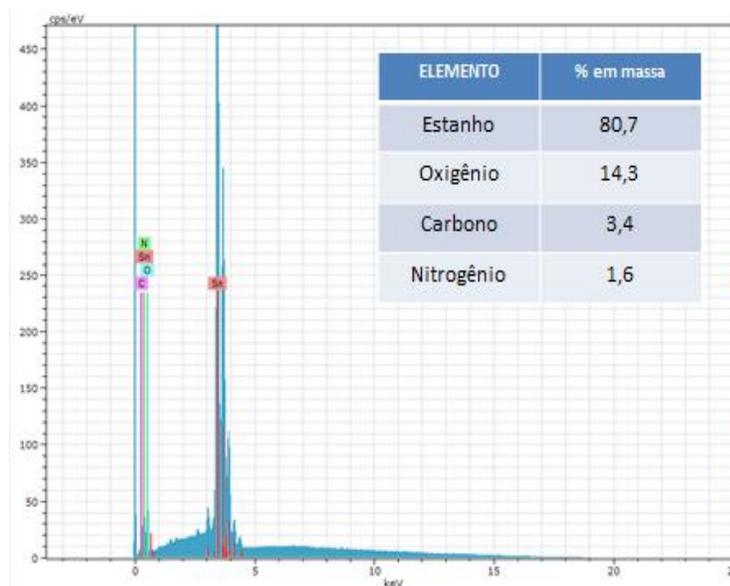


Figura 12 Resultados da análise elementar do dióxido de estanho puro determinado pelo MEV-EDS

4.1.3 Fluorescência de raios X

Os testes com fluorescência de raios X foram realizados com os objetivos de demonstrar a presença e determinar as quantidades de ferro presente nos materiais. As amostras foram analisadas em triplicata e as médias dos resultados esperados e obtidos estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 Concentração em mg L⁻¹ das análises realizadas em Fluorescência de Raios X

COMPOSTO (esperado)	Fe/ mgL⁻¹	Sn/ mgL⁻¹	% Fe/SnO₂ (obtido)
0% Fe/SnO₂	0,00	6313,5	0,00
1% Fe/SnO₂	4,10	4095,6	0,10
2% Fe/SnO₂	4,67	3109,9	0,15
3% Fe/SnO₂	12,99	6499,8	0,20

Os resultados demonstraram a presença de ferro nos compostos, porém, em um percentual abaixo do esperado, conforme mostrado na Tabela 3. O maior e o menor percentual de ferro foram detectados nas amostras em que se esperava a obtenção de 1% Fe/SnO₂ e 2% Fe/SnO₂, respectivamente.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 13 refere-se à micrografia do compósito de SnO₂ puro e SnO₂ dopado com 0,20% de ferro.

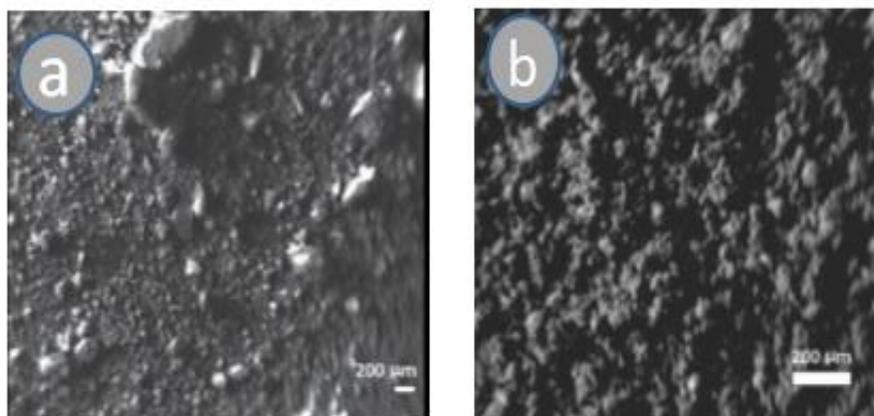


Figura 13(a) Micrografia da amostra 0% Fe/SnO₂ e (b) micrografia da amostra 0,15%Fe/SnO₂

A análise da Figura 13 permite observar um aglomerado de partículas próximas entre si, formando uma superfície granular com diâmetro de, aproximadamente, 19 nm, calculado por meio da equação do Scherrer. Percebe-se, também, que a micrografia do dióxido de estanho puro mostrou pouca alteração em comparação com a amostra dopada com ferro. Resultado semelhante foi mostrado por Boseet al. (2005), que doparam o dióxido de estanho com ferro nas proporções de 2% e 4,5%, utilizando do método de coprecipitação com hidróxido de amônio para avaliarem a eficiência dos materiais como sensores de gases propano e butano.

Macielet al. (2003) utilizou o método de precursor polimérico seguido de tratamento térmico para a obtenção de dióxido de estanho nanoestruturado. Segundo o autor, até 1.000 °C, as partículas se apresentaram com tamanhos menores que 20 nm e a dopagem do material com terra raras ajudou a estabilizar o SnO₂ e controlar o tamanho das partículas.

4.1.5 Difrações de raios X

Na Figura 14 observam-se os difratogramas para os compostos de dióxido de estanho puro e dióxido de estanho modificado com ferro. Pela análise do mesmo, percebe-se uma grande semelhança do material puro em relação àqueles dopados com ferro.

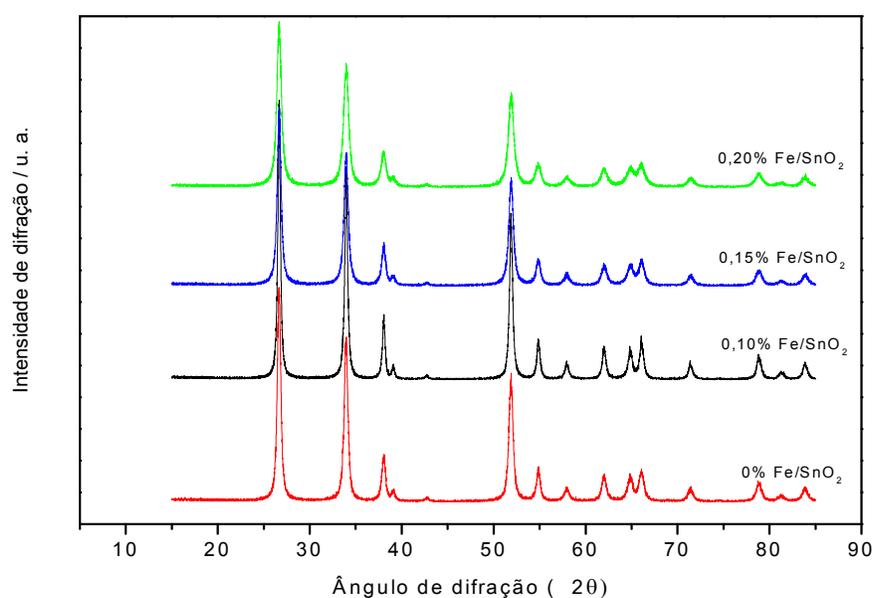


Figura 14 Difratogramas de raios X para os materiais sintetizados

Os resultados demonstraram características da formação de dióxido estanho cristalino, Syn cassiterita, conforme ficha catalográfica JCPDS 41-1445. Os testes de fluorescência de raios X constatam a presença de ferro nos compostos e a semelhança nos difratogramas, no entanto, sugerem que os materiais podem estar dopados com o ferro. Os picos aparecem nos seguintes ângulos de difração 2θ: 26,63°; 33,73°; 37,94° e 51,79°, com valores indexados em (110), (101), (200) e (211), respectivamente (ABDELKADER; NADJIA; AHMED, 2015).

Rockenberger et al.(2000) sintetizaram óxido de estanho dopado com antimônio pelo método de coprecipitação, calcinando os compósitos em temperaturas de 100 °C e 500 °C. Os resultados obtidos demonstraram que os picos não apresentaram outra fase além da estrutura treliçada da cassiterita, havendo apenas um alargamento das reflexões quando a quantidade do dopante variou de 9,1% para 16,7% de Sb. Para os níveis de dopagem variando de 2% a 7% de Sb formou-se um condutor degenerado, evidenciando as propriedades metálicas.

Na Figura 15 faz-se uma comparação entre os gráficos de DRX para o compósito de SnO₂ puro com a ficha catalográfica 41-1445 (Syn cassiterita).

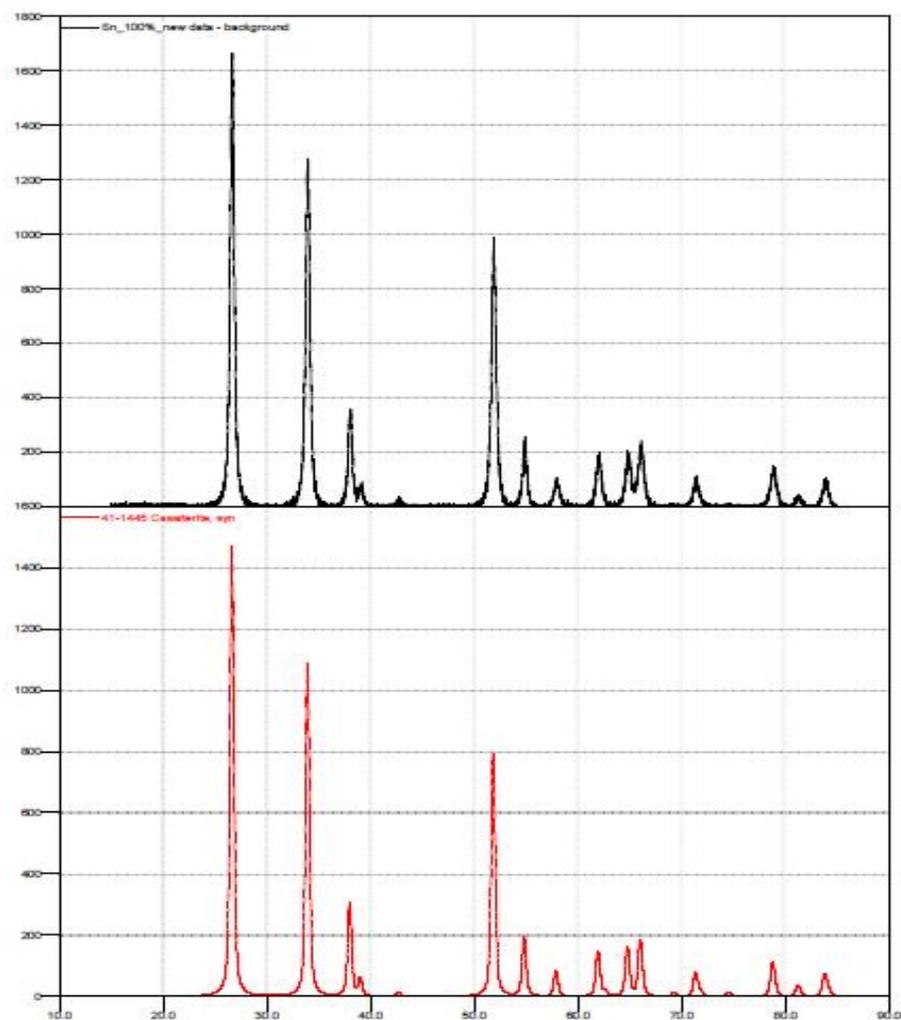


Figura 15 Comparação da amostra da difração de raios X do dióxido de estanho puro com a ficha catalográfica 41-1445

Observa-se, na Figura 15, que os picos da amostra estão na mesma posição e relação de intensidade daqueles da ficha catalográfica.

Na Figura 16 faz-se uma comparação do dióxido de estanho dopado com 0,10 % de Fe com a ficha catalográfica da *syn* cassiterita, evidenciando a

semelhança dos picos, sugerindo, assim, que a dopagem do material tenha ocorrido de forma efetiva.

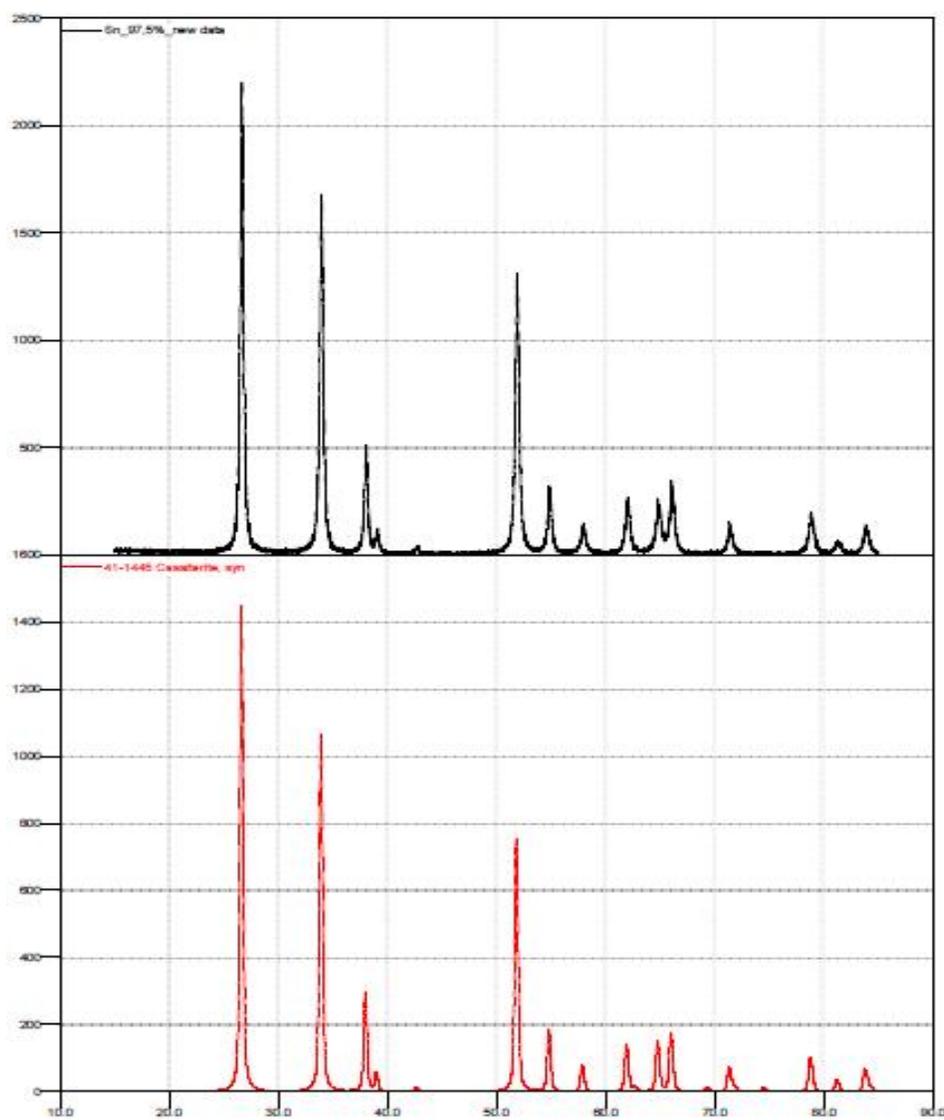


Figura 16 Comparação da amostra da difração de raios X do dióxido de estanho dopado com 1% de ferro com a ficha catalográfica 41-1445

Rangel, Santos e Longo (2011) mostraram que dopagens com diferentes metais, realizadas em dióxido de estanho, não resultam em fases secundárias no material, com os picos ocorrendo na intensidade e na posição em relação ao SnO₂ puro. O autor realizou a calcinação do material em temperatura de 700 °C. Para Benhebalet al.(2012), que trataram termicamente a 700 °C os materiais de SnO₂ dopados com metais alcalinos Li, Na e K, as posições dos picos também concordaram com a reflexão da estrutura de rutilo do SnO₂ puro, sugerindo que, nas condições verificadas, os dopantes não alteram os picos do material. Venugopalet al.(2014) prepararam compostos de dióxido de estanho e dióxido de estanho dopado com manganês nos percentuais de 1%, 3% e 5%, usando o método de coprecipitação com hidróxido de amônio e calcinado a 400 °C, em atmosfera de ar sintético. Verificou-se que os gráficos do DRX não apontaram nenhuma fase secundária, além da estrutura tipo rutilo do SnO₂. Verificaram-se também amplos picos de difração, devido, segundo os autores, ao tamanho reduzido dos cristalitos.

Com o objetivo de determinar o tipo de partículas (nanométricas ou mesométricas), calcularam-se os diâmetros das mesmas, utilizando a equação de Scherrer.

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \frac{1}{2} \cos \theta} \text{ F\acute{o}rmula 1}$$

Para verificar o diâmetro das partículas foram analisados os difratogramas de raios X (Figuras 13 e 14) do dióxido de estanho puro e dióxidos de estanho dopados com ferro, utilizando-se a equação de Scherrer, em que d é a dimensão média dos cristalitos do pó, k é uma constante que varia conforme a forma dos cristalitos (para partículas esféricas considera-se 0,9), λ adquire um valor de 1,5488 Å quando se utiliza fonte de Cu na obtenção do DRX, e β é a largura à meia altura do pico (convertido em radiano). Os

difratogramas foram ajustados com a função gaussiana e os resultados estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 Diâmetro dos grãos de pó de SnO₂, calculado por meio da equação do Scherrer

COMPOSTO	W (rad)	θ	Cos θ	Ø da partícula	
				Å	nm
0% Fe/SnO₂	$7,4 \times 10^{-3}$	13,3	0,97	193	19
0,10% Fe/SnO₂	$5,5 \times 10^{-3}$	13,3	0,97	257	26
0,15% Fe/SnO₂	$8,2 \times 10^{-3}$	13,3	0,97	173	17
0,20% Fe/SnO₂	$9,4 \times 10^{-3}$	13,3	0,97	151	15

Observa-se que o diâmetro das partículas variou entre 15 e 26 nm, caracterizando-se como nanomaterial, pois, segundo a Organização Internacional de Normalização (2015), o termo nanomaterial define um material natural ou fabricado, com partículas na forma de aglomerado ou agregado com escala manométrica variando entre 1nm e 100 nm.

Como se pode observar na Tabela 4, houve um aumento no diâmetro das partículas do material puro em relação ao material 0,10% Fe/SnO₂. Segundo Muñoz (2011), que dopou o dióxido de estanho com cádmio, o tamanho dos cristais pode estar sofrendo um aumento devido à distorção sofrida pela estrutura rutilo do dióxido de estanho quando um átomo de estanho é substituído pelo átomo de cádmio. Em relação aos materiais dopados, pode-se observar que houve uma diminuição no diâmetro dos cristalitos dos materiais de SnO₂, à medida que a concentração de ferro aumentou. Segundo Ahmed et al. (2011), a presença de íons de ferro poderia estar impedindo o crescimento dos grãos do cristal e essa diminuição ocorre à medida que se aumenta a concentração do material dopante. Carreño et al. (2002) utilizaram o método de Pechini para

sintetizar nanopartículas em compósitos, obtendo SnO₂ puro e SnO₂ dopado com 5% em mol de Ce, Y e La. O diâmetro das partículas foi calculado pelo método de Rietvelds e os resultados demonstraram que os dopantes diminuem o tamanho dos cristalitos, pois controlam o crescimento das partículas.

4.1.6 Reflectância difusa no UV-visível

Reações fotocatalíticas são caracterizadas pela absorção de luz por materiais semicondutores e seguidas pela transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução e a consequente geração de lacunas na banda de valência. As bandas de condução e valência são separadas por uma barreira de energia chamada de *bandgap*. Na Tabela 5 observa-se o valor de *bandgap* para alguns óxidos de metais semicondutores.

Tabela 5 Valor de band gap para alguns semicondutores

SEMICONDUTOR	Band gap (eV)
Óxido de estanho (SnO ₂)	3,54
Óxido de zinco (ZnO)	3,43
Óxido de titânio (TiO ₂)	3,03
Óxido de ferro III (Fe ₂ O ₃)	2,30

Fonte: Adaptado de Mishra e Chun (2015)

Relatos na literatura científica mostram que a dopagem do semicondutor pode contribuir para a diminuição do *bandgap*. Xia et al. (2013) realizaram a dopagem da hematita com enxofre e constataram que, à medida que a concentração de enxofre aumentava, o valor de *bandgap* diminuía.

Na Figura 17 observam-se os gráficos das amostras de dióxido de estanho puro e dióxidos de estanho dopados com ferro em diferentes concentrações, calculados pelo método de Kubelka-Munk.

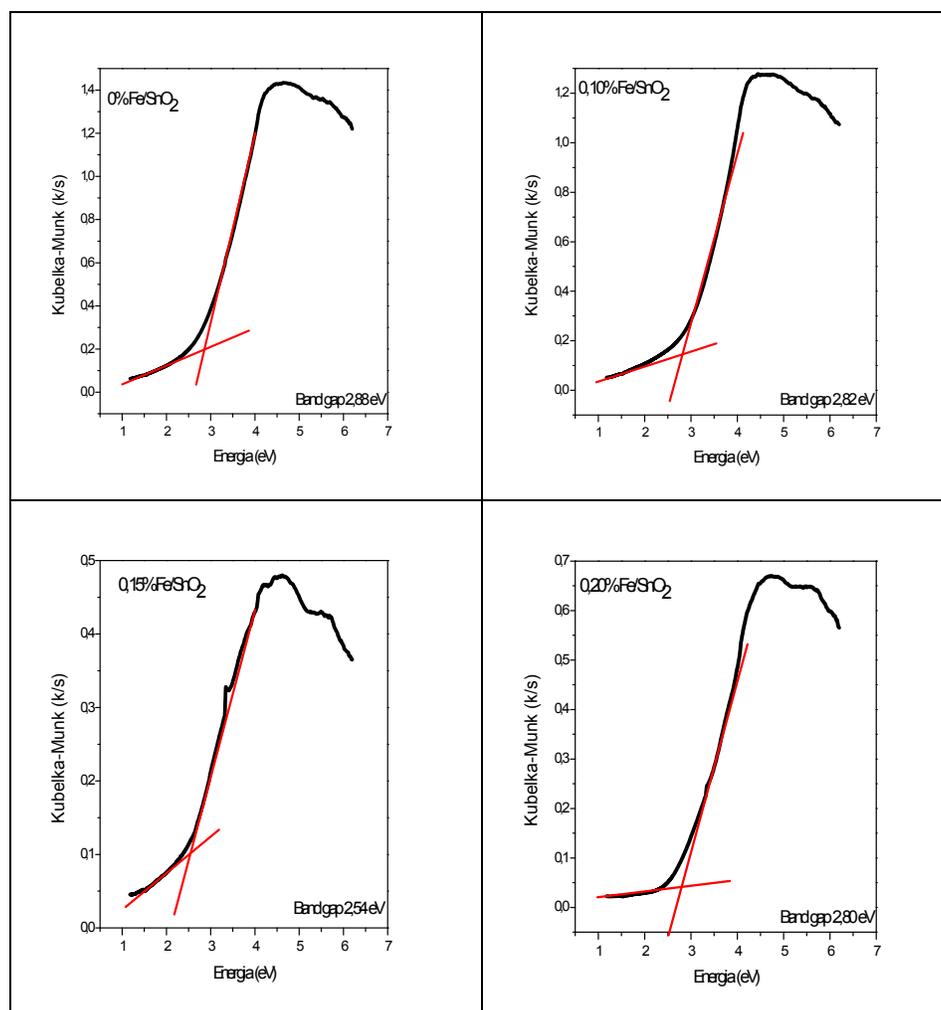


Figura 17 Gráficos das amostras de dióxido de estanho puro e dióxido de estanho dopadas com ferro em diferentes concentrações, calculados pelo método de Kubelka-Munk.

Na Figura 18 observa-se um comparativo das energias de *bandgap* encontradas para as amostras de dióxido de estanho puro e dióxido de estanho dopadas com ferro em diferentes concentrações.

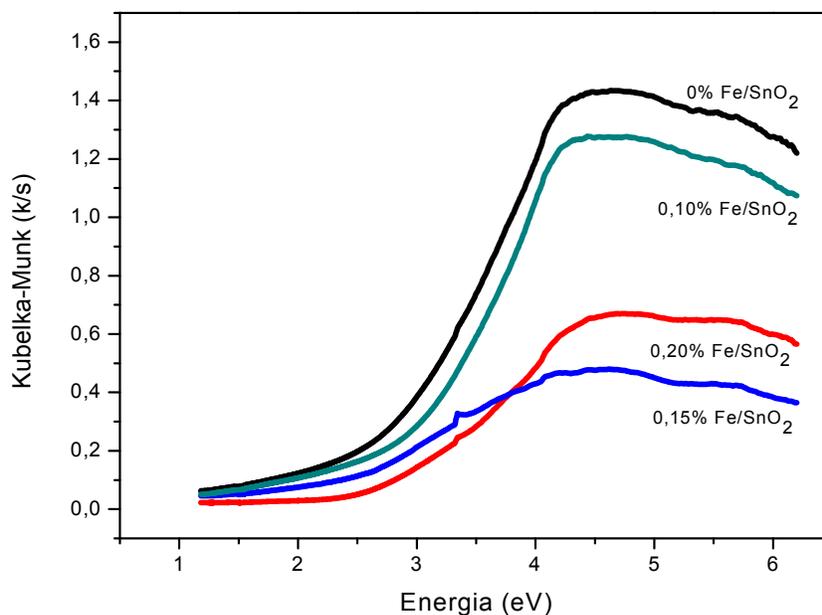


Figura 18 Gráfico de band gap para as amostras de dióxido de estanho puro e dióxido de estanho dopados com ferro em diferentes concentrações

Nota-se, pela análise da Figura 18, que a dopagem das amostras de dióxido de estanho com ferro apresentou menor energia de *bandgap* do que a amostra de dióxido de estanho puro. Constatou-se também que, com exceção da amostra 0,20% Fe/SnO₂, os valores de energia caíram à medida em que o teor de ferro nas amostras aumentou de 0,10% para 0,15%, conforme já constatado por Xia et al.(2013), que doparam hematita com enxofre.

4.2 Definição dos parâmetros analíticos

Os parâmetros utilizados nos testes fotocatalíticos foram definidos após a verificação de algumas variáveis que poderiam interferir nos resultados. Na tentativa de otimização do processo, foram feitos testes com soluções do corante rodaminaB em diferentes concentrações, além de testes variando-se as

quantidades de catalisador e peróxido de hidrogênio, monitorados no UV-vis a cada 30 minutos.

4.2.1 Influência da concentração do corante

O gráfico da Figura 19 refere-se ao resultado da fotocatalise variando a concentração do corante orgânico rodamina B, utilizando-se 40 mg de catalisador e 0,001 mL de H_2O_2 , sob agitação e temperatura de 25°C.

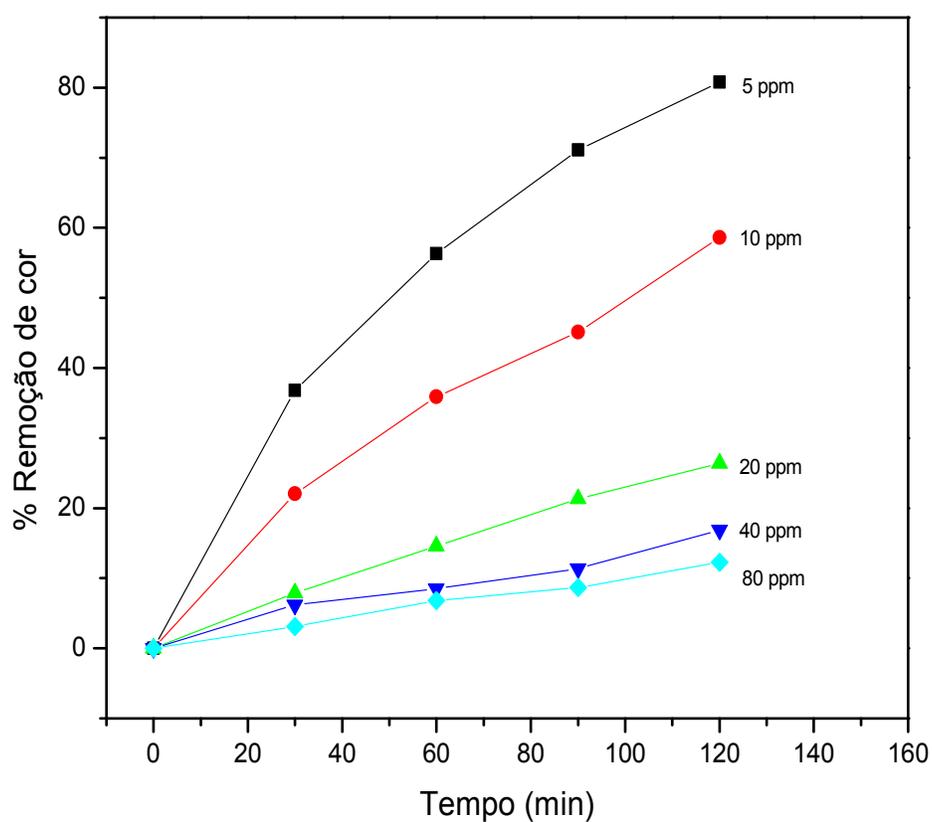


Figura 19 Resultado da fotocatalise utilizando 40mg do catalisador de dióxido de estanho dopado com 1% de ferro para diferentes concentrações de rodamina B

Utilizou-se o corante rodamina B em cinco concentrações diferentes 5, 10, 20, 40 e 80 ppm. Como se pode observar no gráfico de fotocatalise, o percentual de degradação de cor diminui consideravelmente à medida que se aumenta a concentração do corante. Para a concentração de 5ppm houve descoloração de, aproximadamente, 80%, enquanto, para a concentração de 80 ppm, a descoloração foi de apenas 13,1%. Maia e Ferreira (2012) realizaram testes de fotocatalise com TiO_2 (30 mg) utilizando os corantes remazol amarelo ouro RGB, remazol azul RGB e remazol carbon RGB, nas concentrações de 30, 50, 80, 100, 120, 150 mg L^{-1} e, após verificação dos resultados, presumiu-se que, à medida que a concentração do corante é aumentada, mais moléculas são adsorvidas na superfície do catalisador e quanto maior a quantidade de moléculas adsorvidas, menor será a quantidade de radicais hidroxila produzidos. Constatou-se também que aumentando-se a concentração do corante e, por consequência, a coloração das soluções (e a sua absorbância), a radiação é cada vez mais absorvida pelas moléculas do mesmo, impedindo o contato da fonte de luz com o catalisador, diminuindo, assim, a eficiência da fotocatalise e, conseqüentemente, a remoção de cor da solução (DANESHVAR; SALARI; KHATAEE, 2003).

Os testes serão realizados, então, com soluções do corante rodamina B 10 ppm, já que, para soluções muito concentradas, a eficiência da fotocatalise ficaria prejudicada.

4.2.2 Influência da quantidade de peróxido de hidrogênio

Foi realizada a reação fotocatalítica utilizando-se 40 mg do catalisador 0,10% Fe/ SnO_2 na presença do corante orgânico rodamina B 10 ppm, variando-se a quantidade de peróxido de hidrogênio. Os resultados são mostrados na Figura 20.

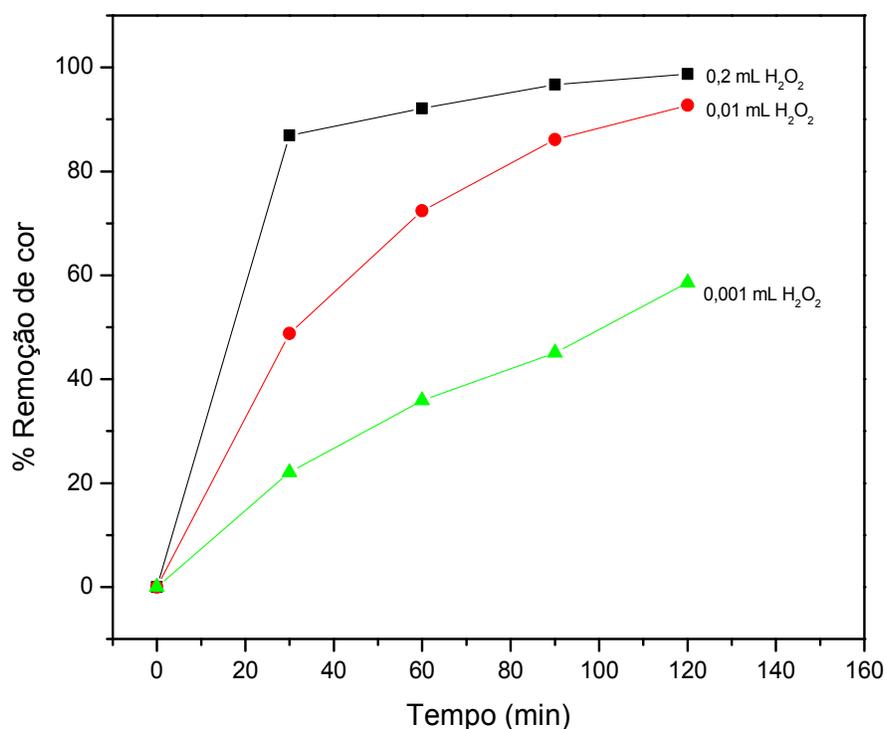


Figura 20 Variação da quantidade de peróxido de hidrogênio

Os resultados demonstram claramente que as soluções que continham a maior concentração de peróxido de hidrogênio apresentaram maior remoção de cor em um menor intervalo de tempo. De acordo com a Figura 20, em apenas 30 minutos de reação, a solução que continha 0,2 mL de H₂O₂ removeu 87% de cor, chegando a, aproximadamente, 100% de remoção ao final de 120 minutos, ao passo que as soluções que continham 0,01 mL e 0,001 mL de peróxido removeram aproximadamente 90% e 60%, respectivamente, ao final de 120 minutos.

Os testes serão realizados com o volume de 0,001 mL de peróxido de hidrogênio, pois, em quantidades maiores, seria dificultada a análise da eficiência do fotocatalisador.

4.2.3 Influência da quantidade de catalisador

A variação da quantidade do catalisador de dióxido de estanho puro na reação fotocatalítica da rodamina B (10 ppm) pode ser observada na Figura 21. Utilizaram-se 20, 30 e 40 mg do catalisador, 80 mL de rodamina B (10 ppm) e 0,001 mL de H_2O_2 , sob agitação e temperatura de 25°C.

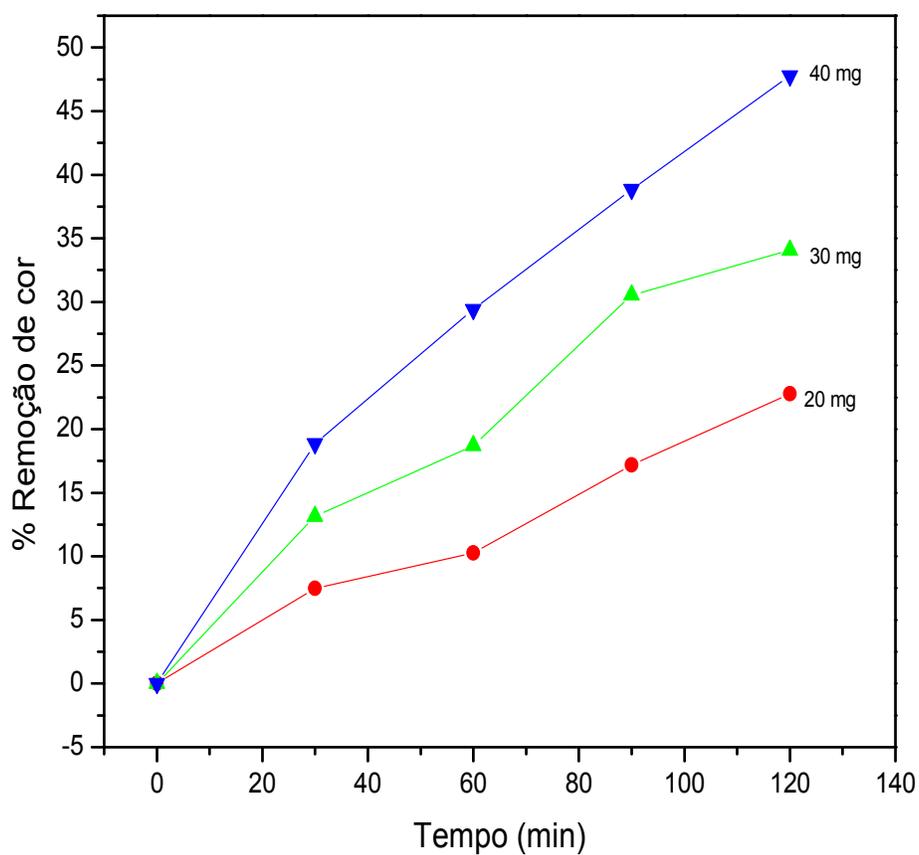


Figura 21 Resultado dos testes fotocatalíticos variando a quantidade de catalisador de dióxido de estanho puro

Os resultados observados na Figura 21 mostram que, utilizando-se 20 mg de catalisador após 120 minutos de reação, obtiveram-se 20% de remoção de cor, aproximadamente. Na solução em que foram utilizados 40 mg de catalisador, após 120 minutos, obtiveram-se, aproximadamente, 50% de remoção de cor.

Observa-se que as curvas apresentam a mesma variação de remoção de cor. Os resultados demonstraram que quanto maior a quantidade de catalisador, maior a eficiência na remoção de cor da solução de rodamina B. Uma maior quantidade de catalisador proporcionaria maior quantidade de elétrons livres disponíveis para reagir com peróxido de hidrogênio, gerando, portanto, maior quantidade de radicais $\bullet\text{OH}$, (Equação 8).



Segundo Gane Li (2013), o efeito da dosagem na taxa de descoloração de rodamina B é semelhante ao resultado demonstrado na Figura 15, em que o aumento de sítios ativos do catalisador melhora a eficiência na remoção de cor.

Mahmoodi, Bashiri e Moeen (2012) afirma que o aumento da concentração do catalisador melhora a atividade fotocatalítica na degradação de corantes, porém, este aumento tem um limite, a partir do qual a taxa de remoção aparente é inibida, devido a problemas relacionados à penetração da luz.

De acordo com o observado por Daneshvar, Salari e Khataee (2003), em concentrações muito elevadas, a radiação seria cada vez mais absorvida pelas moléculas do corante, impedindo que ela entre em contato com o fotocatalisador, impedindo, assim, a eficiência da fotodegradação. Por essa razão, os testes foram realizados na concentração de 10 ppm. Quanto à quantidade de catalisador, os testes demonstram que, em quantidades maiores, existe uma maior eficiência na fotocatalise. Com relação à quantidade de peróxido de hidrogênio, os testes mostraram que, em concentrações maiores, a remoção foi

próxima de 100%, dificultando a análise da eficiência do fotocatalisador. Portanto, nos testes, os parâmetros foram definidos utilizando-se 40 mg de catalisador, concentração de 10 ppm para o corante e 0,001 mL de peróxido de hidrogênio.

4.3 Testes fotocatalíticos

4.3.1 Evolução de peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um poderoso oxidante e pode ser aplicado no tratamento de efluentes, pois é capaz de gerar intermediários radicalares em sua decomposição que podem vir a oxidar diferentes compostos orgânicos (SILVA et al., 2009). Foi realizada a decomposição de peróxido na presença de água para o material puro e modificado (Figura 22).

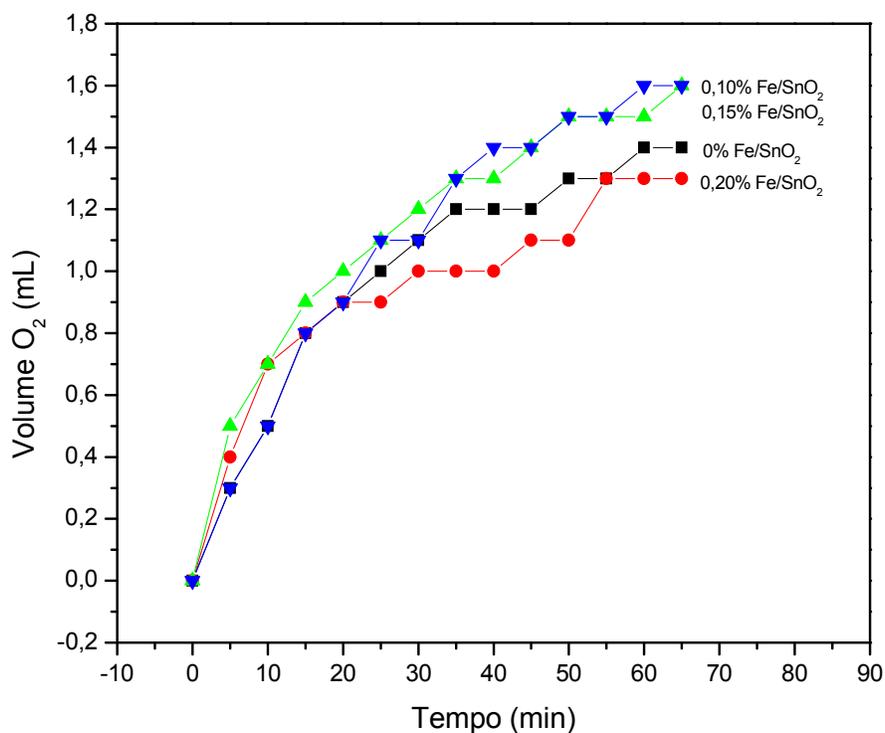


Figura 22 Decomposição de H_2O_2 na presença de água e catalisador SnO_2 e SnO_2 dopado com ferro

A análise da Figura 22 permite observar que os materiais contendo 0,10% e 0,15% Fe/SnO_2 produziram maior volume de O_2 em relação ao dióxido de estanho puro e que o material 0,20% Fe/SnO_2 , embora apresentasse maior teor de ferro, obteve menor geração de O_2 .

Para tentar investigar o mecanismo de decomposição de H_2O_2 , a reação foi realizada também na presença do corante orgânico rodamina B. Devido à probabilidade de geração de radicais $\text{HO}\cdot$, os compostos de dióxido de estanho puro e dopados com ferro podem fornecer informações preliminares sobre a possibilidade de o catalisador decompor o H_2O_2 via intermediários radiculares. A decomposição de H_2O_2 foi testada na presença do corante orgânico rodamina B para os diferentes catalisadores e os resultados estão apresentadas na Figura 23.

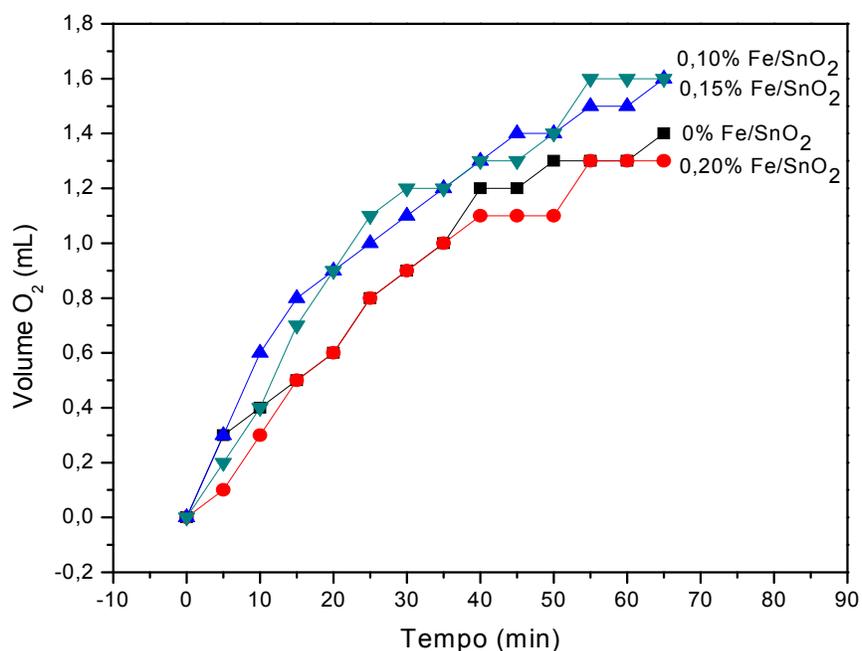


Figura 23 Decomposição de H_2O_2 na presença de rodamina B 10 ppm e catalisador SnO_2 e SnO_2 dopado com ferro

Observa-se, na Figura 23 em relação à Figura 22, que os volumes de O_2 formados para os compostos puros e dopados mantiveram-se praticamente constantes em relação à decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de água e na presença de corante. Como não houve diferença significativa nos volumes de O_2 gerados, sugere-se, então, neste caso, que a reação ocorra pelo sistema de vacância. Os valores encontrados são mostrados na Tabela 6.

Segundo Moreira, Profeti e Profeti (2014), a formação de vacância de oxigênio na estrutura do composto é uma propriedade bastante interessante que pode auxiliar na catálise de intermediários reacionais e promover um aumento na atividade catalítica.

Tabela 6 Volume de O₂ liberado em água e em corante orgânico rodamina B

COMPÓSITO	Volume de O ₂ em H ₂ O	Volume de O ₂ em corante	Tempo de reação
0% Fe/SnO ₂	1,4 mL	1,3 mL	65 minutos
1% Fe/SnO ₂	1,6 mL	1,5 mL	65 minutos
2% Fe/SnO ₂	1,6 mL	1,5 mL	65 minutos
3,5% Fe/SnO ₂	1,3 mL	1,2 mL	65 minutos

4.3.2 Testes catalíticos dos materiais com diferentes teores de ferro

O gráfico da Figura 24 refere-se à variação da porcentagem de ferro dopando o óxido de estanho utilizado com catalisador na reação de remoção de cor de corante orgânico, rodamina B 10 ppm, e 0,001 mL de H₂O₂, sob agitação e temperatura de 25°C.

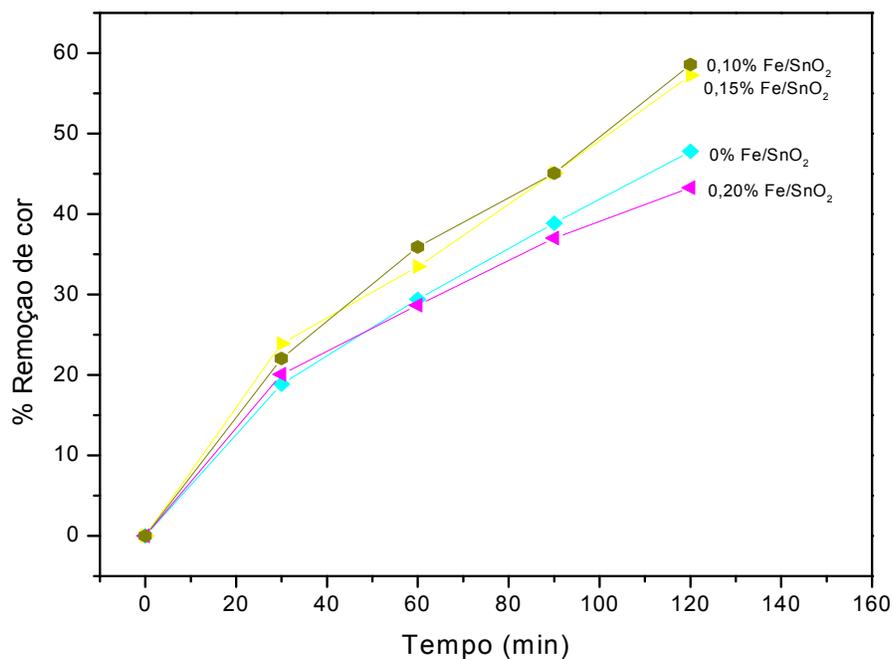


Figura 24 Resultado dos testes fotocatalíticos na variação da porcentagem de ferro dopando o óxido de estanho, utilizando 40 mg de catalisador

Observa-se que o material de dióxido de estanho puro apresentou menor remoção de cor em relação aos materiais dopados com 0,10% e 0,15% de ferro e maior remoção de cor em relação ao material com 0,20% de ferro, e que os materiais dopados com ferro apresentaram-se mais eficientes quando dopados com menor teor de ferro. O dióxido de estanho puro apresentou 48% de remoção de cor, enquanto os materiais dopados apresentaram 58%, 57% e 43% de remoção de cor para os materiais contendo 0,10%, 0,15% e 0,20% de ferro dopado, respectivamente (Figura 24).

O dióxido de estanho puro apresenta energia de *bandgap* maior do que os materiais dopados com 0,10% e 0,15% de ferro, e para o material com 0,20% de ferro pode estar havendo recombinação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, observada pelo menor percentual de remoção de cor.

Cheng et al. (2011) sintetizaram nanocristais de SnO₂ em polietilenoglicol e testaram o material na remoção de cor do corante orgânico rodamina B (25 ppm). Os autores demonstraram que foi possível a remoção de 100% do corante após 45 minutos de reação, utilizando-se lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão e 300 W de potência na irradiação da solução contendo o corante. Segundo os autores, a alta atividade catalítica pode ser atribuída ao pequeno tamanho e à elevada cristalinidade dos nanobastões.

Qianhong et al. (2010) sintetizaram, por meio do método sol-gel, um material composto pela mistura de SnO₂ e TiO₂, variando a concentração molar de Sn em 1%, 5%, 10% e 20%. O teste fotocatalítico do material foi realizado utilizando-se 1,5g do material sintetizado, solução contendo o corante rodamina B (5ppm) e lâmpada ultravioleta de 500 W de potência. Como resultado, os autores demonstraram que o material contendo 20% de Sn mostrou-se mais eficiente, removendo, aproximadamente, 90% de cor em 125 minutos. Os autores atribuem a melhor eficiência deste material à redução do diâmetro das partículas, que ocorre à medida que é incorporado o SnO₂ na estrutura do material.

5 CONCLUSÃO

Realizou-se, neste trabalho, a dopagem do dióxido de estanho com 0,10%, 0,15% e 0,20% de ferro. Foi constatado que, à medida que se aumentava a concentração do dopante, reduzia-se o tamanho das partículas do material. Constatou-se também uma redução no valor de *bandgap* dos materiais quando se aumentava o teor de ferro nos mesmos, com exceção para o material 0,20% Fe/SnO₂, que se mostrou contrário à tendência observada.

O uso de dióxido de estanho dopado com ferro como catalisador na fotocatalise heterogênea se mostrou com boa eficiência na remoção de cor de soluções contendo o corante orgânico rodamina B. Com 120 minutos de reação, usando 0,001 mL de peróxido de hidrogênio e 40 mg de catalisador e irradiando a amostra com uma lâmpada ultravioleta germicida de 15 W de potência, foram obtidos 58% de remoção de cor com o material 0,10% Fe/SnO₂ contra 48% do material puro, considerando as mesmas condições de reação.

Para o material 0,20% Fe/SnO₂, a dopagem pode não ter ocorrido de forma efetiva, ocasionando um recobrimento do dióxido de estanho pelas partículas de ferro, evidenciado pelo valor de *bandgap* encontrado e pelo menor percentual de remoção de cor (43%), comparado aos demais catalisadores sintetizados.

REFERÊNCIAS

ABDELKADER, E.; NADJIA, L.; AHMED, B. Preparation and characterization of novel CuBi₂O₄/SnO₂ p-n heterojunction with enhanced photocatalytic performance under UVA light irradiation. **Journal of King Saud University - Science**, Algeria, v. 27, n. 1, p. 76-91, 2015.

ADAM, F. et al. Utilization of tin and titanium incorporated rice husk silica nanocomposite as photocatalyst and adsorbent for the removal of methylene blue in aqueous medium. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 264, p. 718-726, Jan. 2013.

AHMED, A. S. et al. Band gap narrowing and fluorescence properties of nickel doped SnO₂ nanoparticles. **Journal of Luminescence**, Aligarh, v. 131, n. 1, p. 1-6, 2011.

ANSARI, S. G. et al. Urea sensor based on tin oxide thin films prepared by modified plasma enhanced CVD. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 132, n. 1, p. 265-271, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Corantes pigmentos**: histórico, aplicação. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br>>. Acesso em: 6 jan. 2015.

BAMSAOUD, S. F. et al. Nano particulate SnO₂ based resistive films as a hydrogen and acetone vapour sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 153, n. 2, p. 382-391, 2011.

BENHEBAL, H. et al. Photodegradation of phenol and benzoic acid by sol-gel-synthesized alkali metal-doped ZnO. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Liege, v. 15, n. 3, p. 264-269, 2012.

BOSE, S. et al. Methane sensitivity of Fe-doped SnO₂ thick films. **Sensors and Actuators B**, Kolkata, v. 105, p. 346-350, 2005.

CARREÑO, N. L. V et al. Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos. **Catalytic Nanoparticles Supported by Ceramic Materials**, São Paulo, v. 48, n. 307, p. 163-171, 2002.

CHEN, H. T. et al. Tin oxide nanoribbons with vacancy structures in luminescence-sensitive oxygen sensing. **Nano Letters**, Nanking, v. 9, n. 5, p. 1926-1931, 2009.

CHENG, G. et al. Synthesis, characterization and photocatalysis of SnO₂ nanorods with large aspect ratios. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 65, n. 21/22, p. 3327-3329, 2011.

CHUNG, K. T. et al. The reduction of azo dyes by the intestinal microflora. **Critical Reviews in Microbiology**, Cleveland, v. 18, n. 3, p. 175-190, 1992.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**. 3rd ed. New York: Weinheim-VHC, 2003. 664 p.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3rd ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 2001. 664 p.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Lausanne, v. 157, n. 1, p. 111-116, 2003.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário mineral 2014**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em: 18 ago. 2015.

FELTRIN, J. et al. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: parte I, síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, São Paulo, v. 59, n. 352, p. 620-632, out./dez. 2013.

FU, Y.; VIRARAGHAVAN, T. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. **Bioresource Technology**, Essex, v. 79, n. 3, p. 251-262, 2001.

GAN, P. P.; LI, S. F. Y. Efficient removal of Rhodamine B using a rice hull-based silica supported iron catalyst by Fenton-like process. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 229, p. 351-363, Aug. 2013.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, Lausanne, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2008.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, London, v. 8, n. 3/4, p. 501-551, 2004.

GONÇALVES, M. et al. Nióbiamagnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 3, p. 518-522, 2008.

GORLEY, P. M. et al. SnO₂ films: formation, electrical and optical properties. **Materials Science and Engineering B**, Lausanne, v. 118, n. 1/3, p. 160-163, 2005.

GRASSI, M. T. As águas do planeta terra. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, São Paulo, p. 31-40, maio 2001. Edição especial.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Fixação do corante A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUIMARÃES, I. R. et al. Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: evidence of heterogeneous Fenton process. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 347, n. 1, p. 89-93, 2008.

GUO, S. et al. Fabrication of a novel SnO₂ photonic crystal sensitized by CdS quantum dots and its enhanced photocatalysis under visible light irradiation. **Electrochimica Acta**, New York, v. 121, p. 352-360, Mar. 2014.

GUPTA, B. P.; ANDERSON, J. V. Solar detoxification of hazardous waste: an overview of the U.S. Department of Energy Program. **Solar Energy Materials**, Amsterdam, v. 24, p. 40-61, 1991.

HEILIG, A. et al. Selectivity enhancement of SnO₂ gas sensors: simultaneous monitoring of resistances and temperatures. **Sensors and Actuators B**, Lausanne, v. 58, n. 1/3, p. 302-309, Sept. 1999.

HENDRIKSEN, B. L. M.; BOBARU, S. C.; FRENKEN, J. W. M. Oscillatory CO oxidation on Pd (100) studied with in situ scanning tunneling microscopy. **Surface Science**, Leiden, v. 552, n. 1, p. 229-242, 2004.

HUANG, J. H. et al. Adsorption of Rhodamine B and methyl orange on a hypercrosslinked polymeric adsorbent in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 330, n. 1, p. 55-61, 2008.

IGBINOVIA, E. O.; ILENIKHENA, P. A. Improved chemical deposition and thermal emittance of tin (iv) oxide (SnO₂) thin films for photothermal conversion of solar energy and possible applications. **International Journal of the Physical Sciences**, Benin City, v.5, n. 11, p. 1770-1775, 2010.

KHALED, A. et al. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. **Desalination**, Amsterdam, v. 238, n. 1/3, p. 210-232, 2009.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed fenton-like systems. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 37, n. 6, p. 1150-1158, 2003.

LI, F. et al. Enhancement of the reductive transformation of pentachlorophenol by polycarboxylic acids at the iron oxide-water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 321, n. 2, p. 332-341, 2008.

LI, L. et al. Fine-tunable Ni@porous silica core-shell nanocatalysts: synthesis, characterization, and catalytic properties in partial oxidation of methane to syngas. **Journal of Catalysis**, New York, v. 288, p. 1-126, Apr. 2012.

LI, W. X. et al. Insights into the function of silver as an oxidation catalyst by ab initio atomistic thermodynamics. **Physical Review B**, New York, v. 68, n. 16, p. 165412, 2003.

LIN, S. H.; CHEN, M. L. Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse. **Water Research**, New York, v. 31, n. 4, p. 868-876, 1997.

LOPES TIBURTIUS, E. R. et al. Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.

LOURENÇO, Â. M.; KIRST, L. T.; MACHADO, Ê. L. Desinfecção de efluente secundário do sistema uasb + wetland por fotoozonização catalítica. **Tecnologia**, Santa Cruz do Sul, v. 15, n. 2, p. 73-78, jul./dez. 2011.

MACHADO, V. R.; STÜLP, S. Avaliação de um sistema oxidativo avançado aplicado na degradação do corante orgânico rodamina-B. **Revista Jovens Pesquisadores**, Lajeado, v. 3, n. 1, p. 67-77, 2013.

MACIEL, A. P. et al. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 6, p. 855-862, nov./dez. 2003.

MAHMOODI, N. M.; BASHIRI, M.; MOEEN, S. J. Synthesis of nickel-zinc ferrite magnetic nanoparticle and dye degradation using photocatalytic ozonation. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 47, n. 12, p. 4403-4408, 2012.

MAIA, C. G.; FERREIRA, L. F. V. Processos oxidativos avançados para remediação de corantes azo utilizados na indústria têxtil. In: SEMINÁRIO DE I&DT, 3., 2012, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: Instituto Politécnico de Porto Alegre, 2012. Disponível em:

<<http://comun.rcaap.pt/handle/123456789/4541>>. Acesso em: 10 mar. 2015.

MAKSIMENKO, I.; WELLMANN, P. J. Low-temperature processing of transparent conductive indium tin oxide nanocomposites using polyvinyl derivatives. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 520, n. 4, p. 1341-1347, 2011.

MENDES, J. A. O ferro na história: das artes mecânicas às belas-artes. **Gestão e Desenvolvimento**, Novo Hamburgo, v. 9, p. 301-318, 2000.

MENG, X. Y. et al. Enhanced photoelectrochemical activity for Cu and Ti doped hematite: the first principles calculations. **Applied Physics Letters**, Shenyang, v. 98, n. 11, p. 1-4, 2011.

MISHRA, G.; TRIPATHY, M. A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent. **Colourage**, Bombay, v. 40, p. 35-35, 1993.

MISHRA, M.; CHUN, D. M. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: a review. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 498, p. 126-141, June 2015.

MOREIRA, T. F. M.; PROFETI, L. P. R.; PROFETI, D. Avaliação da atividade catalítica de catalisadores de Pt/Ti com a adição de CeO₂ para a reação de oxidação de etanol. **Blucher Physics Proceedings**, Alegre, v. 1, n. 2, p. 23-24, 2014.

MUÑOZ, E. L. **Estudio experimental y de primeros principios de interacciones hiperfinas dinámicas en óxidos semiconductores dopados con impurezas (^{111}In (EC) δ ^{111}Cd)**. 2011. 223 p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de La Plata, La Plata, 2011.

NEAMTU, M. et al. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. **Dyes and Pigments**, London, v. 53, n. 2, p. 93-99, 2002.

NEBEL, B.J.; WRIGHT, R.T. **Environmental science**. 7thed. New Jersey: Prentice Hall, 2000. 396 p.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, L. C. A. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

OLIVEIRA, L.C.A. et al. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. **Applied Catalysis A: General**, Lavras, v.316, p. 117-124, Sept. 2007.

ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DE NORMALIZAÇÃO. **Recomendação da comissão de 18 de outubro de 2011 sobre a definição de nanomaterial**. Disponível em: <<http://www.eurlex.europa.eu>>. Acesso em: 12 jan. 2015.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE. **Progress on sanitation and drinking-water**. Disponível em: <<http://unesdoc.unesco.org/>>. Acesso em: 14 dez. 2014.

OVER, H.; MUHLER, M. Catalytic CO oxidation over ruthenium-bridging the pressure gap. **Progress in Surface Science**, Bochum, v. 72, n. 1, p. 3-17, 2003.

PERGHER, S. B. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; SMANIOTTO, A. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 5, p. 751-755, 2005.

- PRUDEN, A. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. **Journal of Catalysis**, New York, v. 82, n. 2, p. 404-417, 1983.
- QIANHONG, S. et al. In-situ preparation of TiO₂/SnO₂ nanocrystalline sol for photocatalysis. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 64, n. 3, p. 442-444, 2010.
- RANGEL, J. H. G.; SANTOS, H. C. C.; LONGO, M. M. O. E. Synthesis and structural characterization of SnO₂ Doped with Ni. **Holos**, Rio Claro, v. 4, n. 4, p. 112-127, 2011.
- ROCKENBERGER, J. et al. Near edge X-ray absorption fine structure measurements (XANES) and extended x-ray absorption fine structure measurements (EXAFS) of the valence state and coordination of antimony in doped nanocrystalline SnO₂. **The Journal of Chemical Physics**, New York, v. 112, n. 9, p. 4296-4304, 2000.
- ROTT, U.; MINKE, R. Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 40, n. 1, p. 137-144, 1999.
- SALGADO, B. C. B. et al. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, p. 1-8, 2009.
- SANTOS, C. A. et al. Some structure and magnetic effects of Ga incorporation on a -FeOOH. **Solid State Communicatios**, Porto Alegre, v. 118, n. 9, p. 449-452, May 2001.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**. 2nd ed. New York: Willey-VCH, 2000. 188 p.
- SILVA, A. C. et al. Nb-containing hematites Fe_{2-x}Nb_xO₃: the role of Nb⁵⁺ on the reactivity in presence of the H₂O₂ or ultraviolet light. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 357, n. 1, p. 79-84, 2009.
- SILVA, R. S. F. et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time of flight mass spectrometry applied to analysis of fischer-tropsch synthesis products obtained with and without carbon dioxide addition to feed gas. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 22, n. 11, p. 2121-2126, 2011.

SUN, Y. F. et al. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review. **Sensors**, Basel, v. 12, n. 3, p. 2610-2631, 2012.

TEIXEIRA, A. P. C. et al. Iron: a versatile element to produce materials for environmental applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 23, n. 9, p. 1579-1593, 2012.

TERRIER, C.; CHATELON, J. P.; ROGER, J. A. Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 295, n. 1/2, p. 95-100, 1997.

TÜNAY, O. et al. Color removal from textile wastewaters. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 34, n. 11, p. 9-16, 1996.

UV, H. O. et al.

Decolorization of synthetic and laundry wastewater containing indigo and azo
descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e
azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV / H₂O₂). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Fortaleza, v. 14, n. 1, p. 1-8, jan./mar. 2009.

VENUGOPAL, B. et al. Influence of manganese ions in the band gap of tin oxide nanoparticles: structure, microstructure and optical studies. **RSC Advances**, Kalpakam, v. 4, n. 12, p. 6141-6150, 2014.

WORLD WATER DEVELOPMENT REPORT. **Water for a sustainable world**. Disponível em: <<http://www.unesco.org/>>. Acesso em: 2 jun. 2015.

XIA, C. et al. Tuning the band gap of hematite α -Fe₂O₃ by sulfur doping. **Physics Letters A**, Amsterdam, v. 377, n. 31/33, p. 1943-1947, 2013.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.