

## Síntese Conjunta do compósito nanoestruturado $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ pelo método polioliol e seu desempenho fotocatalítico no descolorimento da rodamina-B

### Joint synthesis of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ nanostructured composite by the polyol method and its photocatalytic performance in rhodamine-B bleaching

Vinicius Lima Bertuzzo<sup>1</sup> , Alberto Vieira de Carvalho Neto<sup>1</sup>, Dayse Iara dos Santos<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências, Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais. Av. Eng. Luiz Edmundo Carrijo Coube, 14-01, Vargem Limpa, 17033-360, Bauru, São Paulo, Brasil.

e-mail: [vinicius.bertuzzo@gmail.com](mailto:vinicius.bertuzzo@gmail.com), [alb\\_vieira@yahoo.com.br](mailto:alb_vieira@yahoo.com.br), [dayse.iara@unesp.br](mailto:dayse.iara@unesp.br)

#### RESUMO

Compósitos formados de óxidos semicondutores têm sido sintetizados e testados quanto às suas propriedades e aplicações, também, como fotocatalisador de restauração de aquíferos por meio da degradação ou descolorimento de corantes orgânicos. Foi preparado o nanocompósito  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  pelo método Polioliol, técnica não encontrada para este compósito até o momento na literatura, em refluxo em etilenoglicol. O compósito e os óxidos isolados foram sintetizados pelo mesmo processo, caracterizados e avaliados como fotocatalisadores da Rodamina-B em solução aquosa ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Os materiais coletados após o refluxo realizado em intervalos de tempo de 1 h e 8 h geraram  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SnO}_2$ , respectivamente e foram analisados por TGA/DTA e por DRX. Constatou-se a obtenção de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  e do  $\text{SnO}_2$  a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . O compósito foi tratado a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h. A MEV comprovou a formação de um compósito nanoestruturado com nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ . As curvas BET indicaram materiais não porosos com áreas superficiais de 18, 45 e  $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  para as amostras preparadas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  e o compósito, respectivamente. Os band gaps estimados em 1,9 eV, 3,5 eV e 1,8 eV, na mesma sequência anterior. Os ensaios de descolorimento de Rodamina-B, pH 5,5 em exposição a luz visível e ultravioleta, mostraram propriedades completamente diferenciadas. As partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mostraram adsorção física capaz de reduzir a absorção luminosa em 75% nos 15 minutos iniciais, porém não houve o descolorimento ao longo dos 75 minutos seguintes. A presença do  $\text{SnO}_2$  na solução mostrou descolorimento máximo de 45% após 120 minutos. O descolorimento obtido pelo nanocompósito em 180 minutos foi de 20%, resultado atribuído ao total recobrimento da superfície das partículas do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pelas nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ , impedindo tanto a adsorção física do corante sobre o óxido de ferro como o andamento do mecanismo de absorção da luz seguido da degradação do corante.

**Palavras-chave:** Nanocompósitos; Polioliol; Fotocatálise.

#### ABSTRACT

Composites formed from semiconductor oxides have been synthesized and assessed for their properties and applications, as well as a photocatalyst for restoring aquifers through the degradation or bleaching of organic dyes. The  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  nanocomposite was prepared by the Polyol method, a technique not found for this composite so far in the literature, under reflux in ethylene glycol. The composite and the isolated oxides were synthesized by the same process, characterized, and evaluated as photocatalysts of Rhodamine-B in aqueous solution ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ). The materials collected after the reflux performed at time intervals of 1 h and 8 h generated  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{SnO}_2$ , respectively, were analyzed by TGA/DTA and by XRD. It was found that  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  was obtained at  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $\text{SnO}_2$  at  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . This composite was treated at  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h. The SEM proved the formation of a nanostructured composite with  $\text{SnO}_2$  nanoparticles. The BET curves indicated non-porous materials with surface areas of 18, 45 and  $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  for the samples prepared from  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  and the composite, respectively. The band gaps estimated at 1.9 eV, 3.5 eV and 1.8 eV, in the same sequence as above. The bleaching tests of Rhodamine-B, pH 5.5 in exposure to visible and ultraviolet light, showed completely different properties. The  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles showed physical adsorption capable of reducing light absorption by 75% in the initial

15 minutes, however, there was no bleaching over the next 75 minutes. The presence of  $\text{SnO}_2$  in the solution showed a maximum bleaching of 45% after 120 minutes. The discoloration obtained by the nanocomposite in 180 minutes was 20%, a result attributed to the total covering of the surface of the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles by the  $\text{SnO}_2$  nanoparticles, preventing both the physical adsorption of the dye onto the iron oxide and the progress of the absorption mechanism. light followed by dye degradation.

**Keywords:** Nanocomposites; Polyol; Photocatalysis.

## 1. INTRODUÇÃO

O meio aquático, sobretudo, de corpos de água residuária, quando contaminados, normalmente, é tratado por processos biológicos que visam a degradação dos poluentes. A principal vantagem nesse tipo de processo, está no baixo custo, principalmente, frente a efluentes de grandes volumes. Entretanto, em vista a composição química dos poluentes ou quantidades destes, há um limite de eficiência no processamento realizado por esses microrganismos. Outro fator que limita muito a utilização de tratamento biológico é a baixa eficiência para descolorir efluentes aquáticos quando poluídos por corantes. A coloração do corpo aquático interfere sobretudo nos processos de fotossíntese dos leitos, provocando mudanças na biota de lagoas e rios. Neste contexto, tratamentos em nível químico mais complexo se fazem necessários para que haja efetiva degradação dos contaminantes nesses corpos [1–3].

Uma dessas alternativas científica-tecnológicas, nesse sentido, é denominada *processo oxidativo avançado*, de sigla POA. Quimicamente, este tipo de processo, visa produzir grupos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ), espécie de potencial de oxidação,  $E^0 = +2,80 \text{ V}$ , cujo comportamento químico propicia absorção de elétrons, prótons ( $\text{H}^+$ ) ou ataque, e consequente, modificação em duplas ligações de moléculas orgânicas, gerando assim, degradação das substâncias poluentes [2].

Dentro do espectro de tais técnicas, existe ênfase científica nos processos fotocatalíticos, que, produzem tais grupos hidroxila, gerando degradação de poluentes complexos ou descolorimento de corantes orgânicos poluentes dos efluentes aquáticos [1–3].

Os estudos sobre a funcionalidade de nanocompósitos formados de óxidos semicondutores têm mostrado que muitas das propriedades podem ser aprimoradas, em função do método de síntese empregado e associação com distintos óxidos e metais. Dentre estes estudos, destacam-se aqueles sobre as reações de fotocatalise para a remediação, por meio do descolorimento e da degradação de corantes orgânicos, como a Rodamina-B [4], corante largamente utilizado na indústria têxtil e largamente encontrado em aquíferos atingidos por efluentes [5–10].

Por meio de técnica Sol-Gel, foi produzido sílica nanoestruturada como suporte a partículas, também em escala nanométrica, de Titânio, para fotocatalise de Rodamina-B [11]. No trabalho, amostras com diferentes estequiometrias de relação entre sílica e titânio foram testadas frente sua capacidade fotocatalítica, em comparação a um conhecido fotocatalisador,  $\text{TiO}_2$ . A amostra  $\text{S}_x\text{N}_y\text{Cl}_z\text{Ti}$  obteve 70% de degradação da Rodamina-B,  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , (25 mL), frente a UV, cuja fonte de luz foi uma lâmpada de vapor de mercúrio, UV-Vis, com 125 W de potência (General Electric), demonstrando um resultado pouco inferior ao já conhecido óxido de titânio, aplicado para o mesmo fim.

Um estudo recente feito com o nanocompósito  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{C-dots}$  [12] sintetizado camada-a-camada mostrou que este apresenta excelente potencial no descolorimento de águas contaminadas com Cloramina-T tri-hidratada, em concentrações de 10 e  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ . O ensaio laboratorial contendo 10 mg do nanocompósito disperso em 50 mL da solução contendo o contaminante apresentou descolorimento de aproximadamente 80% após 3 h de irradiação UV-Vis, proveniente de lâmpada de mercúrio com 10W de potência.

O nanocompósito ternário  $\text{CeO}_2 / \text{ZnO} / \text{ZnAl}_2\text{O}_3$  [13], preparado por coprecipitação, foi testado quanto à degradação de azul de metileno (MB). Para o teste, foram utilizados 150 mg de fotocatalisador para 250 mL de solução. Dentre as diferentes concentrações usadas, destacou-se a solução aquosa com 0,2 mmol, do material compósito. Os autores decidiram pelo uso dessa unidade de concentração. O material alcançou descolorimento de 50% em três horas de exposição à radiação ultravioleta e um descolorimento de mais de 70% sob luz-visível. Ambas as irradiações produzidas por sistema de três lâmpadas negras de 15 W, em quatro horas de análise.

Em outro estudo, o nanocompósito  $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5$  [14] sintetizado por técnica hidrotermal, em que se realizou teste de descolorimento, para 10 mg de fotocatalisador em 20 mL de solução. O material apresentou descolorimento da Rodamina-B, 30% mais significativo que o  $\text{C}_3\text{N}_4$  e 80% mais efetivo que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , em 120 minutos de ensaio, sob luz visível produzida por lâmpada OSRAM, de 15 W.

Novos materiais nanocompósitos têm sido criados e largamente estudados quanto às suas propriedades fotocatalíticas [12–14]. Em todos os estudos, fica evidente que o método utilizado na síntese tem suma importância na eficácia deste como fotocatalisador frente ao descolorimento de diversos corantes orgânicos.

Especificamente quanto ao compósito de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ , cuja síntese pelo método Poliol é objetivo do trabalho aqui apresentado, este já foi preparado em estudo anterior pelo método hidrotérmico [17, 19], obtendo

partículas com diversas morfologias, dependendo das condições de síntese. Aparentemente, a morfologia das partículas do compósito, formado por agulhas e/ou nanocubos, foi determinante no desempenho fotocatalítico frente ao descolorimento da Rodamina B. Dentre as morfologias observadas, ressaltou-se o maior desempenho fotocatalítico do compósito obtido a partir da formação de cristais do óxido de ferro sobre os quais ocorre a nucleação dos cristais de óxido de estanho que crescem como pequenas placas inclinadas a 65° e formam uma configuração mais padronizada.

Ensaio realizados com o óxido de ferro obtido na forma de agulhas são 7% menos eficientes, enquanto os nanocubos são 30% menos eficientes que o óxido de ferro III comercial. O óxido de estanho, não possui efeito fotocatalítico frente a rodamina-b, diferentemente do óxido de ferro III. O  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , estruturante do nanocompósito, promove elétrons à camada de condução, deixando livre, vacâncias na camada de valência. Pela atração coulombiana, as hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ), tornam-se espécies neutras ( $\text{OH}^- \rightarrow \text{OH}$ ). O nível de fermi nesse material é de 2,2 eV, porém, os elétrons agora, no compósito, localizados na camada de condução, migram ao material  $\text{SnO}_2$ , cuja camada de condução está em um nível energético mais baixo. Em resumo, o poder fotocatalítico do material, está na combinação de uma banda de condução do óxido de estanho, em um menor potencial energético, em contrapartida à uma banda de valência, do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , em um potencial mais elevado. Nessa configuração a distância entre as bandas é diminuída significativamente [18].

Nesse sentido, a morfologia dos cristalitos, influenciam significativamente a interação do corante com a fase férrica do material. Quanto mais exposto a fase do óxido de ferro maior o potencial de adsorção do corante e conseqüente descolorimento. Se o óxido de estanho, for preponderante na interação interfásica com o corante, não haverá descolorimento da rodamina-b [15–19].

O desempenho do compósito é também analisado comparativamente a cada óxido componente quanto à sua capacidade funcional individual. De acordo com MOHAN *et al.* [19], partículas nanométricas de óxido de ferro preparadas por rota de síntese sol-gel degradam em 80 minutos cerca de 80% do teor do antibiótico Norfloxacin presente na água. Em outra publicação, fibras nanométricas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  com alto grau de cristalinidade, preparadas por técnica de blow-spinning [20], se mostraram capazes de degradar 70% do azul de metileno e 90% do cristal de violeta em 400 minutos, na presença de luz visível e ultravioleta.

Por outro lado, a atividade do óxido de estanho é observada apenas para radiações na faixa de energia da luz ultravioleta, por possuir um band-gap, maior que 3,0 eV [17, 18], tornando esse material pouco utilizado para fotocatalise de corantes orgânicos sob luz visível. Entretanto, mesmo este óxido pode ter uma função importante dentro de um material compósito, no qual se supõe um modelo de interação entre os óxidos para a criação de um mecanismo que favorece o processo de excitação dos elétrons pela luz incidente e impede a rápida recombinação dos pares elétron-buraco [21–24].

Particularmente, no trabalho de NIU *et al.* [18], citado acima, adaptou-se este modelo, Figura 1, para justificar o ótimo desempenho fotocatalítico do nanocompósito  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ , preparado por técnica hidrotérmica, frente ao descolorimento da Rodamina-B. A proposta considera que o óxido de ferro III possui banda de condução em um nível mais elevado que a banda de condução do óxido de estanho, e, por isso, o elétron excitado pela luz passaria a ocupar a banda de condução do óxido de estanho, propiciando uma configuração no compósito

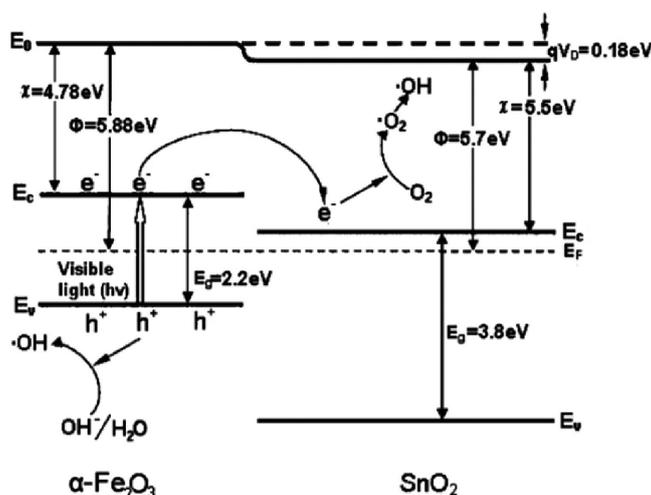


Figura 1: Modelo fotocatalítico com base em um nanocompósito.

que seria mais estável para o elétron excitado, permitindo maior disponibilização de vacâncias que promovam oxidação do corante em contato com sua superfície.

No presente trabalho, é apresentado um novo procedimento de preparação do compósito  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  pela técnica direta de síntese conjunta pelo método Poliol [25], e uma avaliação de sua atividade fotocatalítica no descolorimento de Rodamina-B. Síntese esta que se apresenta vantajosa quanto dos parâmetros de eficácia, e complexidade de confecção.

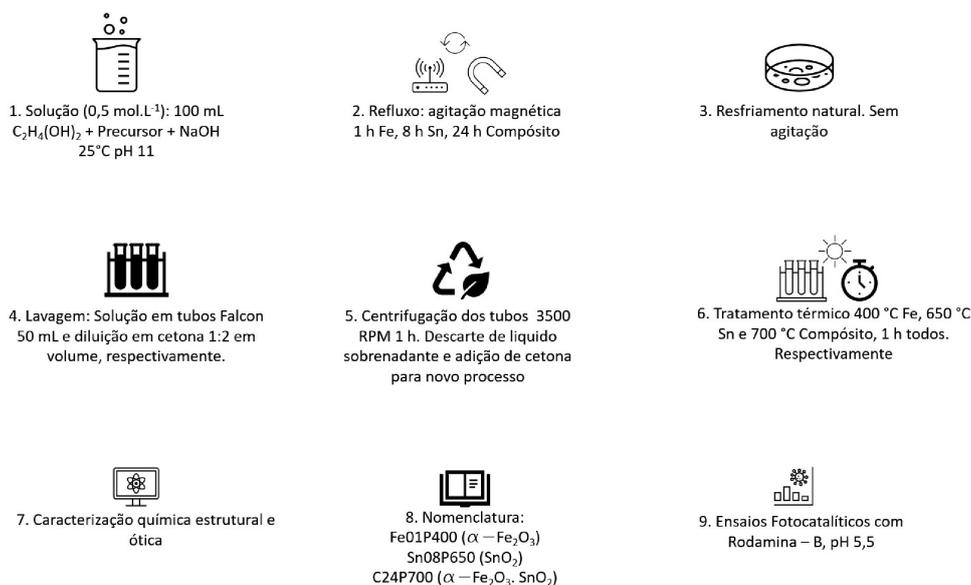
## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Nas sínteses, foram utilizados como precursores o  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Synth Lab 99,9%) o  $\text{SnCl}_2$  (Synth Lab 99,9%), tanto para obter os óxidos isolados como para a preparação do compósito  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ , sendo que neste último foi utilizada a proporção 1:1 entre os dois metais presentes nos sais. Em todos os casos, os sais precursores foram dispersos em 100 mL de etilenoglicol,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ , (Synth Lab 99,9%) à temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), de modo que as soluções preparadas para a obtenção dos óxidos isolados mantinham a concentração de  $0,5\text{ mol.L}^{-1}$  dos sais citados, enquanto a solução para a obtenção do compósito teve esta concentração dobrada devido à dispersão conjunta dos dois sais. Neste ponto, também foi adicionado NaOH para ajuste do pH 11 da solução [26]. O etilenoglicol foi escolhido como solvente na síntese, por ser subproduto, não reaproveitado, em cadeia produtiva do álcool, sendo, portanto, sustentável, propiciar fim de uso ao poliálcool em aplicações ecológicas. Do ponto de vista químico, sua utilização, satisfaz a condição de favorecimento ao processo poliol, quando da aplicação de álcoois com mais grupos hidroxila em sua composição.

Na sequência, a dispersão foi submetida a refluxo sob agitação magnética à temperatura de  $200^\circ\text{C}$ . O período de refluxo variou de: 1 h, 8 h e 24 h, para a obtenção do composto com ferro, com estanho e com ambos os metais, respectivamente. Após o refluxo, as soluções foram resfriadas naturalmente sem agitação. Em seguida, foi feito duas vezes o processo de lavagem e coleta das partículas precipitadas, no qual foi feita a diluição em acetona (duas vezes o volume da solução), seguido por 1 h de centrifugação a 3.500 RPM em tubos de Falcon de 50 mL. Após cada sedimentação, o líquido sobrenadante é descartado e, no final, o material é secado em estufa a  $100^\circ\text{C}$ , por 24 h. Um esquema dos passos realizados em todo o processo de obtenção das amostras, incluindo os tratamentos térmicos aplicados, é apresentado na Figura 2, na qual também são nomeadas as amostras de acordo com o metal em questão (Fe, Sn e ambos C), o tempo de refluxo em etilenoglicol (1 h, 8 h e 24 h) e a temperatura do tratamento térmico aplicado em ar por 1 h ( $400^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$ ), estabelecendo a nomenclatura Fe01P400, Sn08P650 e C24P700 para as amostras preparadas [25].

Dois fatores são preponderantes para a síntese do material: O tempo de refluxo no processo poliol e a temperatura durante o tratamento térmico. Esses fatores determinam as condições ideais de síntese.

Para a aplicação em degradação fotocatalítica, foi objetivo desse trabalho obter amostras no menor tempo de refluxo possível, no processo de síntese poliol, além de uma menor temperatura para tratamento térmico que fosse capaz de produzir fase cristalina definida:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  para os óxidos e  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ , para o compósito, e, que os tamanhos estivessem, necessariamente, em ordem de grandeza nanoscópica.



**Figura 2:** Esquema descritivo do processo de síntese dos materiais.

Estatisticamente, essa fase de estudo teve como escopo determinar especificamente condições ideais de síntese, para limitar a escolha das amostras materiais seguiriam sequência de caracterização e testes fotocatalíticos.

Foi determinado 1 h, 8 h, 16 h, e 24 h para o tempo de refluxo de cada possível amostra. Para o material de ferro a temperatura de tratamento térmico dependeu dos resultados das caracterizações térmicas prévias. De posse dos dados térmicos, definiu-se os seguintes tratamentos: 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C. A amostra de estanho, foi baseada no trabalho BREVE [26], que definiu como condição ideal, 8 h de refluxo e tratamento térmico de 650 °C.

Devido o ineditismo da confecção do nanocompósito, não havia parâmetros de base para a confecção das amostras. Definiu-se, assim, a mesma sequência de horas de refluxo, porém, como esperado, não se obteve cristalinidade, em tratamentos térmicos abaixo de 650 °C para esse tipo de material. Desse modo, as amostras analisadas foram: 1 h, 8 h, 16 h, 24 h, como tempo de refluxo e 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C.

Com base nos processos de síntese de cada amostra, as condições ideais foram: 1 h de refluxo e tratamento em 400 °C para confecção do óxido de ferro III; 8 h de refluxo e tratamento térmico em 650 °C para o óxido de estanho, como BREVE [26], e, 24 h de refluxo para o material nanocompósito com 700 °C de tratamento térmico. As amostras ideais, foram devidamente nomeadas, Fe01P400, Sn08P650 e C24P700, e submetidas às caracterizações e consequente ensaios de fotocatalise.

Por fim, ressalta-se que o tempo de refluxo e o tratamento térmico, são grandezas diretamente proporcionais ao crescimento dos cristalitos, de modo que, tempos elevados ou temperaturas intensas influenciariam na necessidade de obtenção de materiais nanoparticulados [26, 27].

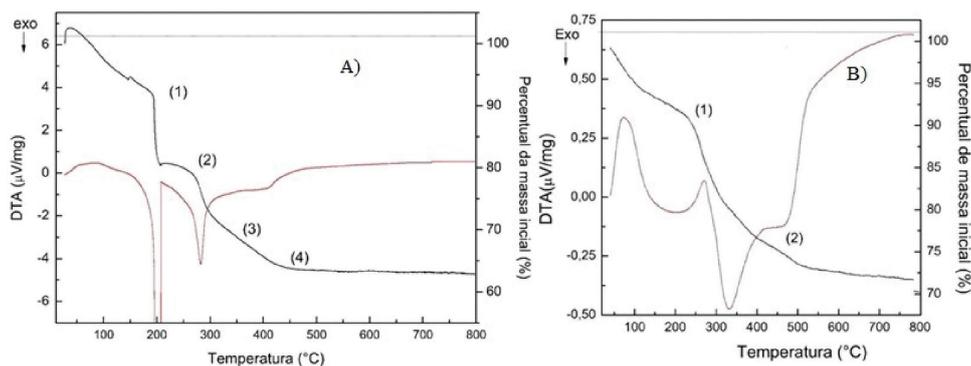
As análises térmicas DTA/TGA (diferencial e termogravimétrica) foram feitas no Simultaneous Thermal Analysis STA 409 Netzsch com curvas levantadas ao longo do aquecimento a 10 °C.min<sup>-1</sup>, a partir de 30 °C até 1000 °C, em condições de atmosfera estática em ar. Os difratogramas de raios X foram obtidos no Rigaku DMax (Cuka,  $\lambda = 1,504 \text{ \AA}$ ), operado a 40 kV e 20 mA, na faixa angular de 5° a 100°, usando o método do pó e velocidade de varredura de 2 graus/min. Para análises de imagens e de composição foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-7500F, equipado com análise por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), Thermo Scientific Ultra Dry. Para a microscopia, as amostras foram dispersas mecanicamente em solvente e gotejado no substrato. As medidas feitas por adsorção de nitrogênio para a determinação da área superficial específica (BET) foram feitas no equipamento de adsorção gasosa AutoSorb, marca Quantachrome, e possuem desvios de cerca de 7%. A pressão de adsorção/dessorção deu-se de 1 a 4,5 mmHg para Fe01P450, de 1 a 25 mmHg para Sn08P650 e 1 a 10 mmHg para C24P700. Das curvas de reflectância difusa na região UV-Vis (200 a 1800 nm), foram estimados os band gaps. Aplica-se o método *Kubelka-Munk* [28], que será mais aprofundado na sessão de resultados do atual trabalho, nas curvas de reflectância difusa transformando-as em curvas de *reflectância infinita*. Traçando a tangente da fase linear dessa curva, obtém-se os valores de *band gap* em eV no exato ponto de cruzamento da tangente com o eixo das abscissas (*hν*). A função *Kubelka-Munk* é determinada por  $[F(R_{\infty})/h\nu]^y$ , com  $y = 2$ , seguindo a literatura para o tipo de material analisado. Assim os resultados foram obtidos utilizando o equipamento UV-VIS Lambda 1050 Perkin Elmer.

Nos experimentos fotocatalíticos, utilizou-se solução aquosa de Rodamina-B (10 mg.L<sup>-1</sup>) de coloração rosa vívido e pH 5,5–6,0 natural do corante. As curvas de descoloramento da Rodamina-B foram determinadas usando a lâmpada de tungstênio de 200 Watts com emissão na faixa do ultravioleta, posicionada a 25 cm do reator de amostras. O espectrofotômetro Agilent 8453 UV-Visible Spectrophotometer, G1103A, foi utilizado para análise das absorvâncias. Os dados de concentração C/Co em função do tempo foram levantados a partir das curvas de absorvância em UV-Vis avaliados para o corante no pico em 554 nm. O recipiente contendo 10 mL da solução de corante e 10 mg de catalisador foi mantido a 23 °C, por meio de um banho térmico. As quantidades de material catalisador e de foram determinadas pelo padrão apresentado na literatura [27, 34]. Os intervalos de tempo de retirada para análise das alíquotas de 1,5 mL foram de 15, 20 ou 30 minutos, dependendo da atividade dos materiais em teste. A fotólise (incidência de luz na ausência de catalisador), por 200 minutos, não promoveu descoloramento significativo.

### 3. RESULTADOS

As análises por difração de raios X dos materiais coletados após o refluxo mostraram que os óxidos não foram formados diretamente da síntese por poliol. Sendo assim, foram realizadas análises térmicas destes materiais, assim como um estudo para determinação do tratamento térmico adequado para a conversão deste material praticamente amorfo para as respectivas fases cristalinas do óxido de ferro e do óxido de estanho.

As análises térmicas dos materiais coletados ao fim do refluxo em etilenoglicol são apresentadas na Figura 3. As curvas obtidas para o material contendo o precursor com ferro são apresentadas na Figura 3A. Na curva TGA foram observadas diversas etapas de transformação até a temperatura de 800 °C. Estas se iniciam



**Figura 3:** Curvas de TGA/DTA obtidas dos materiais coletados após o refluxo com o precursor de ferro (A), onde eventos (1) e (2) indicam evaporação de solvente e Acetona e alteração de fase cristalina para (3) e (4), formação de óxido. Precursor de estanho (B), onde 1 indica a evaporação de solventes e Acetona, com formação final em óxido no evento 2.

com a perda de 8% da massa original, que corresponde ao largo evento endotérmico na curva DTA e que é atribuído à vaporização de solventes ainda presentes na amostra, bem como moléculas de água absorvidas. Por volta de 200 °C, ocorre uma queda da massa de cerca de 10% acompanhada de um forte fenômeno exotérmico que pode ser creditado à combustão de resíduos do álcool. Após um curto patamar, a massa vai a 75% da massa inicial em temperatura próxima a 270 °C, ainda sob reação de combustão de resíduos orgânicos. O material ainda perde massa até cerca de 430 °C enquanto ocorre a cristalização conforme indicado pelo largo pico exotérmico nesta faixa de temperatura. A partir de então, nenhum outro evento é observado, e a massa se mantém em torno de 63% até a temperatura de 800 °C.

Para o material contendo estanho, foi possível identificar, pela Figura 3B, que a perda de massa também se dá em quatro etapas. Duas delas iniciais correspondem à vaporização de água e do álcool até cerca de 270 °C, relacionados aos dois picos endotérmicos semelhantes àqueles observados para o composto com ferro. Logo em seguida, inicia-se a combustão dos resíduos orgânicos, indicado pela reação exotérmica. Esta permite o início da transição cristalina a partir de 500 °C (2). Entretanto, a massa não se estabiliza, e continua caindo até chegar a aproximadamente 70% da massa inicial e converter-se totalmente a óxido. O comportamento desta última etapa pode ser interpretado como a lenta conversão entre óxidos de estanho de diferentes valências, incluindo desvio padrão das medidas e barras de erro nos gráficos.

Por meio do estudo por difração de raios X (Ka-Cu, 1,55 Å) das amostras tratadas termicamente entre 350 °C e 1000 °C em ar por 1 h, determinou-se que as mais baixas temperaturas de tratamento capazes de converter totalmente os materiais coletados em óxido de ferro III, dióxido de estanho e no composto destes óxidos são 400 °C, 650 °C e 700 °C, respectivamente. Na Figura 4 são apresentados os difratogramas dos materiais tratados nas temperaturas citadas acima, nos quais são indexados os picos referentes às duas fases cristalinas (linhas guias rosa e azul) e presentes no composto (difratograma central). Há indicação de material amorfo, na amostra de Ferro, quando observado o pico presente  $2\theta$  (26°). Este fenômeno ocorreu pela necessidade de um tratamento térmico em temperaturas menores, a fim de evitar o crescimento exacerbado da fase ferrosa, uma vez que este material tende a um crescimento acelerado e diretamente proporcional à temperatura do tratamento térmico.

Ressalta-se que o material resultante da síntese conjunta é realmente um composto formado das duas fases cristalinas, que permanecem distintas mesmo após o tratamento térmico em temperatura um pouco acima da necessária para a conversão do dióxido de estanho. Relatos desta síntese não são encontrados na literatura.

Observa-se a presença dos picos de ambas as fases no material nanocomposto. Os materiais puros foram comparados e confirmados como seus respectivos materiais, por meio do software *Match!*, que funciona como um banco de dados de comparação entre fichas e referências literárias para análises DRX. Os materiais aqui sintetizados correspondem as fichas dos trabalhos BAUR [29], BERRY e GREAVES [30], BOLZAN *et al.* [31], SEKI *et al.* [32]. Observa-se atividade fotocatalítica do óxido de ferro III na literatura [17, 18], bem como possível melhora na eficácia do processo fotocatalítico, quando da influência do óxido de estanho em materiais compostos.

A partir da largura à meia altura dos picos das fases presentes nos difratogramas e utilizando a equação de SCHERRER [33], foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos presentes nos materiais tratados. Na Tabela 1 se encontram os valores calculados para os picos mais intensos relativos a planos de cada uma das fases do composto e calculados para cada óxido sintetizado isoladamente.

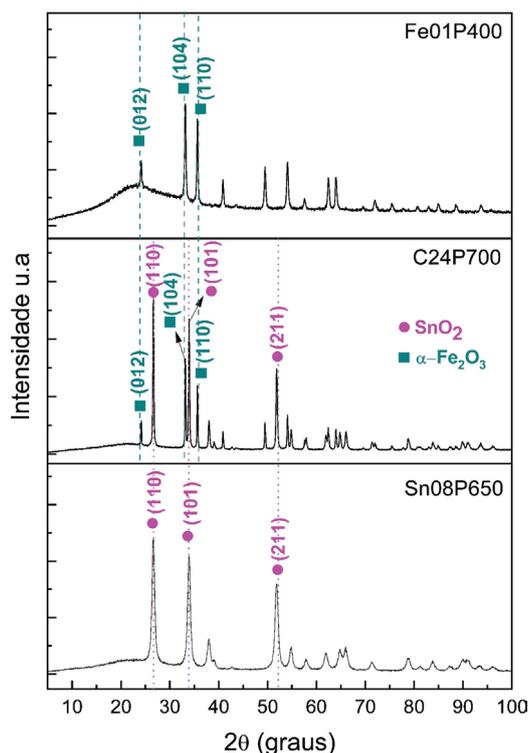


Figura 4: Difratogramas das amostras Fe01P400, C24P700 e Sn08P650.

Tabela 1: Tamanhos médios dos cristalitos obtidos a partir da equação de SCHERRER [33].

AMOSTRA	MATERIAL	POSIÇÃO DOS PICOS / PLANO	TAMANHO MÉDIO (nm)
Fe01P400	Óxido de Ferro III	24,3° / (012)	36,4
		33,2° / (104)	30,6
		35,8° / (110)	27,8
		<b>Tamanho do cristalito</b>	<b>(24 ± 9) nm</b>
Sn08P650	Dióxido de Estanho	26,5° / (110)	11,2
		33,9° / (101)	10,3
		51,9° / (211)	7,1
		<b>Tamanho do cristalito</b>	<b>(10 ± 2) nm</b>
C24P700	Compósito (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub> )	24,3° / (012) Fe	27,3
		33,4° / (104) Fe	22,9
		35,8° / (110) Fe	18,0
		26,8° / (110) Sn	15,3
		34,2° / (101) Sn	13,2
		52,1° / (21'1) Sn	7,31
		<b>Tamanho dos cristalitos</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (23 ± 5) nm SnO<sub>2</sub> (12 ± 4) nm</b>

Nestes cálculos, ficou evidenciado que os tamanhos médios dos cristalitos do dióxido de estanho são menores que aqueles do óxido de ferro, mesmo considerando a grande dispersão dos valores. Além disso, os tamanhos médios dos cristalitos presentes no compósito não diferem significativamente daqueles avaliados para cada um dos óxidos preparados isoladamente.

Na microscopia eletrônica de varredura, sem tratamento de recobrimento metálico, em substrato de sílica, também foi observada esta diferença de tamanho entre as partículas destes dois óxidos sintetizados, sendo coerente com o observado para os cristalitos por difração de raios X, a faixa em branco nas imagens estão em escala de 100 nm.

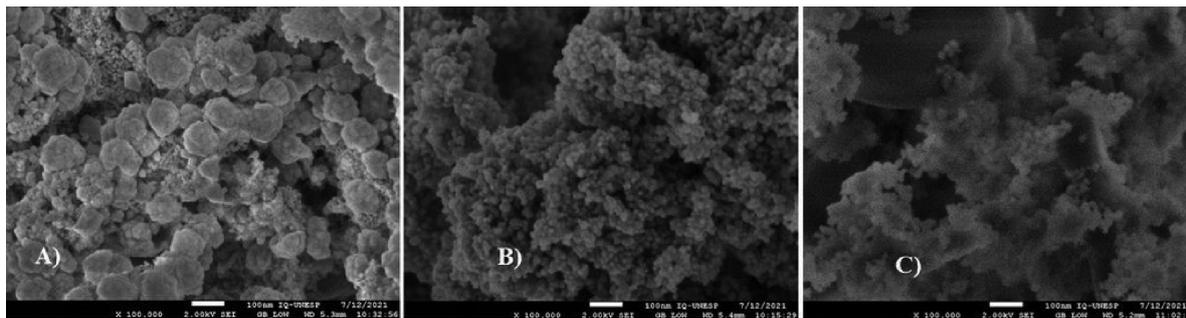


Figura 5: Imagens de MEV das amostras: A) Fe01P400; B) Sn08P650 e C) C24P700. (A barra branca corresponde a 100 nm).

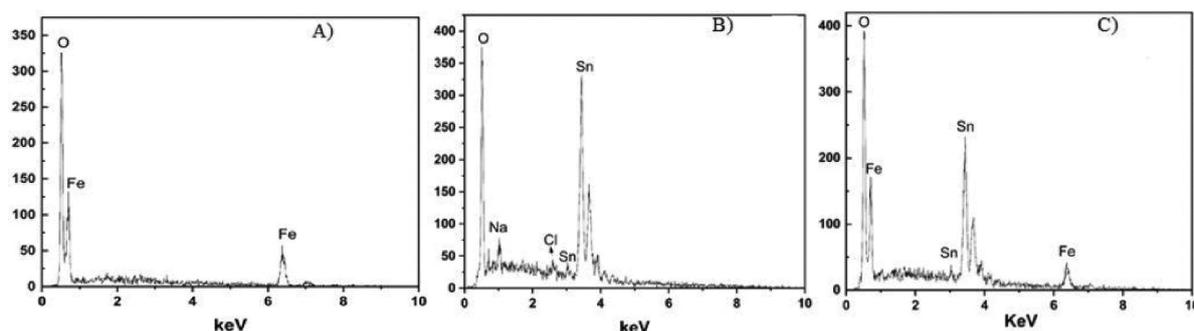


Figura 6: EDS das amostras: A) Fe01P400, B) Sn08P650 e C) C24P700.

Nas imagens mostradas na Figura 5A, a amostra Fe01P400 parece ser constituída principalmente de partículas com estrutura de placas de contorno arredondada, cuja distribuição de tamanhos parece estar em torno de 100 nm, sendo que algumas delas parecem resultar da sinterização entre placas vizinhas. Porém, abaixo do plano destas placas, também se visualiza algumas partículas de tamanho entre 10–20 nm, o que é uma característica de um material com duas distribuições de tamanho de partículas.

A micrografia da amostra Sn08P650 evidencia um aglomerado de partículas esféricas com uma distribuição estreita de tamanhos em torno de 10 nm, se aproximando dos valores encontrados pelos cálculos do tamanho médio dos cristalitos pela equação de Scherrer.

Por outro lado, a imagem obtida para o compósito (Figura 5C) mostra uma conjunção clara dos dois materiais com suas respectivas distribuições de tamanho. Porém, não é possível fazer uma estimativa precisa do tamanho das placas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , visto que estão completamente envolvidas pelas partículas esféricas de  $\text{SnO}_2$ . Com base nestas imagens, podemos afirmar que o compósito obtido possui característica de nanoestrutura e pode ser chamado de nanocompósito.

Os espectros de EDS mostrados na Figura 6A, B e C foram determinados para os três casos e comprovam a presença de cada um dos metais acompanhados do oxigênio e a presença destes no compósito preparado na síntese conjunta, C24P700. No caso da amostra SN08P650, foram observados traços de cloro presentes no reagente precursor e de sódio utilizado no ajuste do pH da solução na síntese do material.

As análises feitas por adsorção e dessorção de gás nitrogênio isotermicamente (BET) geraram curvas de histerese semelhantes, conforme mostradas nas Figuras 7A, 6B e 6C. De acordo com a IUPAC, este tipo de curva é associado a um material não poroso ou com macroporos. A leve histerese, possivelmente, está relacionada aos interstícios entre as partículas. A partir destas curvas, foram calculadas as áreas superficiais específicas das amostras Fe01P400, Sn08P650 e C24P700, que são, respectivamente,  $18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

As áreas encontradas para os óxidos preparados isoladamente estão em acordo com o observado pela microscopia eletrônica de varredura no que tange ao tamanho das partículas do Sn08P650, que são muito menores que as do Fe01P4000, e conseqüentemente, devem corresponder a uma área superficial específica muito maior. E, ao menos aos óxidos, vão ao encontro de dados encontrados na literatura [25–32], com ressalva ao óxido, por seu caráter inovador como material.

Contudo, a área encontrada para o compósito C24P700 foi da mesma ordem da obtida para a amostra de óxido de ferro, não sendo possível justificar este valor de maneira inequívoca.

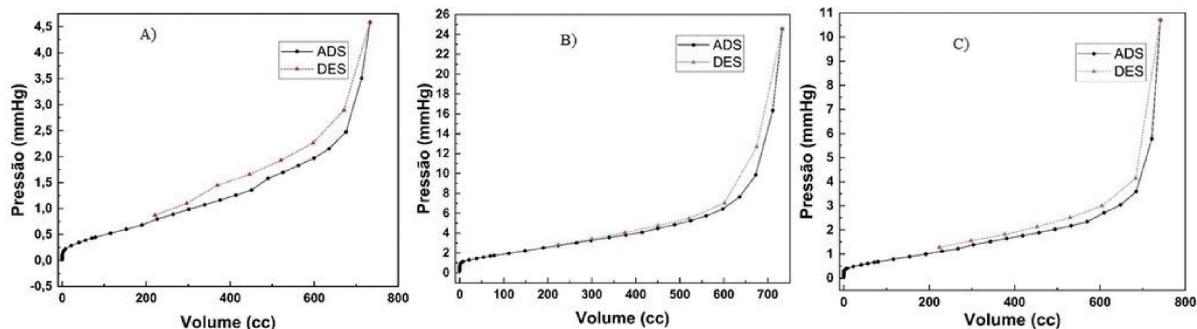


Figura 7: Isotermas obtidas para as amostras A) Fe01P400, B) Sn08P650 e C) C24P700 (ADS – adsorção; DES – dessorção).

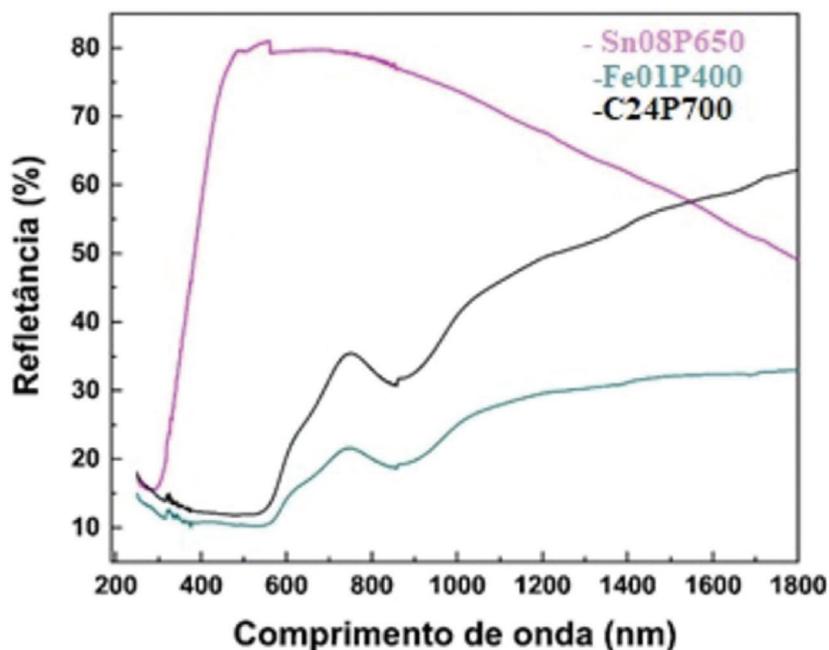


Figura 8: Refletância difusa dos materiais preparados neste trabalho.

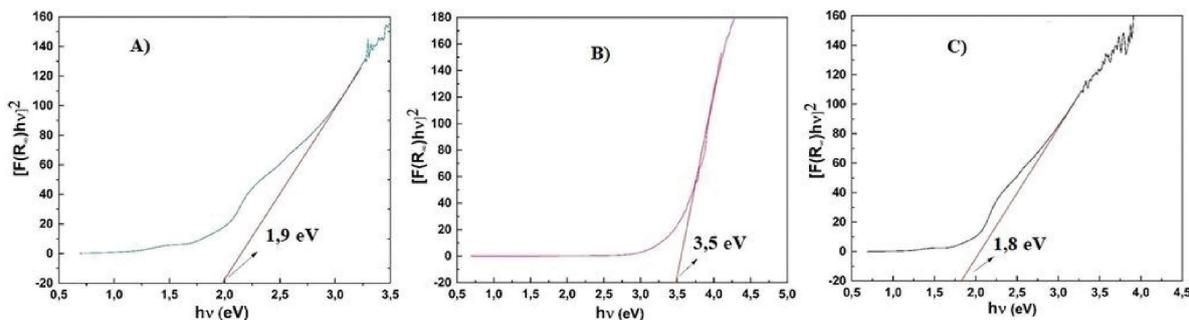
Medidas de refletância também foram realizadas para estas amostras e são apresentadas na Figura 8. As curvas mostram o comportamento de alta refletância do dióxido de estanho, principalmente em baixos comprimentos de onda (ultravioleta). Enquanto o óxido de ferro, de maneira inversa, apresenta refletância relativamente muito menor e crescente na faixa de altos comprimentos de onda (luz visível).

A curva obtida para o caso das partículas do compósito mostrou o mesmo comportamento do óxido de ferro, porém com maior intensidade de refletância acima de 600 nm. Este fato indica a predominância dos cristais de óxido de ferro na refletância do compósito em toda a faixa de comprimento de onda da luz incidente. Entretanto, existe ainda a influência das nanopartículas do óxido de estanho na região acima de 600 nm.

Com as curvas de refletância difusa e por meio do método Kubelka-Munk [28], foi possível alcançar valores de refletância infinita,  $[F(R_{\infty})/hv]^2$  (onde  $y = 2$ ), e traçar um gráfico do seu comportamento em função da energia da luz incidente ( $hv$ ), por meio do qual o band gap é obtido. Os gráficos a partir dos quais os band gaps são obtidos por extrapolação são apresentados na Figura 9A, B e C, e os valores encontrados estão listados na Tabela 2.

Embora o valor estimado para o Sn08P650 esteja em acordo com o valor encontrado para o dióxido de estanho na literatura, a estimativa feita para o Fe01P400 se encontra bem abaixo de 2,3 eV, encontrado para o óxido de ferro. Além disso, conforme ocorreu nas curvas de refletância, a predominância do comportamento óptico do óxido de ferro prevalece na estimativa do band gap do compósito C24P700.

Após a caracterização estrutural e óptica dos materiais preparados, buscou-se avaliar a propriedade fotocatalítica do compósito preparado pelo Método Poliol com relação ao corante Rodamina-B. Logicamente, neste processo, também é importante conhecer a atividade fotocatalítica dos óxidos constituintes do compósito quando sintetizados pelo mesmo método. A Figura 9, contém o comportamento cinético da análise.



**Figura 9:** Reflectância infinita em função da energia da luz incidente e a extrapolação para determinação do band gap de cada amostra: A) Fe01P400, B) Sn08P650 e C) C24P700.

**Tabela 2:** Band gaps determinados pelo modelo Kubelka-Munk [28], considerando  $y = 2$  (banda direta), para os materiais estudados.

AMOSTRA	BAND GAP [5]	BAND GAP DOS MATERIAIS PREPARADOS
Fe01P400	aFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2,3 eV	1,9 eV
Sn08P650	SnO <sub>2</sub> – 3,5 eV	3,5 eV
C24P700	Não encontrado	1,8 eV

O ensaio fotocatalítico da amostra Fe01P400 deu-se em 90 minutos com alíquotas retiradas a cada 15 minutos. O gráfico de concentração relativa do corante ( $C/C_0$ ) em função do tempo é exposto na Figura 9A.

Os primeiros 15 minutos demonstraram uma queda bastante significativa na concentração do corante, fato que pode ser associado à adsorção física das moléculas do corante sobre a superfície das partículas do catalisador, além da atividade fotocatalítica propriamente dita. Entretanto, nos minutos seguintes, a concentração do corante se estabiliza em torno de 20%, indicando saturação do processo de descoloramento. O ensaio termina em 90 minutos com a concentração relativa levemente abaixo de 0,2.

Para a amostra Sn08P650 (Figura 9B), as alíquotas de teste foram analisadas a cada 15 minutos, até 120 minutos. Para esta amostra, que apresentou a maior área superficial BET, observou-se um lento descoloramento ao longo do intervalo entre 15 e 90 minutos, seguido de um aumento da taxa de descoloramento que promove a 40% de descoloramento ao fim de 120 minutos de exposição. Ou seja, ainda há aproximadamente 60% das moléculas do corante intactas após a exposição por 120 minutos.

Para a amostra C24P700 (Figura 9C), as medidas mostraram descoloramento de cerca de 10% ao longo dos 60 minutos iniciais, que aumentou para 15% nos 60 minutos seguintes e para 25% nos últimos 60 minutos. Em 180 minutos de análise, o material apresentou apenas cerca 25% de capacidade de descoloramento.

Credita-se a pouca atividade fotocatalítica do nanocompósito à nanoestrutura do obtida com o preparado. As partículas de SnO<sub>2</sub> diminuíram a área superficial das partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, formando aglomerados que não contribuem para sorção e desorção.

Observa-se nas imagens de MEV que o material é constituído de uma fase de óxido de ferro, maior, em formato de placa, enquanto cristais maiores, do óxido de estanho, recobrem a superfície do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nessa condição os sítios da superfície da fase de ferro permanecem ocupados, o que impediu tanto a adsorção física da Rodamina-B como a ocorrência de um mecanismo de interação entre as fases que impossibilitou efeitos fotocatalíticos de degradação do corante. Na Figura 10, observa-se os resultados cinéticos de descoloramento da Rodamina-B.

Para melhor observação dos resultados, foi realizado o preparo de estudo cinético da fotodegradação, levando em conta que a fonte de luz foi constante durante os ensaios, a razão entre o corante e o catalisador é pequena [35]. E, sobretudo, devido a compreensão, já detalhada no presente trabalho, de que a cristalografia, no nanocompósito, devido ao envenenamento do óxido de estanho quanto da interação da fase férrica com o corante, tem-se por parâmetro de análise, que a degradação fotocatalítica ocorreu na superfície das amostras catalisadores, por meio de adsorção das moléculas da rodamina-B. Os dados são apresentados na Figura 11.

As reações entre o corante e os materiais são de pseudo-primeira, por não haver interação com uma terceira espécie em reação ordem, sendo, portanto, analisadas como  $\ln(C) - \ln(C_0) = k.t$ , onde  $t$  é o tempo de reação.

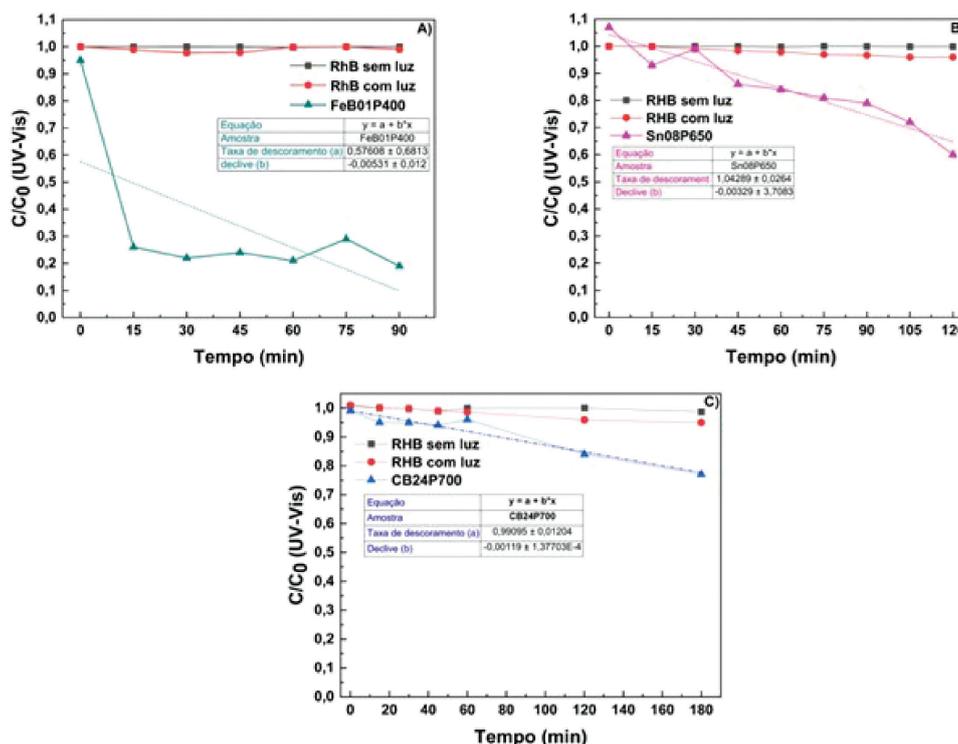


Figura 10: Comportamento cinético de decoloramento da Rodamina-B na presença das amostras: A) Fe01P400, B) Sn08P650 e C) C24P700.

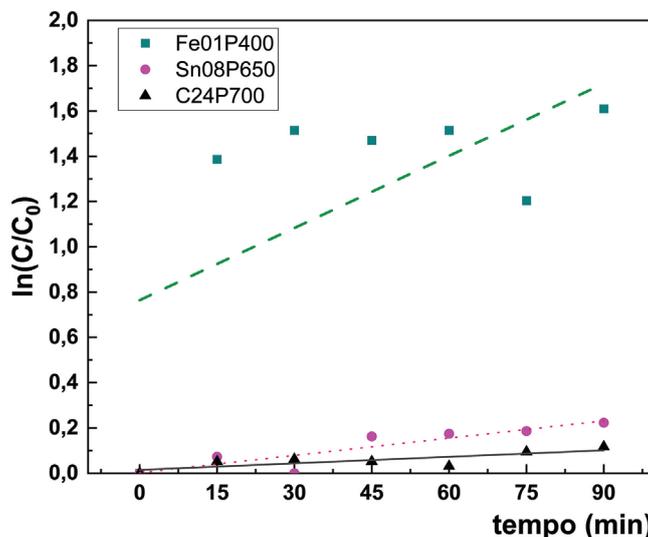


Figura 11: Cinética de degradação fotocatalítica da Rodamina-B, na presença das amostras Fe01P400, Sn08p650 e C24P700.

Pelo ajuste linear da dispersão dos pontos para cada amostra, observa-se as constantes de velocidade  $k$ , para cada uma das fotodegradações. Os resultados são compilados na Tabela 3.

Observa-se, como já discutido, o óxido de ferro, presente na amostra Fe01P400, possui grande poder de adsorção física frente ao corante, corroborado com a velocidade da reação e o elevado grau de dispersão representado pelo resultado  $R^2$ . Como observado, a baixa velocidade de reação, também, indica que o óxido de estanho, como esperado, não produz fotodegradação significativa. Nesse sentido, observa-se que o nanocompósito, apresentou como superfície de contato ao corante apenas a fase do óxido de estanho, o que demonstra como condição mais adequada de síntese estequiometrias que indiquem maior presença da fase do óxido de ferro no material nanocompósito.

Por fim, ressalta-se que as caracterizações de ordem estrutural dos materiais apresentam coerência quanto do comportamento fotocatalítico frente a degradação da Rodamina-B. O óxido de Ferro III demonstra propriedade

**Tabela 3:** Dados de velocidade e medida estatística de dispersão R<sup>2</sup>.

AMOSTRA	VELOCIDADE K (mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Fe01P400	1,06.10 <sup>-2</sup>	0,25
Sn08P650	2,00.10 <sup>-3</sup>	0,76
C24P700	9,62.10 <sup>-4</sup>	0,58

fotocatalisadora ao corante, enquanto o óxido de estanho não possui essa capacidade [18, 26]. A pouca atividade fotocatalítica do óxido de estanho, corresponde ao comportamento observado no nanocompósito. Uma vez que, a superfície do material em contato com o corante, conforme as caracterizações, explicita interação, unicamente, com a fase do estanho, estruturante do cristal do nanocompósito.

As demais caracterizações, sobretudo, quanto aos band gaps, indicam a atividade fotocatalítica [34]. Para o óxido de ferro III, 1,9 eV, observa-se degradação, já a inatividade do óxido de estanho, pode ser explicada pelo elevado band gap, 3,5 eV. Entretanto, o nanocompósito, demonstra claramente a influência positiva da fase de estanho na estrutura do material, já que o band gap é de 1,8 eV, fato que corrobora o potencial do material quanto desse modelo de aplicação. Porém, como observado, os resultados fotocatalíticos não foram satisfatórios, devido a composição da superfície do material, dominada pela fase de estanho.

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi relatado, pela primeira vez, a síntese do nanocompósito Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SnO<sub>2</sub> pelo Método Poliol. Rota esta que apresenta muitas vantagens inerentes à simplicidade técnica e viabilidade de execução. Os óxidos componentes deste compósito foram também obtidos separadamente pelo mesmo processo e mostraram características microestruturais compatíveis com as suas características quando presentes no compósito. No entanto, a caracterização por meio de espectroscopia óptica revelou predominância do comportamento do óxido de ferro na refletância difusa e, conseqüentemente, na determinação do band gap do nanocompósito cujo valor encontrado foi de 1,8 eV.

Ensaio de fotocatalise para descolorimento da Rodamina-B em condições de pH 5,5 e temperatura de 23 °C mostraram resultados diferenciados para cada material produzido. O óxido de ferro mostrou a maior queda da concentração do corante, atingindo 25% em 15 minutos. A adsorção física do corante sobre sua superfície pode ser responsável por grande parte deste desempenho. O óxido de estanho produzido apresentou baixa atividade fotocatalítica, como esperado, pela observação em literatura, reduzindo a concentração da Rodamina-B a 60% ao longo de 120 minutos.

O nanocompósito, entretanto, produziu descolorimento de apenas 25% em 180 minutos de exposição. A pouca atividade fotocatalítica deste material pode estar relacionada ao tipo de nanoestrutura do compósito preparado. O material é constituído de uma fase de óxido de ferro formado de cristais maiores, como placas, que são recobertos de nanopartículas, bem menores, do óxido de estanho. Essa característica física pode ser observada nas imagens MEV. Sendo assim, os sítios da superfície do ferro permaneceram ocupados pelo óxido de estanho, o que impediu tanto a adsorção física do corante, conforme observou-se no óxido de ferro puro, como pode ter havido também a ocorrência de um mecanismo de interação entre as fases de ferro e estanho no nanocompósito, fato que impediu maiores efeitos fotocatalíticos de degradação do corante.

Sínteses realizadas com proporções mais baixas do óxido de estanho devem reduzir o recobrimento das placas de óxido de ferro e aprimorar as propriedades fotocatalíticas do nanocompósito no descolorimento da Rodamina-B.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Física, FC Bauru/UNESP (equipamentos multiusuários) pelas análises térmicas de difração de raios X e de refletância difusa; ao Instituto de Química, Unesp Araraquara pelas análises de MEV e EDS; ao Laboratório de Materiais Nanoestruturados, Departamento de Química, UFMG pelas análises BET; e ao Laboratório de Alta Periculosidade do Departamento de Química/FC, UNESP Bauru pela utilização dos equipamentos para os ensaios fotocatalíticos.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] ARAÚJO, K.S., ANTONELLI, R., GAYDECZKA, B., *et al.*, “Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater”, *Revista Ambiente & Água*, v. 11, n. 2, pp. 387, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>.

- [2] BRITO, N.N., SILVA, V.B.M., “Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental”, *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, v. 3, n. 1, pp. 36–47, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.5216/reec.v3i1.17000>.
- [3] RAMOS, J.L., GODOY, G.B., MONTEIRO, J.O.F., *et al.*, “Processos oxidativos avançados no tratamento de águas residuárias: possibilidades mecânicas na degradação de poluentes”, *Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas*, v. 14, n. 4, pp. 372–388, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.18011/bioeng-2020v14n4p372-388>.
- [4] FIGUEIREDO, V.M., LOURENÇO, J.B., VASCONCELLOS, N.J.S., *et al.*, “Preparation, characterization and photocatalytic activity of activated charcoal from microalgae for photocatalytic degradation of rhodamine B dye”, *Cerâmica*, v. 66, n. 380, pp. 367–372, Dez. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132020663802937>.
- [5] SILVA, W.L., SANTOS, J.H.Z., “Ecotechnological strategies in the development of alternative photocatalysts”, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 6, pp. 63–68, Ago. 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.06.001>.
- [6] MORENO, Y.P., SILVA, W.L., STEDILE, F.C., *et al.*, “Micro and nanodomains on structured silica/titania photocatalysts surface evaluated in RhB degradation: effect of structural properties on catalytic efficiency”, *Applied Surface Science Advances*, v. 3, pp. 100055, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100055>.
- [7] SILVA, W.L., LANSARIN, M.A., SANTOS, J.H.Z., “Industrial and agroindustrial wastes: an ecotechnological approach to the production of supported photocatalysts”, *Water Science and Technology*, v. 73, n. 1, pp. 28–38, Set. 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2015.263>.
- [8] SILVA, W.L., LEAL, B.C., ZIULKOSKI, A.L., *et al.*, “Petrochemical residue-derived silica-supported titania-magnesium catalysts for the photocatalytic degradation of imidazolium ionic liquids in water”, *Separation and Purification Technology*, v. 218, pp. 191–199, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2019.01.066>.
- [9] MORENO, Y.P., ESCOBAR, C.C., SILVA, W.L., *et al.*, “Alternative approaches in development of heterogeneous titania-based photocatalyst”, *Semiconductor Photocatalysis – Materials, Mechanisms and Applications*, v. 1, n. 14, pp. 1–19, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.5772/62891>.
- [10] SILVA, W.L., LANSARIN, M.A., MORO, C.C., “Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> dopados com metais”, *Química Nova*, v. 36, n. 3, pp. 382–386, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000300006>.
- [11] MORENO, Y.P., SILVA, W.L., STEDILE, F.C., *et al.*, “Micro and nanodomains on structured silica/titania photocatalysts surface evaluated in RhB degradation: effect of structural properties on catalytic efficiency”, *Applied Surface Science Advances*, v. 3, pp. 100055, Mar. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100055>.
- [12] ABD ELKODOUS, M., EL-SAYYAD, G.S., YOUSSEY, S.M., *et al.*, “Carbon-dot-loaded Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, x = 0.9/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite with enhanced photocatalytic and antimicrobial potential: an engineered nanocomposite for wastewater treatment”, *Scientific Reports*, v. 1, n. 1, pp. 1–22, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-68173-1>.
- [13] SOMRAKSA, W., SUWANBOON, S., AMORNPIKOSUK, P., *et al.*, “Physical and photocatalytic properties of CeO<sub>2</sub>/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ternary nanocomposite prepared by co-precipitation method”, *Materials Research*, v. 23, n. 1, e20190627, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0627>.
- [14] SILVA, G.T.S.T., CARVALHO, K.T.G., LOPES, O.F., *et al.*, “C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> heterostructures tailored by sonochemical synthesis: Enhanced photocatalytic performance in oxidation of emerging pollutants driven by visible radiation”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 216, pp. 70–79, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.038>.
- [15] MAMBA, G., MISHRA, A.K., “Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) nanocomposites: a new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 198, pp. 347–377, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.052>.
- [16] PILLAI, K.V., NAIR, I.J., “Development and characterization of visible light driven Ba<sub>2</sub>YBiO<sub>6</sub> photocatalyst for the degradation of organic compounds”, *AIP Conference Proceedings*, v. 2379, pp. 1–10, Jul. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/5.0059428>.
- [17] KARUNAKARAN, C., SAKTHIRAADHA, S., GOMATHISANKAR, P., “Photocatalytic and bactericidal activities of hydrothermally and sonochemically prepared Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> nanoparticles”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 16, n. 3, pp. 818–824, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2012.12.030>.

- [18] NIU, M., HUANG, F., CUI, L., *et al.*, “Hydrothermal synthesis, structural characteristics, and enhanced photocatalysis of SnO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semiconductor nanoheterostructures”, *ACS Nano*, v. 4, n. 2, pp. 681–688, 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/nn901119a>. PubMed PMID: 20078069.
- [19] MOHAN, H., RAMASAMY, M., RAMALINGAM, V., *et al.*, “Enhanced visible light-driven photocatalysis of iron-oxide/titania composite: Norfloxacin degradation mechanism and toxicity study”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 412, pp. 125330, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125330>. PubMed PMID: 33951878.
- [20] ARAUJO, R.N., NASCIMENTO, E.P., FIRMINO, H.C.T., *et al.*, “α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers: an efficient photocatalyst for dye degradation under visible light”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 882, pp. 1–10, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160683>.
- [21] MONTAGNER, C.C., PASCHOALINO, M.P., JARDIM, W.F., *Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar*, Caderno Temático, v. 04, Campinas, UNICAMP, 2005.
- [22] NOGUEIRA, R.F.P., JARDIM, W.F., “A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental”, *Química Nova*, v. 21, n. 1, pp. 69–72, 1998. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40421998000100011>.
- [23] UEKAWA, N., ENDO, N., ISHII, K., *et al.*, “Characterization of titanium oxide nanoparticles obtained by hydrolysis reaction of ethylene glycol solution of alkoxide”, *Journal of Nanotechnology*, v. 2012, pp. 1–8, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2012/102361>.
- [24] WANG, Y., ZHANG, L., LI, S., *et al.*, “Polyol-mediated synthesis of ultrafine TiO<sub>2</sub> nanocrystals and tailored physiochemical properties by Ni doping”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 21, pp. 9210–9217, 2009. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/jp902306h>.
- [25] KOCH, C., *Nanostructured materials processing, properties, and applications*. 2 ed., v. 1, Norwich, William Andrew, 2007.
- [26] BREVE, J.C.D.S., “Síntese e caracterização do compósito SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoestruturado”, Tese de M.Sc., Universidade Estadual Paulista, Bauru, 118 p., 2014.
- [27] LIMA, V.B., “Síntese, caracterização e avaliação das propriedades fotocatalíticas de nanocompósitos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> sintetizados pelo método Poliol”, Tese de D.Sc., Curso de Ciências e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2021, <https://abrir.link/imGIX>, acessado em outubro 2022.
- [28] KUBELKA, P., MUNK, F., *An article on optics of paint layers*, 1931, <http://www.graphics.cornell.edu/~westin/pubs/kubelka.pdf>, acessado em dezembro de 2021.
- [29] BAUR, W.H., “Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps: TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> und MgF<sub>2</sub>”, *Acta Crystallographica*, v. 9, n. 6, pp. 515–520, 1956. doi: <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X56001388>.
- [30] BERRY, F.J., GREAVES, C., “A neutron diffraction investigation of the defect rutile structure of tin-antimony oxide”, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry*, n. 12, pp. 2447–2451, 1981. doi: <http://dx.doi.org/10.1039/DT9810002447>.
- [31] BOLZAN, A.A., FONG, C., KENNEDY, B.J., *et al.*, “Structural studies of rutile-type metal dioxides”, *Acta Crystallographica. Section B, Structural Science*, v. 53, n. 3, pp. 373–380, 1997. doi: <http://dx.doi.org/10.1107/S0108768197001468>.
- [32] SEKI, H., ISHIZAWA, N., MIZUTANI, N., *et al.*, “High temperature structures of the rutile-type oxides, TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>”, *Yogyo Kyokaiishi*, v. 92, n. 1064, pp. 219–223, 1984. doi: [http://dx.doi.org/10.2109/jcersj1950.92.1064\\_219](http://dx.doi.org/10.2109/jcersj1950.92.1064_219).
- [33] SCHERRER, P., “Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays”, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften*, v. 26, pp. 98–100, 1918.
- [34] CARVALHO NETO, A.G.V., “Síntese, caracterização e avaliação das propriedades fotocatalíticas do WO<sub>3</sub>, obtido pelo método Poliol”, Tese de D.Sc., Curso de Ciências e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2018, <https://abrir.link/fbfQA>, acessado em outubro 2022.
- [35] SOUZA, N.L.G.D., CARMO, I.A.D., OLIVEIRA, L.F.C., “Preparação de compósito formado entre o catalisador bimetálico de óxido de Cd/La e poli(ácido 4-aminobenzoico) para a fotodegradação do corante verde malaquita”, *Desafios Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins*, v. 8, n. 1, pp. 75–83, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.20873/uftv8-9577>.