

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DANILO DA SILVA VENDRAMINI**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS DE  
SnO<sub>2</sub> E SnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O COM PASTA DE CIMENTO**

**LONDRINA  
2022**

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DANILO DA SILVA VENDRAMINI**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS DE  
SnO<sub>2</sub> E SnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O COM PASTA DE CIMENTO**

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF SnO<sub>2</sub>  
AND SnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O COMPOSITES WITH CEMENT PASTE**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Londrina.

Orientador: Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta

**LONDRINA  
2022**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Londrina



DANILO DA SILVA VENDRAMINI

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS DE  $\text{SNO}_2$  E  $\text{SNO}_2/\text{AG}_2\text{O}$  COM PASTA DE CIMENTO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Ciência E Engenharia De Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Materiais Para Aplicação Em Engenharia E Tecnologia.

Data de aprovação: 07 de Junho de 2022

Dr. Felipe De Almeida La Porta, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Andre Esteves Nogueira, Doutorado - Universidade Federal de Ouro Preto (Ufop)

Dr. Roberto De Matos, Doutorado - Universidade Estadual de Londrina (UEL)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 08/06/2022.

Para Sônia, Orfeu e Karla, por sua ajuda inestimável ao longo dessa e de tantas outras aventuras.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Orfeu e Sônia, por todo apoio e carinho durante toda a minha vida. Vocês me deram forças para enfrentar todos os desafios que me trouxeram até aqui.

À minha companheira, Karla, pelo seu apoio durante meus momentos de incerteza. Você me deu confiança para enfrentar desafios que antes me pareciam impossíveis.

À minha família e aos meus amigos, por compreenderem meus momentos de ausência.

Ao meu orientador, professor Felipe, pelos seus conselhos como professor e como amigo. Você é um exemplo de pesquisador, e sempre serei grato pelo seu apoio.

Ao grupo de pesquisa Nanotecnologia e Química Computacional (NanoQC), pelos conhecimentos e experiências compartilhadas. Em especial, à minha companheira de laboratório, Victoria, a saga experimental foi longa, mas graças a sua ajuda tudo ficou mais fácil.

Ao Laboratório Multiusuário do Campus Londrina (LabMult-LD), pela paciência em ensinar e disponibilizar o acesso ao UV-Vis e ao DRX.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela oportunidade de fazer parte do programa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

“Agora não é o momento de pensar naquilo que  
você não tem. Pense antes no que pode fazer  
com aquilo que tem”

(O Velho e o Mar, Ernest Hemingway)

## RESUMO

VENDRAMINI, Danilo da S. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS DE SnO<sub>2</sub> E SnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O COM PASTA DE CIMENTO**. 2022. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2022.

A produção de novos materiais fotocatalíticos vem ganhando enorme destaque ao longo dos últimos anos como uma promissora estratégia que visa mitigar os danos ambientais causados pelo homem. Diante disso, esse trabalho vem colaborar com o desenvolvimento sustentável de novos materiais para aplicações avançadas em engenharia civil. Neste trabalho, foi preparado um compósito formado de pasta de cimento (relação água/cimento = 0,5) com um revestimento baseado em nanopartículas de SnO<sub>2</sub> (SnO<sub>2</sub>/pasta de cimento) e SnO<sub>2</sub> decorado com Ag<sub>2</sub>O (Ag<sub>2</sub>O-decorando SnO<sub>2</sub>/pasta de cimento) para aplicações fotocatalíticas. Estes revestimentos foram produzidos com o processo de síntese hidrotérmica, bem como caracterizado por diferentes técnicas experimentais. A eficiência do catalisador foi avaliada neste estudo por meio da degradação do corante azul de metileno, com e sem a presença de inibidores, que possibilitou um entendimento mais fundamental das espécies reativas de oxigênio que podem causar a completa mineralização deste corante. Esse compósito também foi submetido ao processo de Fenton-*like* após ser decorado com óxido de prata para a degradação dos corantes azul de metileno e vermelho de metila, de maneira individual e misturados e, além disso, neste estudo também foi investigado o efeito do pH usando valores entre 2 à 6. Os resultados de degradação do corante obtidos através do processo de foto-Fenton são nitidamente maiores quando comparado à fotocatalise referênciada. Ao passo que, o material decorado melhorou significativamente a eficiência de degradação conforme aumentou-se a presença do óxido de prata e diminuiu-se o pH da solução. No entanto, em pH 6 foi observado uma seletividade durante a degradação da mistura de corantes, dando preferência a degradação do azul de metileno ao invés do vermelho de metila.

**Palavras-chave:** dióxido de estanho; óxido de prata; nanocompósito; síntese hidrotérmica; cimento Portland; fotocatalise.

## ABSTRACT

VENDRAMINI, Danilo da S. **SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF SnO<sub>2</sub> AND SnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O COMPOSITES WITH CEMENT PASTE.**

2022. Dissertation – Postgraduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Technology – Paraná, 2022.

The production of new photocatalytic materials has gained a huge interest over the last few years as a promising strategy to mitigate human-caused environmental damage. Therefore, this work collaborates with the sustainable development of new materials for advanced applications in civil engineering. In this work, we prepared a composite of cement paste (water/cement ratio = 0.5) with a coating based on nanoparticles of SnO<sub>2</sub> (SnO<sub>2</sub>/cement paste) and SnO<sub>2</sub> decorated with Ag<sub>2</sub>O (Ag<sub>2</sub>O-decorating SnO<sub>2</sub>/cement paste) for photocatalytic applications. These coatings were produced through the hydrothermal synthesis process and characterized by different experimental techniques. The photocatalyst efficiency was evaluated in this study through the degradation of the methylene blue dye, with and without the presence of inhibitors, which allowed a more fundamental understanding of the reactive oxygen species that can cause the complete mineralization of this dye. This composite was also subjected to the Fenton-like process after being decorated with silver oxide for the degradation of methylene blue and methyl red dyes, individually and mixed. In addition, in this study, the effect of pH was also investigated using a pH variation between 2 and 6. The results of dye degradation obtained through the photo-Fenton process are clearly higher when compared to the reference photocatalysis. On the other hand, the decorated material significantly improved the degradation efficiency as the presence of silver oxide was increased and the pH of the solution was decreased. However, at pH 6 a selectivity was observed during the degradation of the dye mixture, giving preference to the degradation of methylene blue instead of methyl red.

**Keywords:** tin dioxide; silver oxide; nanocomposite; hydrothermal synthesis; Portland cement; photocatalysis.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Artigos publicados com a temática de SnO <sub>2</sub> aplicado a fotocatalise. Fonte: Base de dados Scopus. Acesso em: 20 de abril de 2022.....	17
Figura 2 – Representação do fluxo referente ao processo de autolimpeza para materiais cimentícios. Fonte: Autoria própria (2022).....	19
Figura 3 – Morfologia do (a) hidróxido de cálcio (FRANUS; PANEK; WDOWIN, 2015); (b) silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (FRANUS; PANEK; WDOWIN, 2015); (c) etringita (FRANUS; PANEK; WDOWIN, 2015) e (d) argamassa (BIRICIK; SARIER, 2014). .....	24
Figura 4 – (a) Diagrama de fase do sistema Sn-O, adaptado de LEITNER; SEDMIDUBSKÝ, 2019; (b) Estruturas polimórficas do SnO <sub>2</sub> (O em vermelho e Sn em roxo); (c) Fotos de materiais sintetizados pelo processo de redução carbonotermal. (I) SnO <sub>2</sub> , (II) Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e (III) SnO, adaptado de ORLANDI, 2020.....	26
Figura 5 – Diferentes morfologias para o SnO <sub>2</sub> :(a) bastão (ALHARBI et al., 2020); (b) formato de flor (CHEN et al., 2017); (c) formato de concha oca (LV et al., 2021); (d) formato esférico (NI et al., 2019).....	29
Figura 6 – (a) Esquema ilustrativo do posicionamento de bandas do SnO <sub>2</sub> e dos potenciais das reações de Redução (E° = 0V) e Oxidação (E° = 1,23 eV). A escala está indicada em elétron volts usando o eletrodo normal de hidrogênio (NHE); (b) Eficiência fotocatalítica da degradação do AM sob iluminação ultravioleta, adaptado de TALINUNGSANG et al., 2019; (c) Avaliação da fotodegradação do corante laranja de metila pelo nanocompósito de SnO <sub>2</sub> /Ag com concentrações de 0, 0,5 mM, 1 mM, 3 mM, 5 mM, 10 mM e 30 mM de AgNO <sub>3</sub> (identificados por S0 – S6 respectivamente). “blank” é o experimento sem a presença de nenhum fotocatalisador, adaptado de WANG; LI, 2015.....	34
Figura 7 - Representação esquemática do ângulo de contato. Fonte: Autoria própria (2022) .	40
Figura 8 – Blocos com dimensões de 25 mm x 25 mm x 4mm de pasta de cimento (a) referência; (b) com camada nucleadora (semente); (c) com filme; (d) filme decorado com 0,01 mmol de AgNO <sub>3</sub> (Ag1); (e) filme decorado com 0,02 mmol de AgNO <sub>3</sub> (Ag2) e (f) filme decorado com 0,04 mmol de AgNO <sub>3</sub> (Ag3). Fonte: Autoria própria (2022).....	42
Figura 9 - Diagrama esquemático para produção do compósito SnO <sub>2</sub> /Pasta de cimento. Fonte: Autoria própria (2022) .....	42
Figura 10 - Resultado da análise de DRX. (1) SnO <sub>2</sub> ; (2) Ag <sub>2</sub> O; (3) CaOH <sub>2</sub> ; (4) C-S-H; (5) Etringita; (6) Calcita. Fonte: Autoria própria (2022).....	45

Figura 11 – Imagens de MEV das amostras de: (a) pasta; (b) semente; (c) filme; (d) Ag1; (e) Ag2; (f) Ag3. Fonte: Autoria própria (2022) .....	47
Figura 12 - (a) Degradação do corante AM durante o processo de fotocatalise; (b) Constante cinética; Espectros de absorbância para (c) SI, (d) Ag, (e) ISO, (f) OA e (g) p-BQ. Fonte: Autoria própria (2022) .....	48
Figura 13 - Amostra SI partida ao meio após processo de fotocatalise do AM. Fonte: Autoria própria (2022).....	50
Figura 14 - (a) Degradação do corante AM durante o processo de foto-Fenton; (b) Constante cinética; Espectros de absorbância para (c) Ref, (d) Ag1, (e) Ag2 e (f) Ag3. Fonte: Autoria própria (2022).....	52
Figura 15 - (a) Degradação do corante VM durante o processo de foto-Fenton; (b) Constante cinética; Espectros de absorbância para (c) Ref, (d) Ag1, (e) Ag2 e (f) Ag3. Fonte: Autoria própria (2022).....	54
Figura 16 - Degradação dos corantes (a) AM e (b) VM durante o processo de foto-Fenton; Constante cinética para (c) AM e (d) VM; Espectros de absorbância para (e) Ref, (f) Ag1, (g) Ag2 e (h) Ag3. Fonte: Autoria própria (2022) .....	57
Figura 17 - Amostra Ag3 submetida ao processo de foto-Fenton com o pH variando de 2 à 6. (a) Degradação do AM; (b) Degradação do VM, analisado no comprimento de onda 426 nm para pH 6 e no comprimento de onda 533 nm para pH 2 e 4; (c) Constante cinética para o AM; (d) Constante cinética para o VM; (e) Espectro de absorbância para pH 2; (f) Espectro de absorbância para pH 4. Fonte: Autoria própria (2022) .....	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sistemas típicos de POAs. ....	16
Tabela 2 – Condições de síntese do SnO <sub>2</sub> pelo método hidrotérmico e características do material obtido.....	30
Tabela 3 - Abreviação para amostras de fotocatalise.....	38
Tabela 4 - Abreviação para amostras de foto-Fenton. ....	39
Tabela 5 - Ângulo de contato para as amostras de pasta de cimento.....	43
Tabela 6 - Tamanho do cristalito para SnO <sub>2</sub> e Ag <sub>2</sub> O. ....	46
Tabela 7 - Constante cinética e valores de degradação aos 180 minutos para os processos de fotocatalise utilizando apenas AM.....	49
Tabela 8 - Constante cinética e valores de degradação aos 180 minutos para os processos de foto-Fenton utilizando apenas AM. ....	51
Tabela 9 - Constante cinética e valores de degradação aos 180 minutos para os processos de foto-Fenton utilizando apenas VM. ....	55
Tabela 10 - Constante cinética e valores de degradação aos 180 minutos para os processos de foto-Fenton utilizando a mistura de AM e VM. ....	58
Tabela 11 – Constante cinética e valores de degradação aos 180 minutos para a amostra Ag <sub>3</sub> utilizando a mistura de AM e VM em diferentes condições de pH. ....	60

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>Ag<sub>2</sub>O</b>	Óxido de Prata
<b>AgNO<sub>3</sub></b>	Nitrato de Prata
<b>AM</b>	Azul de Metileno
<b>CBIC</b>	Câmara Brasileira da Indústria da Construção
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Carbono
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>CP</b>	Cimento Portland
<b>C-S-H</b>	Silicatos de Cálcio Hidratados
<b>DRX</b>	Difratometria de Raios-X
<b>e<sup>-</sup></b>	Elétron
<b>h<sup>+</sup></b>	Buraco
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Peróxido de Hidrogênio
<b>ICDD</b>	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>NaOH</b>	Hidróxido de Sódio
<b>NBR</b>	Norma Brasileira
<b>NO<sub>x</sub></b>	Óxido de Nitrogênio
<b>O</b>	Oxigênio
<b>•O<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	Radical Superóxido
<b>OH<sup>•</sup></b>	Radical Hidroxila
<b>POA</b>	Processo Oxidativo Avançado
<b>SnCl<sub>2</sub></b>	Cloreto de Estanho
<b>SnO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Estanho
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Titânio
<b>UV-Vis</b>	Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível
<b>VM</b>	Vermelho de Metila
<b>ZnO</b>	Óxido de Zinco

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	20
2.1 OBJETIVO GERAL .....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	21
3.1 CIMENTO PORTLAND .....	21
3.2 DIÓXIDO DE ESTANHO: VISÃO GERAL .....	25
3.3 DIÓXIDO DE ESTANHO: SÍNTESE SOLVOTÉRMICA .....	28
3.4 DIÓXIDO DE ESTANHO: FOTOCATÁLISE .....	31
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	36
4.1. MATERIAIS .....	36
4.2 PREPARO DA PASTA DE CIMENTO.....	36
4.3 PREPARO DA CAMADA NUCLEADORA.....	36
4.4 CRESCIMENTO HIDROTÉRMICO.....	37
4.5 PRODUÇÃO DE AMOSTRAS DECORADAS.....	37
4.6 AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA .....	37
4.7 AVALIAÇÃO FENTON- <i>LIKE</i> .....	38
4.8 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX).....	39
4.9 ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL (UV-Vis).....	39
4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	40
4.11 ENSAIO DE ÂNGULO DE CONTATO .....	40
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	41
5.1 APARÊNCIA DAS AMOSTRAS.....	41
5.2 ÂNGULO DE CONTATO.....	43
5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX).....	44

5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	46
5.5	ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL (UV-Vis).....	47
5.5.1	<b>Fotocatálise: Corante Azul de Metileno</b> .....	47
5.5.2	<b>Foto-Fenton: Corante Azul de Metileno</b> .....	50
5.5.3	<b>Foto-Fenton: Corante Vermelho de Metila</b> .....	53
5.5.4	<b>Foto-Fenton: Mistura Corante Azul de Metileno e Vermelho de Metila</b> ....	56
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	61
7	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	63

## 1. INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje, um dos grandes problemas globais tem sido a contaminação das águas de rios, lagos, mares, etc. Isso acontece pelo despejo indevido de águas parcialmente tratadas ou até mesmo não tratadas provenientes de fábricas e indústrias que fazem uso de diversos produtos químicos em grande escala. Águas contaminadas contêm uma grande variedade de poluentes, como por exemplo, corantes, metais pesados, resíduos de produtos farmacêuticos, pesticidas e assim por diante. Esses poluentes afetam não apenas os microrganismos, animais e vida aquática, mas também podem ser extremamente prejudiciais para os seres humanos (DE ARAÚJO et al., 2016; HOLKAR et al., 2016).

Para o tratamento das águas existem muitas técnicas amplamente utilizadas como filtração, floculação, adsorção, degradação biológica, processos de oxidação avançados (POAs) e até mesmo a combinações entre elas (ARAGAW; BOGALE, 2021; BOJANOWSKA-CZAJKA, 2021; HOLKAR et al., 2016; WANG et al., 2021; ZHANG et al., 2021). No entanto, algumas dessas técnicas podem apresentar certas limitações, dentre elas estão a necessidade do uso de equipamentos muito caros, processos relativamente lentos e até uma baixa eficiência de degradação (ARAGAW; BOGALE, 2021; HOLKAR et al., 2016; WANG et al., 2021; ZHANG et al., 2021). Diante disso, as técnicas de tratamento envolvendo os POAs que geram espécies reativas de oxigênio, amplamente conhecidas por serem altamente reativas e não seletivas, se mostram interessantes para solucionar tais questões ambientais (DE ARAÚJO et al., 2016; MA et al., 2021; NOGUEIRA et al., 2007; RAMOS et al., 2015; ZHANG et al., 2021). Os POAs são amplamente estudados e geralmente usam ozônio, peróxido de hidrogênio, reação de Fenton e irradiação na região UV (SOUZA, 2010). Podemos ver os sistemas típicos de POAs descritos na Tabela 1.

Dentre eles, a fotocatalise heterogênea tem sido continuamente estudada por conta da total mineralização dos poluentes tóxicos e pela relação custo/benefício do tratamento. Além da mineralização dos poluentes, se trata de uma técnica efetiva que também é bastante utilizada para reduzir a presença de gases nocivos transformando-os em elementos menos perigosos. Esse modelo de fotocatalise é, portanto, de interesse para o desenvolvimento de novos materiais avançados voltados à construção civil. Na fotocatalise heterogênea, em particular, o catalisador se encontra no estado sólido, envolve o uso de um material semiconductor que é ativado pela luz (geralmente usa-se radiação UV) e, além disso, permite no final do processo sua fácil

recuperação, bem como a reutilização do catalisador, ou seja, contribuindo para que este processo tenha um menor custo (KISEN, 2017).

**Tabela 1 - Sistemas típicos de POAs.**

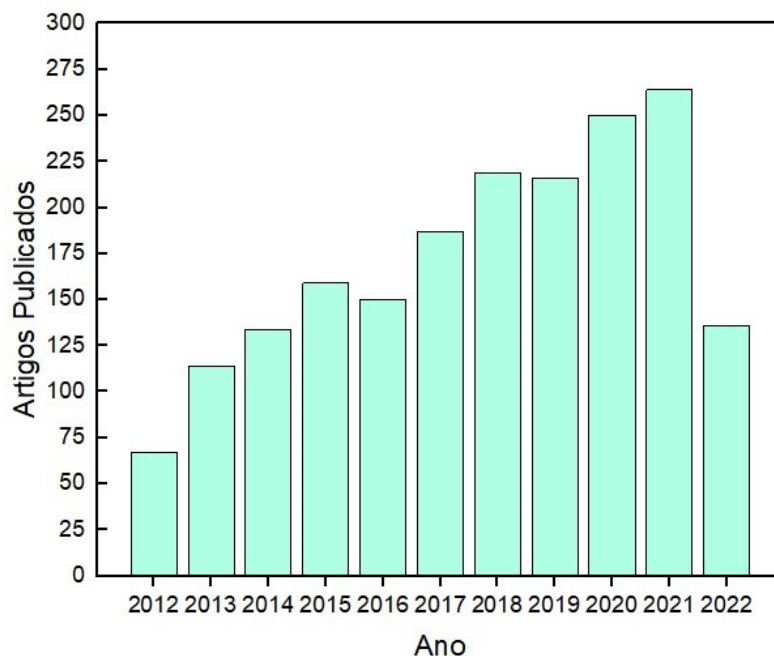
<b>Processos</b>	<b>Homogêneos</b>	<b>Heterogêneos</b>
Com irradiação	O <sub>3</sub> /UV	Fotocatálise Heterogênea (Semicondutor/O <sub>3</sub> /UV)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
	Foto-Fenton	
Sem irradiação	O <sub>3</sub> /HO <sup>-</sup>	O <sub>3</sub> /Catalisador
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	Reativo de Fenton	

**Fonte: Adaptado de (SOUZA, 2010).**

Para a atividade fotocatalítica de fato acontecer na superfície do material, o catalisador escolhido precisa ser irradiado com uma luz que tem energia igual ou superior ao seu *band gap*, gerando os pares de elétron/buraco ( $e^-/h^+$ ) que vão atuar como portadores de cargas para promover as reações desejadas. Materiais semicondutores irradiados são considerados bons fotocatalisadores devido a sua habilidade de gerar uma eficiente separação dos pares  $e^-/h^+$  (FATHIMA BEEVI; SREEKALA; BEENA, 2021). As propriedades fotofísicas dos materiais semicondutores são fortemente relacionadas com as suas composições, morfologias, tamanho, estrutura, bem como imperfeições (LA PORTA; TAFT, 2021, 2020; LA PORTA; LONGO, 2017). Sendo assim, estudos avaliam maneiras de melhorar a eficiência da atividade fotocatalítica desses semicondutores. Entre os materiais mais utilizados para esta proposta, em particular, podemos destacar o TiO<sub>2</sub> e o ZnO, que são semicondutores do tipo-n bem conhecidos por possuírem excelentes propriedades, bem como, posições de bandas de valência e condução relevantes para promover diversas reações de interesse fotocatalítico, enquanto temos outros semicondutores que ainda são menos reportados, como por exemplo, o SnO<sub>2</sub> (LA PORTA et al., 2014; SILVA JUNIOR et al., 2015; WANG; LI, 2015). Apesar do SnO<sub>2</sub> estar sendo mais investigado em outros campos de pesquisa, o interesse neste sistema como catalisador tem crescido consideravelmente ao longo da última década, como é apresentado na Figura 1. Particularmente, isso é provavelmente devido à sua não toxicidade, baixo custo, estabilidade a



longo prazo, transparência óptica e alta mobilidade eletrônica (AYELERU et al., 2019; PUGA; NAVÍO; HIDALGO, 2021).



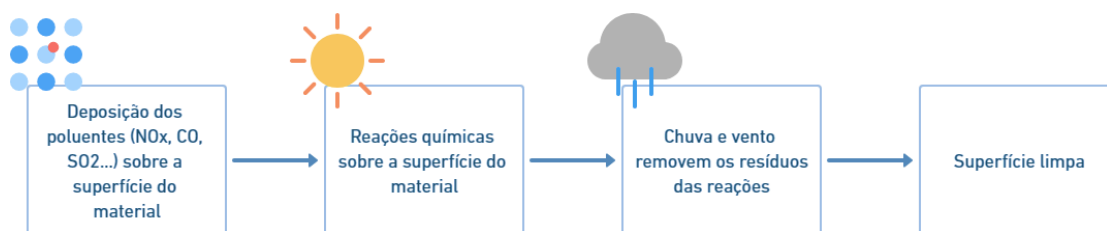
**Figura 1 - Artigos publicados com a temática de SnO<sub>2</sub> aplicado a fotocatalise.**  
Fonte: Base de dados Scopus. Acesso em: 20 de abril de 2022

O SnO<sub>2</sub> é um versátil material semicondutor do tipo n de alta estabilidade térmica e fácil preparação (AYELERU et al., 2019; PUGA; NAVÍO; HIDALGO, 2021). Hoje em dia, ele já é utilizado como catalisador em diversas sínteses orgânicas, como eletrólito sólido e sensor de gás (A. M. AKHIR et al., 2019; FATHIMA BEEVI; SREEKALA; BEENA, 2021; FENG et al., 2021; GERVILLIÉ et al., 2021; ZHANG et al., 2020a). Porém, o SnO<sub>2</sub> pode possuir certas limitações para aplicações solares. Isso acontece por causa do seu *band gap* de ~3,6 eV e da sua rápida recombinação dos pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> (PRAKASH et al., 2016; PUGA; NAVÍO; HIDALGO, 2021). Com o objetivo de transpor essa limitação intrínseca do material, bem como melhorar ainda mais o seu desempenho, estudos mais recentes combinaram o SnO<sub>2</sub> com outros semicondutores como por exemplo, SnO<sub>2</sub>/rGO (TUAN et al., 2019), BiPO<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> (ZHAO et al., 2021), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> (VAN PHAM et al., 2021) e SnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O (KUMAR et al., 2020).

Além da possibilidade de combinar outros semicondutores com o SnO<sub>2</sub>, é bem conhecido que o método de processamento também é importante no projeto de novos

catalisadores. Sabendo disso, diferentes métodos de processamento foram amplamente desenvolvidos nas últimas décadas para obtenção dos SnO<sub>2</sub> com características desejadas (PUGA; NAVÍO; HIDALGO, 2021; WANG; LI, 2015). Dentre eles, destacam-se o método hidrotérmico que é uma estratégia simples, barata e ambientalmente amigável para obtenção de uma grande variedade de materiais (DARR et al., 2017; SHI; SONG; ZHANG, 2013; VIET; THI; HIEU, 2016). Além disso, sintetizar um catalisador por meio do método hidrotérmico apresenta algumas vantagens como: alta pureza das partículas, boa dispersão e tamanhos uniformes de partículas (YANG et al., 2019), uma vez que, as reações ocorrem geralmente em um sistema fechado usando água (SUDRAJAT et al., 2021) em alta temperatura e em alta pressão (NAGARAJU et al., 2021; WEI et al., 2020). O método hidrotérmico é derivado do método solvotérmico, uma vez que este último pode-se utilizar outros solventes, bem como a mistura entre eles, não se limitando somente à água (ZHENG et al., 2009).

Paralelamente a isso, é observado que o desenvolvimento dos materiais à base de cimento Portland, como concreto e argamassa, apresenta grande relação com o progresso das aplicações em engenharia civil. Esses compósitos de cimento Portland são amplamente utilizados por possuírem um baixo custo e por se adaptarem a diversas situações de uso. As pesquisas envolvendo materiais cimentícios estão avançando para a produção de estruturas mais leves, resistentes e duráveis (NORHASRI; HAMIDAH; FADZIL, 2017). Com o propósito de corroborar com a melhoria do desempenho dos materiais cimentícios, nanopartículas de diversos óxidos estão sendo testadas, como: SnO<sub>2</sub> (FLORES et al., 2017; NOGUEIRA et al., 2018), TiO<sub>2</sub> (NATH et al., 2012) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NORHASRI; HAMIDAH; FADZIL, 2017). Além disso, o revestimento destes materiais com nanopartículas podem promover uma elevada atividade fotocatalítica que também é a grande responsável pela característica de autolimpeza observada nesses novos materiais desenvolvidos para aplicações avançadas em engenharia civil (BARBUDO et al., 2020; DORKIS; COHEN; TOBÓN, 2019; NATH et al., 2012; SAKTHIVEL et al., 2018). Essa característica de autolimpeza que acompanha a propriedade fotocatalítica traz um aumento da vida útil do material cimentício, devido a capacidade de reduzir a presença de poluentes sobre sua superfície quando temos a presença de luz (BARBUDO et al., 2020; NATH et al., 2012; SAKTHIVEL et al., 2018). Na Figura 2, é apresentado um fluxograma de como acontece esse processo para os materiais cimentícios.



**Figura 2 – Representação do fluxo referente ao processo de autolimpeza para materiais cimentícios.**  
**Fonte: Autoria própria (2022)**

Nesse trabalho, foi construído um filme de SnO<sub>2</sub> sobre a superfície da pasta de cimento por meio do método hidrotérmico. Então, a atividade fotocatalítica do composto SnO<sub>2</sub>/pasta de cimento foi investigada através da degradação do corante azul de metileno (AM) e do vermelho de metila (VM) sob irradiação de luz ultravioleta. O material também foi decorado com óxido de prata (Ag<sub>2</sub>O) e submetido ao processo de Fenton-*like*. Esse trabalho oferece uma nova perspectiva para o uso de materiais fotocatalíticos para a construção civil. Até onde sabemos, este é o primeiro estudo da literatura que utiliza nanopartículas de SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> decorado com Ag<sub>2</sub>O como revestimento de materiais cimentícios (pasta de cimento) como estratégia para mitigar os problemas ambientais, especialmente aqueles relacionados ao tratamento de efluentes com características complexas.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral consiste em preparar um revestimento de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> decorado com Ag<sub>2</sub>O sobre superfícies de pasta de cimento. A partir disso, utilizar técnicas de caracterização para avaliar as propriedades físicas e fotocatalíticas das nanopartículas de SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> decorado com Ag<sub>2</sub>O. Essas avaliações vêm para contribuir no desenvolvimento de novos materiais cimentícios com propriedades fotocatalíticas.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e aplicar as nanopartículas de SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> decorado com Ag<sub>2</sub>O sobre a superfície de pasta de cimento pelo processo hidrotérmico;
- Caracterizar as propriedades dos materiais pelo ponto de vista estrutural e morfológico;
- Investigar a capacidade fotocatalítica dos novos materiais obtidos por meio da degradação de soluções contendo os corantes AM e VM.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 CIMENTO PORTLAND

No século XIX, Joseph Aspdin desenvolveu a base daquilo que conhecemos hoje como "Cimento Portland" (NEVILLE; BROOKS, 2010). O cimento Portland é um aglomerante obtido da mistura entre calcário e argila calcinada, na qual são compostas basicamente de cálcio, silício, alumínio e ferro (JADHAV; DEBNATH, 2011). No Brasil, para diferentes tipos de aplicação da engenharia civil, existem diversas formulações de cimento Portland disponíveis no mercado. Para regularizar a produção e garantir a qualidade do produto existe uma normatização sobre a produção de cimento Portland que é regida pela ABNT NBR 16697:2018. Desta forma, o cimento Portland pode ser classificado com base na sua composição em diferentes classes, sendo as seguintes:

- O cimento denominado como CP-I, também conhecido como "Cimento Portland Comum", é um cimento que não possui em sua composição nenhum tipo de aditivo. Por suas aplicações serem atualmente bastante limitadas, neste caso, essa formulação é quase ausente no mercado;
- O cimento CP-II, também conhecido como "Cimento Portland Composto", diferente do CP-I possui adição de outros componentes em sua mistura, que contribuem para melhorar as características da matriz cimentícia obtida. Em geral, existem 3 tipos de adições feitas ao CP-II, que são identificadas por letras. Por exemplo, o CP-II-E possui em sua composição escórias de alto forno, que segundo a normatização da ABNT NBR:2018, estipula o limite desse material no cimento entre 6% a 34% com base na porcentagem de massa. Por outro lado, o CP-II-Z possui em sua composição a incorporação de material pozolânico, e segundo a normativa o limite é de 6% a 14% com a possibilidade de haver material carbonático em até 15%. O CP-II-F possui material carbonático em sua composição com os limites variando entre 11% à 25%;
- O cimento CP-III, também conhecido como "Cimento Portland de Alto-forno", assim como o CP-II-E tem em sua composição escória de alto forno. Porém, o

principal fator para diferenciar os dois é que para o CP-III é baseado no limite de escória de alto forno. Em particular, no CP-III a incorporação pode variar de 35% até 70% de escória;

- O cimento CP-IV, também conhecido como "Cimento Portland Pozolânico", segue a mesma ideia do CP-III em relação ao CP-II-E, mas com seu equivalente CP-II-Z. Notavelmente, o CP-IV tem em sua composição cerca de 15% a 50% de material pozolânico. Ambos, CP-III e CP-IV possuem uma margem de até 10% para a presença de materiais carbonáticos;
- O cimento CP-V, também conhecido como "Cimento Portland de Alta Resistência Inicial", apresenta uma alta reatividade nas primeiras horas de aplicação em função do seu processo de fabricação, isso faz com que ele atinja resistências elevadas em um curto intervalo de tempo. Portanto, o CP-V é muito utilizado em aplicações que necessitam um tempo de desforma relativamente menor. Em relação a composição, o CP-V, segundo a ABNT NBR 16697:2018, deve possuir entre 90% e 100% de clínquer e sulfatos de cálcio em sua composição, com uma margem de até 10% para a presença de materiais carbonáticos, assim como o CP-III e CP-IV.

Contabilizando todas as classes de cimento citadas acima, o aumento do consumo de cimento para a produção de compósitos pode ser observado através dos dados disponibilizados pela Câmara Brasileira da Indústria da Construção (CBIC). Segundo dados da CBIC, em 2020 foram produzidos mais de 61 milhões de toneladas de cimento no Brasil. Isso representa um aumento de 7% quando comparado ao ano anterior, bem como, um aumento de aproximadamente 44% quando comparado aos dados de produção mais antigos disponíveis, referentes ao ano de 2003. Ao mesmo tempo, a intensificação das atividades de diferentes setores industriais tem gerado uma grande quantidade de resíduos no ar, no solo e na água (ARAGAW; BOGALE, 2021; BOJANOWSKA-CZAJKA, 2021; WANG et al., 2021; ZHANG et al., 2021).

Nos últimos anos, a engenharia tem buscado maneiras de promover a redução da concentração de poluentes no meio ambiente (ARAGAW; BOGALE, 2021; LUO et al., 2020;

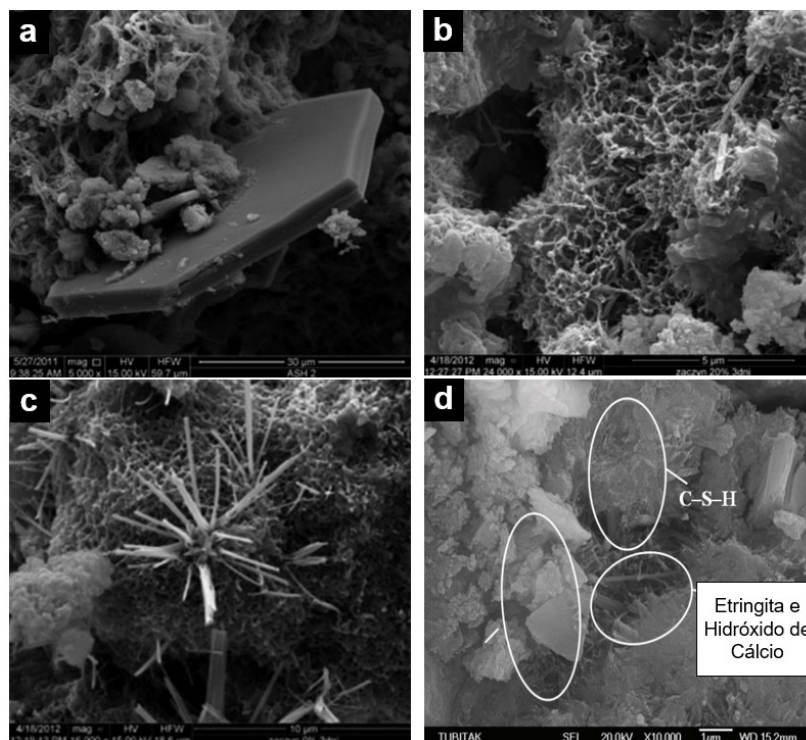
ZHANG et al., 2021). Parte desses esforços estão em modificar matrizes cimentícias através da incorporação de nanomateriais (FLORES et al., 2017; LUO et al., 2020; NATH et al., 2012; NOGUEIRA et al., 2018; NORHASRI; HAMIDAH; FADZIL, 2017). Além de potencialmente econômicas, essas novas abordagens tecnológicas podem representar uma estratégia mais eficiente na redução da despoluição do meio ambiente. Esse tipo de aplicação ainda pode atuar em conjunto com outros sistemas existentes, tendo em vista que o Brasil exige o tratamento dos gases liberados nos processos industriais e estabelece limites para a máxima emissão de poluentes atmosféricos, pela RESOLUÇÃO CONAMA N° 436, de 22/12/2011. Portanto, estes materiais cimentícios avançados, como os desenvolvidos nesta pesquisa, podem desempenhar um papel mais proeminente no futuro.

É bem conhecido que compósitos de matriz cimentícia, como o concreto e a argamassa, aplicados em processo de fotocatalise heterogênea está entre as tecnologias estudadas para mitigar esses problemas ambientais. A este respeito, em particular, a incorporação de materiais semicondutores na camada superficial do pavimento contribui para melhorar a qualidade do ar urbano (com a degradação de poluentes presentes no ar), bem como, podem desempenhar um importante papel no tratamento de efluentes (ARAÚJO et al., 2020; LUO et al., 2020; SHAKRANI et al., 2018). Uma vez que, o pavimento apresenta uma grande área de contato disponível para as reações de fotocatalise e, ele está presente em diversos locais como em estacionamentos, calçadas, ruas, pátios, áreas de lazer, praças, entre outros. Além de estar constantemente submetido ao contato com as principais fontes móveis de poluição atmosférica, o tráfego de veículos.

Outro exemplo de compósito são peças pré-moldadas de concreto com argamassa superficial translúcida e fotocatalítica através da incorporação de partículas de vidro reciclado (ROSSO, 2019), que trata-se de um compósito com elevada capacidade e longevidade na degradação dos óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) presentes na atmosfera. A incorporação do vidro reciclado na argamassa permite que a radiação ultravioleta penetre na argamassa ativando uma maior quantidade de nanopartículas do semicondutor e, portanto, aumentando a atividade fotocatalítica da peça.

Além de permitir a atividade fotocatalítica, a incorporação de novos elementos na mistura do compósito pode causar mudanças significativas nas propriedades do material, como a perda de trabalhabilidade devido a capacidade do material incorporado de absorver a água do sistema (SAKTHIVEL et al., 2018), o ganho de resistência à compressão (SAKTHIVEL et al.,

2018) e até a perda desta (ROSSO, 2019), dependendo das condições do material incorporado e do planejamento do traço, uma vez que eles podem afetar a microestrutura do material. Em geral, essas mudanças são observadas através de micrografias, como mostrado na Figura 3(a-d). A matriz de cimento possui produtos hidratados bem conhecidos, veja a Figura 3(a-c), enquanto que a combinação deles sobre a superfície de uma argamassa comum pode ser observado na Figura 3(d). Porém, se tratando de fotocatalise em matrizes cimentícias o processo ainda pode sofrer influência de alguns fatores, como por exemplo: a intensidade de radiação (YU et al., 2018), concentração do fluxo do poluente (SIKKEMA; ONG; ALLEMAN, 2015), teor de semiconductor (SPIESZ; ROUVAS; BROUWERS, 2016), taxa de fluxo (SIKKEMA; ONG; ALLEMAN, 2015), umidade relativa do ar (YU et al., 2018) e relação água/cimento (ZHAO et al., 2017).



**Figura 3 – Morfologia do (a) hidróxido de cálcio (FRANUS; PANEK; WDOWN, 2015); (b) silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (FRANUS; PANEK; WDOWN, 2015); (c) etringita (FRANUS; PANEK; WDOWN, 2015) e (d) argamassa (BIRICIK; SARIER, 2014).**

Apesar do impacto nas propriedades já existentes, a presença de semicondutores fotocatalíticos na superfície do compósito cimentício também adiciona uma nova característica de autolimpeza ao material (AUSTRIA, 2015; BARBUDO et al., 2020; NATH et al., 2012;



SAKTHIVEL et al., 2018). Devido a essa característica, a parte estética do material é preservada por um tempo mais prolongado, porque essas propriedades fotocatalíticas contribuem para evitar a manifestação de manchas causadas pela deposição de poluentes e pela proliferação microrganismos (AUSTRIA, 2015). Enquanto, no concreto armado, a parte estrutural é preservada devido a diminuição da corrosão causada por ação de cloretos (NATH et al., 2012).

### 3.2 DIÓXIDO DE ESTANHO: VISÃO GERAL

Na natureza, o SnO<sub>2</sub> é encontrado na forma do mineral cassiterita, possuindo uma estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo (com parâmetro de rede  $a = b = 4,7374 \text{ \AA}$  e  $c = 3,1864 \text{ \AA}$ ), conforme apresentado na Figura 4(b-II). Com base nesta representação, podemos observar que a estrutura tetragonal do tipo rutilo do SnO<sub>2</sub> é constituída de clusters octaédricos, na qual um átomo de estanho é coordenado com seis átomos de oxigênio [SnO<sub>6</sub>] (BATZILL; DIEBOLD, 2005; CAROTTA et al., 2008). Além do mais, como mencionado anteriormente, o SnO<sub>2</sub> é um óxido metálico do tipo n obtido das combinações de Sn<sup>+4</sup> e O<sup>-2</sup> com um *band gap* de ~3,6 eV, apresentando propriedades semicondutoras com potencial de uso em diferentes campos de aplicação (AYELERU et al., 2019; PUGA; NAVÍO; HIDALGO, 2021). Esse material apresenta as seguintes características físico-químicas:

- Alta transparência (KILIÇ; ZUNGER, 2002);
- Estrutura tetragonal (grupo espacial  $P4_2/mnm$ ) (BATZILL; DIEBOLD, 2005);
- Estado de Oxidação: Sn<sup>+2</sup> e Sn<sup>+4</sup> (AYELERU et al., 2019);
- Ponto de Fusão: 232 °C (CHEMICAL RUBBER COMPANY, 2003);
- Ponto de Ebulição: >1900 °C (MAGALHÃES, 2006);
- Densidade: 6,99 g/cm<sup>3</sup> (BATZILL; DIEBOLD, 2005).

No entanto, sob altas temperaturas, essa estrutura do tipo rutilo do SnO<sub>2</sub> sofre o fenômeno polimorfismo, possuindo um arranjo atômico distinto para a mesma composição química, e outras estruturas têm sido repostadas para este material. Partindo da estrutura de rutilo, é possível variar a pressão e obter estruturas do tipo:  $Pn\bar{m}$  (12 GPa);  $Pbcn$  (17GPa); pirita,  $Pa\bar{3}$  (17 GPa);  $Pbca$  (18 GPa);  $Fm\bar{3}m$  (24 GPa); e  $Pnam$  (33 GPa) (ERDEM; KART;

CAGIN, 2014; GRACIA; BELTRÁN; ANDRÉS, 2007). Todas estruturas polimórficas do  $\text{SnO}_2$  estão representadas na Figura 4(b). Com essa mudança estrutural, o valor de *band gap* do  $\text{SnO}_2$  varia entre 3,80 eV (para estruturas do tipo *Pbcn*) e 2,84 eV (para estruturas do tipo *Pnam*) (GRACIA; BELTRÁN; ANDRÉS, 2007).

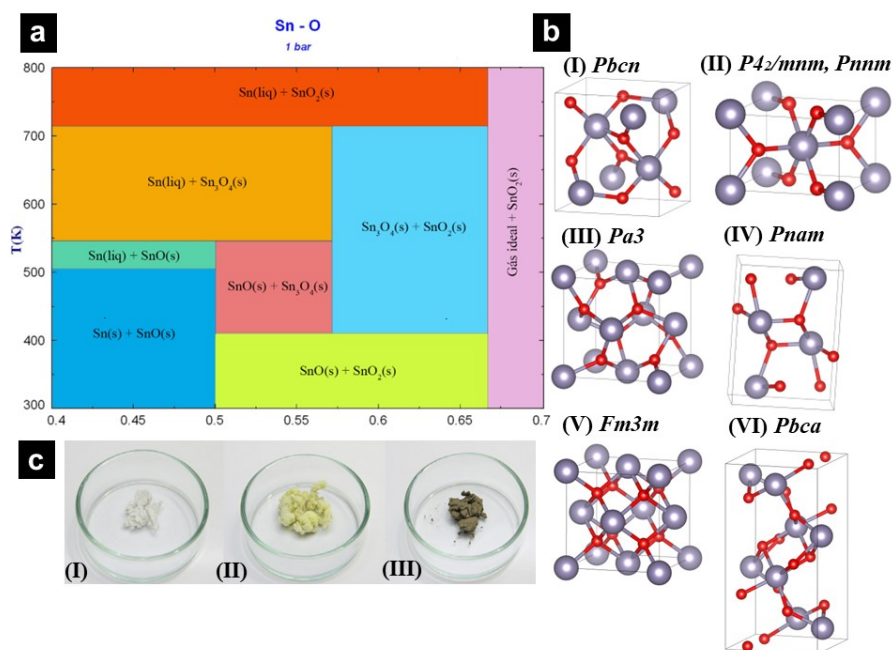


Figura 4 – (a) Diagrama de fase do sistema Sn-O, adaptado de LEITNER; SEDMIDUBSKÝ, 2019; (b) Estruturas polimórficas do  $\text{SnO}_2$  (O em vermelho e Sn em roxo); (c) Fotos de materiais sintetizados pelo processo de redução carbonotermal. (I)  $\text{SnO}_2$ , (II)  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  e (III)  $\text{SnO}$ , adaptado de ORLANDI, 2020.

Ilustrado pela Figura 4(a), podemos ver o diagrama de fases para o sistema Sn-O. Baseado neste diagrama, podemos observar que o  $\text{SnO}_2$  se apresenta como o óxido mais estável, e também temos óxidos intermediários como  $\text{SnO}$  e  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ . Assim, nesse sistema vemos que a fase de  $\text{SnO}_2$  é estável a temperatura ambiente (DAS; JAYARAMAN, 2014). No entanto, o  $\text{SnO}_2$  em sua forma estequiométrica não é considerado como sendo um bom material condutor. Em particular, isso se deve principalmente porque as propriedades elétricas são dependentes de desvios da composição, bem como da concentração de átomos de Sn intersticiais (ARAÚJO, 2013; PAGANINI, 2012) Além disso, acredita-se que outras composições estequiométricas também possam ser estáveis em temperatura ambiente, como o  $\text{SnO}$  e  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  (ORLANDI, 2020). Na Figura 4(c) variadas cores estão representando as diferentes composições estequiométricas do sistema Sn-O produzidas através do método de redução carbotérmica.

Dentre as diferentes estequiometrias deste material, em particular, a composição SnO<sub>2</sub> é a mais estudada na literatura, sendo também o foco desta dissertação. Assim, o SnO<sub>2</sub> vem sendo estudado para diferentes aplicações como na fabricação de baterias de lítio-íon, como varistores, e em sensores de gás, sendo essa última uma de suas aplicações mais populares (A. M. AKHIR et al., 2019; FENG et al., 2021; LIU et al., 2020; WEI et al., 2020; ZHANG et al., 2020a). Além de ser utilizado nesses diferentes tipos de aplicações, mais recentemente, materiais baseados no SnO<sub>2</sub> têm sido bastante utilizados em fotocatalise (TUAN et al., 2019). Com o intuito de melhorar seu desempenho nesta aplicação, os pesquisadores têm explorado modificações químicas, como por meio de dopagem e decoração do SnO<sub>2</sub>, e também combinando com ele semicondutores com menor *band gap*, dessa forma aumentando sua eficiência nas reações de interesse. Alguns exemplos de semicondutores que foram combinados com o SnO<sub>2</sub> em aplicações fotocatalíticas são: TiO<sub>2</sub> (TALINUNGSANG et al., 2019), ZnO (ZHENG et al., 2009), rGO (TUAN et al., 2019), BiPO<sub>4</sub> (ZHAO et al., 2021), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (VAN PHAM et al., 2021) e Ag<sub>2</sub>O (KUMAR et al., 2020).

Em especial, o Ag<sub>2</sub>O é um material semicondutor do tipo p com um *band gap* de ~1.5 eV conhecido pela sua coloração marrom escura (KUMAR et al., 2020; TORABI et al., 2020). Ele é um semicondutor que possui a presença de prata (Ag), e os metais nobres como Ag, ouro, paládio, cobre, níquel e platina podem ser depositados sobre diversos óxidos semicondutores para melhorar ainda mais sua atividade fotocatalítica (WANG; LI, 2015). Esses metais, por exemplo, podem contribuir para evitar a rápida recombinação dos pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> do SnO<sub>2</sub>, deixando os buracos livres para a formação dos radicais. Dentre os metais nobres, o Ag é uma boa alternativa por ter um custo menor quando comparado aos outros (WANG; LI, 2015).

Para sintetizar nanopartículas de Ag<sub>2</sub>O, podemos utilizar o nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>) como precursor sob altas temperaturas, podendo também obter partículas de Ag durante o processo (TAUFIK et al., 2017). Quando adicionamos Ag<sub>2</sub>O na superfície do SnO<sub>2</sub>, os elétrons migram da banda de condução do SnO<sub>2</sub> para a superfície das partículas de prata onde eles geram um grande potencial de redução. Ou seja, tem-se um grande aumento no processo fotocatalítico combinando os efeitos da prata de suprimir o efeito de recombinação dos pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> pelo efeito de barreira de Schottky e o alinhamento das bandas com SnO<sub>2</sub> que contribuem para favorecer as reações desejadas. Além disso, ainda temos o efeito de superfície de ressonância plasmônica da Ag que melhora ainda mais a absorção de energia sob a luz visível (THOMAS; DIONYSIOU; PILLAI, 2021).

### 3.3 DIÓXIDO DE ESTANHO: SÍNTESE SOLVOTÉRMICA

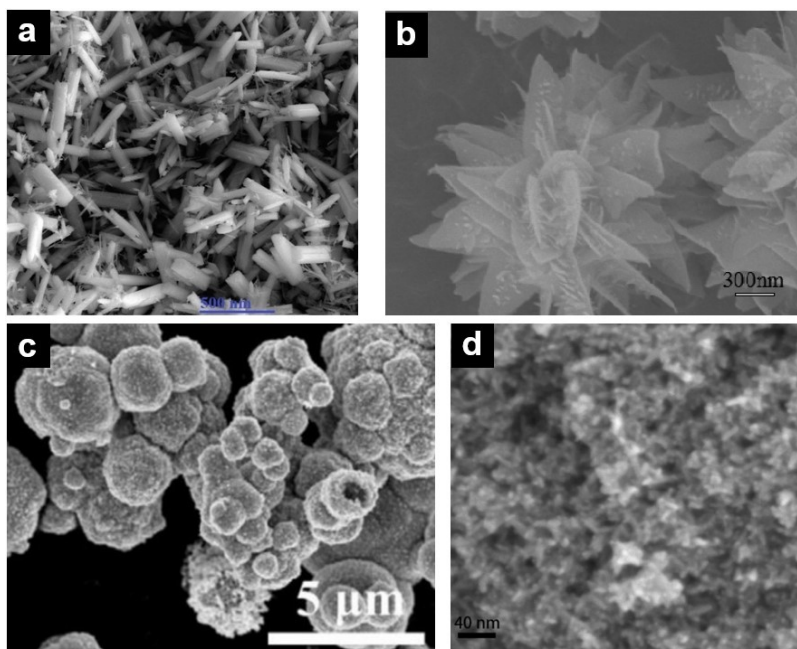
Os processos hidro(solvo)térmicos são importantes métodos na obtenção de materiais, uma vez que eles são otimizados para obter partículas de alta pureza, boa dispersão e tamanhos uniformes de partículas. Isso é importante, tratando-se de semicondutores, pois suas propriedades estão intimamente ligadas a sua composição, morfologia e tamanho (CHEN et al., 2014). Dessa forma, essa temática tem sido tópico de interesse para síntese de uma grande variedade de óxidos, especialmente no desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados para uso em catálise, uma vez que é interessante esses materiais terem uma alta superfície específica (ARAÚJO, 2013). Algumas abordagens têm sido utilizadas para melhorar a sensibilidade e seletividade desses óxidos, incluindo dopagem (A. M. AKHIR et al., 2019) e desenvolvimento de óxidos metálicos binários ou ternários (YANG et al., 2019). Devido a essas características, o processo hidro(solvo)térmico vem sendo utilizado em diversos tipos de aplicações como sínteses de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> (LI et al., 2021; PUGA; NAVÍO; HIDALGO, 2021), carbon dots (LI et al., 2021; ZHANG et al., 2018), BiPO<sub>4</sub> (ZHANG et al., 2018), nanocompósitos de SnO<sub>2</sub>, CdCO<sub>3</sub> e CdS (ZHANG et al., 2020b), entre outros. No entanto, a aplicação destes materiais semicondutores depende das características de sua estrutura eletrônica (LA PORTA; TAFT, 2021, 2020; LA PORTA; LONGO, 2017; MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017).

Sabendo disso, esse trabalho fez uso do método hidrotérmico utilizando o efeito da pressão na síntese para obter reações que só seriam possíveis em elevadas temperaturas. A síntese hidrotérmica pode ser definida como um método de síntese que depende da solubilidade dos minerais, no qual em certos casos se faz necessário o uso de mineralizantes. Eles facilitam a solubilidade de materiais que são quimicamente inertes modificando a solubilidade dos sólidos. Com isso, formam-se compostos intermediários que normalmente não estariam presentes na solução (ARMOA, 2007).

As características da estrutura cristalina e morfológica das nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, obtidas através do método hidrotérmico, estão ligadas aos seus parâmetros iniciais de síntese. Isso é, apesar dessas partículas geralmente serem apresentadas em formatos esféricos, aglomerados ou não, essa morfologia pode ser alterada utilizando agentes controladores morfológicos, como por exemplo o uso de glutamina para a produção de nanobastões de SnO<sub>2</sub>

(ALHARBI et al., 2020). Apresentam-se na Tabela 2 diferentes condições de temperatura e tempo, geralmente usadas em processos hidrotérmicos para obtenção de partículas de SnO<sub>2</sub>. Sendo importante ressaltar que não foram levadas em consideração as variáveis de agentes mineralizadores ou de agentes controladores morfológicos.

Para a Tabela 2, observa-se que, apesar de apresentarem diferentes morfologias, os óxidos de estanho possuem a mesma estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo, sendo ela a mais estável para o SnO<sub>2</sub>, enquanto as temperaturas variaram entre 110 °C e 230 °C, e o tempo entre 2 e 24 horas. O formato esférico apresentou-se como a estrutura morfológica mais recorrente, apesar de possuir pequenas diferenças no comportamento das partículas como o comportamento aglomerante e a formação de partículas ocas.



**Figura 5 – Diferentes morfologias para o SnO<sub>2</sub>:(a) bastão (ALHARBI et al., 2020); (b) formato de flor (CHEN et al., 2017); (c) formato de concha oca (LV et al., 2021); (d) formato esférico (NI et al., 2019).**

Diante do que foi apresentado, nota-se que pesquisas vêm sendo feitas com o propósito de reduzir as altas temperaturas e as pressões necessárias no processo hidro(solvo)térmico, pois muita energia é gasta e o processo traz perigos à segurança do operador. Hoje, já podemos obter partículas de 4 nm à 7 nm bem dispersas com boa atividade fotocatalítica utilizando uma temperatura entre 160 °C à 300 °C e com pressão de 8 MPa (CHU et al., 2014). Além disso, podemos aumentar consideravelmente a taxa de conversão utilizando um agente mineralizador

(FANG et al., 2007). As nanopartículas de SnO<sub>2</sub> obtidas pelo método hidro(solvo)térmico também mostram uma boa degradação de corantes quando submetidas a uma avaliação de sua atividade fotocatalítica (CHU et al., 2014; VIET; THI; HIEU, 2016). Dessa forma, a obtenção de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> pelo processo hidro(solvo)térmico se mostra uma boa estratégia para obtenção de novos materiais avançados para fotocatalise.

**Tabela 2 – Condições de síntese do SnO<sub>2</sub> pelo método hidrotérmico e características do material obtido.**

<b>AUTOR</b>	<b>TEMPERATURA E TEMPO</b>	<b>TAMANHO MÉDIO DAS PARTÍCULAS</b>	<b>ESTRUTURA CRISTALINA</b>	<b>MORFOLOGIA</b>
GODLAVEETI et al., 2021	130 °C / 2h	6 nm	Tetragonal do tipo rutilo	Formato esférico
LV et al., 2021	160 °C / 24h	100 nm	Tetragonal do tipo rutilo	Formato esférico de tamanho desigual aglomeradas em estrutura de concha esférica oca
ALHARBI et al., 2020	160 °C / 12h	51,18 nm	Tetragonal do tipo rutilo	Estrutura em bastão
SUTHAKARAN et al., 2020	160 °C / 12h	5,3 nm	Tetragonal do tipo rutilo	Aglomerado de estruturas esféricas
CHEN et al., 2017	160 °C / 6h	1 µm	Tetragonal do tipo rutilo	Formato de flor
VIET; THI; HIEU, 2016	135 °C / 24h	2,2 nm	Tetragonal do tipo rutilo	Formato esférico uniformemente distribuído com alguns pontos de aglomeração
PUGA; NAVÍO; HIDALGO, 2021	190 °C / 12h	6,6 nm	Tetragonal do tipo rutilo	Pequenos bastões com ramos
LI et al., 2021	180 °C / 12h	~12,5 nm	Tetragonal do tipo rutilo	Formato esférico
LIU et al., 2018	110 °C / 10h	~5 nm	Tetragonal do tipo rutilo	Formato esférico
NI et al., 2019	230 °C / 22h	~15 nm	Tetragonal do tipo rutilo	Formato esférico com aglomeração de partículas

Fonte: Autoria própria (2022)

### 3.4 DIÓXIDO DE ESTANHO: FOTOCATÁLISE

Nós podemos dividir o termo fotocatalise em duas partes: “foto” e “catalise”. Com base nisso, podemos dizer que a fotocatalise é um processo que acelera uma reação química quando estimulada pela absorção de luz na presença de um catalisador (DONG et al., 2018). Então, quando um material fotocatalisador é irradiado com uma energia igual ou superior à sua energia de *band gap*, os pares  $e^-/h^+$  são produzidos (HAMROUNI et al., 2014).

Dentro da fotocatalise ainda podemos dividi-la em dois tipos: homogênea e heterogênea (KISEN, 2017). É possível encontrar exemplos de fotocatalise heterogênea na construção civil em materiais produzidos com matrizes cimentícias que atuam como catalisadores em processos fotocatalíticos, como por exemplo quando é adicionado um semicondutor como  $TiO_2$  na composição do material (BARBUDO et al., 2020; NATH et al., 2012; SAKTHIVEL et al., 2018). Essa atividade fotocatalítica em um material cimentício se mostra interessante pois com essa nova característica o material passa a apresentar uma propriedade autolimpante, isso é, ele reduz a presença de poluentes sobre sua superfície quando temos a presença de luz. Essa nova propriedade pode ser usada para aumentar a vida útil dos materiais à base de cimento enquanto diminui a concentração de poluentes ambientais (BARBUDO et al., 2020; NATH et al., 2012; SAKTHIVEL et al., 2018).

Outras razões, para essa técnica ter se tornado bem relevante nos últimos anos, também são suportadas pelo seu positivo impacto ambiental como a possibilidade de decompor contaminantes como corantes, metais pesados e resíduos farmacêuticos que são encontrados em águas não tratadas (NASIR et al., 2020) e a contribuição para o desenvolvimento de novas fontes de energia limpa (MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017). Visto que um dos desafios ainda não resolvidos é o constante aumento na geração de gases, que por sua vez, contribuem para o agravamento do efeito estufa, por isso se faz necessário investigar novas tecnologias para mitigar futuras mudanças climáticas (NASIR et al., 2020).

Sabendo da importância da fotocatalise, agora podemos nos aprofundar em como ela acontece. Para um processo de reação fotocatalítica existem três passos principais:

1. Fotogeração de portadores de carga ( $e^-/h^+$ );
2. Separação do portador de carga e difusão para a superfície do catalisador;
3. Reação de oxirredução na superfície do fotocatalisador.

Assim, a origem deste processo está na absorção da energia de fótons, identificada na Figura 6(a) como “ $h\nu$ ”, que é responsável por excitar os elétrons ( $e^-$ ) promovendo um salto da banda de valência para a banda de condução do material, ou seja, deixando assim uma lacuna ou buraco ( $h^+$ ) na banda de valência. Em semicondutores, a carga dos pares  $e^-/h^+$  pode migrar para a superfície da partícula e produzir reações de oxidação e redução (MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017). Porém, depois de algum tempo o elétron fotoexcitado e o buraco podem voltar a se recombinar (FATHIMA BEEVI; SREEKALA; BEENA, 2021).

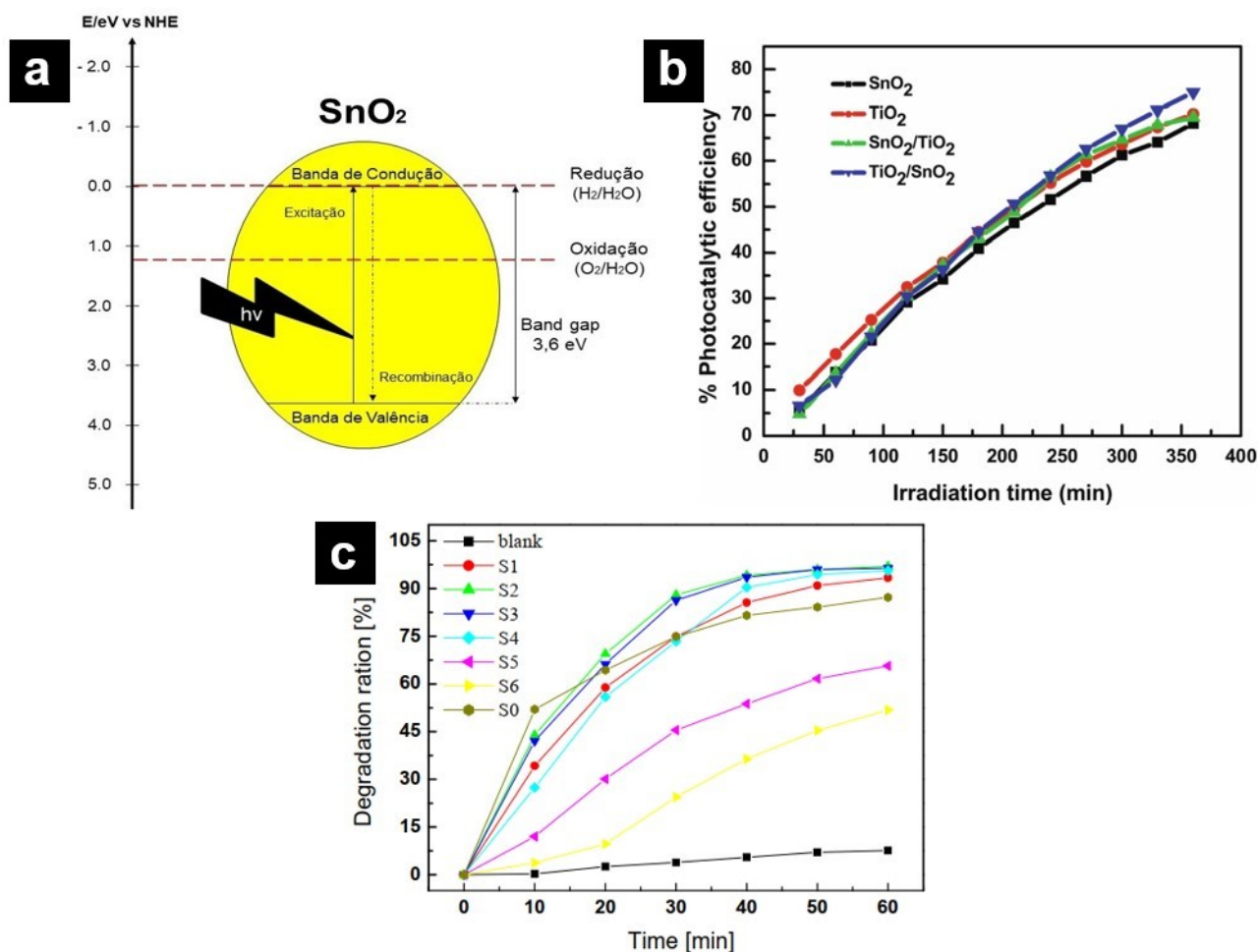
Como exemplo, na Figura 6(b), podemos observar a eficiência do  $\text{SnO}_2$  (~3,6 eV) e do  $\text{TiO}_2$  (~3,2 eV) de maneira separada e combinados em uma estrutura heterogênea em uma reação fotocatalítica para degradar o composto orgânico catiônico AM sob radiação ultravioleta. Além disso, na Figura 6(c), apresenta-se a estratégia de combinar o  $\text{SnO}_2$  com um metal, neste caso o Ag, para melhorar o desempenho do compósito. Essa combinação foi utilizada nesse caso para a degradação do corante laranja de metila usando diferentes proporções de  $\text{AgNO}_3$  como precursor. Diante desse cenário, observou-se um aumento da degradação em até 9% para 3 mMol de  $\text{AgNO}_3$  no compósito produzido através de preparação fotoquímica (WANG; LI, 2015). Dessa forma, podemos observar que a combinação do  $\text{SnO}_2$  com outros semicondutores ou metais nobres pode aumentar sua eficiência fotocatalítica. Nas Equações (1-11) são apresentadas as reações químicas que regem o comportamento especificamente da atividade fotocatalítica do  $\text{SnO}_2$  (ASSIS, 2021; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).





Para aumentar ainda mais a capacidade de degradação do SnO<sub>2</sub> pode-se unir a fotocatalise tradicional a outro POA que merece destaque, o processo de Fenton-*like*. Assim como os outros POAs, o processo de Fenton-*like* é uma forma eficiente de remover micro poluentes em águas residuais, a partir da geração de espécies radicais fortemente oxidantes (principalmente OH<sup>\*</sup>), levando a completa degradação destes poluentes em produtos não tóxicos, como por exemplo: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais inorgânicos (BOKARE; CHOI, 2014). Esses contaminantes orgânicos podem ser facilmente degradados quando induzidos ao tratamento fotoquímico.

A reação de Fenton é conhecida pela decomposição de peróxido de hidrogênio por ferro (II) que age como catalisador homogêneo para geração de radicais hidroxila. Esse processo foi observado inicialmente em 1876 por H.J.H. Fenton, e descrito em maiores detalhes, em sua publicação em 1894, durante suas pesquisas sobre a reação de oxidação do ácido tartárico devido a na presença de ferro (FENTON, 1894). Posteriormente, notou-se que o ferro (III) presente na reação também reagia com o peróxido de hidrogênio, e esse tipo reação ficou conhecida como reação de Fenton (HUSSAIN; ANEGGI; GOI, 2021).



**Figura 6 – (a) Esquema ilustrativo do posicionamento de bandas do SnO<sub>2</sub> e dos potenciais das reações de Redução ( $E^\circ = 0V$ ) e Oxidação ( $E^\circ = 1,23 eV$ ). A escala está indicada em elétron volts usando o eletrodo normal de hidrogênio (NHE); (b) Eficiência fotocatalítica da degradação do AM sob iluminação ultravioleta, adaptado de TALINUNGSANG et al., 2019; (c) Avaliação da fotodegradação do corante laranja de metila pelo nanocompósito de SnO<sub>2</sub>/Ag com concentrações de 0, 0,5 mM, 1 mM, 3 mM, 5 mM, 10 mM e 30 mM de AgNO<sub>3</sub> (identificados por S0 – S6 respectivamente). “blank” é o experimento sem a presença de nenhum fotocatalisador, adaptado de WANG; LI, 2015.**

Quando comparados com outros POAs, o processo de Fenton/Fenton-like tem sido amplamente explorado através de diferentes vertentes como o Fenton clássico (processo químico), foto-Fenton (processo fotoquímico) e eletro-Fenton (processo eletroquímico) (BOKARE; CHOI, 2014). Isso se deve ao fato de que o processo gera uma taxa de formação rápida de radicais de hidroxila e é de fácil reprodutibilidade, uma vez que ele pode acontecer em condições de temperatura e pressão próximas à ambiente (LIU; ZHAO; WANG, 2021). A reação de Fenton-like não se limita ao uso do ferro, pois pode ser realizada com outros metais de transição, assim como o estanho (HUSSAIN; ANEGGI; GOI, 2021). Diante disso, o sistema de foto-Fenton like utilizando o estanho permite transpor o problema que os catalisadores de

ferro em processos homogêneos de Fenton enfrentam, que é de evitar a precipitação do material por meio de um rígido controle do pH (HUSSAIN; ANEGGI; GOI, 2021; VASQUEZ-MEDRANO; PRATO-GARCIA; VEDRENNE, 2018).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. MATERIAIS

Foi utilizado Cimento Portland Comum, CP-II-Z (Votorantim Co., Brasil), produzido de acordo com a ABNT NBR 16697:2018. Cloreto de estanho ( $\text{SnCl}_2$ ), nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) foram utilizados como precursores e agente mineralizador respectivamente.

### 4.2 PREPARO DA PASTA DE CIMENTO

Para o preparo das amostras foi utilizado um fator água/cimento de 0,5 com dimensões de 25 mm x 25 mm x 4mm. Para o processo de fabricação: (1) o cimento foi adicionado; (2) em seguida a água; (3) então os materiais foram misturados manualmente até estarem completamente homogeneizados. Como molde, foi utilizada uma forma de silicone untadas com desmoldante. Todas amostras foram desmoldadas com 24 h e curadas em água até o momento da sua utilização.

### 4.3 PREPARO DA CAMADA NUCLEADORA

A camada nucleadora (semente) foi produzida da seguinte forma: (1) adicionando 10 mg de cloreto de estanho para cada 1 ml de acetona; (2) misturando durante 16 minutos com agitador magnético; (3) aplicando camadas de 100  $\mu\text{l}$  (0,1 ml) sobre as amostras de cimento totalizando 5 camadas ao final, e sempre esperando a camada anterior secar antes de aplicar uma nova; (4) mantendo a 350 °C durante 30 minutos dentro do forno mufla, usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

#### 4.4 CRESCIMENTO HIDROTÉRMICO

Para o crescimento hidrotérmico, foi preparada uma solução da seguinte forma: (1) uma solução A com 3 mMol  $\text{SnCl}_2$  foi misturada em temperatura ambiente com 20 ml de água deionizada até a solução ficar amarela; (2) uma solução B com 4 g de NaOH foi misturada em temperatura ambiente com 100 ml de água deionizada; (3) então, foi misturada a solução A com 30 ml da solução B por 10 minutos.

Depois de concluir o preparo da camada de nucleação, a solução produzida foi adicionada às amostras de pasta de cimento dentro de uma autoclave de aço inoxidável revestido com teflon para ser aquecido a 180 °C por 8 h.

#### 4.5 PRODUÇÃO DE AMOSTRAS DECORADAS

Depois de feito o crescimento hidrotérmico, foi preparada uma solução contendo nitrato de prata e água deionizada. A solução foi adicionada às amostras dentro da autoclave para serem aquecidas a 180 °C por 30 minutos. Esse procedimento foi feito utilizando 50 ml de água deionizada como padrão e alterando as concentrações de nitrato de prata (0,01 mMol, 0,02 mMol e 0,04 mMol).

#### 4.6 AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA

As heteroestruturas preparadas foram avaliadas quanto à atividade fotocatalítica pela decomposição do AM. As amostras de pasta de cimento foram colocadas em 100 mL de solução AM (10 mg/L) sob agitação magnética dentro de uma caixa de madeira contendo 3 lâmpadas UVC (15 W, G15T8/OF, OSRAM) de comprimento de onda predominante de 254 nm (SUZUKI et al., 2021).

A solução foi agitada continuamente por 60 minutos no escuro para estabelecer um equilíbrio de adsorção-dessorção e, em seguida, as luzes foram acesas. Após as luzes serem acesas, durante 180 minutos (3 horas) foram coletadas alíquotas de 1ml em intervalos de 20

minutos. O experimento teve duração total de 4 horas para cada amostra. Além disso, as alíquotas coletadas foram analisadas por um espectrômetro UV-Vis no modo de absorbância.

Outras quatro reações de fotodegradação foram conduzidas na presença de diferentes sequestradores de radicais (aproximadamente 1 mmol), com alíquotas coletadas em intervalos de 60 minutos:

- isopropanol (ISO) como sequestrador de  $\text{OH}^*$ ;
- $\text{AgNO}_3$  (Ag) como sequestrador de  $\text{e}^-$ ;
- oxalato de amônio (OA) como sequestrador de  $\text{h}^+$ ;
- p-benzoquinona (p-BQ) como sequestrador de  $\text{'O}_2\text{'}$  - Para esse inibidor, foi utilizada uma quantidade de 0,01mMol. Isso ocorreu devido às limitações em relação a solubilidade e dificuldade de análise do inibidor para 1 mMol (SCHNEIDER et al., 2020; TALUKDAR; DUTTA, 2016).

**Tabela 3 - Abreviação para amostras de fotocatalise.**

<b>ABREVIACÃO</b>	<b>INIBIDOR</b>
SI	Sem inibidor
ISO	Isopropanol
Ag	$\text{AgNO}_3$
OA	Oxalato de amônia
p-BQ	p-Benzoquinona

**Fonte: Autoria própria (2022)**

#### 4.7 AVALIAÇÃO FENTON-LIKE

As heteroestruturas preparadas foram avaliadas quanto à atividade fotocatalítica através da decomposição individual dos corantes AM e VM. De maneira semelhante ao ensaio anterior, as amostras de pasta de cimento foram colocadas em 100 mL de solução. No entanto, a solução possui uma proporção de 9:1 de peróxido ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), isso é, para 100 mL de solução 90 mL é composto de corante e os 10 mL restantes são de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Outro cenário avaliado foi a mistura dos corantes AM e VM com proporção de 1:1. Isso é, dentro de 100 mL de solução temos 45

mL de AM, 45 mL de VM e 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Além disso, o melhor resultado de degradação para a mistura de corantes foi avaliado em diferentes condições de pH (2, 4 e 6).

De maneira semelhante ao procedimento da fotocatalise, as soluções foram colocada sob agitação magnética dentro de uma caixa de madeira contendo 3 lâmpadas UVC (15 W, G15T8/OF, OSRAM) de comprimento de onda predominante de 254 nm (SUZUKI et al., 2021).

As soluções foram agitadas continuamente por 60 minutos no escuro para estabelecer um equilíbrio de adsorção-dessorção e, em seguida, as luzes foram acesas. Após as luzes serem acesas, durante 180 minutos (3 horas) foram coletadas alíquotas de 1ml em intervalos de 20 minutos. O experimento teve duração total de 4 horas para cada amostra. Além disso, as alíquotas coletadas foram analisadas por um espectrômetro UV-Vis no modo de absorbância.

**Tabela 4 - Abreviação para amostras de foto-Fenton.**

<b>ABREVIACÃO</b>	<b>CONCENTRAÇÃO DE AgNO<sub>3</sub></b>
Ref	0
Ag1	0,01 mMol
Ag2	0,02 mMol
Ag3	0,04 mMol

**Fonte: Autoria própria (2022)**

#### 4.8 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Para essa análise, o difratômetro (D2 Phaser, Bruker) utilizou uma fonte de raios-X com um tubo de ânodo de cobre (Cu-K $\alpha$ 1), voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA, com o passo de 0,02°/s e tempo de passo angular de 60 segundos.

#### 4.9 ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL (UV-Vis)

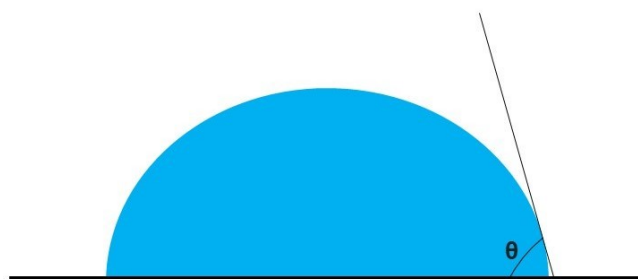
Para essa análise, o espectrômetro de UV-Vis foi utilizado no modo de absorbância utilizando um espectrômetro Biochrom, modelo Libra S60. Todas as caracterizações foram feitas à temperatura ambiente com cubetas de quartzo lavadas antes de cada medida.

#### 4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para verificar a presença do revestimento de  $\text{SnO}_2$ , bem como sua modificação com  $\text{Ag}_2\text{O}$ , a partir da análise de suas respectivas morfologias. As micrografias foram registradas a partir de um equipamento Tescan Vega 4.

#### 4.11 ENSAIO DE ÂNGULO DE CONTATO

A medição do ângulo de contato foi realizada utilizando o método goniométrico, caracterizado pela medição direta do ângulo de contato. Para esse ensaio, foi posicionada uma câmera em frente ao material e em seguida foi aplicada uma gota de água destilada sobre a superfície do material a ser analisado. Com a imagem adquirida pela câmera, é obtido o ângulo de contato estático entre a superfície e a parte mais externa da gota, como é apresentado na Figura 7.



**Figura 7 - Representação esquemática do ângulo de contato.  
Fonte: Autoria própria (2022)**



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 APARÊNCIA DAS AMOSTRAS

A aparência dos materiais produzidos pode ser vista na Figura 8, enquanto o diagrama esquemático do processo pode ser visto na Figura 9. É perceptível a mudança visual nos blocos de pasta de cimento para cada etapa do processo. Para efeitos comparativos, temos na Figura 8(a) um bloco de pasta de cimento referência. Na Figura 8(b), vemos que a característica marcante na superfície, onde foi depositada a camada nucleadora, é um leve esbranquiçado. Além disso, o bloco ganhou uma coloração mais escura devido ao tempo exposto dentro do forno durante o processo. Na Figura 8(c), essa camada na superfície ganha mais destaque com o surgimento do filme. A camada branca do filme gera um contraste maior em relação a cor escura do substrato, com isso, as imperfeições no filme causadas pela porosidade da superfície da pasta de cimento ficam ainda mais evidente.

Outra característica marcante, que ganha destaque com esse aumento de contraste, são as imperfeições do posicionamento do filme sobre o bloco. Essas falhas são notadas principalmente nas bordas da superfície nas quais vemos uma ausência do filme. Essas falhas ocorreram durante a aplicação da camada nucleadora. Isso acontece, pois, a superfície dos blocos não é perfeitamente plana e isso dificulta a aplicação dessa camada. Como apresentadas na Figura 8(d-f), as amostras decoradas com  $\text{Ag}_2\text{O}$  também compartilham as mesmas imperfeições, uma vez que elas também passaram pelo mesmo processo antes de serem decoradas. O que mais chama a atenção quando o material é decorado é que ele ganha uma aparência avermelhada. O tom de vermelho fica levemente mais forte com o aumento da concentração durante o processo de decoração. Isso se deve ao fato de que o  $\text{Ag}_2\text{O}$  é conhecido por seu tom marrom escuro (TORABI et al., 2020).

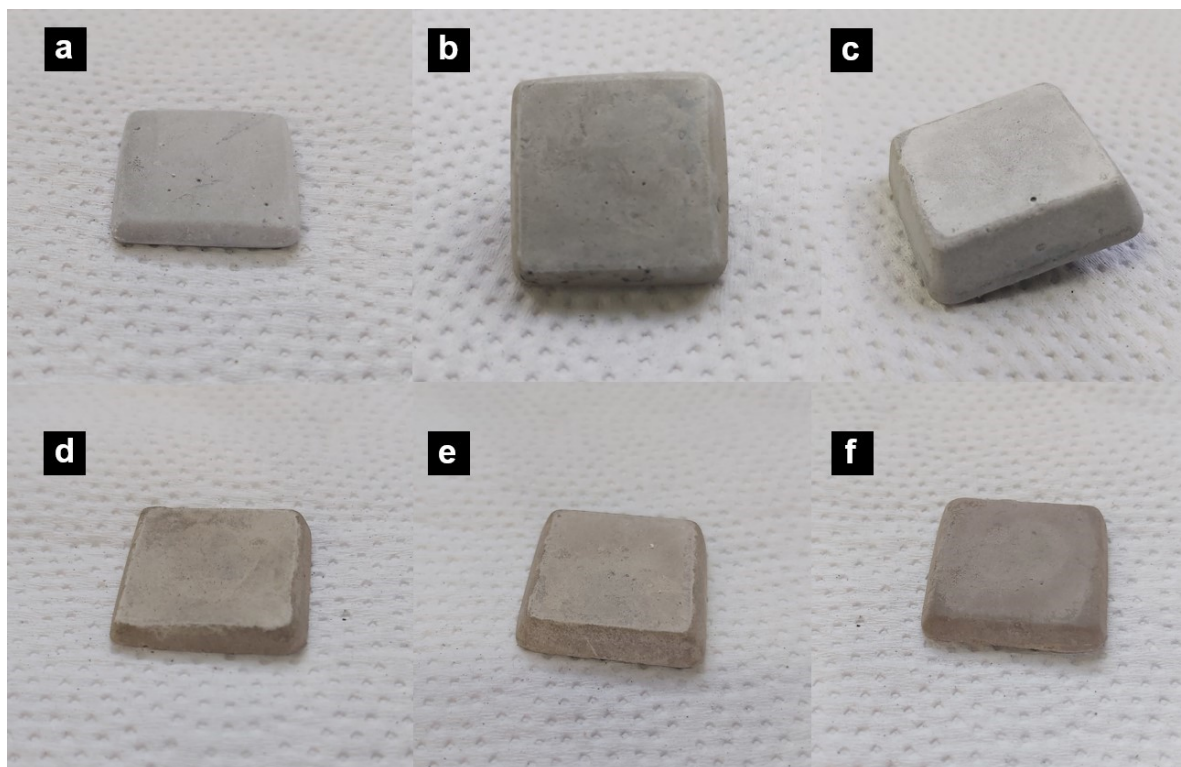


Figura 8 – Blocos com dimensões de 25 mm x 25 mm x 4mm de pasta de cimento (a) referência; (b) com camada nucleadora (semente); (c) com filme; (d) filme decorado com 0,01 mmol de  $\text{AgNO}_3$  (Ag1); (e) filme decorado com 0,02 mmol de  $\text{AgNO}_3$  (Ag2) e (f) filme decorado com 0,04 mmol de  $\text{AgNO}_3$  (Ag3).  
 Fonte: Autoria própria (2022)

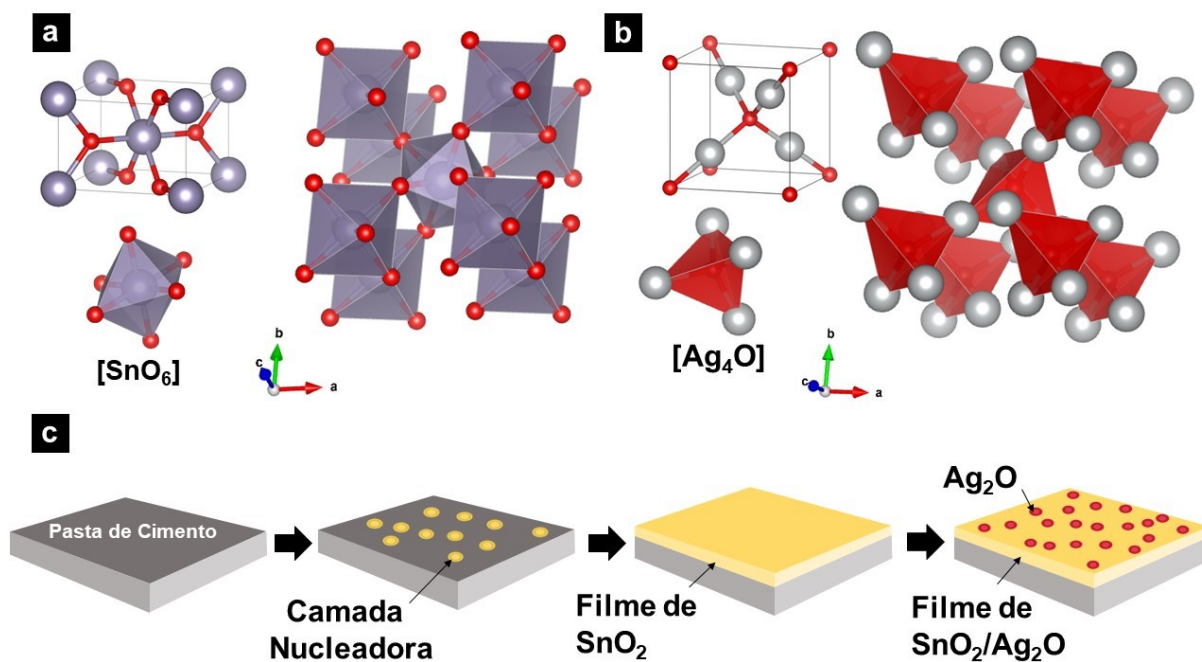


Figura 9 - Diagrama esquemático para produção do composto  $\text{SnO}_2$ /Pasta de cimento.  
 Fonte: Autoria própria (2022)

## 5.2 ÂNGULO DE CONTATO

As medidas de molhabilidade de uma superfície sólida pode ser avaliada pelo ângulo de contato. Esse parâmetro verifica, em graus, o ângulo que uma determinada substância líquida forma com a superfície de interesse. O ângulo de contato ( $\theta$ ) se encontra entre uma fase sólida, uma fase líquida e uma fase gasosa. Quanto maior o ângulo de contato, menor é a molhabilidade (ZANCAN, 2017). Para as amostras analisadas, os resultados obtidos foram apresentados na Tabela 5.

O elevado ângulo de contato da amostra de pasta de cimento se deve à rugosidade da superfície. Essa porosidade diminui com a adição da camada nucleadora e do filme. Por consequência, o ângulo de contato também diminui. Diante disso, a amostra que apresentou o menor ângulo contém a camada de filme. Portanto, os resultados obtidos são coerentes com o que se buscava, uma vez que as amostras que possuem menor ângulo de contato são aquelas que passaram pelo crescimento hidrotérmico. Além disso, o valor de  $11^\circ$  para o ângulo de contato do filme de  $\text{SnO}_2$  é semelhante ao encontrado na literatura, porém, para um diferente substrato (TALINUNGSANG et al., 2019).

**Tabela 5 - Ângulo de contato para as amostras de pasta de cimento.**

<b>AMOSTRA</b>	<b>ÂNGULO DE CONTATO (<math>\theta</math>)</b>
Pasta	$126^\circ$
Camada nucleadora (Semente)	$30^\circ$
Filme	$11^\circ$
Ag1	$23^\circ$
Ag2	$23^\circ$
Ag3	$23^\circ$

**Fonte: Autoria própria (2022)**

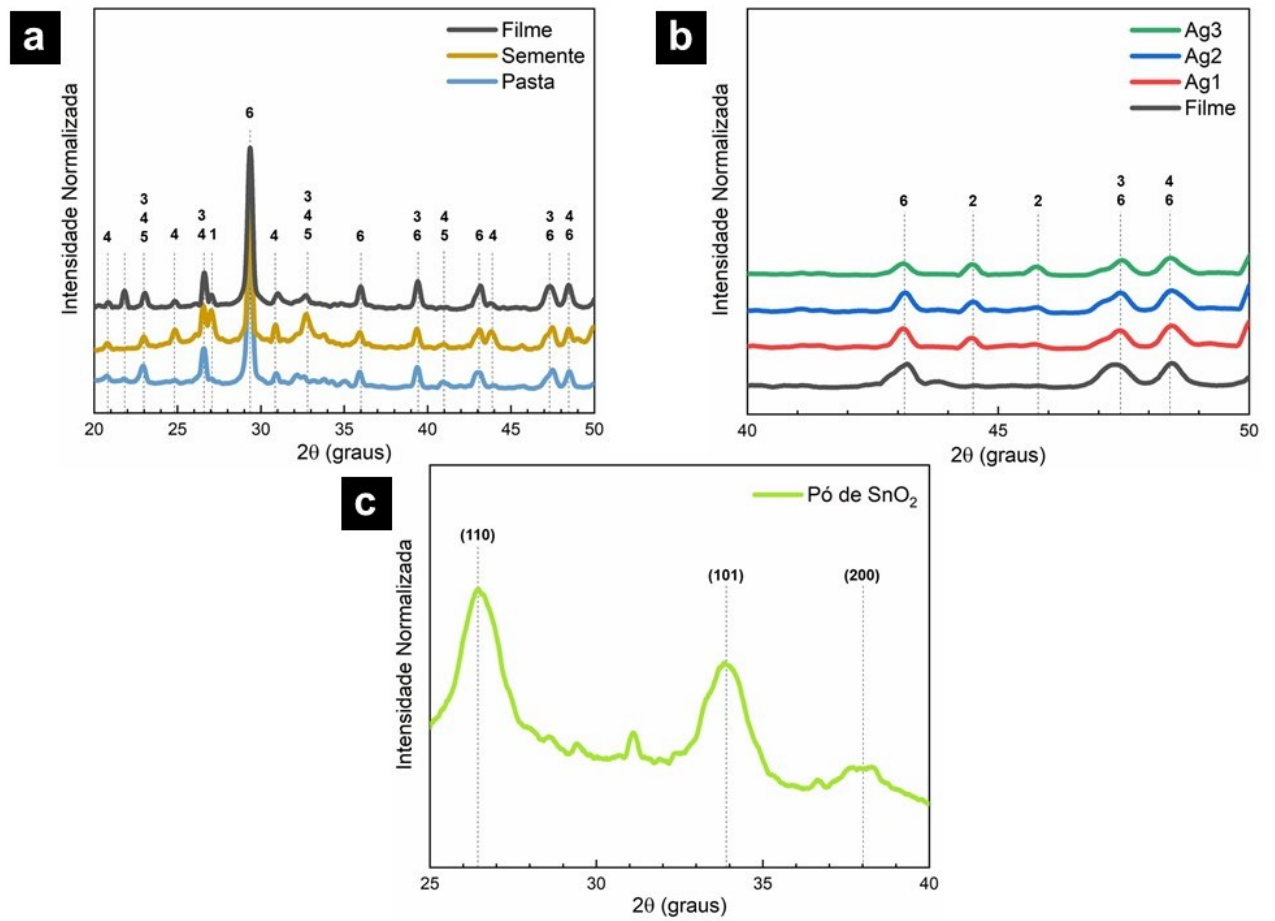
### 5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A cristalinidade do SnO<sub>2</sub> sintetizado e das amostras com o substrato de pasta de cimento foram examinadas através de DRX, como apresentado na Figura 10. A estrutura cristalina obtida para o SnO<sub>2</sub> é a cassiterita tetragonal com o grupo espacial P4<sub>2</sub>/mnm com os parâmetros de rede de a = b = 4,737 Å e c = 3,185 Å. Os valores coincidem com os dados de referência (ICDD Card No 00-211-250).

As amostras do pó de SnO<sub>2</sub> foram obtidas durante o processo de crescimento hidrotérmico. Então, os picos não indexados são resíduos do substrato. A pasta de cimento apresenta os principais produtos hidratados do cimento: C-S-H (ICDD Card No 00-029-0373), hidróxido de cálcio (ICDD Card No 00-050-0008), sulfoaluminatos de cálcio hidratados (ICDD Card No 00-720-646) e também temos a presença da calcita (ICDD Card No 00-471-743).

Na Figura 10(a), é perceptível um novo pico aparecendo próximo à 27° quando a camada nucleadora e o filme são adicionados às amostras, mostrando a presença de SnO<sub>2</sub>. Enquanto na Figura 10(b) temos um destaque na região de 40° e 50° para as amostras decoradas. Nessa região podemos perceber a presença do óxido de prata (ICDD Card No 00-420-874). Além da presença dos picos, a fração cristalina do material aumenta de 44% na amostra com filme e chega até 66% nas amostras decoradas. Esse percentual cristalino foi obtido pela separação simples das áreas cristalinas e não cristalinas do material, onde a área total é dada pela soma das áreas cristalinas e não cristalinas (CAROLINO, 2017):

$$X_c(\%) = \frac{\text{Área cristalina}}{\text{Área total}} \times 100 \quad (3)$$



**Figura 10 - Resultado da análise de DRX. (1) SnO<sub>2</sub>; (2) Ag<sub>2</sub>O; (3) CaOH<sub>2</sub>; (4) C-S-H; (5) Etringita; (6) Calcita.**

**Fonte: Autoria própria (2022)**

Ainda, podemos calcular o tamanho dos cristalitos das amostras através da equação de Scherrer (GUINIER, 1963):

$$t_c = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (4)$$

Onde:

- $t_c$  = tamanho do cristalito;
- $K$  = constante de Scherrer (0,9);
- $\lambda$  = comprimento de onda do raio-X ( $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ )
- $\beta$  = largura a meia altura dos picos.

**Tabela 6 - Tamanho do cristalito para SnO<sub>2</sub> e Ag<sub>2</sub>O.**

<b>MATERIAL - AMOSTRA</b>	<b>TAMANHO DO CRISTALITO (t<sub>c</sub>)</b>
SnO <sub>2</sub> – Pó	6 nm
SnO <sub>2</sub> – Filme	33 nm
SnO <sub>2</sub> – Ag1	26 nm
SnO <sub>2</sub> – Ag2	32 nm
SnO <sub>2</sub> – Ag3	29 nm
Ag <sub>2</sub> O – Ag1	37 nm
Ag <sub>2</sub> O – Ag2	35 nm
Ag <sub>2</sub> O – Ag3	33 nm

**Fonte: Autoria própria (2022)**

#### 5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foram realizadas análises de MEV em regiões das amostras onde identificou-se a presença das partículas de interesse para cada um dos seis blocos dispostos na Figura 8. A Figura 11(a) apresenta a morfologia da pasta de cimento com a presença de C-S-H. Com a deposição da camada nucleadora, na Figura 11(b), nota-se o aparecimento de pontos de SnO<sub>2</sub>, analisando a superfície do bloco notou-se que esses pontos tinham certa distância entre si ao longo da amostra. Após a amostra passar pelo processo de deposição da camada de nucleação e crescimento hidrotérmico, nota-se o surgimento das nanopartículas de SnO<sub>2</sub>. Esses detalhes são apresentados na Figura 11(c), na qual temos uma superfície coberta por partículas de SnO<sub>2</sub>.

Para as amostras decoradas, temos interesse em verificar a existência do material decorador (Ag<sub>2</sub>O) sobre a superfície, uma vez que, até o momento, só possuía alguns indicativos de sua presença através da coloração avermelhada dos blocos e de um pequeno pico na análise de DRX. Portanto, pela Figura 11(d-f) temos essa confirmação da presença do Ag<sub>2</sub>O para as amostras decoradas. Na Figura 11(d-f), nota-se que para todas as amostras decoradas (Ag1, Ag2 e Ag3) o Ag<sub>2</sub>O se apresenta em uma morfologia cúbica com tendência de aglomeração nos pontos analisados, onde tinha-se maior concentração do material.

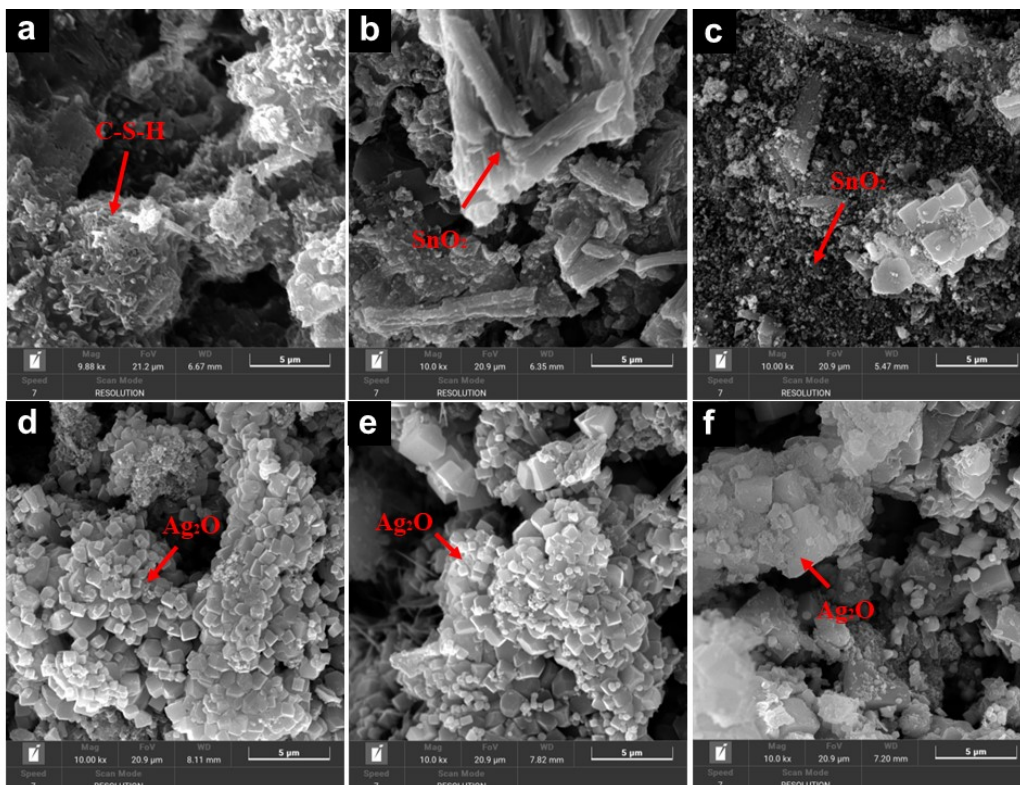


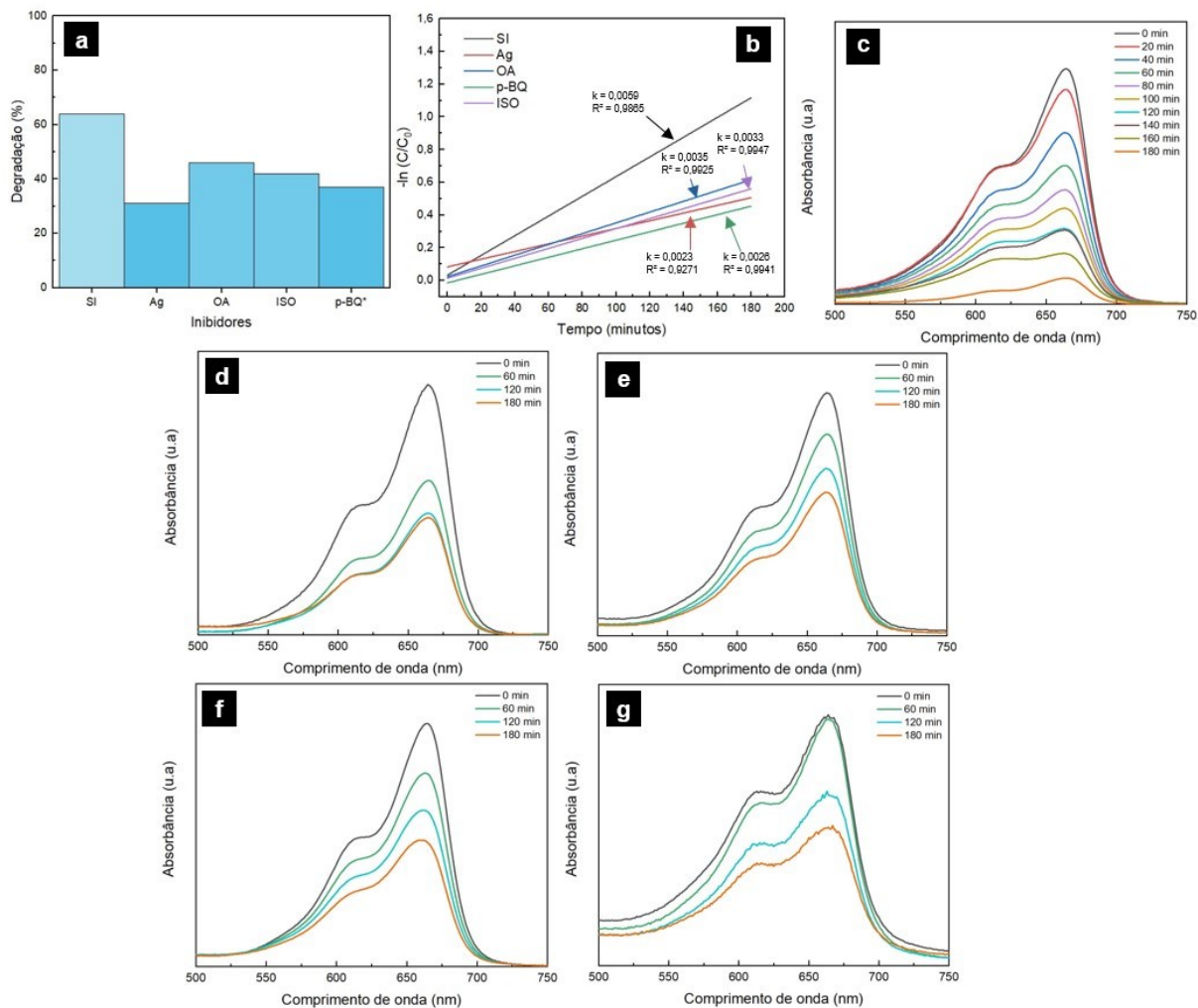
Figura 11 – Imagens de MEV das amostras de: (a) pasta; (b) semente; (c) filme; (d) Ag1; (e) Ag2; (f) Ag3.  
Fonte: Autoria própria (2022)

## 5.5 ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL (UV-Vis)

### 5.5.1 Fotocatálise: Corante Azul de Metileno

A espectroscopia de absorção é um método que permite determinar a concentração de um elemento presente na amostra. O AM possui uma absorbância em um comprimento de onda de 665 nm (VIET; THI; HIEU, 2016). Na Figura 12, podemos acompanhar a diminuição da concentração do AM em função do tempo de irradiação para o processo de fotocatalise, onde também temos o valor de degradação calculado com base na curva de calibração do AM.





**Figura 12 - (a) Degradação do corante AM durante o processo de fotocatálise; (b) Constante cinética; Espectros de absorvância para (c) SI, (d) Ag, (e) ISO, (f) OA e (g) p-BQ. Fonte: Autoria própria (2022)**

A forma na qual o catalisador se apresenta é importante. Na fotocatálise de AM e rodamina B já foram reportadas degradações acima de 85% em 120 minutos (PUGA; NAVÍO; HIDALGO, 2021; VIET; THI; HIEU, 2016). Parte desses resultados se deve à grande área de superfície do pó de SnO<sub>2</sub>. No entanto, quando trabalhamos com fotocatálise de filmes a degradação ocorre de maneira mais lenta. Além disso, o substrato utilizado também afeta a eficiência do material (BEN AMEUR et al., 2018). O substrato de pasta de cimento apresentou uma constante cinética (k) de 0,0059 durante o processo de fotocatálise. Esse valor é maior do que o obtido para degradação de corantes em filmes sobre titânio (TESTONI et al., 2018) e vidro (TALINUNGSANG et al., 2019). Ele ainda possui uma constante cinética semelhante aos filmes de SnO<sub>2</sub> sobre polieterimida (BEN AMEUR et al., 2018), indicando que ele é uma alternativa como substrato.



Conhecendo o comportamento do material SnO<sub>2</sub>/pasta de cimento agora podemos estudar melhor seus mecanismos de funcionamento. Como já é conhecido na literatura, as espécies reativas como buraco, elétrons, radicais superóxidos e radicais de OH\* são responsáveis por auxiliar no processo de fotodegradação (SUZUKI et al., 2021). Portanto, na Figura 12 apresentam-se os resultados de degradação a partir da adição de AgNO<sub>3</sub> (Ag) como inibidor de elétron, oxalato de amônio (OA) como inibidor de h\*, isopropanol (ISO) como inibidor de OH\* e p-benzoquinona como inibidor de 'O<sub>2</sub>', assim como, os resultados de degradação sem qualquer adição de inibidores (SI).

Observando na Figura 12 (a), nota-se que todos os inibidores utilizados apresentaram mudanças significativas nos resultados e no comportamento da degradação. Isso mostra que a degradação do corante acontece devido às reações de oxidação, e não apenas pela adsorção do material. Na Tabela 7, são apresentados os valores de constante cinética para as amostras analisadas.

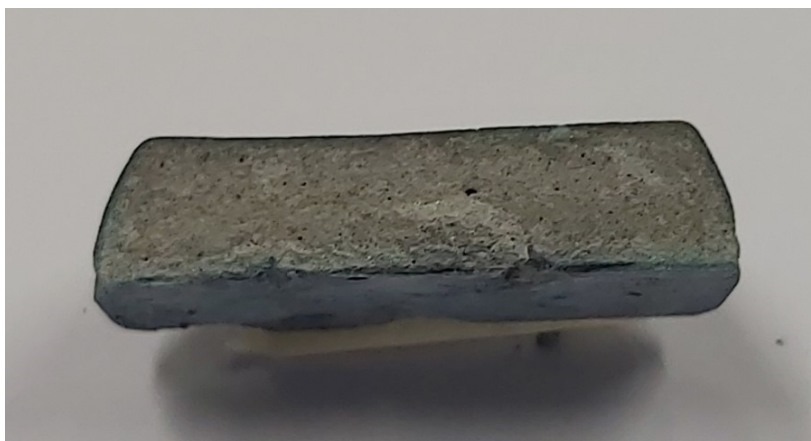
**Tabela 7 - Constante cinética e valores de degradação aos 180 minutos para os processos de fotocatalise utilizando apenas AM.**

<b>INIBIDOR</b>	<b>CONSTANTE CINÉTICA (k) (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>DEGRADAÇÃO (%)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
SI	0,0059	64	0,9865
Ag	0,0023	31	0,9271
OA	0,0035	46	0,9925
ISO	0,0033	42	0,9947
p-BQ	0,0026	37	0,9941

**Fonte: Autoria própria (2022)**

O menor resultado de degradação atingido foi com o inibidor de elétron (Ag). Ele mostrou uma degradação de aproximadamente 31% no final de 180 minutos, sugerindo que os elétrons atuam como um importante mecanismo no processo da degradação no sistema utilizado. Em contrapartida, os resultados utilizando OA e ISO foram 46% e 42% respectivamente. Para a p-BQ, apesar da quantidade do inibidor utilizado ser 100 vezes menor, ela apresentou uma degradação de 37%.

Após o processo fotocatalítico, as amostras apresentaram uma coloração diferente sobre a sua superfície. Graças a esse contraste, na Figura 13 é observado uma penetração do corante dentro da amostra SI, esse mesmo comportamento foi observado para as amostras Ag, AO, ISO e p-BQ. Esse é um comportamento esperado tendo em vista que os materiais cimentícios são conhecidamente porosos.



**Figura 13 - Amostra SI partida ao meio após processo de fotocatalise do AM.  
Fonte: Autoria própria (2022)**

### **5.5.2 Foto-Fenton: Corante Azul de Metileno**

O AM para foto-Fenton foi avaliado de maneira semelhante ao ensaio anterior, no entanto, para o processo de foto-Fenton ser possível foi adicionado  $H_2O_2$  na composição da solução. A fotocatalise referência (SI) apresentou uma taxa de degradação de 64%, em contrapartida a amostra referência (Ref) para foto-Fenton degradou 82% do AM devido a combinação da fotocatalise e as reações de Fenton.

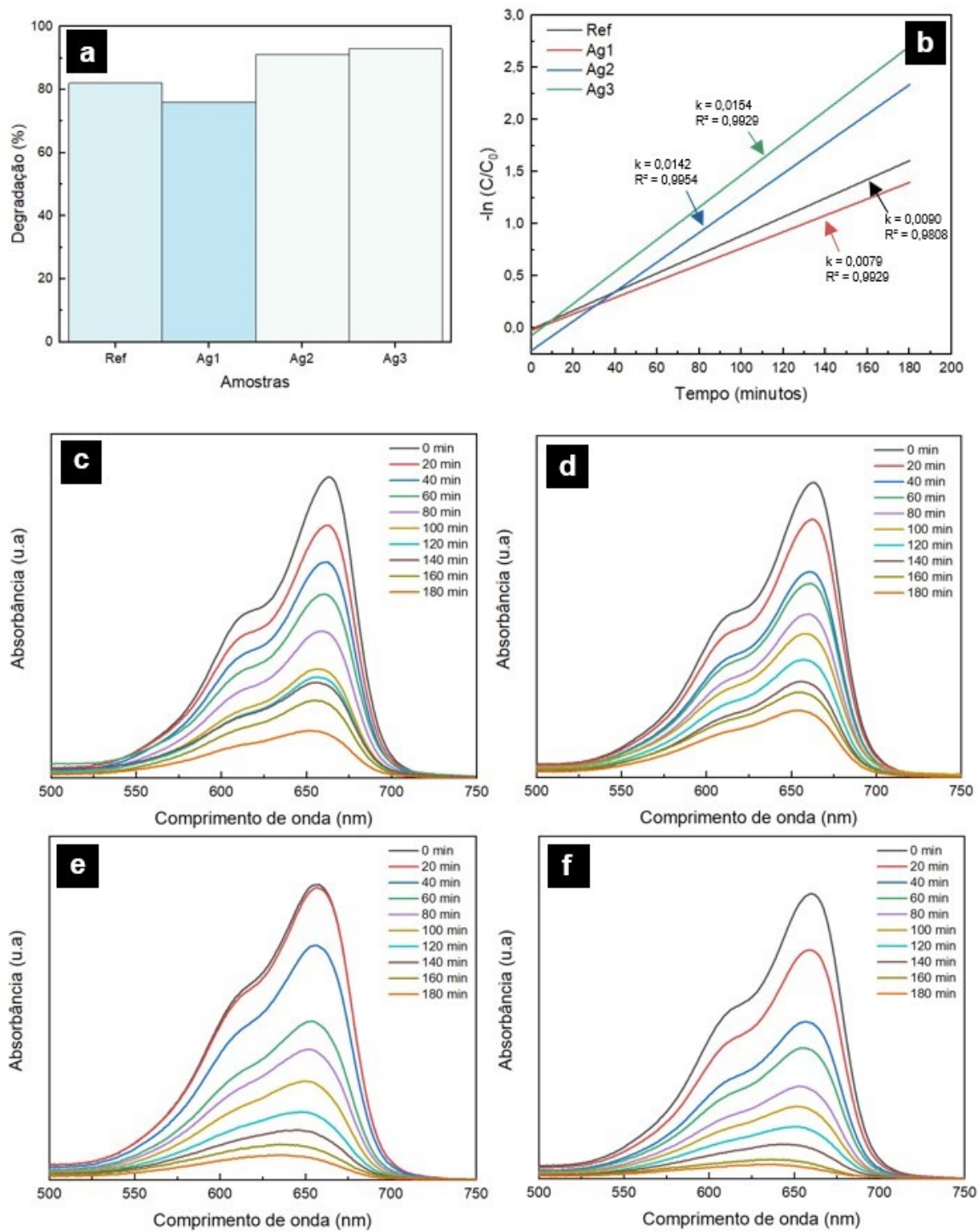
Além disso, na Figura 14 é possível notar também o aumento na degradação com a presença do  $Ag_2O$ . O melhor resultado obtido foi uma degradação de 93% na amostra Ag3, na qual tivemos uma melhora de 11% na eficiência quando comparado com a amostra Ref. Esse resultado é corroborado na Tabela 8, na qual podemos observar o comparativo entre as constantes cinéticas. Uma melhora semelhante é vista na literatura para a degradação do laranja de metila utilizando 1 mMol e 3 mMol de  $AgNO_3$  como precursor do material decorador (WANG; LI, 2015) . No entanto, esse resultado foi obtido utilizando o  $SnO_2$  em forma de pó. Para efeitos comparativos, na Tabela 8 são apresentadas as constantes cinéticas e os respectivos

valores de degradação ao final do experimento para as amostras submetidas à foto-Fenton, as quais utilizaram como corante apenas AM. Enquanto, na Figura 14, compara-se os espectros de absorção das amostras decoradas, nas quais se nota, assim como na fotocatalise, o material apresentando uma maior atividade fotocatalítica durante o início do experimento.

**Tabela 8 - Constante cinética e valores de degradação aos 180 minutos para os processos de foto-Fenton utilizando apenas AM.**

AMOSTRA	CONSTANTE CINÉTICA (k) (min <sup>-1</sup> )	DEGRADAÇÃO (%)	R <sup>2</sup>
Ref	0,0090	82	0,9808
Ag1 (0,01 mMol)	0,0079	76	0,9954
Ag2 (0,02 mMol)	0,0142	91	0,9873
Ag3 (0,04 mMol)	0,0154	93	0,9929

Fonte: Autoria Própria (2022)

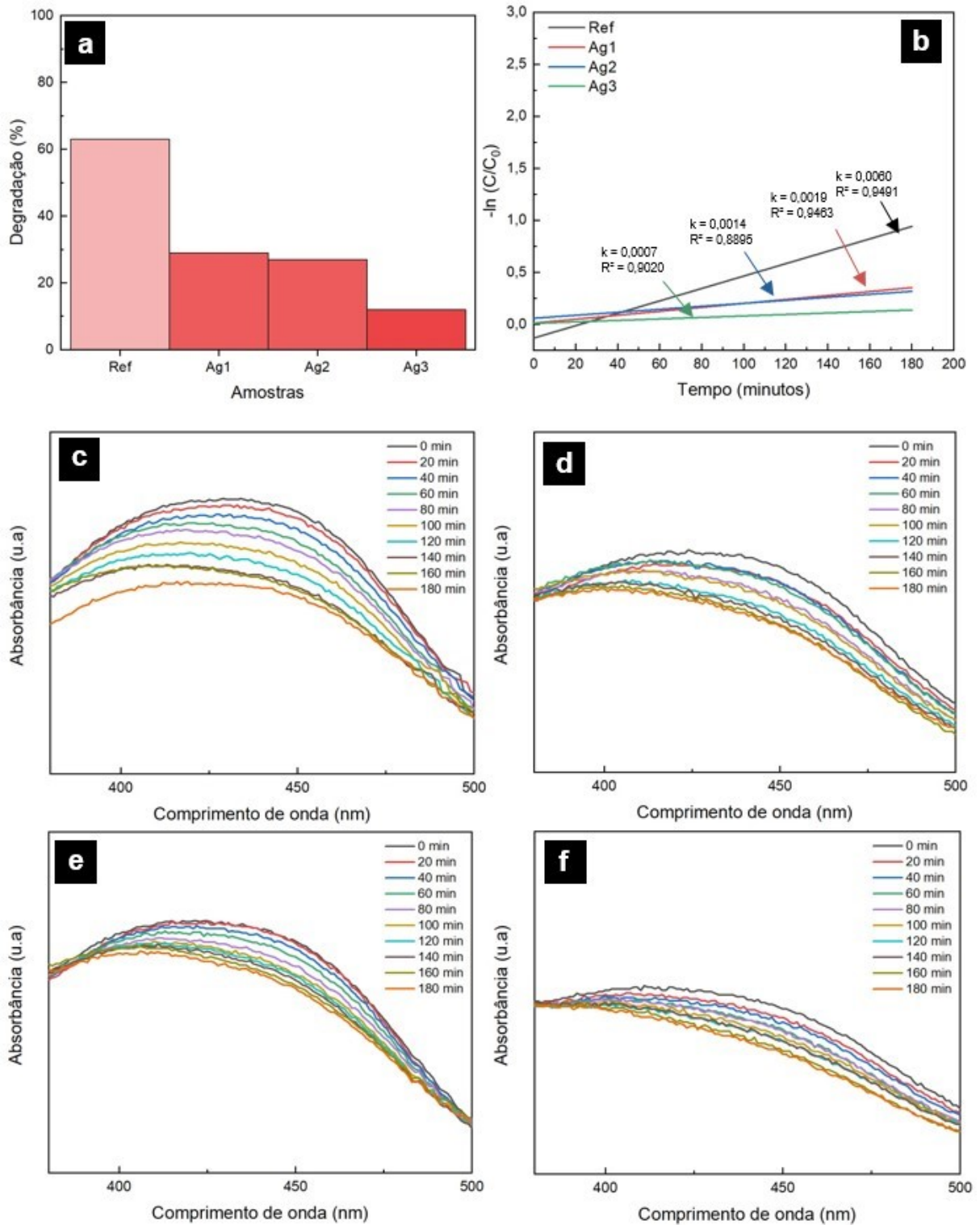


**Figura 14 - (a) Degradação do corante AM durante o processo de foto-Fenton; (b) Constante cinética; Espectros de absorvância para (c) Ref, (d) Ag1, (e) Ag2 e (f) Ag3. Fonte: Autoria própria (2022)**

### 5.5.3 Foto-Fenton: Corante Vermelho de Metila

O VM é um corante aniônico que também funciona muito bem como um indicador de pH. Por exemplo, este composto é vermelho para valores de pH abaixo de 4,4 e se torna amarelo para valores de pH acima de 6,2 e, além disso, essa sua característica causa mudanças no seu espectro de absorção (BADR; ABD EL-WAHED; MAHMOUD, 2008; COMPARELLI et al., 2004; JADHAV; DEBNATH, 2011). Portanto, o controle do pH é uma variável que precisou ser controlada durante o processo. Na Figura 15, apresenta-se o resultado de degradação do VM em pH 6, mesmo pH utilizado para as soluções com AM. A máxima absorbância do VM para o pH 6 ocorreu no comprimento de onda de 426 nm, como apresentado na Figura 15(c) (AHMED et al., 2015; COMPARELLI et al., 2004).

Em relação a degradação do corante, seu comportamento é diferente do observado no AM. O primeiro aspecto a ser analisado é a amostra referência onde a degradação chega a ser 19% inferior ao observado para o corante catiônico. Com isso é levantada uma hipótese de que o material possa apresentar certa seletividade quando submetido a diferentes tipos de corantes, uma vez que ambos foram colocados nas mesmas condições para a realização do processo de foto-Fenton e mesmo assim obtiveram diferenças significativas de degradação.



**Figura 15 - (a) Degradação do corante VM durante o processo de foto-Fenton; (b) Constante cinética; Espectros de absorvância para (c) Ref, (d) Ag1, (e) Ag2 e (f) Ag3. Fonte: Autoria própria (2022)**

Com isso, o segundo aspecto a ser analisado é referente ao material decorado, os respectivos espectros de absorção são apresentados na Figura 15. Com o aumento da presença do material decorador nota-se o deslocamento da região de absorção para um comprimento de onda próximo aos 400 nm, esse movimento indica a possível presença de nanopartículas de Ag nas alíquotas recolhidas (PARAMELLE et al., 2014). Além da possível presença de nanopartículas de Ag, as amostras decoradas apresentaram resultados inferiores à referência, chegando até uma redução de 51% quando comparada a referência para o menor resultado de degradação obtido. A queda da efetividade da degradação se mostra atrelada à quantidade de AgNO<sub>3</sub> utilizada durante o processo de decoração do material. Uma possível explicação para esse comportamento são as cargas eletrônicas dos materiais envolvidos, quando decoramos o material causando a repulsão das moléculas do corante devido as cargas da superfície (AHMED et al., 2015; HUANG et al., 2015; VENKATESH; PAVALAMALAR; ANBALAGAN, 2019; YANG et al., 2016).

**Tabela 9 - Constante cinética e valores de degradação aos 180 minutos para os processos de foto-Fenton utilizando apenas VM.**

AMOSTRA	CONSTANTE CINÉTICA (k) (min <sup>-1</sup> )	DEGRADAÇÃO (%)	R <sup>2</sup>
Ref	0,0060	63	0,9491
Ag1 (0,01 mMol)	0,0019	29	0,9463
Ag2 (0,02 mMol)	0,0014	27	0,8895
Ag3 (0,04 mMol)	0,0007	12	0,9020

Fonte: Autoria Própria (2022)

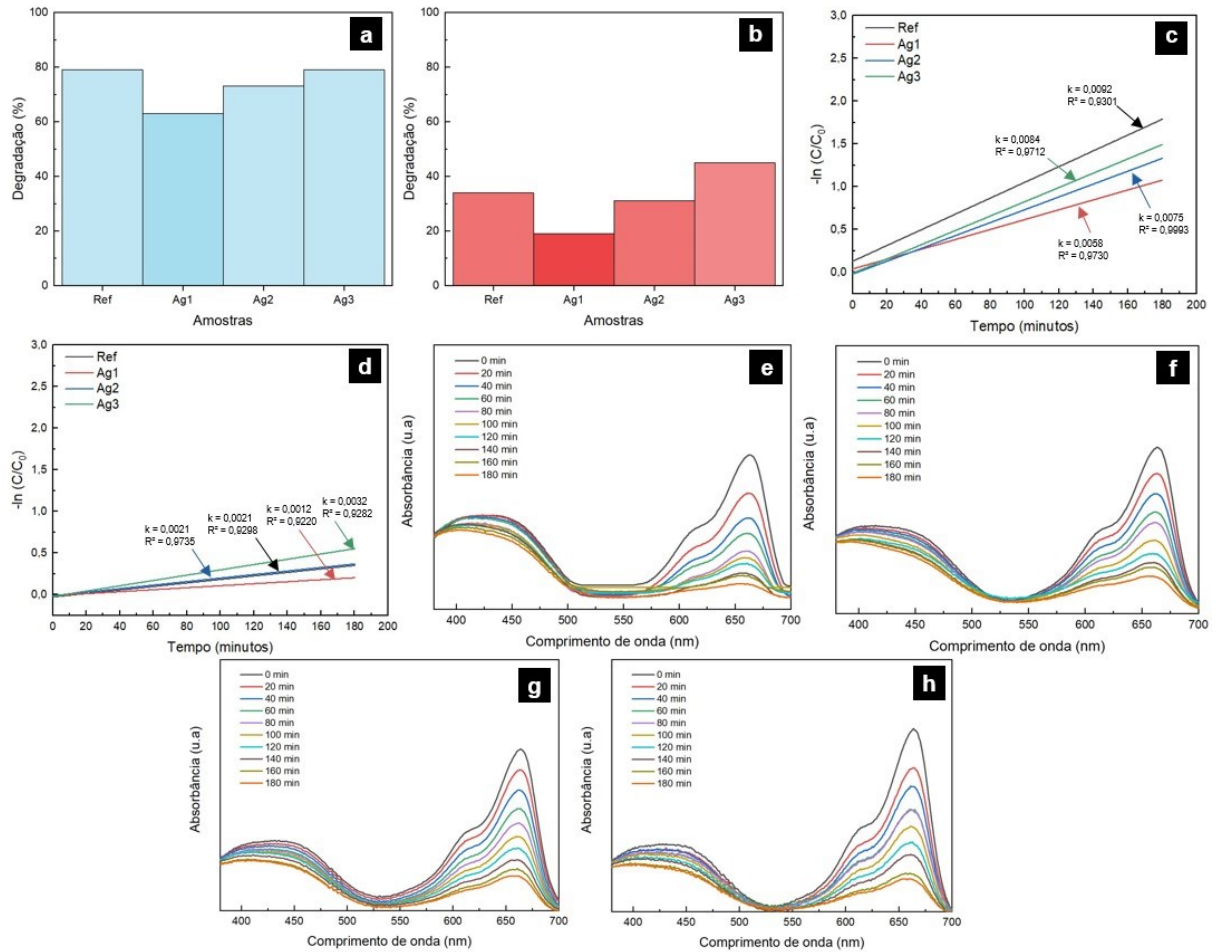
Os valores da constante cinética para o VM são inferiores aos obtidos para o AM, isso é devido à baixa degradação do corante durante o processo de fotocatalise. Na Tabela 9, são apresentados esses valores de constante cinética obtidos e também os valores de degradação para as amostras.

#### **5.5.4 Foto-Fenton: Mistura Corante Azul de Metileno e Vermelho de Metila**

O VM apresentou um comportamento distinto ao AM quando analisado de maneira separada. Essa diminuição na degradação com a presença de prata levantou a possibilidade de o revestimento ser seletivo em relação aos poluentes. Devido a possibilidade de haver uma seletividade, se fez necessário verificar a capacidade do material em degradar diferentes corantes simultaneamente. Então, com esse intuito, foram misturados os dois corantes e submetidos ao processo de foto-Fenton de maneira semelhante à análise dos corantes individuais.

Na Figura 16, apresenta-se os resultados da degradação das diferentes amostras analisadas. Cabe a ressalva de que foram analisadas 4 combinações, sendo elas identificadas como: Ref, Ag1, Ag2 e Ag3. Uma vez que, os corantes apresentam regiões de absorção distintas no espectro, como apresentado na Figura 16, os diferentes gráficos são referentes aos diferentes comprimentos de onda analisados para cada corante. Nota-se que há uma preferência na degradação do corante, pois, na metade do experimento o AM degradou 52%, isso é mais do que o VM foi degradado ao longo do experimento inteiro.





**Figura 16 - Degradação dos corantes (a) AM e (b) VM durante o processo de foto-Fenton; Constante cinética para (c) AM e (d) VM; Espectros de absorvância para (e) Ref, (f) Ag1, (g) Ag2 e (h) Ag3. Fonte: Autoria própria (2022)**

Apesar de se notar a diferença na eficiência da degradação, o comportamento do AM na mistura é semelhante à quando analisado individualmente. As amostras decoradas com menor concentração, como Ag1, apresentam resultados inferiores à referência, enquanto Ag3 apresentou uma degradação semelhante. Porém, na Tabela 10 apresentam-se os valores de constante cinética e nela observa-se que a constante cinética de Ag3 é inferior, ainda que ao final do experimento tenha apresentado uma degradação parecida com a referência. Desta forma, na mistura dos corantes a amostra que melhor degrada o AM é a referência.

No entanto, para a mistura o comportamento do VM segue a tendência do AM com a redução da eficiência da degradação em Ag1 e aumento em Ag3, quando comparados à referência. Portanto, a combinação do corante aniônico com o catiônico apresenta uma característica favorável quanto a degradação do VM, uma vez que literatura mostra que

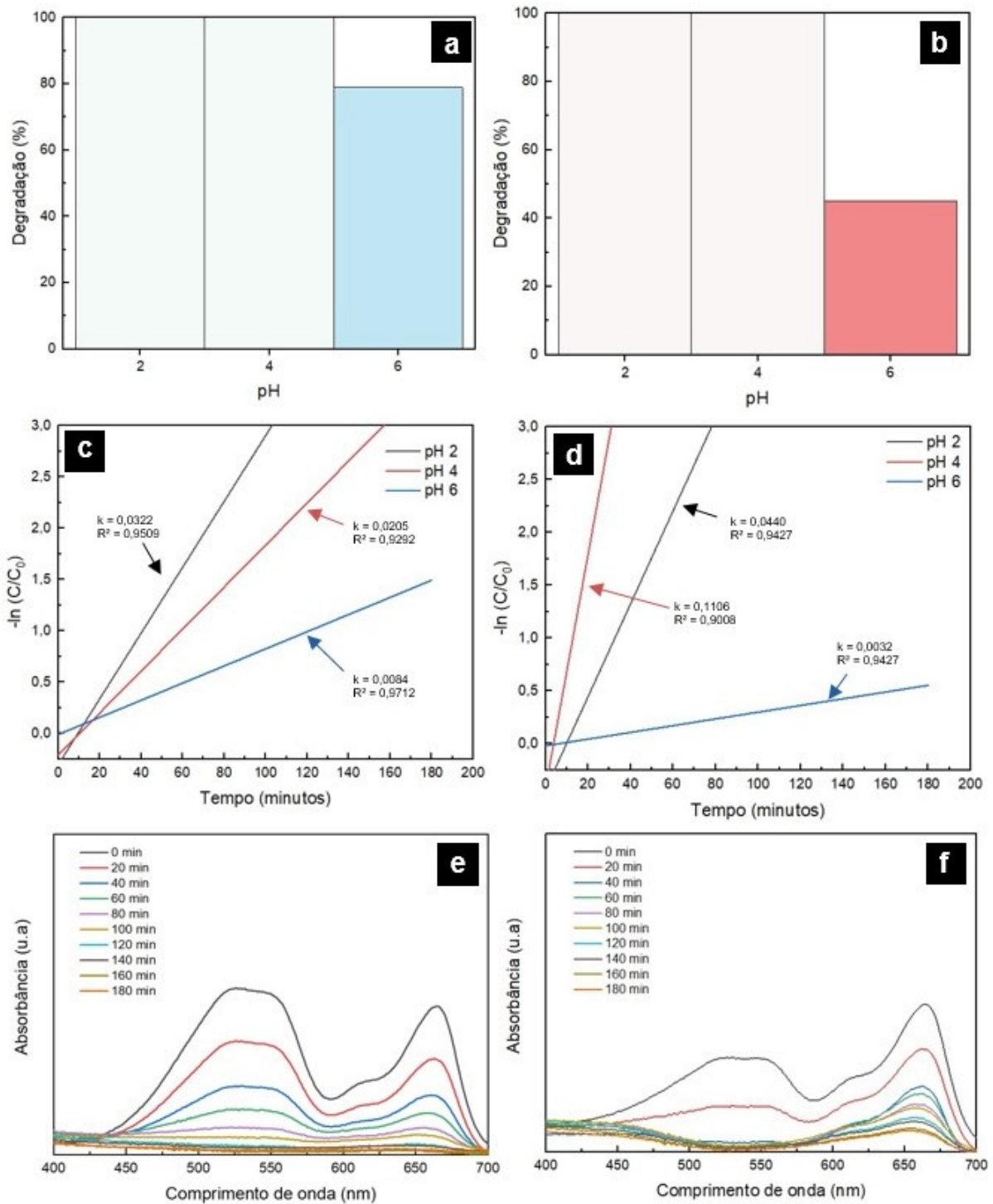
soluções de corantes individuais podem vir a apresentar melhores resultados do que quando se possui mais de um corante na mesma solução (LEBEDEV et al., 2019; VENKATESH; PAVALAMALAR; ANBALAGAN, 2019).

**Tabela 10 - Constante cinética e valores de degradação aos 180 minutos para os processos de foto-Fenton utilizando a mistura de AM e VM.**

AMOSTRA	CONSTANTE CINÉTICA (k) (min <sup>-1</sup> )	DEGRADAÇÃO (%)	R <sup>2</sup>
<b>Foto-Fenton – Comprimento de onda 665 nm (AM)</b>			
Ref	0,0092	79	0,9301
Ag1 (0,01 mMol)	0,0058	63	0,9730
Ag2 (0,02 mMol)	0,0075	73	0,9993
Ag3 (0,04 mMol)	0,0084	79	0,9712
<b>Foto-Fenton – Comprimento de onda 425 nm (VM)</b>			
Ref	0,0021	34	0,9298
Ag1 (0,01 mMol)	0,0012	19	0,9220
Ag2 (0,02 mMol)	0,0021	31	0,9735
Ag3 (0,04 mMol)	0,0032	45	0,9282

Fonte: Autorial própria (2022)

Outra característica marcante da fotocatalise é que ela se mostra sensível as variações de pH, dessa forma o pH do meio aquoso pode influenciar na fotocatalise através da absorção entre os corantes e a superfície do catalisador, isso porque a mudança no pH pode afetar as cargas da superfície do catalisador. Portanto, até esse momento, todas amostras que passaram pelo processo de fotocatalise estavam próximos a neutralidade com o pH ~6. No entanto, para verificar o impacto do pH em relação ao material produzido optou-se por escolher a amostra Ag3 que apresentou os melhores resultados de degradação até o momento. Na Figura 17, é apresentado o comparativo do método de foto-Fenton entre diferentes condições de pH.



**Figura 17 - Amostra Ag3 submetida ao processo de foto-Fenton com o pH variando de 2 à 6. (a) Degradação do AM; (b) Degradação do VM, analisado no comprimento de onda 426 nm para pH 6 e no comprimento de onda 533 nm para pH 2 e 4; (c) Constante cinética para o AM; (d) Constante cinética para o VM; (e) Espectro de absorvância para pH 2; (f) Espectro de absorvância para pH 4. Fonte: Autoria própria (2022)**

Em meio ácido, a superfície de carga do catalisador se torna positiva, por conta disso, ocorre uma melhor interação com o corante aniônico melhorando a atividade fotocatalítica (YANG et al., 2016). Esses resultados são apresentados na Tabela 11, na qual vemos que os melhores resultados de degradação foram obtidos em ambientes ácidos. Nota-se, também, que o VM é o corante mais afetado com a mudança de pH, dessa forma mostrando que o revestimento tem preferência pela degradação do AM em condições de pH neutro. O VM ainda mostrou uma mudança na absorção quando o pH da solução se tornou ácido. Na Figura 17, observa-se que a região de absorção que antes era identificado em um comprimento de onda 425 nm para o pH 6, apresentado na Figura 16(h), se moveu para 533 nm nas soluções com pH 2 e 4 (AHMED et al., 2015; BADR; ABD EL-WAHED; MAHMOUD, 2008; COMPARELLI et al., 2004; JADHAV; DEBNATH, 2011).

**Tabela 11 – Constante cinética e valores de degradação aos 180 minutos para a amostra Ag3 utilizando a mistura de AM e VM em diferentes condições de pH.**

<b>pH</b>	<b>CONSTANTE CINÉTICA (k) (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>DEGRADAÇÃO (%)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Comprimento de onda 665 nm (AM)</b>			
2	0,0322	100	0,9509
4	0,0205	100	0,9292
6	0,0084	79	0,9712
<b>Comprimento de onda 425 nm (pH 6) e 533 nm (pH 2 e 4) (VM)</b>			
2	0,0440	100	0,9427
4	0,1106	100	0,9008
6	0,0032	45	0,9282

**Fonte: Autoria própria (2022)**

O pH ácido além de degradar totalmente os corantes também o fez antes dos 180 minutos de experimento. Dessa forma, o novo revestimento para materiais cimentícios proposto nesse trabalho se mostrou eficiente para a degradação de poluentes, com isso sendo demonstrado pela degradação completa dos corantes AM e VM.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram realizados os processos de síntese, caracterização e avaliação das propriedades fotocatalíticas de nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, bem como, SnO<sub>2</sub> decorado com Ag<sub>2</sub>O crescidas sobre as superfícies de pasta de cimento. Os revestimentos de SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> decorado com Ag<sub>2</sub>O foram sintetizados com sucesso nesta dissertação através do emprego do método hidrotérmico convencional. Com base em nossos resultados, foram obtidas as seguintes conclusões:

- Os dados de DRX mostram que as partículas produzidas de SnO<sub>2</sub> se encontram na estrutura rutilo, que são condizentes com os dados de literatura. Para os materiais decorados foram observados novos picos devido à presença do Ag<sub>2</sub>O.
- Os valores de absorvância para o AM revelam que a atividade fotocatalítica é mais intensa até os 120 minutos. Depois, a velocidade de degradação do corante começa a ficar mais lenta. Ainda, nota-se que a presença de inibidores de elétron, buraco, radicais hidroxila e superóxidos impactam bastante a atividade fotocatalítica, ou seja, confirmando a formação de espécies reativas de oxigênio. Para os testes realizados na presença destes inibidores, observamos uma redução na eficiência deste processo entre 31% e 46%. O destaque vai para o inibidor de elétron que apresentou um maior efeito sobre o mecanismo de degradação do corante. Enquanto isso, a amostra referência atingiu uma degradação de 64%.
- A degradação do VM apresentou uma eficiência inferior quando comparada ao AM para todas as amostras analisadas. O destaque fica para redução da efetividade da degradação com o aumento da presença de Ag<sub>2</sub>O decorando o material, no qual o valor mais baixo de degradação foi de 12% para amostra Ag3. Valor esse que foi o mais baixo obtido nesse estudo.

- A mistura dos dois corantes mudou o comportamento de degradação do VM sobre a condição de pH 6 e aumentou sua capacidade de degradação quando comparado ao corante analisado individualmente. Por outro lado, quando comparado com a análise do corante individual, o AM para Ag3 apresentou uma redução de 14% no resultado de degradação e a maior diferença foi para Ag2 com uma redução de 18%.
- A variação do pH, na mistura dos corantes utilizando a amostra de Ag3, apresentou grande impacto nos resultados obtidos para a degradação. Usando os valores de pH 2 e 4, a degradação dos corantes aconteceu totalmente, resultado esse que não havia sido obtido por nenhuma das composições anteriores. Além disso, a degradação completa para ambos os corantes aconteceu antes dos 180 minutos para os dois valores de pH ácido. Com o pH 6, considerado neutro, a degradação do AM se sobressai em comparação ao VM com uma diferença de 34% entre eles. Destacando a preferência de degradação do AM, indicando uma seletividade no processo.

A necessidade do desenvolvimento de novos materiais cimentícios avançados fomenta os estudos nessa área. E, ainda, a aplicação de SnO<sub>2</sub> nesses materiais é uma área pouco estudada. Além de que, a aplicação de SnO<sub>2</sub> para aplicações fotocatalíticas não é tão popular como outros semicondutores. Desta forma, este trabalho contribui para a compreensão do sistema SnO<sub>2</sub>/pasta de cimento e SnO<sub>2</sub> decorado com Ag<sub>2</sub>O/pasta de cimento. Este avanço pode ajudar na compreensão de outros sistemas e de fenômenos dependentes das propriedades apresentadas. Novos estudos estão em andamento no nosso laboratório para confirmar esses achados.

## 7 REFERÊNCIAS

A. M. AKHIR, M. et al. Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles via Hydrothermal Method and Their Gas Sensing Applications for Ethylene Detection. **Materials Today: Proceedings**, v. 17, p. 810–819, 2019.

AHMED, K. B. A. et al. Sunlight mediated synthesis of silver nanoparticles using redox phytoprotein and their application in catalysis and colorimetric mercury sensing. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 151, p. 39–45, out. 2015.

ALHARBI, A. et al. Facile hydrothermal synthesis of glutamine-assisted tin oxide nanorods for efficient photocatalytic degradation of crystal violet dye. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, p. 1–12, 13 out. 2020.

ARAGAW, T. A.; BOGALE, F. M. Biomass-Based Adsorbents for Removal of Dyes From Wastewater: A Review. **Frontiers in Environmental Science**, v. 9, p. 764958, 9 dez. 2021.

ARAÚJO, V. D. DE. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Ce(1-x)CuxO<sub>2</sub> e Ce(1-y)CoyO<sub>2</sub>: obtenção de hidrogênio através da reforma a vapor de etanol e oxidação preferencial de monóxido de carbono**. Tese (doutorado)—[s.l.] Universidade de São Paulo, 2013.

ARAÚJO, W. M. P. DE et al. Study of the physical and mechanical properties of permeable concrete with the addition of TiO<sub>2</sub> for the treatment of sewage. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 13, n. 5, p. e13514, 2020.

ARMOA, M. H. **Síntese hidrotérmica de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, de nanocompósitos metal/TiO<sub>2</sub> e degradação oxidativa de 4-clorofenol em reator membranar fotocatalítico**. Tese (doutorado)—[s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2007.

ASSIS, G. C. D. **Avaliação da atividade fotocatalítica de heterojunções de óxidos SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> aplicação na degradação do azul de metileno e em conversão de sorbitol**. Dissertação (mestrado)—Maceió: Universidade Federal de Alagoas, 2021.

AUSTRIA, G. C. **Argamassa autolimpante para revestimento de fachadas: o efeito das propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)**. Porto Alegre, RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

AYELERU, O. O. et al. Synthesis and characterization of SnO<sub>2</sub> nanofiller from recycled expanded polystyrene. **Procedia Manufacturing**, v. 30, p. 635–641, 2019.

BADR, Y.; ABD EL-WAHED, M. G.; MAHMOUD, M. A. Photocatalytic degradation of methyl red dye by silica nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 245–253, jun. 2008.

BARBUDO, A. et al. Photocatalytic Recycled Mortars: Circular Economy as a Solution for Decontamination. **Applied Sciences**, v. 10, n. 20, p. 7305, 19 out. 2020.

BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, n. 2–4, p. 47–154, 2005.

BEN AMEUR, S. et al. Physical investigations and photocatalytic activities on ZnO and SnO<sub>2</sub> thin films deposited on flexible polymer substrate. **Vacuum**, v. 155, p. 546–552, set. 2018.

BIRICIK, H.; SARIER, N. Comparative study of the characteristics of nano silica - , silica fume - and fly ash - incorporated cement mortars. **Materials Research**, v. 17, n. 3, p. 570–582, 9 maio 2014.

BOJANOWSKA-CZAJKA, A. Application of Radiation Technology in Removing Endocrine Micropollutants from Waters and Wastewaters—A Review. **Applied Sciences**, v. 11, n. 24, p. 12032, 17 dez. 2021.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121–135, jun. 2014.

CAROLINO, A. DE S. **Estimativa do Percentual de Cristalinidade de Polímeros Semicristalinos derivados da Anilina através dos Padrões de Difração de Raios X**. Dissertação (mestrado)—Manaus: Universidade Federal do Amazonas, 2017.

CAROTTA, M. et al. (Ti, Sn)O<sub>2</sub> binary solid solutions for gas sensing: Spectroscopic, optical and transport properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 130, n. 1, p. 38–45, 14 mar. 2008.

CHEMICAL RUBBER COMPANY. **CRC handbook of chemistry and physics**. 84. ed., 2003/2004 ed. Boca Raton: CRC Press, 2003.

CHEN, D. et al. Influence of Defects on the Photocatalytic Activity of ZnO. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 28, p. 15300–15307, 17 jul. 2014.

CHEN, X. et al. One-step synthesis of novel hierarchical flower-like SnO<sub>2</sub> nanostructures with enhanced photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 729, p. 710–715, dez. 2017.

CHU, G. et al. Preparation of SnO<sub>2</sub> nanoparticles using a helical tube reactor via continuous hydrothermal route. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 78–83, out. 2014.

COMPARELLI, R. et al. Photocatalytic degradation of methyl-red by immobilised nanoparticles of TiO<sub>2</sub> and ZnO. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 4, p. 183–188, 1 fev. 2004.

DARR, J. A. et al. Continuous Hydrothermal Synthesis of Inorganic Nanoparticles: Applications and Future Directions. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 17, p. 11125–11238, 13 set. 2017.

DAS, S.; JAYARAMAN, V. SnO<sub>2</sub>: A comprehensive review on structures and gas sensors. **Progress in Materials Science**, v. 66, p. 112–255, out. 2014.

DE ARAÚJO, K. S. et al. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 387, 15 abr. 2016.

DONG, B. et al. Species, engineering and characterizations of defects in TiO<sub>2</sub>-based photocatalyst. **Chinese Chemical Letters**, v. 29, n. 5, p. 671–680, maio 2018.



DORKIS, L. I.; COHEN, J. D.; TOBÓN, J. I. Photocatalytic activity under visible light irradiation of cement based materials containing TiO<sub>2</sub>-xN<sub>y</sub> nanoparticles. **Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia**, n. 94, p. 87–96, 17 out. 2019.

ERDEM, I.; KART, H. H.; CAGIN, T. High pressure phase transitions in SnO<sub>2</sub> polymorphs by first-principles calculations. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 587, p. 638–645, fev. 2014.

FANG, Z. et al. Synthesis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> in supercritical water. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 9, n. 4, p. 683–687, 21 maio 2007.

FATHIMA BEEVI, A.; SREEKALA, G.; BEENA, B. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>, ZnO nanoparticles against congo red: A comparative study. **Materials Today: Proceedings**, p. S2214785320383784, jan. 2021.

FENG, Y. et al. Synthesis of ternary SnO<sub>2</sub>–MoO<sub>3</sub>–C composite with nanosheet structure as high-capacity, high-rate and long-lifetime anode for lithium-ion batteries. **Ceramics International**, v. 47, n. 7, p. 9303–9309, abr. 2021.

FENTON, H. J. H. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **J. Chem. Soc., Trans.**, v. 65, n. 0, p. 899–910, 1894.

FLORES, Y. C. et al. Performance of Portland cement pastes containing nano-silica and different types of silica. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 524–530, ago. 2017.

FRANUS, W.; PANEK, R.; WDOWIN, M. SEM Investigation of Microstructures in Hydration Products of Portland Cement. Em: POLYCHRONIADIS, E. K.; ORAL, A. Y.; OZER, M. (Eds.). . **2nd International Multidisciplinary Microscopy and Microanalysis Congress**. Springer Proceedings in Physics. Cham: Springer International Publishing, 2015. v. 164p. 105–112.

GERVILLIÉ, C. et al. Relationship between tin environment of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and their electrochemical behaviour in a lithium ion battery. **Materials Chemistry and Physics**, v. 257, p. 123461, jan. 2021.

GODLAVEETI, S. K. et al. Evaluation of pH Effect of Tin Oxide (SnO<sub>2</sub>) Nanoparticles on Photocatalytic Degradation, Dielectric and Supercapacitor Applications. **Journal of Cluster Science**, 25 maio 2021.

GRACIA, L.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J. Characterization of the High-Pressure Structures and Phase Transformations in SnO<sub>2</sub>. A Density Functional Theory Study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 23, p. 6479–6485, 1 jun. 2007.

GUINIER, A. **X-rays diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies**. San Francisco: W.H. Freeman, 1963.

HAMROUNI, A. et al. Sol–gel synthesis and photocatalytic activity of ZnO–SnO<sub>2</sub> nanocomposites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 390, p. 133–141, ago. 2014.

HOLKAR, C. R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, nov. 2016.

HUANG, K. et al. One-step Synthesis of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Ag Photocatalyst with Visible-light Photocatalytic Activity. **Materials Research**, v. 18, n. 5, p. 939–945, out. 2015.

HUSSAIN, S.; ANEGGI, E.; GOI, D. Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 3, p. 2405–2424, jun. 2021.

JADHAV, R.; DEBNATH, N. C. Computation of X-ray powder diffractograms of cement components and its application to phase analysis and hydration performance of OPC cement. **Bulletin of Materials Science**, v. 34, n. 5, p. 1137–1150, ago. 2011.

KILIÇ, Ç.; ZUNGER, A. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO<sub>2</sub>. **Physical Review Letters**, v. 88, n. 9, p. 095501, 12 fev. 2002.

KISEN, C. Y. **Avaliação da Atividade Fotocatalítica de Filmes Multicamadas SnO<sub>2</sub> / Ag / TiO<sub>2</sub>**. Dissertação (mestrado)—Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2017.

KUMAR, M. R. et al. Synthesis of Ag<sub>2</sub>O-SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O Nanocomposites and Investigation on Photocatalytic Performance under Direct Sun Light. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 23, p. 6946–6953, jun. 2020.

LA PORTA, F. A. et al. Correlation between structural and electronic order–disorder effects and optical properties in ZnO nanocrystals. **J. Mater. Chem. C**, v. 2, n. 47, p. 10164–10174, 8 out. 2014.

LA PORTA, F. A.; TAFT, C. A. **Functional properties of advanced engineering materials and biomolecules**. Cham: Springer International Publishing, 2021.

LA PORTA, F. DE A.; LONGO, E. (EDS.). **Recent Advances in Complex Functional Materials: From Design to Application**. 1st ed. 2017 ed. Cham: Springer International Publishing : Imprint: Springer, 2017.

LA PORTA, F. DE A.; TAFT, C. A. (EDS.). **Emerging research in science and engineering based on advanced experimental and computational strategies**. Cham: Springer, 2020.

LEBEDEV, A. et al. Ag/Ag<sub>2</sub>O/BiNbO<sub>4</sub> structure for simultaneous photocatalytic degradation of mixed cationic and anionic dyes. **Solar Energy**, v. 178, p. 257–267, jan. 2019.

LEITNER, J.; SEDMIDUBSKÝ, D. Thermodynamic Modeling of Oxidation of Tin Nanoparticles. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 40, n. 1, p. 10–20, fev. 2019.

LI, D. et al. Synthesis of a carbon dots modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> Z-scheme photocatalyst with superior photocatalytic activity for PPCPs degradation under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 401, p. 123257, jan. 2021.

LIU, H. et al. One-Pot Hydrothermal Synthesis of SnO<sub>2</sub> /BiOBr Heterojunction Photocatalysts for the Efficient Degradation of Organic Pollutants Under Visible Light. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 34, p. 28686–28694, 29 ago. 2018.

LIU, Y. et al. Hydrothermal synthesis of Au@SnO<sub>2</sub> hierarchical hollow microspheres for ethanol detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 319, p. 128299, set. 2020.

- LIU, Y.; ZHAO, Y.; WANG, J. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects. **Journal of Hazardous Materials**, v. 404, p. 124191, fev. 2021.
- LUO, G. et al. Automobile Exhaust Removal Performance of Pervious Concrete with Nano TiO<sub>2</sub> under Photocatalysis. **Nanomaterials**, v. 10, n. 10, p. 2088, 21 out. 2020.
- LV, Y. et al. Rapidly photocatalytic mineralization of typical veterinary drugs with the SnO<sub>2</sub>/SnIn<sub>4</sub>S<sub>8</sub> composite. **Chemosphere**, v. 271, p. 129452, maio 2021.
- MA, D. et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 275, p. 130104, jul. 2021.
- MAGALHÃES, É. C. S. **Propriedades Ópticas de Filmes Finos de Dióxido de Estanho Puro e Dopado com Flúor**. Dissertação (mestrado)—[s.l.] Universidade Federal da Bahia, 2006.
- MARQUES, F.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para a geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, 10 fev. 2017.
- NAGARAJU, Y. S. et al. Single crystalline hierarchical SnO<sub>2</sub> microsphere and fluoride-mediated hollow structures for photocatalytic activity. **Materials Today: Proceedings**, v. 45, p. 3833–3836, 2021.
- NASIR, A. M. et al. A review on floating nanocomposite photocatalyst: Fabrication and applications for wastewater treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, p. 101300, ago. 2020.
- NATH, R. K. et al. Hybrid photocatalyst for corrosion reducing and sustainable concrete construction. v. 3, n. 2, p. 7, 2012.
- NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Concrete technology**. 2. ed ed. Harlow: Prentice Hall, 2010.
- NI, X. et al. One-step hydrothermal synthesis of SnO<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub> composite heterostructure for improved visible light photocatalytic performance. **Chemical Physics**, v. 525, p. 110398, set. 2019.
- NOGUEIRA, G. S. F. et al. Incorporação de nanossílica em compósitos cimentícios. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 3, 18 out. 2018.
- NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, abr. 2007.
- NORHASRI, M. S. M.; HAMIDAH, M. S.; FADZIL, A. M. Applications of using nano material in concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 133, p. 91–97, fev. 2017.
- ORLANDI, M. O. Tin oxide materials. Em: **Tin Oxide Materials**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 1–9.
- PAGANINI, P. P. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido misto de estanho/titânio com lantanídeos para marcação biológica**. Tese (doutorado)—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2012.

PARAMELLE, D. et al. A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. **The Analyst**, v. 139, n. 19, p. 4855, 1 jul. 2014.

PRAKASH, K. et al. Controllable synthesis of SnO<sub>2</sub> photocatalyst with superior photocatalytic activity for the degradation of methylene blue dye solution. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 11, n. 14, p. 1138–1155, 21 set. 2016.

PUGA, F.; NAVÍO, J. A.; HIDALGO, M. C. Enhanced UV and visible light photocatalytic properties of synthesized AgBr/SnO<sub>2</sub> composites. **Separation and Purification Technology**, v. 257, p. 117948, fev. 2021.

RAMOS, P. H. et al. Fe-DPA as Catalyst for Oxidation of Organic Contaminants: Evidence of Homogeneous Fenton Process: Fe-DPA as Catalyst for Oxidation of Organic Contaminants. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 641, n. 5, p. 780–785, abr. 2015.

ROSSO, L. T. DE. **Desenvolvimento de Argamassa Translúcida Fotocatalítica para Pavimentação Urbana**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.

SAKTHIVEL, R. et al. Experimental Study of Photocatalytic Concrete using Titanium Dioxide. **International Journal for Innovative Research in Science & Technology**, v. 4, n. 11, p. 7, abr. 2018.

SCHNEIDER, J. T. et al. Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 27, p. 15723–15733, 2020.

SHAKRANI, S. A. et al. **Performance of nano materials in pervious concrete pavement: A review**. . Em: GREEN DESIGN AND MANUFACTURE: ADVANCED AND EMERGING APPLICATIONS: PROCEEDINGS OF THE 4TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON GREEN DESIGN AND MANUFACTURE 2018. Ho Chi Minh, Vietnam: 2018. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5066649>>. Acesso em: 30 abr. 2022

SHI, W.; SONG, S.; ZHANG, H. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 13, p. 5714, 2013.

SIKKEMA, J. K.; ONG, S. K.; ALLEMAN, J. E. Photocatalytic concrete pavements: Laboratory investigation of NO oxidation rate under varied environmental conditions. **Construction and Building Materials**, v. 100, p. 305–314, dez. 2015.

SILVA JUNIOR, E. et al. A relationship between structural and electronic order–disorder effects and optical properties in crystalline TiO<sub>2</sub> nanomaterials. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 7, p. 3159–3175, 2015.

SOUZA, B. M. DE. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reúso de efluentes de refinaria de petróleo**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

SPIESZ, P.; ROUVAS, S.; BROUWERS, H. J. H. Utilization of waste glass in translucent and photocatalytic concrete. **Construction and Building Materials**, v. 128, p. 436–448, dez. 2016.

SUDRAJAT, H. et al. SnO<sub>2</sub>/ZnO heterostructured nanorods: Structural properties and mechanistic insights into the enhanced photocatalytic activity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 149, p. 109762, fev. 2021.

SUTHAKARAN, S. et al. Hydrothermal synthesis of surfactant assisted Zn doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic performance and energy storage performance. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 141, p. 109407, jun. 2020.

SUZUKI, V. Y. et al. New insights into the nature of the bandgap of CuGeO<sub>3</sub> nanofibers: Synthesis, electronic structure, and optical and photocatalytic properties. **Materials Today Communications**, v. 26, p. 101701, mar. 2021.

TALINUNGSANG et al. TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructures as photocatalysts for degradation of stearic acid and methylene blue under UV irradiation. **Superlattices and Microstructures**, v. 129, p. 105–114, maio 2019.

TALUKDAR, S.; DUTTA, R. K. A mechanistic approach for superoxide radicals and singlet oxygen mediated enhanced photocatalytic dye degradation by selenium doped ZnS nanoparticles. **RSC Advances**, v. 6, n. 2, p. 928–936, 2016.

TAUFIK, A. et al. Using Ag/Ag<sub>2</sub>O/SnO<sub>2</sub> Nanocomposites to Remove Malachite Green by a Photocatalytic Process. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 820, n. 1, p. 012017, 1 mar. 2017.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Campinas: [s.n.]. v. 3

TESTONI, G. O. et al. Increased photocatalytic activity induced by TiO<sub>2</sub>/Pt/SnO<sub>2</sub> heterostructured films. **Solid State Sciences**, v. 76, p. 65–73, fev. 2018.

THOMAS, N.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. **Journal of Hazardous Materials**, v. 404, p. 124082, fev. 2021.

TORABI, S. et al. REVIEW: Synthesis, Medical And Photocatalyst Applications Of Nano-Ag<sub>2</sub>O. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 73, n. 13, p. 1861–1880, 2 jul. 2020.

TUAN, P. V. et al. The dependence of morphology, structure, and photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>/rGO nanocomposites on hydrothermal temperature. **Materials Research Express**, v. 6, n. 10, p. 106204, 13 set. 2019.

VAN PHAM, V. et al. Emerging 2D/0D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> S-scheme photocatalyst: New generation architectural structure of heterojunctions toward visible-light-driven NO degradation. **Environmental Pollution**, v. 286, p. 117510, out. 2021.

VASQUEZ-MEDRANO, R.; PRATO-GARCIA, D.; VEDRENNE, M. Ferrioxalate-Mediated Processes. Em: **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 89–113.

VENKATESH, D.; PAVALAMALAR, S.; ANBALAGAN, K. Selective Photodegradation on Dual Dye System by Recoverable Nano SnO<sub>2</sub> Photocatalyst. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 29, n. 3, p. 939–953, maio 2019.

VIET, P. V.; THI, C. M.; HIEU, L. V. The High Photocatalytic Activity of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, p. 1–8, 2016.

WANG, H.; LI, W. **Photochemical Preparation of Ag/SnO<sub>2</sub> Composites and their Photocatalytic Properties**. Em: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL, MATERIAL AND FOOD ENGINEERING. Kunming, Yunnan, China: 2015. Disponível em: <<https://www.atlantis-press.com/article/25836268>>. Acesso em: 5 jun. 2021

WANG, X. et al. A review on degradation of perfluorinated compounds based on ultraviolet advanced oxidation. **Environmental Pollution**, v. 291, p. 118014, dez. 2021.

WEI, Q. et al. Synthesis of reduced graphene oxide/SnO<sub>2</sub> nanosheets/Au nanoparticles ternary composites with enhanced formaldehyde sensing performance. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 118, p. 113953, abr. 2020.

YANG, Q. et al. Self-assembly Z-scheme heterostructured photocatalyst of Ag<sub>2</sub>O@Ag-modified bismuth vanadate for efficient photocatalytic degradation of single and dual organic pollutants under visible light irradiation. **RSC Advances**, v. 6, n. 65, p. 60291–60307, 2016.

YANG, Q. et al. MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> catalyst prepared by hydrothermal synthesis method for dimethyl ether catalytic oxidation. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 47, n. 8, p. 934–941, ago. 2019.

YU, Q. L. et al. Field study of NO<sub>x</sub> degradation by a mineral-based air purifying paint. **Building and Environment**, v. 142, p. 70–82, set. 2018.

ZANCAN, P. H. **Influência dos Parâmetros de Deposição na Molhabilidade de Filmes de a-C:H**. Dissertação (mestrado)—Joinville: Universidade do Estado de Santa Catarina, 2017.

ZHANG, L. et al. Facile one-step hydrothermal synthesis of SnO<sub>2</sub> microspheres with oxygen vacancies for superior ethanol sensor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 814, p. 152266, jan. 2020a.

ZHANG, Q. et al. Degradation of indometacin by simulated sunlight activated CDs-loaded BiPO<sub>4</sub> photocatalyst: Roles of oxidative species. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, p. 129–139, fev. 2018.

ZHANG, Y. et al. Highly efficient removal of U(VI) by the photoreduction of SnO<sub>2</sub>/CdCO<sub>3</sub>/CdS nanocomposite under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 279, p. 119390, dez. 2020b.

ZHANG, Y. et al. Treatment of Textile Wastewater Using Advanced Oxidation Processes—A Critical Review. **Water**, v. 13, n. 24, p. 3515, 9 dez. 2021.

ZHAO, D. et al. Preparation, Physicochemical Properties, and Long-Term Performance of Photocatalytic Ceramsite Sand in Cementitious Materials. **Applied Sciences**, v. 7, n. 8, p. 828, 11 ago. 2017.

ZHAO, H. et al. Synthesis of BiPO<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> heterojunction for the photocatalytic degradation of RhB under visible light emitting diode irradiation. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 68, n. 9, p. 1663–1672, set. 2021.

ZHENG, L. et al. Network Structured SnO<sub>2</sub>/ZnO Heterojunction Nanocatalyst with High Photocatalytic Activity. p. 7, 2009.