

Desempenho da Heterojunção SnO₂/CuO 5% na Fotodegradação de Azul de Metileno: Influência das Espécies Reativas de Oxigênio

Igor M. A. Silva¹; Geovânia C. Assis²; Fernanda M. A. Silva¹; Gustavo B. Espindola¹; Rayssa J. B. Motta¹; Mário R. Meneghetti¹; Simoni M. P. Meneghetti^{1*}

¹Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR), Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival de Melo Mota, s/nº, Maceió-AL – 57072970, Brasil*.

²Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados (AdOx), Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 05508010, Brasil.

*simoni.plentz@gmail.com; simoni.plentz@iqb.ufal.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O impacto ambiental de corantes sintéticos exige o desenvolvimento de materiais fotocatalíticos sustentáveis que sejam eficazes sob ação da luz visível. Este estudo investiga heterojunções p-n SnO₂/CuO quanto às propriedades estruturais, morfológicas e de superfície, caracterizadas por DRX, DRS e BET. SnO₂ puro e SnO₂/CuO-5% foram os mais eficientes, alcançando entre 50-55% de degradação em 70 minutos. Testes com inibidores indicaram radicais hidroxila (·OH) como principais espécies ativas atuando no mecanismo reacional. Os resultados evidenciam o papel do Cu²⁺ principalmente no controle da recombinação de cargas, reforçando seu potencial como fotocatalisador aplicado ao tratamento de efluentes.

Palavras-chave: heterojunção, fotocatalise heterogênea, degradação de corantes, espécies reativas de oxigênio.

ABSTRACT - The environmental impact of synthetic dyes requires the development of sustainable photocatalytic materials that are effective under the action of visible light. This study investigates p-n SnO₂/CuO heterojunctions regarding their structural, morphological and surface properties, characterized by XRD, DRS and BET. Pure SnO₂ and SnO₂/CuO-5% were the most efficient, achieving between 50-55% degradation in 70 minutes. Tests with inhibitors indicated hydroxyl radicals (·OH) as the main active species acting in the reaction mechanism. The results highlight the role of Cu²⁺ mainly in controlling charge recombination, reinforcing its potential as a photocatalyst applied to effluent treatment.

Keywords: heterojunction, heterogeneous photocatalysis, dyes degradation, reactive oxygen species.

Introdução

O aumento da poluição de corpos hídricos por corantes sintéticos configura um significativo desafio ambiental, devido à difícil remoção desses compostos por métodos convencionais de tratamento de efluentes. Nesse cenário, a busca por tecnologias de remediação ambiental mais eficazes e sustentáveis tem ganhado destaque na ciência dos materiais, com ênfase para a fotocatalise heterogênea. Essa técnica se destaca pela capacidade de degradar substâncias em condições ambientais, utilizando luz e catalisadores de baixo custo, como SnO₂ e CuO. (1-3)

O SnO₂ tem sido amplamente estudado como fotocatalisador em função de sua capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio (ROS), como radicais hidroxila (·OH) e íons radicais superóxido (O₂^{·-}), sob irradiação luminosa. Explorando a formação da heterojunção SnO₂/CuO, pode-se modificar as propriedades eletrônicas do material, favorecendo a separação de cargas na formação de pares elétron-lacuna (e⁻/h⁺) e elevando a eficiência fotocatalítica. Neste trabalho, SnO₂, CuO e a heterojunção SnO₂/CuO contendo 5% de Cu²⁺ foram sintetizados, caracterizados por DRX, DRS e BET e aplicados em reações de fotodegradação de azul de metileno (MB). (3-4)

Experimental

Síntese dos materiais

SnO₂ e CuO foram sintetizados pelo método de precipitação. A heterojunção SnO₂/CuO 5% foi sintetizada pelo método de coprecipitação. As sínteses foram realizadas seguindo a metodologia adaptada de Divya *et al* (3).

Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados a partir das técnicas de DRX, DRS, e análise de fisissorção de N₂ pelo método de BET, para investigar as propriedades estruturais, morfológicas e de superfície.

Avaliação fotocatalítica

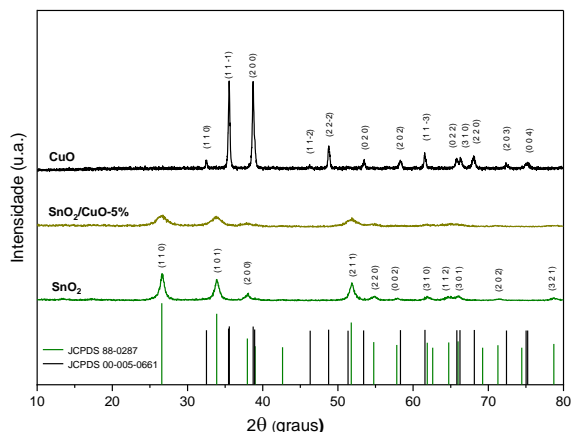
As reações de fotodegradação de MB foram realizadas sob agitação constante, em um reator de borossilicato contendo 15 mL de solução 1,25 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ do corante e uma concentração de fotocatalisador de 1 g L⁻¹. Cada reação teve duração de 130 minutos, sendo 60 min no escuro para atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção e os 70 minutos seguintes sob incidência de luz, proveniente de uma lâmpada de vapor de sódio Philips (1000 W, 28000 lm), com coleta de alíquotas a cada 10 minutos. Para entender sobre as espécies reativas majoritárias presentes no meio reacional, foram realizadas reações utilizando EDTA, álcool terc-butílico (TBA) e hidroquinona (HQ) como inibidores.

Resultados e Discussão

Caracterização dos materiais

Os resultados de DRX (Figura 1) apontam que, para o SnO₂, foi identificada a fase tetragonal rutilo; e para CuO identificou-se a fase monoclinica. Para a heterojunção SnO₂/CuO-5%, houve uma diminuição na intensidade dos picos de difração e um aumento de sua amplitude, que pode ser associado a inserção de Cu²⁺ nos sítios de íons Sn⁴⁺ (4).

Figura 1. Difratoograma de raios-X dos materiais sintetizados



Os dados apresentados na Tabela 1 mostram que a inserção de Cu²⁺ causou um desordenamento da rede cristalina do SnO₂, promovendo um aumento nas regiões de defeitos estruturais e resultando na diminuição do tamanho de cristalito e no aumento da área superficial (41 m²/g) comparado ao SnO₂. A inserção de Cu²⁺ em SnO₂ diminuiu o *bandgap* da heterojunção para 3,03 eV, possibilitando que o material seja ativado por luz visível.

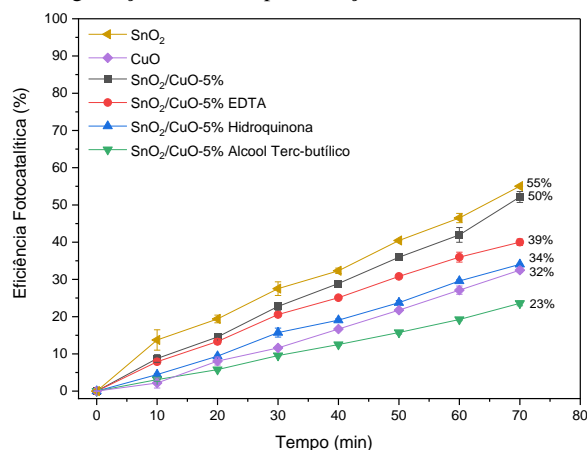
Tabela 1. Tamanho de cristalito, área superficial e energia de *bandgap* dos materiais

Fotocatalisador	Tamanho médio de cristalito (nm)	Área superficial específica (m ² /g)	Energia de <i>bandgap</i> (eV)
CuO	61,6	2	2,19
SnO ₂	15,3	19	3,3
SnO ₂ /CuO 5%	9,2	41	3,03

De acordo com a Figura 2, SnO₂ e SnO₂/CuO-5% foram os fotocatalisadores que apresentaram maiores eficiências de fotodegradação do MB, atingindo 55% e 50%, respectivamente. O material SnO₂/CuO-5% apresentou propriedades eletrônicas que colaboram diretamente para a separação eficiente de pares (e⁻/h⁺) e para a geração de ROS, mas a cristalinidade do SnO₂ pode ter favorecido uma maior mobilidade de elétrons, resultando em uma eficiência fotocatalítica um pouco maior. Nas reações com os inibidores, percebe-se que, quando utilizado o TBA, que é

eficaz na captura de radicais •OH, obteve-se uma eficiência de 23%; quando utilizado o EDTA, eficaz na captura das lacunas, a eficiência foi de 39%; e, quando utilizada a HQ, eficaz na captura de íons radicais O₂•⁻, a eficiência foi de 34%. Desta forma, os radicais hidroxila demonstraram ter grande influência no mecanismo reacional da fotodegradação do azul de metileno, pois, quando inibidos, detectou-se a menor eficiência.

Figura 2. Eficiência fotocatalítica de SnO₂/CuO 5% nas reações de fotodegradação de MB e após a adição dos inibidores



Conclusões

Os materiais foram sintetizados com sucesso pelos métodos de precipitação e coprecipitação, e as caracterizações permitiram a investigação de suas propriedades físico-químicas. Nos testes reacionais, SnO₂ e SnO₂/CuO-5% destacaram-se como os materiais mais eficientes, apresentando fotodegradação superior a 50% em 70 min e os testes com inibidores forneceram informações relevantes sobre o papel das ROS no mecanismo fotocatalítico das reações.

Agradecimentos

Agradecemos aos órgãos de fomento pelo apoio financeiro essencial à realização deste trabalho, em especial ao CAPES, CNPq, INCT, FINEP e FAPEAL.

Referências

- G. C. Assis; I. M. A. Silva; T. V. Dos Santos; M. R. Meneghetti; S. M. P. Meneghetti, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **2021**, 407, 113035.
- N. R. Shefa; M. A. Khatun; A. H. Jalal; M. J. Uddin; M. W. Rahman, *Cleaner Chemical Engineering*. **2025**, 11, 100163.
- J. Divya; A. Pramothkumar; S. J. Gnanamuthu; D. B. Victoria, *Physica B: Condensed Matter*. **2020**, 588, 412169.
- A. Khan; I. Ullah; A. U. Khan; B. Ahmad; K. M. Katubi; N. S. Alsaiari; ... J. Liu, *Chemosphere*. **2023**, 313, 137482.