



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**Participação de espécies reativas na fotodegradação do
corante remazol amarelo ouro empregando SrSnO_3 ou
• TiO_2 como catalisador**



João Pessoa – PB

Agosto de 2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Participação de espécies reativas na fotodegradação do corante
remazol amarelo ouro empregando SrSnO_3 ou TiO_2 como
catalisador

Ana Rita Ferreira Alves Teixeira*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos Requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadores: Iêda Maria Garcia dos Santos

José Rodrigues de Carvalho Filho

*Bolsista CAPES

João Pessoa – PB

Agosto de 2015

T266p Teixeira, Ana Rita Ferreira Alves.

Participação de espécies reativas na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro empregando SrSnO₃ ou TiO₂ como catalisador /Ana Rita Ferreira Alves Teixeira. - João Pessoa, 2015.

95f. : il.

Orientadores: Iêda Maria Garcia dos Santos, José Rodrigues de Carvalho Filho

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN

1. Química. 2. SrSnO₃. 3. TiO₂. 4. Fotocatálise. 5. Radical hidroxila.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

Participação de espécies reativas na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro empregando SrSnO₃ ou TiO₂ como catalisador

Dissertação de Mestrado apresentada pela aluna Ana Rita Ferreira Alves Teixeira e aprovada pela banca examinadora em 12 de agosto de 2015.

Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente

Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho
2º. Orientador

Prof. Dr. Mauricio Roberto Bomio Delmonte
Examinador

Profa. Dra. Cláudia de Oliveira Cunha
Examinadora

Agradecimentos

A meus pais, Lúcia de Fátima Ferreira e Lúcio Alves Teixeira, por todo amor, carinho e educação dedicados. Pela compreensão e suporte em todos os momentos difíceis e por todas as alegrias compartilhadas a cada degrau vencido, a cada conquista.

A meus familiares e amigos por todo apoio e incentivo.

À Dr^a. Ieda pela confiança, por todas as ideias, por sua disponibilidade, pelo interesse na ciência dos materiais que despertou em mim. Ser sua aluna em uma disciplina no fim da graduação foi o suficiente para que eu decidisse a área de pesquisa no mestrado. É um exemplo de dedicação, simplicidade, e muita competência, como professora e orientadora – sempre pronta a elogiar e incentivar a melhora dos trabalhos de seus alunos.

Ao professor Dr. José Rodrigues pelo incentivo, pelas conversas e aulas sempre inspiradoras e principalmente por contribuir para que seus alunos sintam verdadeiro fascínio pela química. Sem suas aulas não teria percebido que só o bacharelado em química me daria as respostas (ou os questionamentos) que eu buscava, e não estaria hoje tão realizada com o curso que escolhi concluir.

Ao professor Dr. Antônio Gouveia de Souza pelo espaço cedido no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da UFPB para realização deste trabalho.

À professora Dr^a Ilda Antonieta Toscano por ter disponibilizado espaço no Laboratório de Estudos em Química Ambiental (LEQA) da UFPB para realização de testes. Embora não tenham sido aproveitados na dissertação, muito enriqueceram meu conhecimento.

Ao professor Dr. Claudio Gabriel Lima Junior pelo auxílio na escolha de solventes livres de água para as reações de fotocatálise, embora não tenha sido possível o acompanhamento da degradação do RNL nestas condições. Agradeço também por sua contribuição; com aulas e conversas sempre produtivas, é um exemplo de professor.

A Dr^a Márcia Rejane Santos da Silva, por todas as contribuições na qualificação da dissertação. Suas sugestões foram muito importantes para a melhora deste trabalho.

Aos professores da banca examinadora, Dr^a Cláudia de Oliveira Cunha (que contribuiu muito para este trabalho também na qualificação) e Dr. Maurício Roberto Bomio Delmonte, por todas as sugestões enriquecedoras.

A todos os professores que contribuíram para minha formação, especialmente aos excelentes profissionais do Departamento de Química e do Programa de Pós-graduação em Química da UFPB.

Aos colegas e funcionários do LACOM pela convivência agradável e auxílio sempre que solicitado. Em especial aos colegas do grupo de fotocatálise pelas experiências e resultados compartilhados.

A Alex de Meireles por todo apoio, companhia, carinho, compreensão, paciência, por dividir comigo todas as dificuldades e todas as conquistas, tornando meus dias mais agradáveis. Além disto, agradeço toda ajuda, indispensável neste trabalho; esteve sempre pronto a me ajudar independentemente de solicitação. Sem você não o teria concluído.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

Sumário

Lista de figuras	ix
Lista de tabelas	xi
Lista de siglas e abreviações	xii
Resumo	xiii
Abstract	xiv
1. Introdução	15
2. Objetivos	17
2.1. Objetivo geral	17
2.2. Objetivos específicos	17
3. Revisão bibliográfica.....	18
3.1. Materiais semicondutores	18
3.1.1. TiO ₂	20
3.1.2. SrSnO ₃	21
3.2. Tratamento de efluentes por processos oxidativos avançados	22
3.3. Fotocatálise heterogênea	25
3.3.1. Aplicação do TiO ₂ na fotocatálise.....	30
3.3.2. Aplicação do SrSnO ₃ na fotocatálise	32
3.4. Uso de marcadores na elucidação de mecanismos de fotocatálise	33
3.4.1. Marcadores para o radical hidroxila (•OH)	35
3.4.2. Marcadores para elétrons (e ⁻).....	36
3.4.3. Marcadores para o radical aniónico superóxido (•O ₂ ⁻).....	37
3.4.4. Marcadores para buracos (h ⁺)	37
4. Metodologia	39
4.1. Síntese do SrSnO ₃ pelo método Pechini modificado.....	39
4.2.Técnicas de caracterização.....	43
4.2.1. Difração de raios-X	43

4.2.2. Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)	45
4.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	45
4.2.4. Espectroscopia Raman	45
4.2.5. Análise de área superficial por adsorção de N ₂ – método de B.E.T.	46
4.2.6. Análise de ponto de carga zero (PCZ).....	46
4.3. Reações de fotocatálise com irradiação UVC	47
4.3.1. Avaliação da participação de radicais hidroxila (•OH)	51
4.3.2. Avaliação da participação de elétrons (e ⁻).....	52
4.3.3. Avaliação da participação de buracos (h ⁺)	52
5. Resultados e discussões	54
5.1. Avaliação do TiO ₂	54
5.1.1. Caracterização do TiO ₂	54
5.1.2. Reações de fotocatálise com TiO ₂	58
5.2. Avaliação do SrSnO ₃	63
5.2.1. Caracterização do SrSnO ₃	64
5.2.2. Reações de fotocatálise com SrSnO ₃	70
6. Considerações Finais.....	77
7. Perspectivas.....	79
Apêndice	80
Referências	82

Lista de figuras

Figura 1. Representação dos blocos TiO_3 (a), octaedros TiO_6 (b) e células unitárias (c) das fases rutilo e anatase	21
Figura 2. Representação da estrutura ortorrômbica do $SrSnO_3$. Legenda: oxigênio (vermelho), estrôncio (verde), octaedros SnO_6 (cinza).....	22
Figura 3. Esquema para os processos que podem ocorrer com elétrons e buracos fotogerados.1, absorção de fóton;2, redução de espécie adsorvida;3, oxidação de espécie adsorvida;4, captura de elétron; 5, captura de buraco; 6, recombinação.	25
Figura 4. Diagrama esquemático representando a geração de espécies reativas na fotodegradação de um corante	28
Figura 5. Publicações entre os anos de 1950 e 2015, relacionadas ao TiO_2 e fotocatálise.	30
Figura 6. Fluxograma com as etapas de obtenção da resina precursora de $SrSnO_3$	41
Figura 7. Fluxograma com as etapas de tratamento térmico para obtenção do $SrSnO_3$ e caracterizações.	42
Figura 8. Metodologia empregada para determinação de ponto de carga zero (PCZ).46	
Figura 9. Representação esquemática do reator utilizado para os ensaios de fotocatálise.	49
Figura 10. Processos empregados para remoção dos catalisadores após a fotocatálise.	50
Figura 11. Fluxograma representando as diversas reações de fotocatálise realizadas com irradiação UVC.....	53
Figura 12. Difratograma de raios-X do TiO_2	54
Figura 13. Espectro de infravermelho do TiO_2	55
Figura 14. Espectro Raman do TiO_2	56
Figura 15. Espectro UV-Vis do TiO_2	57
Figura 16. Espectros de absorção molecular no UV-Vis do RNL, antes e após reações de fotocatálise com TiO_2 como catalisador.	58
Figura 17. Espectros de absorção molecular no UV-Vis do RNL em presença de álcool isopropílico, antes e após reações de fotocatálise com TiO_2 como catalisador.	59
Figura 18. Espectros de absorção molecular no UV-Vis do RNL em presença de ácido fórmico, antes e após reações de fotocatálise com TiO_2 como catalisador.....	60

Figura 19. Espectros de absorção molecular no UV-Vis do RNL em presença de Ag ⁺ , antes e após reações de fotocatálise com TiO ₂ como catalisador.....	62
Figura 20. Percentuais de descoloração pela ação do TiO ₂ , em ausência ou presença de marcadores.....	63
Figura 21. Difratograma de raios-X do SrSnO ₃	64
Figura 22. Espectro de infravermelho do SrSnO ₃	65
Figura 23. Espectro Raman do SrSnO ₃	67
Figura 24. Espectro UV-Vis do SrSnO ₃	68
Figura 25. Resultado da análise de PCZ do SrSnO ₃	69
Figura 26. Espectros de absorção molecular no UV-Vis do RNL, antes e após reações de fotocatálise com SrSnO ₃ como catalisador.....	70
Figura 27. Espectros de absorção molecular no UV-Vis do RNL em presença de álcool isopropílico, antes e após reações de fotocatálise com SrSnO ₃ como catalisador.....	71
Figura 28. Espectros de absorção molecular no UV-Vis do RNL em presença de ácido fórmico, antes e após reações de fotocatálise com SrSnO ₃ como catalisador.....	72
Figura 29. Espectros de absorção molecular no UV-Vis do RNL em presença de Ag ⁺ , antes e após reações de fotocatálise com SrSnO ₃ como catalisador.	73
Figura 30. Percentuais de diminuição da banda do RNL com máximo em 411 nm ao longo do tempo, em diversas condições.....	75
Figura 31. Percentuais de diminuição da banda do RNL com máximo em 292 nm ao longo do tempo, em diversas condições.....	76
Figura 32. Percentuais de diminuição da banda do RNL com máximo em 238 nm ao longo do tempo, em diversas condições.....	76

Lista de tabelas

Tabela 1. Trabalhos envolvendo degradação de corantes por TiO_2 P25.....	31
Tabela 2. Trabalhos envolvendo degradação de corantes por $SrSnO_3$	33
Tabela 3. Reagentes empregados na síntese do $SrSnO_3$	39
Tabela 4. Características do corante remazol amarelo ouro.....	48
Tabela 5. Reagentes utilizados na avaliação da participação de espécies reativas na fotocatálise.	51
Tabela 6. Parâmetros de rede do $SrSnO_3$ sintetizado e de referência (ICDD 77-1798).	64
Tabela 7. Percentuais de diminuição da banda com máximo em 411 nm, pela ação do $SrSnO_3$, em ausência ou presença de marcadores.	74
Tabela 8. Percentuais de diminuição da banda com máximo em 292 nm, pela ação do $SrSnO_3$, em ausência ou presença de marcadores.	74
Tabela 9. Percentuais de diminuição da banda com máximo em 238 nm, pela ação do $SrSnO_3$, em ausência ou presença de marcadores.	74

Lista de siglas e abreviações

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

CONAMA – Conselho nacional do meio ambiente

COT – Carbono orgânico total

DQO – Demanda química de oxigênio

DRX – Difratometria de raios-X

e⁻ – Elétron

E_g – Energia de *band gap*

eV – Elétron-volt

FWHM – Largura a meia altura, do inglês *full width at half maximum*

h⁺ – Buraco ou lacuna

ICDD – Centro internacional de dados de difração, do inglês *International Centre for Diffraction Data*

IV – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

LC-MS – Cromatografia líquida com detecção por espectrometria de massas, do inglês *Liquid chromatography with Mass Spectrometry*

P.A. – Pureza analítica

P25 – Catalisador comercial TiO₂ Evonik

PCZ – Ponto de carga zero

POAs – Processos oxidativos avançados

RNL – Remazol amarelo ouro

RPM – Rotações por minuto

UVA – Radiação na região do ultravioleta que predispõe o envelhecimento, do inglês *Ultraviolet Age*

UVC – Radiação na região do ultravioleta que predispõe o câncer, do inglês *Ultraviolet Cancer*

UV-Vis – Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta e visível

Resumo

Título: Participação de espécies reativas na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro empregando SrSnO₃ ou TiO₂ como catalisador.

Autora: Ana Rita Ferreira Alves Teixeira

Orientadores: Ieda Maria Garcia dos Santos e José Rodrigues de Carvalho Filho

A fotocatálise heterogênea se destaca como uma forma eficiente de remediação ambiental, podendo ser utilizada para a degradação de efluentes contendo corantes têxteis, como o remazol amarelo ouro (RNL). Diversos semicondutores são empregados como photocatalisadores, sendo o mais reportado o TiO₂ comercial P25 Evonik, que consiste de uma mistura das fases anatase e rutilo. Outros materiais alternativos têm sido propostos, e o SrSnO₃ também pode ser utilizado nesta aplicação. Neste trabalho, foi sintetizado o estanato de estrôncio, pelo método Pechini modificado, e sua atividade photocatalítica na degradação do corante RNL foi comparada à do catalisador comercial P25. O principal objetivo do trabalho foi determinar a participação de cada espécie reativa da fotocatálise para o corante RNL. Para isto, foram realizadas reações de fotocatálise com os dois catalisadores em presença de marcadores para radicais hidroxila, buracos e elétrons (álcool isopropílico, ácido fórmico e nitrato de prata, respectivamente). Os photocatalisadores foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman, espectroscopia eletrônica de absorção na região UV-Vis, análise de área superficial por adsorção de N₂, e potencial de carga zero (PCZ). O SrSnO₃ sintetizado apresentou carbonato de estrôncio como fase secundária, o que possivelmente provocou desordem a curto alcance no material. As reações de fotocatálise foram acompanhadas por análises de espectroscopia UV-Vis das soluções do corante antes e após a irradiação UVC em presença dos catalisadores. O uso dos marcadores indicou que, tanto para o SrSnO₃ quanto para o TiO₂, os radicais hidroxila têm papel majoritário na degradação do RNL, buracos têm importância considerável na formação desses radicais e que elétrons tem pouca participação. Por outro lado, os resultados confirmam que a recombinação é um fator limitante para a ação de ambos os catalisadores.

Abstract

Title: Role of active species on photocatalytic degradation of remazol golden yellow textile dye employing SrSnO₃ or TiO₂ as catalyst.

Author: Ana Rita Ferreira Alves Teixeira

Advisers: Prof^a. Dr^a. Ieda Maria Garcia dos Santos e Prof. PhD José Rodrigues de Carvalho Filho

Heterogeneous photocatalysis is an important alternative for environmental remediation, with the possibility of its use for degradation of textile dyes effluents, as remazol golden yellow (RNL). Many semiconductors can be employed as photocatalysts, highlighting commercial TiO₂ P25 Evonik, a mixture of anatase and rutile phases. Other materials have been studied for such application, including SrSnO₃. In this work, strontium stannate was synthesized by the modified Pechini method and its photocatalytic activity on the degradation of the RNL textile was evaluated, as well as the activity for the commercial P25. The aim of this study was determining the role of each active specie on the photodegradation of the RNL system. In order to achieve such objective, some experiments were carried out in the presence of hydroxyl radical, hole and electron scavengers (isopropanol, formic acid and silver, respectively). The photocatalysts were characterized by X-ray diffraction (XDR), infrared spectroscopy (IV), Raman spectroscopy, UV-visible spectroscopy, surface area by BET method, and zero charge potential. SrSnO₃ obtained showed strontium carbonate as secondary phase, and this may have caused a short-range disorder for the material. The photocatalytic performance was evaluated by UV-Vis spectroscopy analysis of the RNL solutions before and after UVC irradiation in the presence of catalysts. The use of scavengers showed that, for both catalysts, hydroxyl radical play a major role, holes have an important participation on the formation of these radicals while electrons have no considerable participation. The results confirm that recombination is a limiting factor for SrSnO₃ and P25.

1. Introdução

Atualmente, com o processo de industrialização consolidado e a predominância de uma cultura de consumo no planeta, tornam-se cada vez maiores os problemas ambientais vinculados à destinação incorreta de resíduos. A poluição das águas é um tema que merece atenção especial, e tem, de fato, sido objeto de diversos estudos^[1,2,3], sendo que a realização de tratamento dos efluentes antes de seu lançamento num corpo hídrico é uma das formas de atenuá-la.

Despejos industriais constituem uma fonte de grande impacto nos ecossistemas aquáticos, sendo, algumas vezes, seus produtos de degradação biológica tóxicos e carcinogênicos^[4]. Os efluentes de indústrias têxteis trazem um problema adicional à elevada carga poluidora: com forte coloração, diminuem a incidência de luz solar prejudicando o processo de fotossíntese^[4,5], que contribui para a presença de oxigênio dissolvido na água. O oxigênio dissolvido é indispensável para a manutenção do equilíbrio aquático, sendo, portanto, parâmetro para atestar a qualidade das águas, segundo a resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, do CONAMA^[6]. Esta resolução regula também sobre as formas de preservar esses recursos. Sendo assim, é importante a realização de um tratamento adequado nos efluentes antes de seu lançamento no ambiente.

Entre as formas de remediação mais eficientes estão os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que utilizam o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) como principal espécie responsável pela oxidação dos contaminantes orgânicos^[1,7]. Os POAs se diferenciam pelas diversas formas de geração desses radicais reativos^[7], e podem ser classificados em homogêneos ou heterogêneos, fotoquímicos ou não-fotoquímicos^[7]. Entre os processos heterogêneos, a fotocatálise se caracteriza pela absorção de radiação luminosa (ultravioleta ou não) por um fotocatalisador, o que provoca neste a excitação eletrônica e consequente formação de pares de cargas positivas (buracos ou lacunas) e negativas (elétrons)^[7]. Os pares elétrons-buracos podem reagir com espécies adsorvidas e formar radicais capazes de provocar a oxidação das moléculas orgânicas de poluentes e, eventualmente, sua completa mineralização^[7].

Diversos semicondutores foram propostos para serem utilizados como fotocatalisadores, como o dióxido de titânio (TiO_2), que tem demonstrado excelente eficiência no processo, em especial em sua utilização para remediação ambiental. Os materiais baseados na fase anatase do TiO_2 , apesar de aplicação consolidada devido à sua estabilidade, alta reatividade fotoquímica e baixo custo, apresentam algumas características que ainda impulsionam a busca por novos materiais, tais como: necessidade de irradiação com luz ultravioleta, já que seu *band gap* se encontra fora da faixa de energia da luz visível; alta taxa de recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados [8].

Dessa forma, fotocatalisadores alternativos ao dióxido de titânio foram propostos, como óxidos mistos na forma de perovskitas, a exemplo dos estanatos. O $SrSnO_3$ apresenta propriedades atrativas e já foi testado como fotocatalisador para degradação de corantes têxteis [9,10].

Por outro lado, o estudo dos mecanismos reacionais envolvidos no processo de fotocatálise é não menos importante que a proposta de novos fotocatalisadores. E pode inclusive apontar um caminho para o *design* de materiais com características específicas adequadas a esta aplicação. A participação de espécies radicalares, elétrons e buracos nos mecanismos de foto-oxidação pode ser avaliada através do acompanhamento da reação com a adição de substâncias inibidoras de sua ação [11].

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Avaliar a participação das espécies radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), elétron fotogerado (e^-), e buraco fotogerado (h^+) no mecanismo de fotocatálise para descoloração e degradação do corante têxtil remazol amarelo ouro através da utilização de marcadores que interajam com estas espécies, empregando como catalisadores o estanato de estrôncio (SrSnO_3) e o dióxido de titânio (TiO_2) comercial P25 Evonik.

2.2. Objetivos específicos

- a) Sintetizar o catalisador SrSnO_3 pelo método Pechini modificado.
- b) Caracterizar os catalisadores SrSnO_3 sintetizado e TiO_2 comercial através das técnicas de difratometria de raios-X, espectroscopia na região do ultravioleta-visível, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Raman, análise de área superficial por adsorção de N_2 (BET).
- c) Realizar testes de fotocatálise com irradiação artificial UVC de soluções do corante remazol amarelo ouro, em presença ou não de marcadores, utilizando dois catalisadores diferentes: SrSnO_3 e TiO_2 avaliando o resultado em diferentes tempos de reação.
- d) Relacionar a influência dos marcadores como evidências da participação de cada espécie reativa correspondente na fotocatálise.

3. Revisão bibliográfica

3.1. Materiais semicondutores

Os semicondutores são materiais com propriedades elétricas intermediárias entre os condutores e os isolantes, e bastante sensíveis a pequenas alterações, como a presença de impurezas. Essa classe de sólidos possibilitou a revolução eletrônica e computacional. E, desde então, ganhou a atenção dos cientistas e das indústrias nas mais diversas áreas [12].

As propriedades elétricas dos materiais advêm do fato de, em uma estrutura cristalina, um grande número de átomos estarem empacotados em um arranjo tridimensional tão próximos uns dos outros que a estrutura eletrônica de um perturba e se combina com a dos demais. Quanto maior o número de átomos contribuindo para a estrutura eletrônica de um sistema, menos espaçados são os níveis de energia permitidos aos elétrons, de modo que em um sólido, os níveis estão tão próximos, que constituem uma banda ou faixa de energia que os elétrons podem popular. Existem estados de energia proibidos, que separam os estados que podem ser ocupados, sendo chamados de *band gaps* [12].

Em um sólido condutor, não há barreira energética para o processo de condução. Em um isolante, o *band gap* é largo o suficiente para que os elétrons possam ser excitados da BV para a BC somente fornecendo bastante energia, alguns autores classificam assim materiais com energia de *gap* (E_g) maior que 3,0 eV [13]. Em um semicondutor, esse *band gap* é estreito, geralmente com energias entre 1,0 e 3,0 eV (sendo que aqueles com E_g maior que 2,5 eV são chamados de semicondutores de banda larga, ou semicondutores cerâmicos) [13], possibilitando o controle do processo de condução elétrica, que aumenta com o aumento da temperatura [12]. Por conta disso, os semicondutores podem ser usados como fotocatalisadores, por exemplo. Embora a classificação entre semicondutor e isolante possa ser feita pelo valor de *band gap*, não há um valor restrito para que essa divisão se estabeleça [13], sendo encontrados na literatura materiais com E_g entre 3,0 e 4,5 eV também reportados como semicondutores [8].

Cada semicondutor apresenta propriedades diferentes de acordo com sua natureza química, *band gap*, área superficial, morfologia, tamanho de partícula, cristalinidade; e algumas características podem ser controladas conforme a metodologia empregada na obtenção destes materiais. Algumas metodologias de síntese já reportadas para óxidos mistos semicondutores são: reação no estado sólido (ou método cerâmico) [9], através da qual não é possível ter um bom controle da formação da fase desejada e da estequiometria [14]; e métodos químicos, como precipitação de citratos [14] e oxalatos [15], método sol-gel [16,17], método dos precursores poliméricos [14,18,19].

O método Pechini é uma boa alternativa para a síntese de óxidos mistos, já que a formação de poliésteres partindo de citratos ocorre após a quelação dos cátions em solução. Esta metodologia, desenvolvida por Magio Pechini em 1967 [20] para titanatos, niobatos e zirconatos, apresenta algumas vantagens, tais como: controle da estequiometria, homogeneidade na distribuição dos metais na rede, boa reproduzibilidade, facilidade de ajuste de variáveis para obtenção de diferentes resultados [14]. Trata-se da formação de complexos metálicos de ácidos α -hidroxicarboxílicos, como o ácido cítrico, em solução e posterior adição de um polialcool, como o etilenoglicol, que provoca a poliesterificação. Após a eliminação de água, o resultado é a obtenção de uma resina polimérica, que quando calcinada em temperaturas adequadas cristaliza formando a rede do óxido desejado. A grande vantagem deste método é a obtenção da resina com boa distribuição dos cátions. Algumas desvantagens são a grande perda de massa e formação de aglomerados durante a calcinação, já que a decomposição da matéria orgânica fornece um calor adicional não controlado [14].

O método Pechini modificado, empregado neste trabalho, abrange também a síntese de estanatos e outros óxidos. Diferentemente do método descrito na patente por Pechini, o método modificado possibilita a utilização de outros precursores dos metais, que não somente os óxidos, hidróxidos, carbonatos, carboxilatos e alcóxidos citados no trabalho pioneiro. Esta metodologia pode ser empregada na síntese do SrSnO_3 [18,19,21] e TiO_2 , por exemplo [22].

3.1.1. TiO₂

O dióxido de titânio é um material que apresenta polimorfismo, com três formas de cristalização principais: anatase, rutilo e broquita. A fase broquita é mais difícil de ser obtida, necessitando de condições especiais. Por esta razão as fases anatase e rutilo tem maior importância em aplicações industriais e são objeto de mais estudos. Ambas possuem simetria tetragonal, sendo que a anatase é mais importante para a fotocatálise e o rutilo é a mais encontrada na natureza, por ser termodinamicamente mais estável [23,24].

A estrutura do TiO₂ é formada por íons titânio IV (Ti⁴⁺) coordenados de maneira octaédrica por seis íons óxido (O²⁻), a rede cristalina apresenta octaedros ligados pelos vértices e arestas (figura 1). A fase rutilo apresenta octaedros não perfeitos, com diferentes comprimentos de ligações Ti-O equatoriais e axiais. Na anatase, a simetria é ainda menor devido a alterações das posições dos oxigênios equatoriais [23,24]. Dessa forma, a diferenciação da anatase para a fase rutilo pode ser feita pela distorção e conectividade dos octaedros [24].

As propriedades óticas e elétricas da anatase possibilitam seu uso em diversas aplicações, sendo apontada como responsável pela atividade catalítica, embora a combinação das duas fases também seja reportada como possuindo boa atividade na fotocatálise [24]. O TiO₂ é o fotocatalisador mais utilizado devido à alta reatividade fotoquímica, estabilidade, baixo custo e por não apresentar toxicidade.

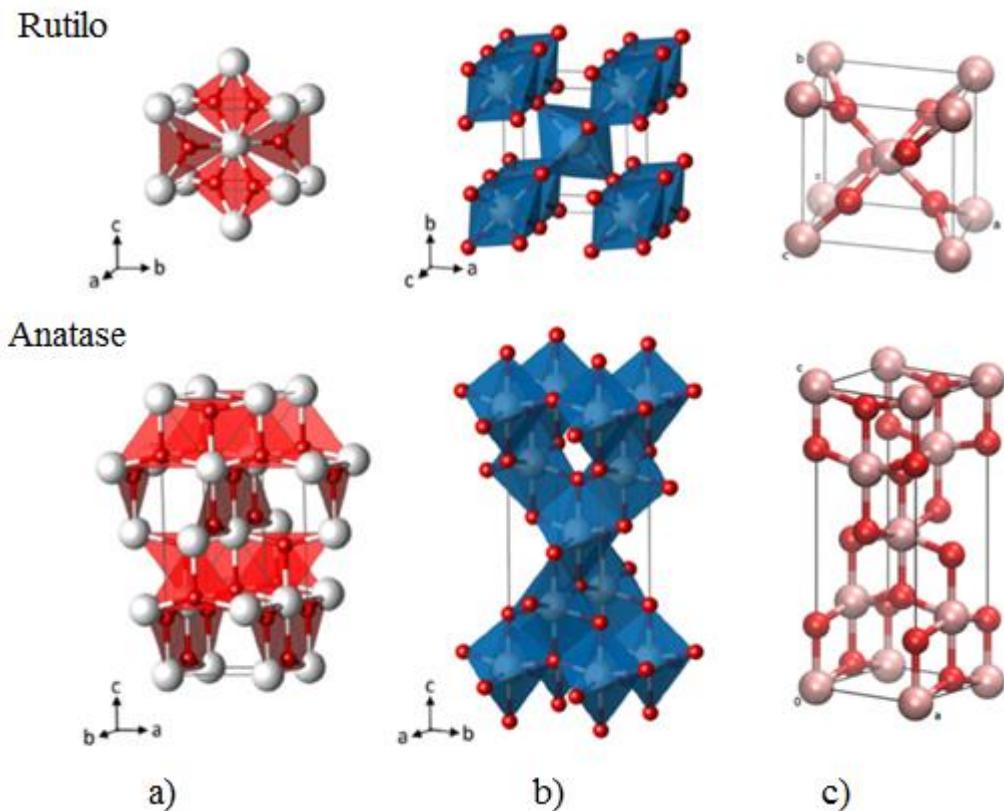


Figura 1. Representação dos blocos TiO_3 (a), octaedros TiO_6 (b) e células unitárias (c) das fases rutilo e anatase. Adaptado de [23,25].

3.1.2. $SrSnO_3$

O estanato de estrôncio é um óxido misto com estrutura do tipo perovskita. Trata-se de uma classe de compostos com fórmula geral ABX_3 , onde A é um cátion grande, geralmente de metal alcalino ou alcalino terroso; B é um cátion pequeno; e X é um ânion, como O^{2-} , S^{2-} ou íons halogênios, sendo os óxidos os mais comuns [26]. A estrutura ideal da perovskita apresenta simetria cúbica, mas através de alterações no tamanho e poder de polarização dos cátions da rede, podem ser geradas distorções, implicando em diferentes estruturas e propriedades [21].

A rede cristalina do $SrSnO_3$ é formada a partir de cátions estanho IV (Sn^{4+}) coordenados com seis íons óxido (O^{2-}) formando octaedros que se conectam pelos vértices, e por íons estrôncio II (Sr^{2+}), como modificadores de rede, coordenados por

oxigênios em cavidades dodecaédricas de poliedros (figura 2). O raio do cátion estrôncio se relaciona com inclinações entre os octaedros de SnO_6 , que favorecem transições eletrônicas^[27,28]. Este material apresenta características dielétricas e antiferroelétricas^[19], e pode ser utilizado em aplicações diversas, tais como: sensor de umidade^[29], material para eletrodo de células solares sensibilizadas por corante^[30], material anódico para pilhas de lítio^[31], photocatalisador para decomposição da água^[28,32,33,34]. Apesar de apresentar estrutura ortorrômbica a temperatura ambiente, em temperaturas maiores que 800 °C pode sofrer transição de fase para tetragonal, e para cúbica a 1000 °C^[35].

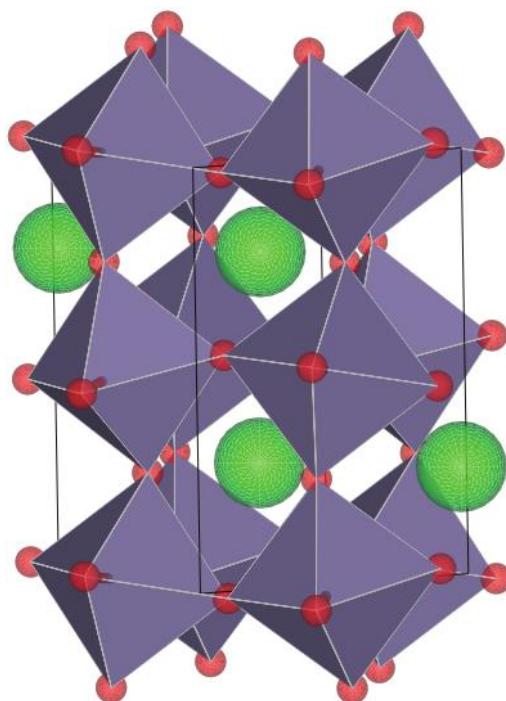


Figura 2. Representação da estrutura ortorrômbica do SrSnO_3 . Legenda: oxigênio (vermelho), estrôncio (verde), octaedros SnO_6 (cinza)^[36].

3.2. Tratamento de efluentes por processos oxidativos avançados

Um dos desafios para os cientistas da atualidade é a busca por alternativas mais eficientes, baratas e seguras para a remediação ambiental. Com o desenvolvimento industrial e tecnológico acelerado vivenciado nas últimas décadas, cresceu também a geração de resíduos, tanto domésticos quanto industriais, bem como a preocupação com sua destinação incorreta e os danos causados ao ambiente^[2,7]. A implementação de uma

legislação ambiental que regule sobre as formas de preservar os recursos naturais, através do estabelecimento de limites aceitáveis de cada tipo de contaminante, aparece como resposta aos problemas observados ou de maneira preventiva [2,6].

Diante disso, cresce também o número de estudos com enfoque em problemas ambientais e que propõem alternativas para solucioná-los [2,3,7,37,38,39]. O tratamento de efluentes é realizado há muito tempo e as técnicas envolvidas já evoluíram bastante, mas até hoje métodos convencionais ainda são aplicados, a exemplo da adsorção, filtração e degradação biológica. Enquanto a adsorção e a filtração apenas transferem o poluente de fase, sem destruí-lo, o tratamento biológico não é capaz de mineralizar diversas substâncias persistentes, especialmente aquelas presentes em efluentes industriais [37,39].

A fim de se alcançar a degradação dos poluentes, vários métodos químicos para oxidação de orgânicos foram estudados, e se destacam aqueles definidos como Processos Oxidativos Avançados (POAs). Embora fazendo uso de diversos sistemas reacionais, e podendo ser classificados em heterogêneos ou homogêneos, fotoquímicos ou não fotoquímicos, todos os POAs se caracterizam pela utilização de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) como principal espécie oxidante [1,7].

Diversas são as formas de gerar radicais hidroxila e podem ser escolhidas de acordo com as particularidades requeridas para o meio. Os processos Fenton, que usam adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a sais de ferro (II), são um exemplo de processo homogêneo [7].

Outra maneira de gerar radicais hidroxila em um POA é através do processo Fenton fotoassistido, que utiliza a fotólise de complexos de ferro (III) na regeneração de ferro (II) com a irradiação ultravioleta de comprimentos de onda maiores que 300 nm, o que permite também a ocorrência da reação em presença de H_2O_2 [7]. Esta metodologia foi aplicada na degradação de corantes ácidos, reativos, diretos, catiônicos e dispersos, mostrando-se mais eficiente quando comparada ao processo Fenton. A combinação $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi mais eficiente que a soma dos efeitos das metodologias $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, indicando a ocorrência de um efeito sinérgico entre a ação do reagente Fenton e da irradiação UV [40].

Os processos Fenton e Fenton fotoassistido podem ainda ser melhorados, com adição de espécies que aumentem a absorção de radiação e o rendimento quântico, como

o oxalato [41,42], mas apresentam a desvantagem da forte dependência com o pH e formação de resíduos [7].

Pode-se ainda obter radicais hidroxila através dos processos que utilizam ozônio em meio aquoso [7]. O tratamento com ozônio foi capaz de promover a descoloração de soluções dos corantes remazol preto B, remazol vermelho RB e remazol amarelo ouro (RNL) em 99% após 30 minutos, mas a remoção da demanda química de oxigênio (DQO) para o corante RNL foi menor que 15% no mesmo estudo [43]. A reação pode ser mediada pela combinação de O₃/UV e ainda com a adição de peróxido de hidrogênio no método O₃/H₂O₂ [44].

A fotólise do peróxido de hidrogênio através da irradiação com luz UV de comprimento de onda menor que 280 nm promove a quebra homolítica da ligação O-O, formando também radicais hidroxila. Este sistema já foi aplicado na degradação do corante rodamina B. Neste estudo, o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio utilizado proporcionou um aumento na taxa de descoloração, até um valor limite em que poderia ocorrer a reação dos radicais •OH gerados com o próprio H₂O₂, formando radicais menos reativos e prejudicando o processo de degradação. Outro resultado deste trabalho foi a constatação da forte dependência do pH, sendo o melhor resultado obtido em condições neutras, e o pior em condições alcalinas. Nas melhores condições de estudo, a descoloração atingiu 73%. A presença de alguns íons, que geralmente constituem os efluentes têxteis, promoveu uma inibição do processo de descoloração neste sistema em até aproximadamente 50% [45].

Em estudos comparativos entre processos homogêneos e fotocatálise heterogênea aplicados na degradação de corantes, os resultados indicam que os processos homogêneos são capazes de descolorir as soluções em tempos menores [46,47]. Por outro lado, a fotocatálise se mostra mais eficiente na degradação das moléculas; em estudo envolvendo corantes com estrutura do tipo aminoclorotriazina, o percentual de quebra de porções aromáticas do corante foi maior empregando a fotocatálise comparada ao método Fe(III)-oxalato-Fenton/UVA [47].

3.3. Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea se caracteriza pela utilização de catalisadores com E_g entre 2,0 e 4,0 eV. Com a absorção de radiação com energia igual ou superior ao do *band gap* do semicondutor, deve haver a excitação de elétrons (e^-) para a banda de condução e consequente formação de buracos (h^+) na banda de valência. Os pares elétron-buraco fotogerados podem migrar do *bulk* para a superfície do material e interagir com espécies adsorvidas, podem ser capturados em estados intermediários de energia relacionados à dopagem ou a defeitos na sua estrutura, ou ainda sofrer recombinação^[48]. O processo de recombinação é bastante rápido, mas se não ocorre, pode dar lugar a reações redox, através do alto potencial de redução dos elétrons e alto poder de oxidação dos buracos^[3]. Alguns processos envolvidos na formação e reação de elétrons e buracos estão representados na figura 3.

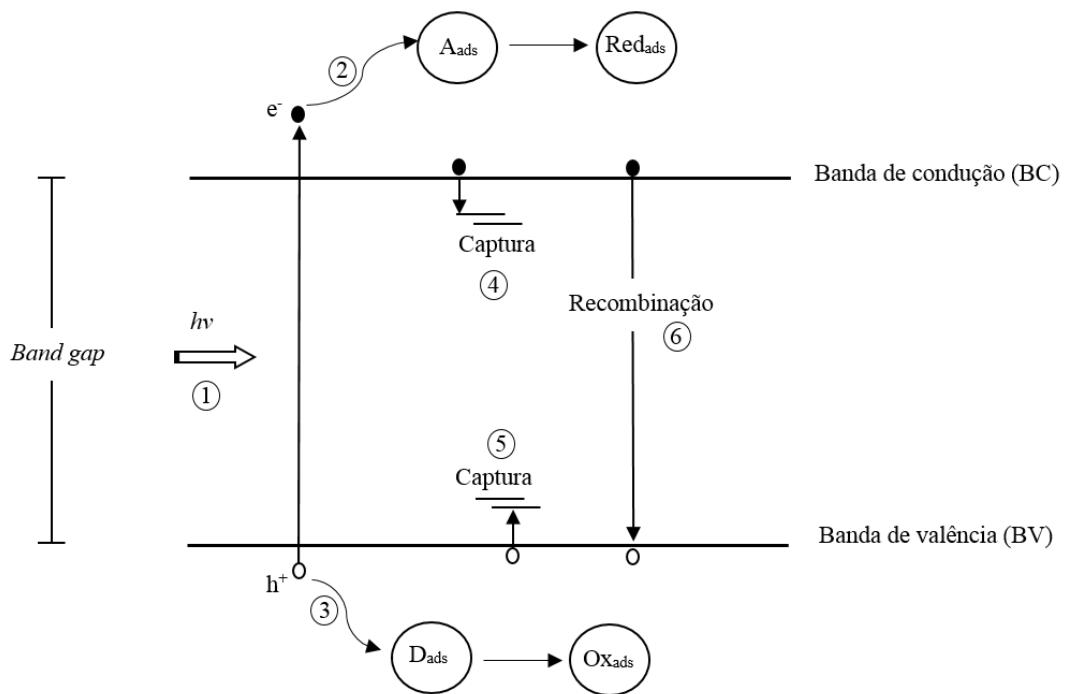


Figura 3. Esquema para os processos que podem ocorrer com elétrons e buracos fotogerados. 1, absorção de fóton; 2, redução de espécie adsorvida; 3, oxidação de espécie adsorvida; 4, captura de elétron; 5, captura de buraco; 6, recombinação.

Se não ocorrer recombinação, uma espécie receptora de elétrons (A_{ads}) adsorvida ao catalisador pode ser reduzida pelos elétrons na banda de condução (e^-), e/ou uma espécie doadora de elétrons (D_{ads}) pode ser oxidada pelo buraco (h^+) [49]:



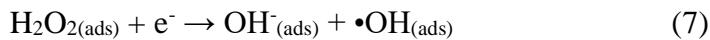
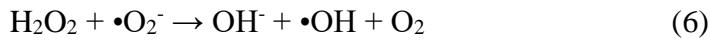
Em meio aquoso e em presença de oxigênio dissolvido, a espécie receptora de elétrons mais importante deve ser o oxigênio molecular (O_2).



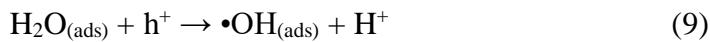
O radical aniónico superóxido pode, em meio ácido, formar radicais hidroperóxido, e estes podem se combinar gerando peróxido de hidrogênio:



O peróxido de hidrogênio pode reagir com o radical superóxido ou ser reduzido por elétrons, formando radicais hidroxila:



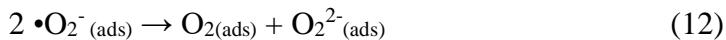
Por outro lado, a principal rota para formação do radical hidroxila deve ser a oxidação de um ânion hidroxila (OH_{ads}^-) ou de uma molécula de água (H_2O_{ads}) adsorvidos, diretamente por um buraco (h^+):



O peróxido de hidrogênio também pode ser gerado a partir da interação de dois radicais hidroxila presos à superfície do catalisador ($\bullet OH_{(sup)}$) [49]:



Outras reações reportadas que podem ocorrer em meio aquoso em presença de TiO₂ como photocatalisador, por exemplo, são a formação de radicais hidroperóxido a partir de H₂O₂ e radicais •OH, e a formação do diânon peróxido [49]:



Conforme as reações descritas, os diversos radicais formados podem reagir com poluentes orgânicos levando à sua oxidação e, eventualmente, mineralização. Algumas moléculas orgânicas podem também reagir pela interação direta com os buracos fotogerados (h⁺), formando radicais catiônicos que, por sua vez, se combinam com água, oxigênio ou radicais aniônicos superóxidos formando os produtos de oxidação [49]:



Embora a fotocatálise já fosse reportada e o mecanismo de ação de elétrons e buracos já fosse investigado na década de 1960 [50]; somente em 1972, com o trabalho de Fujishima e Honda [51], passou a despertar maior interesse da comunidade científica [1], com a descrição do *splitting* da água em uma célula fotoeletroquímica – com TiO₂ irradiado como catalisador, gerando hidrogênio e oxigênio.

Apenas em 1977, com o estudo sobre a oxidação dos íons cianeto e sulfeto utilizando diversos óxidos como photocatalisadores [52], e no início da década de 80 com trabalhos sobre a mineralização do clorofórmio e tricloroetileno pela ação do TiO₂ [53,54], ganharam destaque as primeiras publicações sobre a fotocatálise com aplicação em remediação ambiental. Desde então, a fotocatálise vem sendo apontada como um método eficaz para a degradação de diversos tipos de contaminantes [1,2].

Devido à formação de radicais altamente reativos nos processos de foto-oxidação, mesmo substâncias com estruturas moleculares grandes e complexas são passíveis de degradação pela fotocatálise. Dessa forma, desde 1992 [55,56], são reportados trabalhos envolvendo fotocatálise e oxidação de corantes, empregando TiO₂ como photocatalisador.

Quando a fotocatálise é aplicada no tratamento de corantes, a degradação pode ocorrer com a ação de radicais formados pelo mecanismo de foto-oxidação, descrito anteriormente nas equações (3), (7), (8) e (9), e também pelo mecanismo da fotossensibilização, em que a excitação das moléculas do corante por luz visível as leva

a estados que injetam elétrons na banda de condução do catalisador. Este processo converte as moléculas em radicais catiônicos, que podem interagir com outros radicais, gerados a partir da redução de oxigênio molecular presente no meio^[4,59], conforme já descrito nas equações (3), (4) e (6).

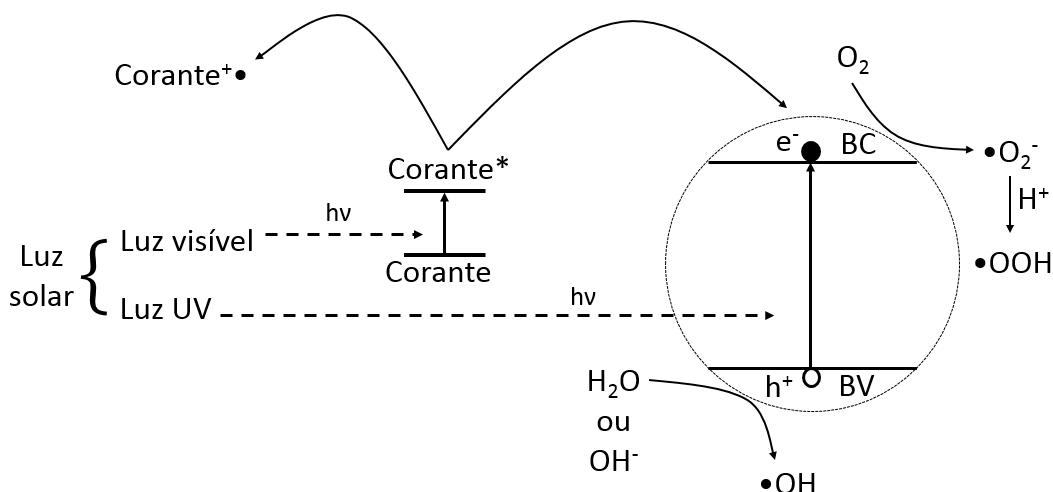
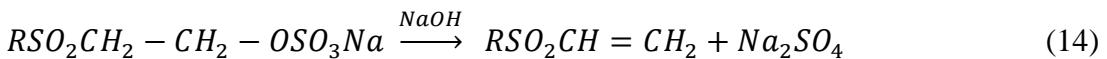


Figura 4. Diagrama esquemático representando a geração de espécies reativas na fotodegradação de um corante. Adaptado de^[60].

Os corantes têxteis constituem uma grande ameaça ao ambiente, já que até 20% da produção pode ser perdida durante o processo de tingimento, na etapa final de lavagem^[57], e se apresenta persistente diante das técnicas tradicionais de tratamento de efluentes^[58].

Entre os diferentes grupos de corantes empregados no processo de beneficiamento da indústria têxtil estão os corantes reativos, a classe mais utilizada, e que se caracteriza por formar uma ligação covalente com algumas fibras têxteis em meio alcalino através de um grupo reativo eletrofílico^[57]. Podem ser usados na obtenção de todos os tons de cores, especialmente os brilhantes. Em presença de base, a afinidade pelo tecido é aumentada, pois um grupo sulfato é convertido num grupo vinilsulfônico, que em temperaturas de cerca de 95 °C, é capaz de reagir com grupos hidroxila das fibras celulósicas, grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas ou com os grupos amino das poliamidas formando uma ligação^[57,61]. A reação de conversão do grupo sulfato em vinilsulfônico e de interação com a fibra podem ser representadas, respectivamente, pelas equações 14 e 15^[57]:



Existem diversas estruturas usadas como corantes reativos, mas as mais numerosas são aquelas contendo as funções antraquinona e azo como grupos cromóforos e clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos eletrofílicos reativos [57]. Um exemplo importante é o corante remazol da Hoechst, com um grupo sulfato-etilsulfônico como sítio reativo e função azo como sítio cromóforo em sua estrutura molecular [61].

Outro exemplo de corante com função azo como sítio cromóforo é o remazol amarelo ouro (RNL), já reportado em trabalhos envolvendo remoção de poluentes por adsorção em carvão ativado [62], adsorção em Mg₄Al₂O₇ [63], biosorção com algas verdes [64], combinação de tratamento aeróbio e anaeróbio [65], tratamento microbiológico em condições anaeróbias [66,67], aeróbias [68] e anaeróbias com imobilização [69], e tratamento eletroquímico [5,70] e fotoeletroquímico [5].

A degradação deste corante por meio da fotocatálise heterogênea também já foi reportada. O resíduo de produção de manufatura têxtil, composto de diversos corantes (incluindo o remazol amarelo ouro, remazol vermelho RB, remazol preto B) e de íons inorgânicos (usados como auxiliares nos processos de tingimento) foi fotodegradado empregando TiO₂ como catalisador. Neste estudo, o processo de fotocatálise foi capaz de promover a completa descoloração dos efluentes, bem como de reduzir sua demanda química de oxigênio (DQO) em até 90%, após 4 horas de irradiação UVA [71].

Outro estudo envolvendo o RNL reporta a fotodegradação de soluções, com concentração de 100 mg.L⁻¹ do corante, empregando o catalisador comercial P25, e irradiação por luz solar ou UVC durante 7 horas. Os resultados obtidos neste trabalho são de 100% de descoloração, partindo de soluções com pH 6,0 para ambos os sistemas de irradiação; e de 50% e 90% de remoção da demanda química de oxigênio (DQO) e do carbono orgânico total (COT), respectivamente, utilizando luz solar [72].

3.3.1. Aplicação do TiO₂ na fotocatálise

O enorme número de publicações que relacionam TiO₂ e fotocatálise confirma como as propriedades deste material fazem dele um excelente fotocatalisador (17.300 publicações entre os anos de 1950 e 2015, de acordo com a ferramenta de busca “*Science Direct*” em 13/07/2015). Algumas aplicações incluem degradação de corantes^[73], pesticidas^[74] e fármacos^[75], eliminação de micro-organismos^[76,77], desinfecção de águas^[78,79,80]. O número de trabalhos relacionados a fotocatálise com TiO₂, agrupados por tópicos, está representado na figura 5.

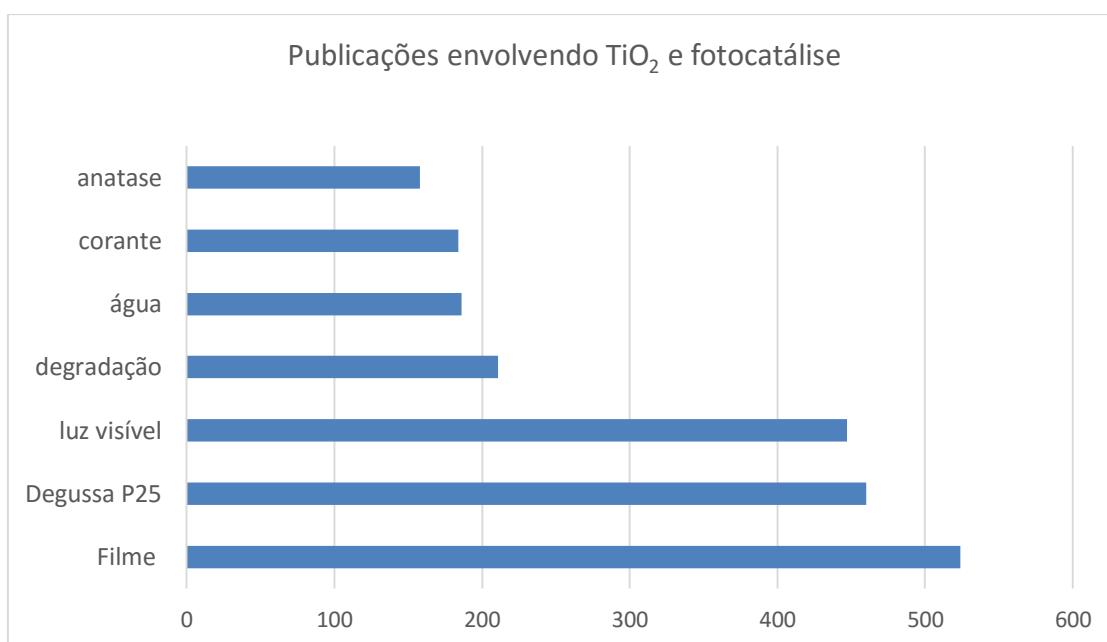


Figura 5. Publicações entre os anos de 1950 e 2015, relacionadas ao TiO₂ e fotocatálise.

Alguns trabalhos encontrados na literatura envolvendo a aplicação do TiO₂ comercial P25 na fotodegradação de corantes – especialmente comparando a atividade de catalisadores sintetizados a do P25 – entre os anos de 2001 e 2015 estão listados na tabela 1.

Tabela 1. Trabalhos envolvendo degradação de corantes por TiO₂ P25.

Corante	Classe (estrutura química)	Referência
Alaranjado de metila (MO)	Azo corante	[81,82,83]
Amarelo reativo 14 (RY14)	Azo corante	[84]
Azul ácido 9	Trifenil metano	[85]
Azul de metíleno (MB)	Tiazina	[81,87,88]
Azul rápido direto (B2RL)	Azo corante (triazo)	[89]
Azul reativo 19	Antraquinona	[85]
Laranja ácido 7	Azo corante	[85]
Laranja II	Azo corante	[90,91]
Laranja reativo 16 (RO4)	Azo corante	[92]
Laranja reativo 4 (RO4)	Azo corante (monoazo)	[93]
Preto reativo 5	Azo corante (diazo)	[85]
Remazol amarelo ouro	Azo corante	[72]
Remazol preto 5 (RB5)	Azo corante	[94]
Rodamina B	Tipo xanteno	[95]
Vermelho ácido 1	Azo corante	[96]
Vermelho ácido 18	Azo corante	[97]
Vermelho reativo 195 (RR195)	Azo corante (monoazo)	[98]

Entre as aplicações envolvendo fotocatálise de corantes com o catalisador comercial P25, alguns trabalhos não somente reportam a descoloração, mas também investigam os produtos formados durante a degradação com este catalisador.

A degradação de soluções dos corantes azul reativo 8 e azul reativo 220 foi obtida com irradiação UVC, TiO₂ como fotocatalisador e adição de H₂O₂, sendo possível obter a mineralização parcial do substrato. Neste estudo, foi monitorada a formação de produtos, empregando cromatografia de íons, e foram detectados íons alifáticos como formato, acetato, oxalato bem como carbonato, nitrato e sulfato, indicando que o processo foi eficiente na completa degradação dos corantes [99].

Na degradação do corante laranja ácido 7, também foram detectados íons inorgânicos (NO₃⁻ e SO₄²⁻) e alifáticos de cadeia curta, indicando mineralização parcial do substrato. O acompanhamento dos produtos de degradação foi feito por cromatografia líquida e espectrômetro de massas como detector, o que possibilitou a sugestão de uma possível sequência de reações entre o corante e radicais hidroxila para a formação dos

produtos observados. Algumas etapas propostas pelos autores incluem ataque de radical hidroxila ao anel naftalênico do corante, quebra da ligação azo com formação de aminas aromáticas, perda de grupo sulfônico. Um dos produtos (4-amino-3-hidroxi-benzenosulfato de sódio) mostrou-se persistente, sendo detectado ainda em pequenas quantidades mesmo após 15 horas de reação [100].

3.3.2. Aplicação do SrSnO₃ na fotocatálise

Poucos trabalhos reportam a aplicação do estanato de estrôncio em fotodegradação de corantes.

O SrSnO₃ obtido por radiação cíclica de micro-ondas apresentou capacidade photocatalítica na descoloração do corante azul de metíleno, chegando a 85% após 320 minutos [10]. O corante azul de metíleno também foi degradado por compósitos de prata e estanato de estrôncio (Ag/SrSnO₃) em diversas composições, sendo a melhor eficiência photocatalítica obtida para o compósito com 5% (em massa) de prata, alcançando 99,5% de descoloração nas mesmas condições reacionais do estudo mencionado anteriormente [101].

Outro trabalho que reporta a aplicação desta perovskita na fotodegradação do corante RNL com irradiação UVC por 5 horas compara a atividade do SrSnO₃, do BaSnO₃ e de suas soluções sólidas obtidas a partir do método cerâmico. O percentual de descoloração obtido para o SrSnO₃ nestas condições foi de 38%, sendo menor que do BaSnO₃ [9].

Estanato de estrôncio dopado com nitrogênio, obtido por reação no estado sólido seguido por um procedimento de nitretação, também foi testado quanto à atividade photocatalítica na descoloração de soluções do corante azul de metíleno. Apresentando estados de energia intermediários no *band gap*, este catalisador se mostrou 4 vezes mais ativo que o SrSnO₃ puro e 2 vezes mais ativo que o TiO₂ P25 na degradação deste corante sob luz visível [102].

As condições e resultados destes trabalhos estão resumidos na tabela 2.

Tabela 2. Trabalhos envolvendo degradação de corantes por $SrSnO_3$.

Fotocatalisador	Método de síntese	Corante	Concentração do corante	% descoloração	Referência
$SrSnO_3$	Reação no estado sólido	Remazol amarelo ouro	$1,6 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹	38% - Após 5 horas de irradiação UVC	[9]
$SrSnO_3$	Radiação cíclica de micro-ondas	Azul de metileno	5×10^{-6} mol.L ⁻¹	85% - Após 1h de adsorção e 320 minutos com irradiação UV	[10]
$Ag/SrSnO_3$	Radiação cíclica de micro-ondas	Azul de metileno	5×10^{-6} mol.L ⁻¹	99,5% - Após 1h de adsorção e 320 minutos com irradiação UV	[101]
$SrSnO_3: N$	Reação no estado sólido; nitretação	Azul de metileno	5 mg.L ⁻¹	Atividade 2 vezes maior que o P25 com radiação visível	[102]

3.4. Uso de marcadores na elucidação de mecanismos de fotocatálise

A eficácia observada para a degradação de tantas classes de contaminantes orgânicos pela fotocatálise desperta o interesse de elucidar os mecanismos envolvidos [49]. Sabe-se que a etapa inicial das reações de fotocatálise envolve a excitação de elétrons (e^-) para a banda de condução de um sólido semicondutor e a formação de buracos na sua banda de valência (h^+) através da absorção de fótons com energia superior à do seu *band gap*. No entanto, o conhecimento das etapas subsequentes do processo pode ser uma ferramenta importante para o desenvolvimento de materiais com características adequadas a esta aplicação [49], bem como para o aperfeiçoamento das condições reacionais, através da eliminação de interferentes [103,104] e adição de espécies que melhorem a eficiência da reação [105]. Além disto, a proposição de mecanismos de fotocatálise plausíveis e em conformidade com a cinética e estequiometria observadas para determinada reação pode promover um entendimento mais profundo do processo, e seu desenvolvimento deve passar pela etapa de identificação das espécies reativas mais importantes [106].

Algumas evidências experimentais suportam a participação majoritária dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) na fotocatálise. Por outro lado, a transferência direta de elétrons entre o substrato e o buraco fotogerado é termodinamicamente favorecida e não pode ser desconsiderada [107]. A formação de buracos usando TiO_2 como catalisador em meio aquoso apresenta rendimento quântico com a mesma ordem de grandeza observada para reações photocatalisadas, enquanto o rendimento da formação de radicais hidroxila é três ordens de grandeza menor [108].

Embora já tenha sido objeto de diversos estudos, o mecanismo preferencial da foto-oxidação, seja através de radicais hidroxila ou da oxidação direta por buracos, continua sendo motivo de controvérsias. Esse mecanismo pode, inclusive, variar de acordo com as condições reacionais, o catalisador utilizado e o substrato em estudo [107].

Desta forma, diversos estudos passaram a avaliar não somente a eficiência do processo photocatalítico, mas principalmente a influência de diversos fatores no direcionamento da reação [106]. Assim, a avaliação do efeito de adição de agentes inibidores ou sequestradores de radicais, elétrons e buracos é um caminho para determinação do papel de cada uma destas espécies na fotocatálise [11].

Na literatura, são encontrados trabalhos que reportam o uso de marcadores para as espécies que são apontadas como protagonistas nos mecanismos de fotodegradação: radicais hidroxila, buracos, elétrons, radicais aniônicos superóxido.

3.4.1. Marcadores para o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$)

Estudos reportam o álcool isopropílico como sendo o sequestrador de radicais hidroxila mais eficiente, por apresentar uma alta constante de velocidade de reação com o $\cdot\text{OH}$. A adição desse álcool ao meio reacional de foto-oxidação constitui uma boa alternativa para determinar se a oxidação é causada diretamente pelos buracos ou pelo radical [49]. Embora a oxidação direta de álcoois de cadeia curta pelos buracos seja possível, não é favorecida já que sua capacidade de adsorção a catalisadores como TiO_2 em meio aquoso é fraca [107].

Alguns trabalhos reportam o uso do álcool isopropílico como marcador para este radical, empregando TiO_2 comercial P25 como catalisador, e diferentes efeitos foram observados.

Na degradação do herbicida metobromurum, a adição de pequenas quantidades (0,05-1%) do álcool inibiu a reação em até 80%, indicando que os radicais hidroxila têm um papel majoritário na oxidação, embora os buracos também participem [109].

Já durante a degradação do antibiótico flumequina, o radical $\cdot\text{OH}$ deve desempenhar papel secundário, já que a adição do isopropanol em concentração molar 1000 vezes maior que a do substrato inibiu, no máximo, 15% da sua oxidação [11].

Na degradação do corante laranja ácido 7, o efeito da adição de isopropanol também não foi significante [107].

Na degradação do azo corante verde direto por nanocompósitos de Ag/ LaMnO_3 -grafeno, a utilização do álcool isopropílico como marcador inibiu pouco o processo. Neste trabalho, os resultados com outros marcadores indicaram participação majoritária dos buracos na oxidação do corante. O acompanhamento da formação de radicais hidroxila também foi feito através da técnica de fotoluminescência, empregando 7-hidroxicumarina como marcador, gerado a partir da reação entre $\cdot\text{OH}$ e cumarina, o que corroborou com os outros dados para uma participação secundária destes radicais no estudo [110].

Outros álcoois foram reportados como sequestradores de radical $\cdot\text{OH}$, como o metanol e o álcool tert-butílico, que provocaram considerável inibição do processo de

degradação de um composto modelo tipo lignina (biopolímero) em presença de TiO₂ comercial P25 [111].

O álcool etílico também pode ser utilizado para tal finalidade, já que foi adicionado para indicar uma participação importante dos radicais ($\cdot\text{OH}$) na degradação do corante vermelho ácido 14, em presença de óxido de zinco (ZnO) como catalisador [112].

Outras alternativas para diferenciar a participação de buracos e radicais $\cdot\text{OH}$ são: a utilização de um solvente diferente da água, como acetonitrila, já que em ausência de água a formação desses radicais deve ficar prejudicada; ou a avaliação do efeito isotópico do solvente na velocidade da reação [11,106,107].

3.4.2. Marcadores para elétrons (e⁻)

A participação dos elétrons nos processos de foto-oxidação se relaciona com a capacidade de reduzir o oxigênio molecular presente no meio reacional à radical superóxido, conforme descrito anteriormente na equação (3). Por outro lado, pode ocorrer a recombinação com os buracos, prejudicando o processo de oxidação.

A adição de íons prata (Ag⁺) em pequenas concentrações melhorou a eficiência photocatalítica na degradação de flumequina, devido a sua grande capacidade de capturar elétrons, evitando a recombinação e consequentemente liberando mais buracos para a reação com as moléculas do substrato ou para geração de radicais hidroxila [11]. O mesmo ocorreu na fotodegradação do 2-naftol, com a concentração ótima de Ag⁺ fixada em $5 \times 10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$ [113].

Mas em processos de degradação em que o radical superóxido tem papel importante, a adição de marcadores para elétrons pode inibir a reação, uma vez que prejudica a formação do radical.

3.4.3. Marcadores para o radical aniônico superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$)

Uma evidência da participação do radical aniônico superóxido nos mecanismos de fotodegradação é a inibição da reação pela simples eliminação do oxigênio (O_2) presente, através da purga com gás nitrogênio (N_2). Além disso, sua participação na reação pode ser comprovada através do uso de marcadores que sequestrem esse radical, como a benzoquinona (BQ) [11].

A benzoquinona pode aprisionar o radical $\bullet\text{O}_2^-$, reagindo com este segundo a equação [11,111]:



Na degradação da flumequina, este radical deve ter pequena contribuição, já que adição de benzoquinona pouco afetou o processo [11].

Na degradação do corante laranja ácido 7, a troca do receptor e a purga com nitrogênio indicaram que sua ação é negligenciável [107].

3.4.4. Marcadores para buracos (h^+)

A importância da participação da oxidação direta pelos buracos pode ser elucidada através da adição de espécies que interajam com eles preferencialmente ao substrato. O íon iodeto (I^-) pode ser utilizado, já que reage diretamente com os buracos conforme representado pelas equações a seguir [11]:

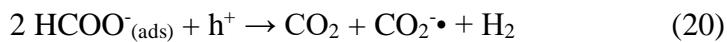


Em alguns trabalhos seu efeito foi de considerável inibição. Na degradação da flumequina, indicou grande participação dos buracos (h^+) no mecanismo de degradação [11]. O mesmo foi observado na degradação do corante laranja ácido 7, uma vez que na presença de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de iodeto de potássio a constante de velocidade da reação

diminuiu, e com a concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de íons iodeto pela mesma fonte, a reação quase deixou de ocorrer^[107].

Em outra pesquisa, o iodo molecular, formado a partir da reação entre o íon iodeto e os buracos, foi utilizado como parâmetro para medir o rendimento quântico da formação de buracos em um filme de TiO_2 ^[108].

O ácido fórmico também pode interagir com buracos, conforme descrito na equação (20):



Esse marcador foi utilizado como aditivo para que a redução fotocatalisada de nitrato em meio aquoso com catalisador $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$ ocorresse com melhor eficiência^[114]. Neste trabalho, a adição de ácido fórmico e sua interação com os buracos diminuiu a recombinação, permitindo a atuação dos elétrons na redução de nitrato.

4. Metodologia

Para a realização dos objetivos propostos, foi realizada a síntese do catalisador SrSnO_3 , e utilizado o catalisador TiO_2 comercial Evonik P25, sem nenhum tratamento. Os catalisadores foram caracterizados utilizando as mesmas técnicas. Os testes photocatalíticos foram realizados utilizando soluções aquosas do corante remazol amarelo ouro em presença dos catalisadores, com irradiação UVC de 18 W.

4.1. Síntese do SrSnO_3 pelo método Pechini modificado

Os reagentes utilizados na síntese do SrSnO_3 estão listados na tabela 3:

Tabela 3. Reagentes empregados na síntese do SrSnO_3 .

Reagente	Fórmula química	Fabricante	Pureza (%)
Estanho metálico	Sn	Vetec	99,5%
Ácido nítrico	HNO_3	FMaia	65,0%
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Cargill	-
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Vetec	P.A.
Nitrato de estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Vetec	99,0%
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Vetec	P.A.

A síntese do estanato de estrôncio foi realizada pelo método Pechini modificado, da seguinte forma: em um béquer, com o sistema sempre em agitação, cerca de 0,5 g de estanho metálico granulado (20 mesh) foram dissolvidos em 100 mL de uma solução de ácido nítrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, com temperatura mantida a 0°C em um banho de gelo. Após cerca de 4 horas, com a dissolução do metal, foram adicionados 4,5 g de ácido cítrico, em proporção molar 3:1 ácido cítrico:metal. Em seguida, hidróxido de amônio foi utilizado para ajustar o pH da mistura reacional para um valor entre 3 e 4 e, assim, promover a quelação dos cátions, através da desprotonação dos sítios do ácido cítrico. Após

aquecimento a 60 °C, foram adicionados 0,8 g do precursor do Sr²⁺, nitrato de estrôncio. Ao atingir temperatura de 70 °C, 3,0 g do poliálcool (etilenoglicol) foram adicionados. Por fim, a temperatura foi elevada 100 °C para promover a polimerização e mantida até que o volume fosse reduzido pela evaporação de água, e fosse obtida a resina precursora (figura 6). A resina obtida foi calcinada a 300 °C por 90 min, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C.min⁻¹.

O pó precursor foi desaglomerado com almofariz e pistilo, peneirado até se obter granulometria de 200 mesh e submetido a queima em atmosfera rica em oxigênio, com fluxo de O₂ de 1,5 L.min⁻¹, a 300 °C por 7 horas, com taxa de aquecimento e resfriamento de 1 °C.min⁻¹ a fim de eliminar parte da matéria orgânica residual do processo de síntese. Após este procedimento, o pó precursor foi calcinado a 700 °C por 4 horas, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C.min⁻¹, para promover a cristalização da rede do óxido (figura 7).

Este procedimento foi otimizado e descrito por Lucena e colaboradores, porém empregando uma temperatura de calcinação de 800 °C [18].

O SrSnO₃ obtido, assim como o catalisador comercial P25, foi submetido a análises de difratometria de raios-X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Raman, espectroscopia na região do ultravioleta visível e análise de área superficial por adsorção de N_{2(g)} (método B.E.T.).

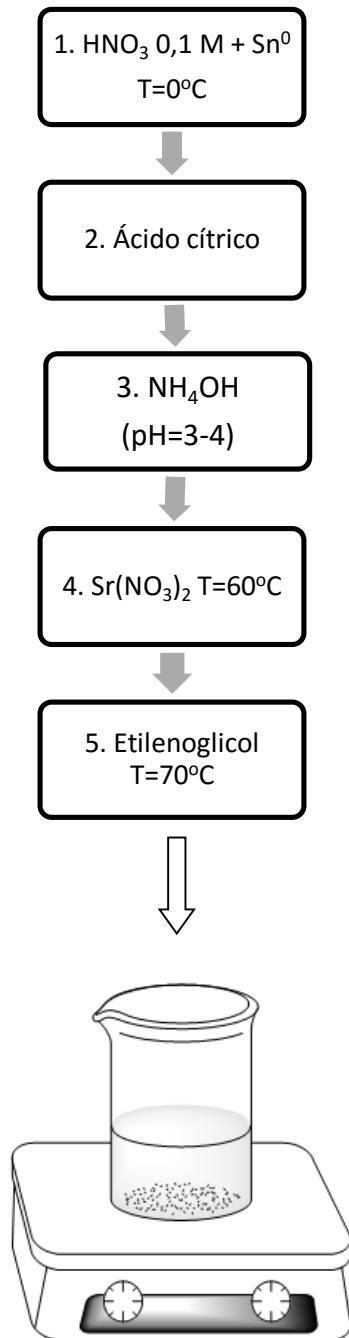


Figura 6.Fluxograma com as etapas de obtenção da resina precursora de SrSnO_3 .

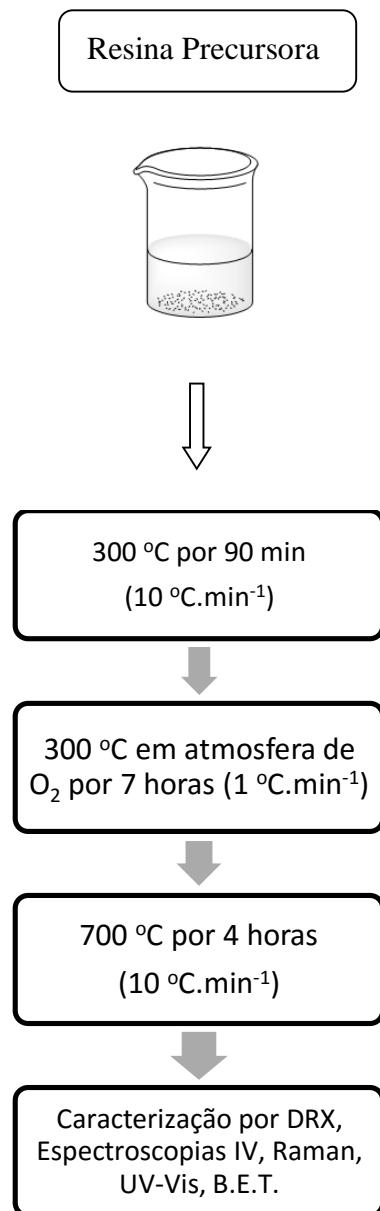


Figura 7. Fluxograma com as etapas de tratamento térmico para obtenção do SrSnO_3 e caracterizações.

4.2.Técnicas de caracterização

Todos os procedimentos de análise para caracterização dos catalisadores SrSnO₃ e TiO₂ foram realizados no Laboratório de combustíveis e materiais (LACOM) da UFPB.

4.2.1. Difração de raios-X

Para caracterizar os catalisadores quanto a sua fase cristalina e organização a longo alcance foram realizadas análises de difração de raios-X, empregando um difratômetro de raios-X da Shimadzu modelo XRD – 6000, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação K_α do cobre ($\lambda = 0,15406 \text{ \AA}$).

Para a análise do SrSnO₃ foi realizada a varredura no intervalo de 10° a 90°, e para a análise do TiO₂, varredura de 10° a 80°, ambas as análises com passo de 0,02° e velocidade de 2 °.s⁻¹.

Para o SrSnO₃, os dados obtidos foram processados pelo programa Rede 93 para obtenção dos parâmetros de rede da célula unitária do material e foram realizados também cálculos do tamanho de cristalito pela equação de Scherrer (equação 21):

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (21)$$

Em que:

D = tamanho de cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação aplicada (1,5406 Å)

θ = ângulo de difração de Bragg;

β = valor de largura a meia altura (FWHM, do inglês *full width at half maximum*) do pico mais intenso, obtido pela equação 22.

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (22)$$

Em que:

$B = \text{FWHM da amostra}$

$b = \text{FWHM do padrão de quartzo}$

Para o dióxido de titânio comercial, foram realizados cálculos para confirmar os percentuais de cada fase presente no material (anatase e rutilo), através da metodologia descrita por Spur e Myres [115], conforme equações (23) e (24):

$$X_A = \frac{W_A}{W_A + W_R} \quad (23)$$

$$\frac{W_A}{W_R} = K \frac{I_A}{I_R} \quad (24)$$

Em que:

$X_A = \text{Fração de massa de anatase};$

$W_A = \text{Massa de anatase};$

$W_R = \text{Massa de rutilo};$

$K = \text{constante de concentração (0,79)};$

$I_A = \text{Intensidade do pico (101) no difratograma de anatase (área integrada)};$

$I_R = \text{Intensidade do pico (110) no difratograma de rutilo (área integrada)}.$

A partir destas equações, pode-se obter as seguintes expressões para o cálculo das frações de anatase e rutilo, respectivamente.

$$X_A = \frac{1}{1 + (\frac{I_R}{K x I_A})} \quad (25)$$

$$X_R = \frac{1}{1 + K x \frac{I_A}{I_R}} \quad (26)$$

4.2.2. Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

Um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-2550, na região ultravioleta-visível foi empregado na análise dos catalisadores; a janela de varredura de comprimentos de onda (λ) utilizada para as análises foi de 190 a 900 nm.

Para as análises dos catalisadores SrSnO_3 e TiO_2 , foi utilizado o modo de reflectância difusa, e empregado o método de Wood e Tauc^[116] para determinação do *band gap* dos materiais.

4.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A fim de avaliar a ordem a curto alcance dos materiais, através da identificação das ligações químicas presentes, foram realizadas análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), empregando espectrofotômetro da Shimadzu, modelo IRPrestige-21. As amostras foram prensadas para formação de pastilhas de cerca de 1 cm de diâmetro com composição de aproximadamente 1:100 (mg) de catalisador: brometo de potássio (KBr). A varredura de transmitância foi feita na região entre 400 e 2000 cm^{-1} .

4.2.4. Espectroscopia Raman

Para avaliar a estrutura cristalina dos catalisadores quanto a sua organização a curto alcance, também foram realizadas análises de espectroscopia Raman, com equipamento inVia da Renishaw, nas condições de potência do laser em 40%, com aumento mínimo e varredura da região de 50 a 1.300 cm^{-1} de deslocamento Raman, com laser de Ar – 20 mW – 518 nm.

4.2.5. Análise de área superficial por adsorção de N₂ – método de B.E.T.

Para avaliar a área superficial dos catalisadores, foi utilizada a medida por adsorção de nitrogênio, associada à metodologia de cálculo de B.E.T. Antes das análises, as amostras foram submetidas a tratamento a 300 °C para purga. As medidas de adsorção foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido.

4.2.6. Análise de ponto de carga zero (PCZ)

A análise de ponto de carga zero foi feita com o catalisador SrSnO₃ para avaliar quão favorável deve ser a interação entre as moléculas do corante remazol amarelo ouro e o catalisador, através das densidades de carga na superfície do material. A metodologia realizada está descrita no fluxograma da figura 8:

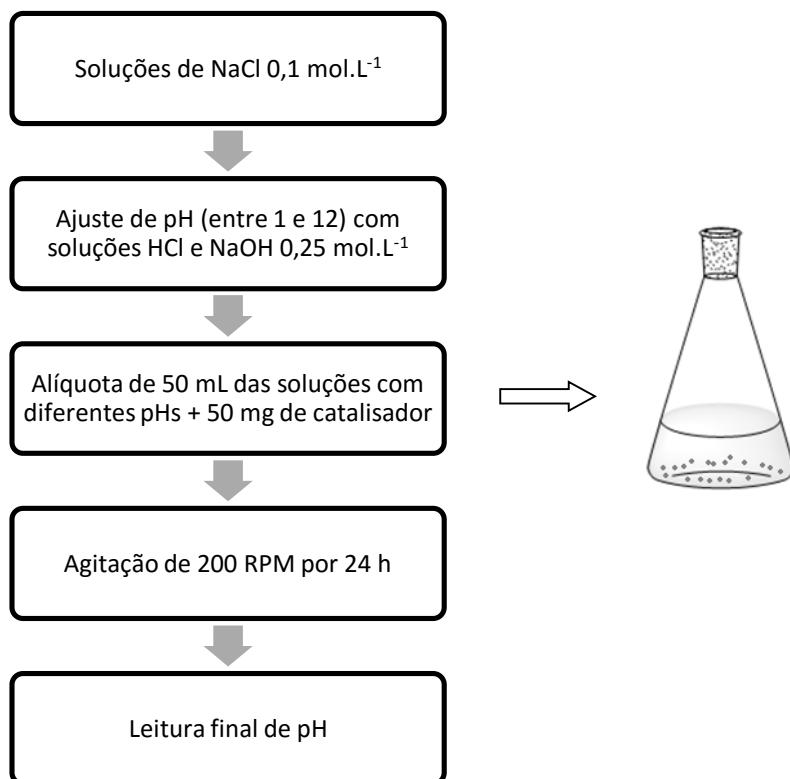


Figura 8. Metodologia empregada para determinação de ponto de carga zero (PCZ).

Soluções com diferentes valores de pH, variando de 1 a 12, foram preparadas a partir da adição de soluções de NaOH ou HCl 0,25 mol.L⁻¹ a uma solução de NaCl 0,1 mol. L⁻¹. Os valores de pH foram aferidos utilizando pHmetro DM-22 da Digimed. Em erlenmeyers devidamente identificados, foram adicionados 50 mL das soluções com cada valor de pH e 50 mg de catalisador, em duplicata. Todas as amostras foram submetidas a 24 horas de agitação, com 200 rotações por minuto (RPM) e à temperatura ambiente, em mesa agitadora da Tecnal, modelo TE-420.

Ao fim do tempo de agitação, os valores de pH foram mais uma vez verificados para cada amostra. A partir do gráfico obtido pela representação das variações de pH em função do pH inicial determina-se o valor de PCZ como o valor de pH em que ΔpH é igual a zero, ou seja, como o pH da solução cujo valor se mantém inalterado após o contato com o sólido por 24 horas.

4.3. Reações de fotocatálise com irradiação UVC

Neste trabalho, o interesse de aplicação da fotocatálise foi a descoloração e degradação do azo-corante remazol amarelo ouro (RNL), e a avaliação da participação de cada espécie reativa neste processo. Na tabela 4 constam algumas informações deste corante, fornecido pela *Dystar*.

Tabela 4. Características do corante remazol amarelo ouro [63].

Característica	Valor
Fórmula molecular	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₁₀ S ₃ .2Na
Peso molecular	566 g.mol ⁻¹
pK _a	3; 3,5; 6
Fórmula Estrutural	

As reações foram realizadas em um reator *lab made*, confeccionado em madeira com as dimensões 50 cm (comprimento) x 50 cm (largura) x 50 cm (altura) e revestido internamente com folhas de alumínio (para melhorar o espalhamento da radiação dentro do reator e garantir que a incidência no vaso reacional não ocorra somente de maneira vertical, diminuindo a dependência da eficiência do processo com a altura do leito). O reator é equipado com ventoinhas para circulação de ar, e com duas lâmpadas para irradiação na região do ultravioleta C (comprimento de onda dominante igual a 254 nm) com potência de 9W cada, da marca OSRAM, modelo Puritec HNS S 9W (Referência GCF9DS/G23/SE/OF) fixadas nas laterais do reator, conforme esquematizado na figura 9.

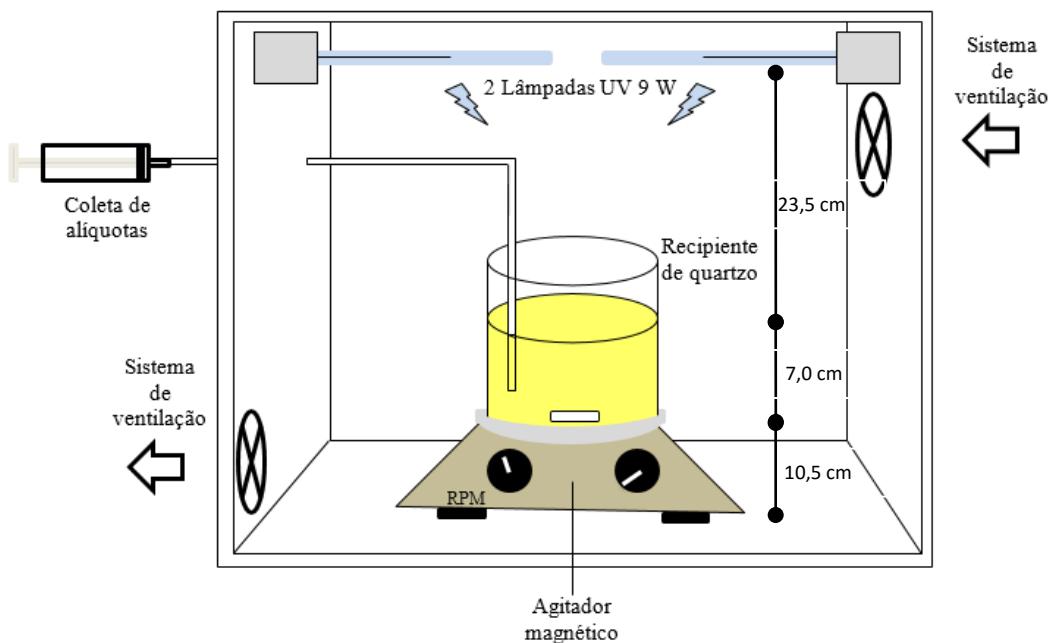


Figura 9. Representação esquemática do reator utilizado para os ensaios de fotocatálise.

Os ensaios de fotocatálise foram realizados no sistema de batelada com agitação de 450 RPM (suficiente para manter o catalisador em suspensão), em um recipiente de quartzo com capacidade de 150 mL e diâmetro interno de 4,5 cm. Cada reação foi preparada utilizando 90 mL da solução do corante na concentração de 10 mg.L^{-1} e 60 mg do catalisador – proporção otimizada em resultados preliminares não publicados do grupo de pesquisa em fotocatálise.

Antes de iniciar a irradiação, o sistema foi deixado sob agitação no escuro por 30 minutos. Para avaliar a reação ao longo do tempo, foram realizadas análises com alíquotas de cerca de 8 mL recolhidas com o auxílio de uma seringa, em diferentes tempos de reação, sem a necessidade interrupção da irradiação. O tempo de coleta variou de 1 a 10 horas para o catalisador SrSnO_3 e de 10 a 50 minutos para o TiO_2 . Os tempos máximos para coleta foram estabelecidos para que os percentuais de descoloração fossem semelhantes para ambos os catalisadores. Após o tempo de irradiação estipulado para retirada de cada alíquota, as amostras foram tratadas, para que fosse possível o acompanhamento da variação da concentração da solução do corante após eliminação do catalisador, através do procedimento descrito no fluxograma da figura 10.

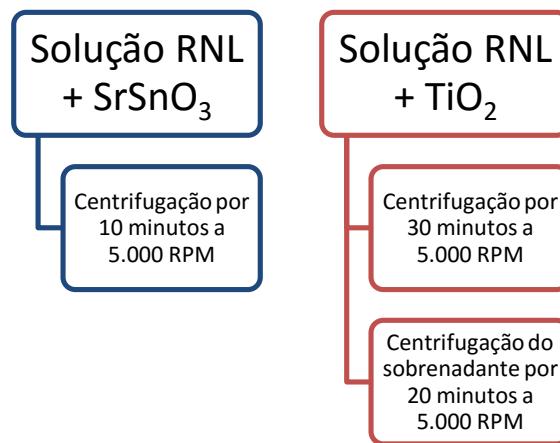


Figura 10. Processos empregados para remoção dos catalisadores após a fotocatálise.

As análises das alíquotas foram realizadas utilizando o espectrofotômetro na região do ultravioleta e visível, da marca Shimadzu, modelo UV-2550, no modo de absorbância, com acessório para amostras líquidas e cubetas de quartzo, empregando água destilada como padrão, a janela de varredura de comprimentos de onda (λ) utilizada para as análises foi de 190 a 900 nm.

Foram analisadas as três bandas de absorção do remazol amarelo ouro (máximos em $\lambda= 411, 292$ e 238 nm). A banda com máximo de absorção em 411 nm é atribuída à ligação do grupo azo do corante (N=N). A atribuição das bandas com máximos de absorção em 292 e 238 nm não é muito reportada, mas pode ser feita para o grupo 3-amina-acetanilida da molécula de RNL [5].

Através de uma curva analítica, relacionando os valores de absorbância obtidos no aparelho com as concentrações das soluções, foram determinadas as concentrações residuais do corante em cada tempo de reação, bem como o percentual de descoloração e degradação referente à variação de intensidade de cada banda, pela seguinte equação:

$$\text{Degradação (\%)} = 100 - \left(\frac{C_f}{C_i} \times 100 \right) \quad (27)$$

Em que:

C_f = concentração da solução após o teste de fotocatálise (em mg.L⁻¹);

C_i = concentração inicial da solução do corante (em mg.L⁻¹).

Para a avaliação da participação de algumas espécies reativas, seguindo a mesma metodologia descrita anteriormente, foram realizados também testes de fotocatálise em presença de marcadores capazes de interagir com estas espécies, inibindo sua participação na fotodegradação do corante. Os reagentes utilizados estão listados na tabela 5.

Tabela 5. Reagentes utilizados na avaliação da participação de espécies reativas na fotocatálise.

Reagente	Fórmula química	Fabricante	Pureza	Concentração utilizada
Álcool isopropílico	CH ₃ CHOHCH ₃	Moderna	99,5%	1,6 x 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹
Nitrato de prata	AgNO ₃	Cennabras	99,8%	5 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Ácido fórmico	HCO ₂ H	Panreac	98,0%	1,6 e 0,4 x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹

A fim de acompanhar a variação de pH das soluções do corante remazol amarelo ouro, foram realizadas medidas após diferentes tempos de irradiação, utilizando pHmetro da Digimed, modelo DM-22.

Para todas as reações, em presença de marcadores ou não, também foi realizada a irradiação de uma amostra em branco (sem catalisador), para observar a ocorrência da fotólise, e de possíveis interações entre os marcadores e o corante sob ação da luz UVC.

4.3.1. Avaliação da participação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$)

A avaliação da participação do radical hidroxila na fotocatálise do corante remazol amarelo ouro foi realizada através da observação da influência da adição de álcool isopropílico ao meio reacional no processo. Para tanto, foram realizados testes photocatalíticos em presença deste álcool com concentração molar 10.000 vezes maior que a concentração do corante, o que equivale a cerca de 1% em volume da solução 10 mg.L⁻¹. Então, antes de cada ensaio, foram preparadas soluções de remazol amarelo

ouro contendo isopropanol, através da adição de 1,2 mL do álcool em um balão volumétrico de 100 mL, posteriormente preenchido com a solução previamente preparada do corante na concentração de 10 mg.L⁻¹ (ou 1,57 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹).

4.3.2. Avaliação da participação de elétrons (e⁻)

Para avaliar em que grau a recombinação ocorre para cada catalisador nas condições empregadas e a importância dos elétrons na fotodegradação, foi analisada a influência da adição de um bom receptor de elétrons. Para tanto, foi acrescentado o cátion prata I (Ag⁺) em concentração 5 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹, sendo esta uma concentração ótima para atuação deste receptor, segundo estudos já realizados [11,113]. A fim de se obter essa concentração na solução de 10 mg.L⁻¹ do corante, antes de cada ensaio photocatalítico foi adicionado AgNO₃ à solução do remazol.

Como a presença de nitrato afeta a curva de absorção molecular no UV-Vis do corante, pois esta espécie também absorve energia na região de interesse do espectro, foi utilizada uma curva analítica diferenciada, construída a partir das absorções de soluções do corante em diversas concentrações em presença da mesma quantidade de nitrato de prata empregada nos testes photocatalíticos.

4.3.3. Avaliação da participação de buracos (h⁺)

Buscou-se avaliar a participação dos buracos na oxidação direta da molécula do corante através da adição de uma espécie que interaja com estes. Assim, foi adicionado ácido fórmico em concentração 100 vezes ou 25 vezes maior que a do corante, ou seja 1,6 x 10⁻³ mol. L⁻¹ e 0,4 x 10⁻³ mol. L⁻¹, respectivamente, para os testes com SrSnO₃ e TiO₂ como catalisadores.

A presença de ácido fórmico afeta a curva de absorção molecular no UV-Vis do corante, pois esta espécie também absorve energia na região de interesse do espectro. Por esta razão, para o acompanhamento da fotocatálise nestas condições, foram utilizadas curvas analíticas construídas a partir das absorções de soluções do corante em diversas

concentrações em presença da mesma quantidade de ácido fórmico empregada nos testes photocatalíticos para cada um dos catalisadores.

No fluxograma na figura 11 podem ser visualizadas as condições para os ensaios de fotocatálise realizados para este trabalho.

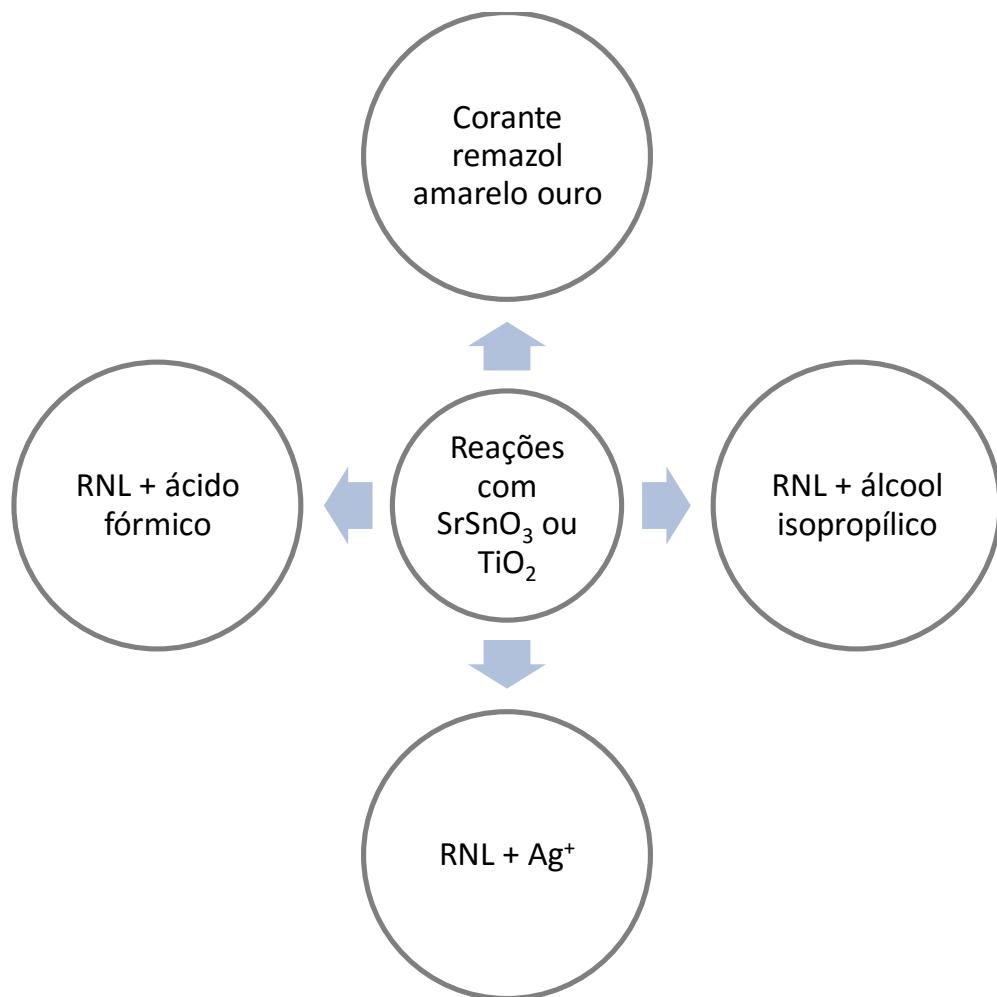


Figura 11. Fluxograma representando as diversas reações de fotocatálise realizadas com irradiação UVC.

5. Resultados e discussões

5.1. Avaliação do TiO₂

5.1.1. Caracterização do TiO₂

O TiO₂ comercial foi avaliado quanto à sua organização a longo alcance e composição de fases pela difração de raios-X, conforme apresentado na figura 12. As fases do TiO₂ presentes no P25 são anatase e rutilo, conforme comparação com as fichas cristalográficas ICDD 71-1166 e 70-7347, respectivamente. Sua composição percentual foi determinada conforme metodologia descrita por Spurr e Myers ^[115], como sendo de 89% de anatase e 11% de rutilo. Na literatura, foi encontrada a composição aproximada de 80% de anatase e 20% de rutilo, não tendo sido citada a metodologia usada para esta determinação ^[111].

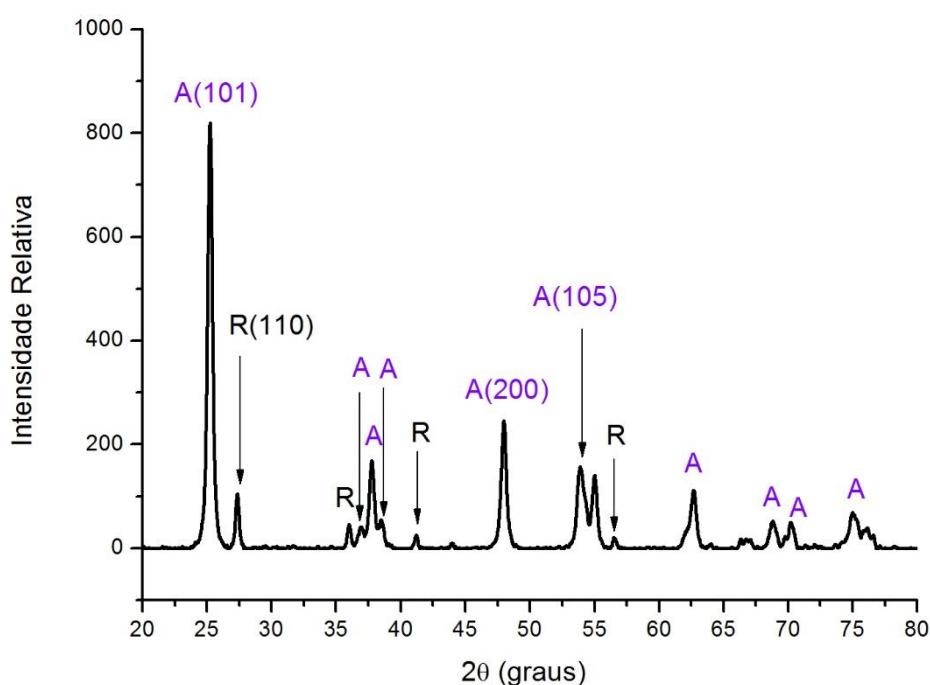


Figura 12. Difratograma de raios-X do TiO₂.

No espectro de infravermelho do TiO_2 (figura 13), observa-se uma banda na região de 500 cm^{-1} , relacionada ao estiramento das ligações Ti-O presentes nos octaedros distorcidos na estrutura anatase^[22]. Com a presença de rutilo, ocorre um deslocamento desta banda para valores de maior energia, já que as ligações Ti-O no rutilo são menores e mais fortes, com uma célula unitária mais compacta. Pode ser observada também uma banda associada à presença de água na região de 1600 cm^{-1} .

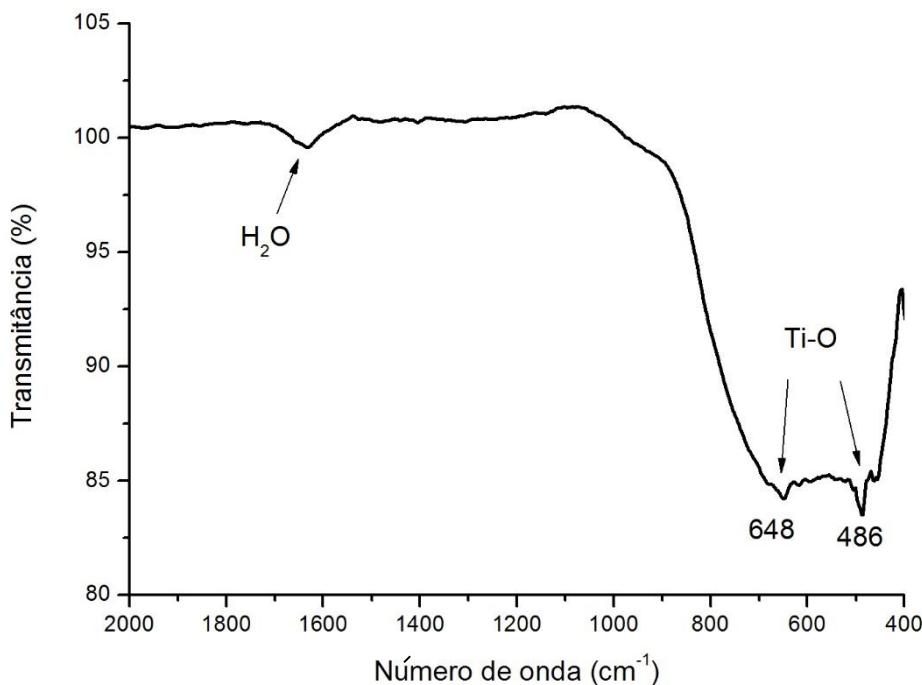


Figura 13. Espectro de infravermelho do TiO_2 .

Espectros Raman típicos de anatase apresentam picos nas regiões de 142, 195, 395, 513, 637 cm^{-1} ^[117]. O material comercial apresentou, em seu espectro Raman (figura 14), o perfil esperado de picos para um material contendo anatase. Bandas para o polimorfo rutilo são esperadas em 235, 444, e 612 cm^{-1} , com a predominância da fase anatase no material analisado, é possível identificar somente uma banda em torno de 441 cm^{-1} e um alargamento em uma das bandas atribuídas à anatase, que deve corresponder à banda do rutilo na região de 610 cm^{-1} .

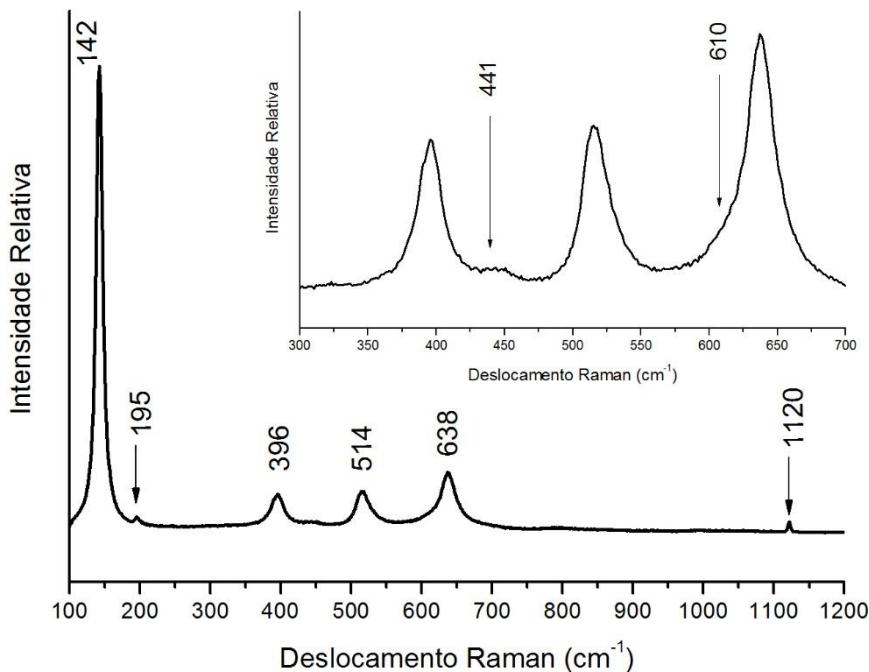


Figura 14. Espectro Raman do TiO_2 .

O espectro de absorção na região do UV-visível é apresentado na figura 15, sendo o valor de *band gap* igual a 3,0 eV. O perfil ligeiramente alargado do espectro indica uma pequena cauda de Urbach o que, provavelmente, é decorrente do caráter nanométrico das partículas deste material. Na literatura, alguns trabalhos reportam que o *band gap* da anatase é de cerca de 3,2 eV e o do rutilo 3,0 eV^[118], sendo o *band gap* do P25 já reportado como 3,0 eV^[119].

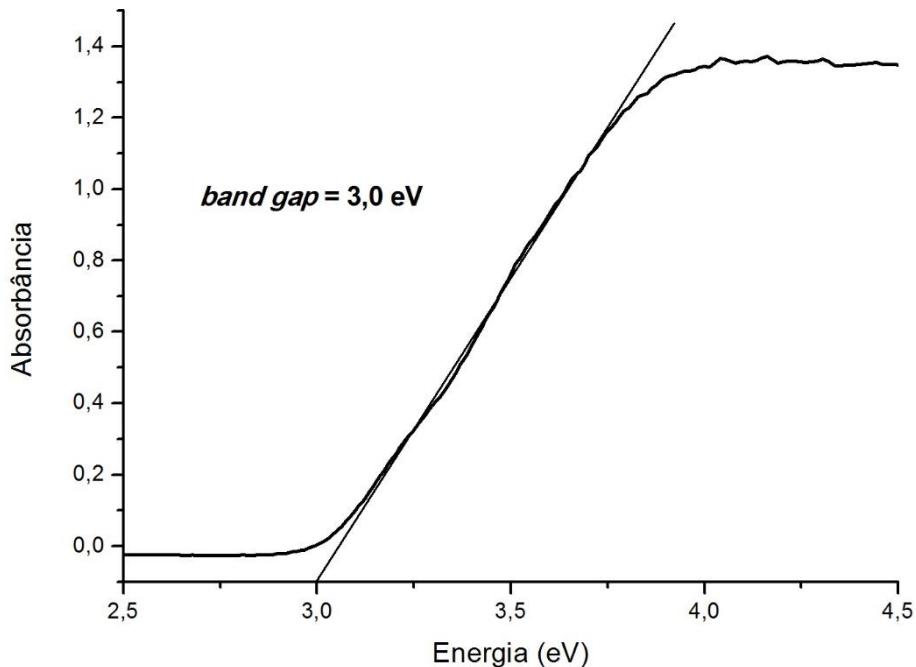


Figura 15. Espectro UV-Vis do TiO_2 .

A análise de área superficial por adsorção de nitrogênio forneceu o resultado de $48,3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para o P25, em concordância com o valor encontrado na literatura de $50,0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para este material [82].

O potencial de carga zero para o P25 é reportado como 6,25 [3]. Em condições de pH maiores que o PCZ, a superfície do catalisador deve apresentar-se carregada negativamente, com o processo de adsorção favorecido para espécies catiônicas. Em valores de pH menores que o PCZ, a superfície do TiO_2 deve estar carregada positivamente e o processo de adsorção para espécies aniônicas é favorecido [3].

Desta forma, como os valores de pH para as soluções de RNL empregadas neste estudo estavam na faixa abaixo do PCZ do P25, a interação com espécies aniônicas foi favorecida.

5.1.2. Reações de fotocatálise com TiO₂

Para os ensaios de fotocatálise empregando o TiO₂ comercial como catalisador, foi avaliado o percentual de descoloração em diferentes tempos de irradiação, variando de 10 a 50 minutos. Testes comparativos, realizados para os tempos de 10 e 50 minutos, sem a retirada de alíquotas, indicaram pequena influência da variação da altura do leito, em relação à fonte de radiação, na eficiência da fotodegradação. Também ficou evidenciada, com os testes comparativos, que a proporção catalisador:volume de solução de RNL empregada se manteve aproximadamente a mesma com a retirada das alíquotas enquanto o sistema permanecia em agitação. Os espectros de absorção na região do UV-Vis do RNL após as reações de fotocatálise com TiO₂ estão representados na figura 16.

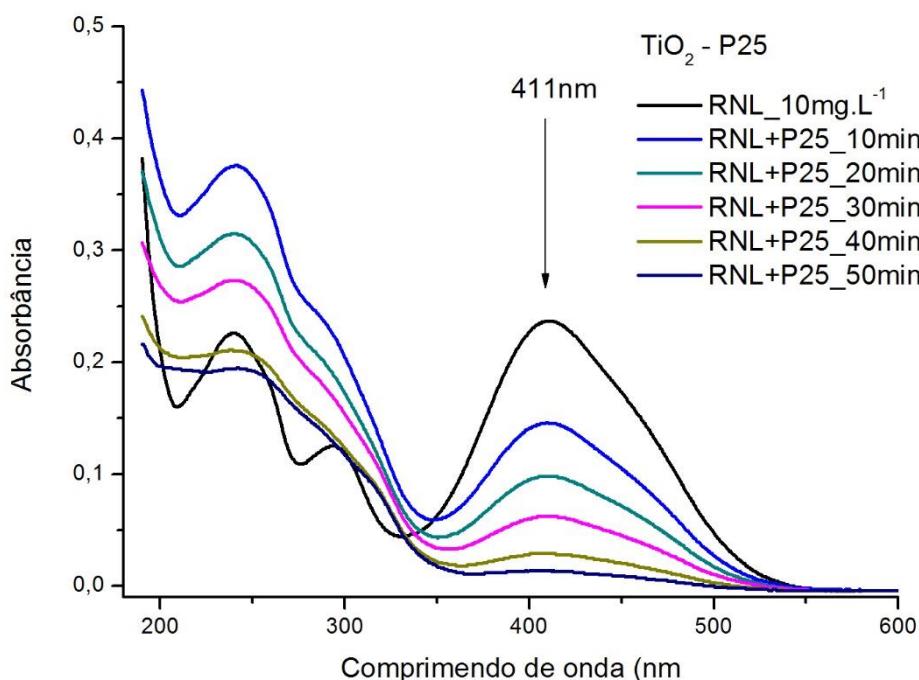


Figura 16. Espectros de absorção molecular no UV-Vis do RNL, antes e após reações de fotocatálise com TiO₂ como catalisador.

Após 50 minutos de irradiação em presença do TiO₂, foi possível alcançar cerca de 92% de diminuição da banda com máximo em 411 nm. Para este catalisador, não foi possível acompanhar a degradação do grupo amina-acetanilida do corante, uma vez que

sua ação possivelmente provoca a formação de outras espécies que absorvem energia na mesma região (238 e 292 nm), alterando o perfil do espectro do RNL.

A otimização das condições para uso dos marcadores é apresentada no apêndice.

Com a adição de álcool isopropílico, marcador para radicais hidroxila (figura 17), mesmo após os 50 minutos de irradiação, a diminuição da concentração do corante quanto à banda com máximo em 411 nm do espectro UV-Vis foi de apenas cerca de 70%.

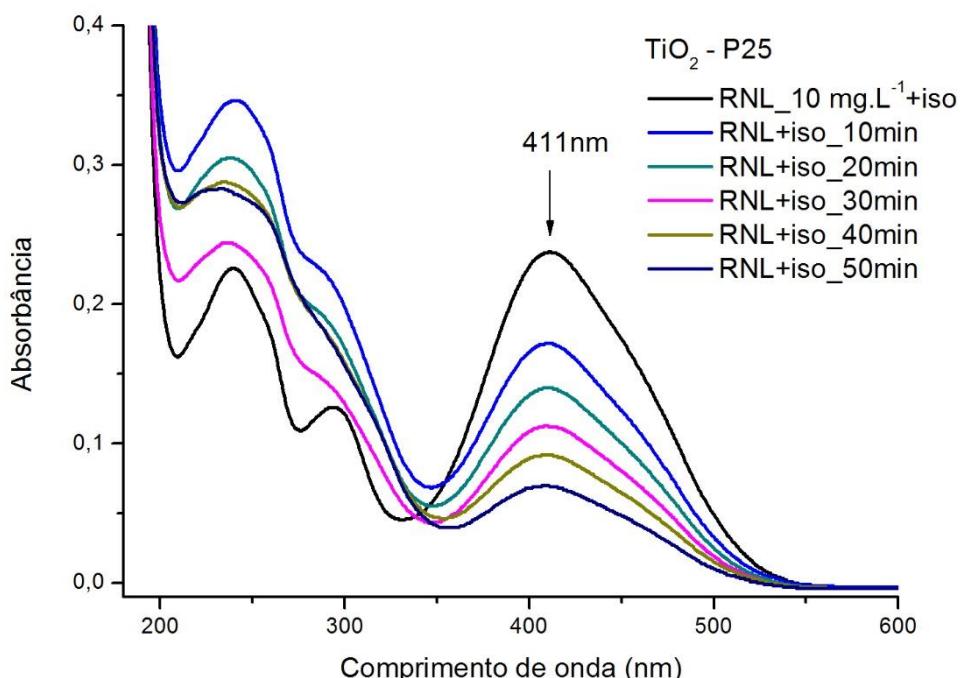


Figura 17. Espectros de absorção molecular no UV-Vis do RNL em presença de álcool isopropílico, antes e após reações de fotocatálise com TiO_2 como catalisador.

Como pode ser visualizado na figura 18, a inibição da degradação causada pelo marcador de buracos – o ácido fórmico – foi menor que aquela para o álcool isopropílico, de modo que mesmo em presença do ácido, a diminuição da banda com máximo em 411 nm atingiu 85% após 50 minutos. Mas a indicação de que a participação dos radicais hidroxila é maior que a oxidação direta pelos buracos não é conclusiva, uma vez que o marcador empregado para os buracos influencia a eficiência da reação de outra forma, pois afeta o pH da solução do corante.

A diminuição do pH para valores abaixo de 5,0 promove uma aceleração do processo de degradação com o catalisador comercial P25, conforme reportado em estudo envolvendo a degradação do corante laranja II [105]. Outro trabalho reporta que a adsorção do corante laranja ácido 7 – que, assim como o RNL, contém grupos sulfônicos em sua estrutura molecular – na superfície do catalisador comercial P25 é favorecida em condições de pH ácido [120]. Estes dados estão em conformidade com o valor de PCZ para o catalisador, que em condições de pH abaixo de 6,25 apresenta superfície carregada positivamente.

É interessante notar que a adição de ácido fórmico só passou a mostrar um efeito de inibição neste estudo após 20 minutos de irradiação. Comparando os resultados de descoloração com e sem o marcador para buracos em 10 minutos de reação, pode-se observar maior eficiência para descoloração em sua presença, enquanto nos tempos posteriores se observa, de fato, a inibição. A melhor eficiência, no tempo inicial, pode estar relacionada à mudança de pH que ocorre com a adição de ácido fórmico, condição que favorece a adsorção de moléculas do corante RNL aniónico.

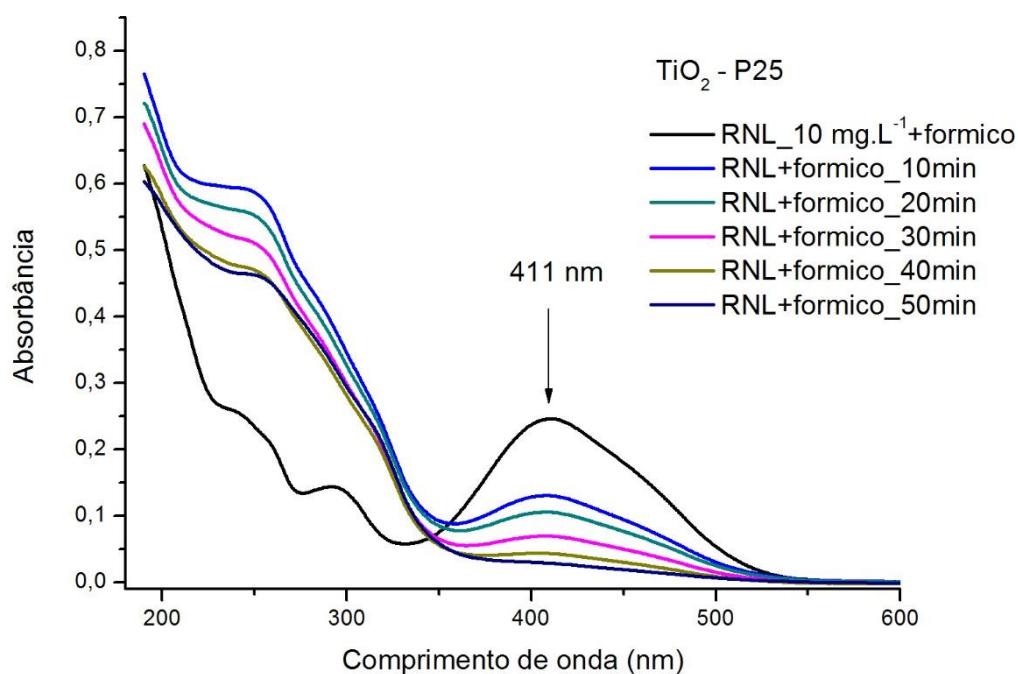


Figura 18. Espectros de absorção molecular no UV-Vis do RNL em presença de ácido fórmico, antes e após reações de fotocatálise com TiO₂ como catalisador.

A solução de RNL 10 mg.L⁻¹ apresentou pH = 5,4, e após a adição de ácido fórmico como marcador, esse valor foi deslocado para 3,6. Assim, pode-se supor que a ação do catalisador P25 neste sistema também é afetada pelo pH, apresentando uma melhor eficiência para a degradação do corante RNL em meio ácido, assim como foi observado em outros trabalhos. Ao fim dos 50 minutos de irradiação, os pHs para as reações de descoloração do RNL com e sem a adição de ácido, foram de 4,2 e 4,3, respectivamente. A partir dos 20 minutos de irradiação, supõe-se que o consumo do ácido por sua reação com os buracos possibilita um aumento do pH do meio, de forma que este deixa de influenciar a reação de maneira tão importante. A partir deste tempo, a ação do ácido enquanto marcador para buracos passa a ser determinante e o resultado é a inibição observada.

A participação dos elétrons na fotodegradação do RNL empregando TiO₂ como catalisador foi avaliada mediante adição de íons Ag⁺ à solução do corante (figura 19). Foi observado o efeito de aceleração do processo de descoloração nos tempos iniciais de reação. Em 10 minutos de irradiação sem a presença de marcadores foi atingido cerca de 38% de descoloração, e em presença de prata cerca de 60%. Esse efeito pode indicar que a prata inibiu, em parte, o processo de recombinação de elétrons e buracos, liberando mais buracos para atuarem na oxidação do RNL ou formação de radicais. Com esse resultado, pode-se inferir também que, para o TiO₂, os elétrons não têm participação importante na geração de radicais que atuam na descoloração do RNL, e que o radical aniônico superóxido, formado a partir da redução de O₂ pelos elétrons, participa pouco do processo. Um efeito contrário, de inibição, foi observado para tempos maiores de reação, o que pode ser atribuído à dificuldade de absorção da radiação pelo catalisador com o aumento da quantidade de prata metálica formada em suspensão, pela redução de Ag⁺.

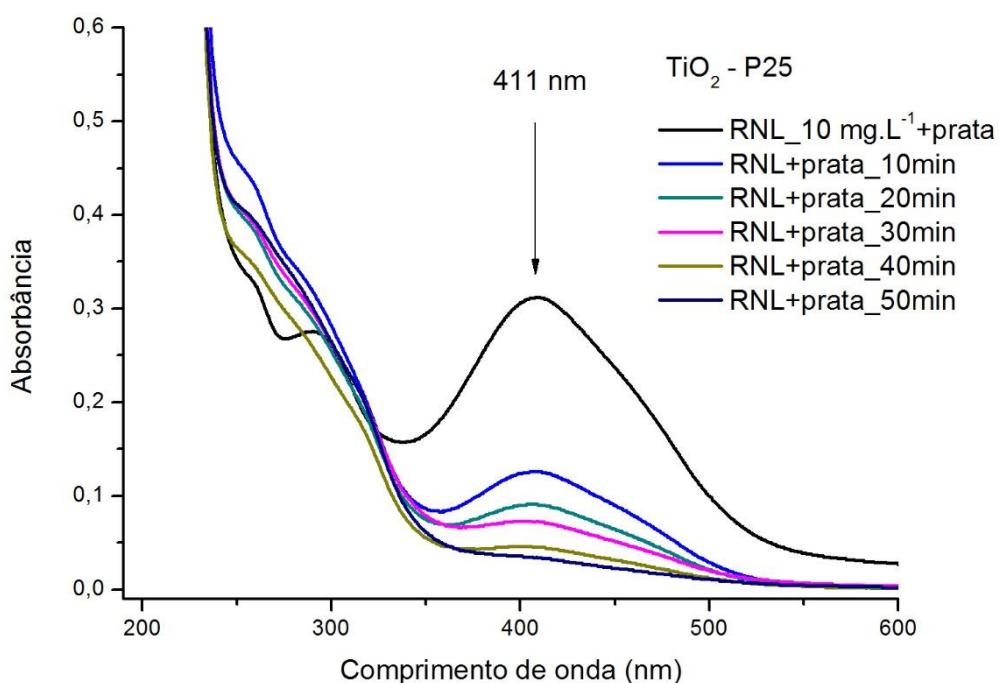


Figura 19. Espectros de absorção molecular no UV-Vis do RNL em presença de Ag^+ , antes e após reações de fotocatálise com TiO_2 como catalisador.

A figura 20 ilustra os efeitos da adição dos marcadores nos testes de fotodegradação utilizando o catalisador TiO_2 P25.

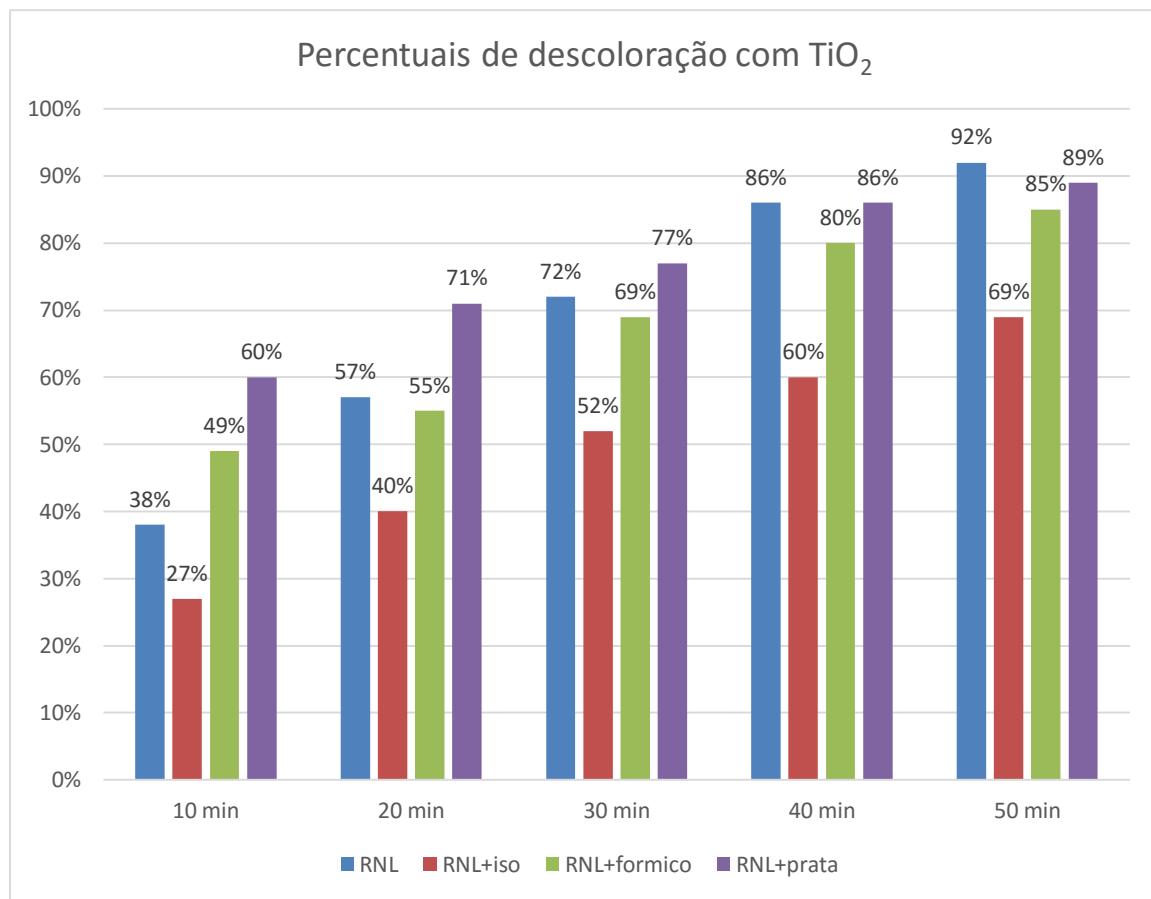


Figura 20. Percentuais de descoloração pela ação do TiO_2 , em ausência ou presença de marcadores.

5.2. Avaliação do SrSnO_3

O estanato de estrôncio obtido pelo método Pechini modificado foi submetido à análise através de técnicas de caracterização, a fim de confirmar a fase cristalina esperada e de adquirir informações acerca das características do material, como ordem a longo e curto alcance.

5.2.1. Caracterização do SrSnO₃

Conforme pode ser observado na figura 21, o difratograma de raios-X obtido para o SrSnO₃ sintetizado neste trabalho apresenta os principais picos característicos do SrSnO₃ com estrutura de perovskita ortorrômbica, em conformidade com a ficha cristalográfica de referência, ICDD 77-1798.

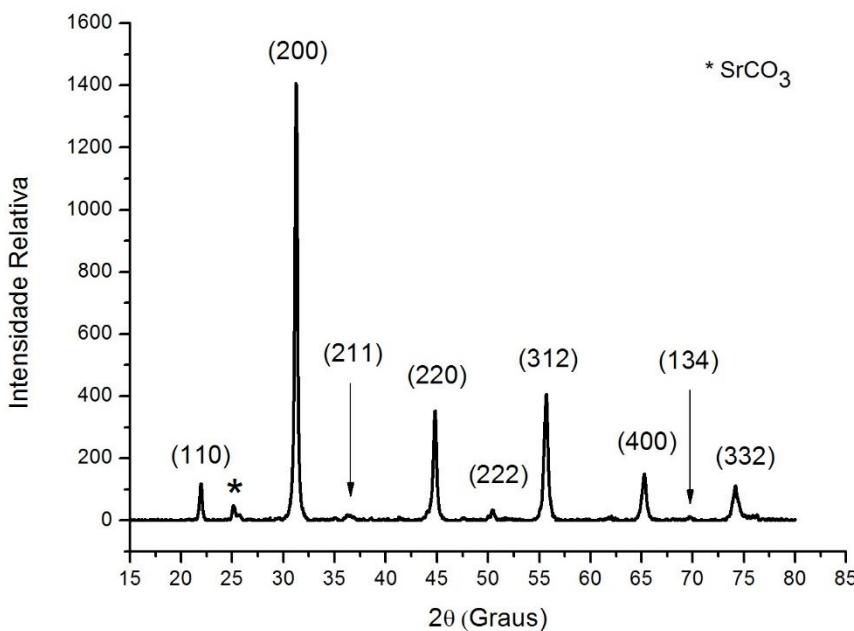


Figura 21. Difratograma de raios-X do SrSnO₃.

A partir dos valores experimentais obtidos de 2θ para cada pico indexado com seu respectivo valor de $(h \ k \ l)$ e empregando como parâmetros os dados da ficha ICDD 77-1798, foram calculados, os parâmetros de rede e volume da célula unitária do material sintetizado. Os dados obtidos estão na tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros de rede do SrSnO₃ sintetizado e de referência (ICDD 77-1798).

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
ICDD 77-1798	5,707	5,707	8,064	262,64
SrSnO ₃ sintetizado	5,713	5,712	8,080	263,67

O SrSnO₃ sintetizado apresentou parâmetros de rede e volume de célula unitária ligeiramente maiores do que a referência na ficha ICDD, o que pode estar relacionado à desordem a curto alcance apresentada pelo material.

Também foi calculado o tamanho de cristalito para o SrSnO₃. Através dos valores de 2θ e de FWHM para o pico mais intenso do difratograma, foi obtido o valor de 31,3 nm.

Para o espectro de infravermelho do SrSnO₃ são esperadas bandas nas regiões de 300-400 cm⁻¹ e 600-700 cm⁻¹ que podem ser atribuídas a vibrações de estiramentos Sn-O dos grupos SnO₃²⁻ localizadas em torno de 670 e 530 cm⁻¹ [121,122]. O espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do SrSnO₃ sintetizado está representado na figura 22.

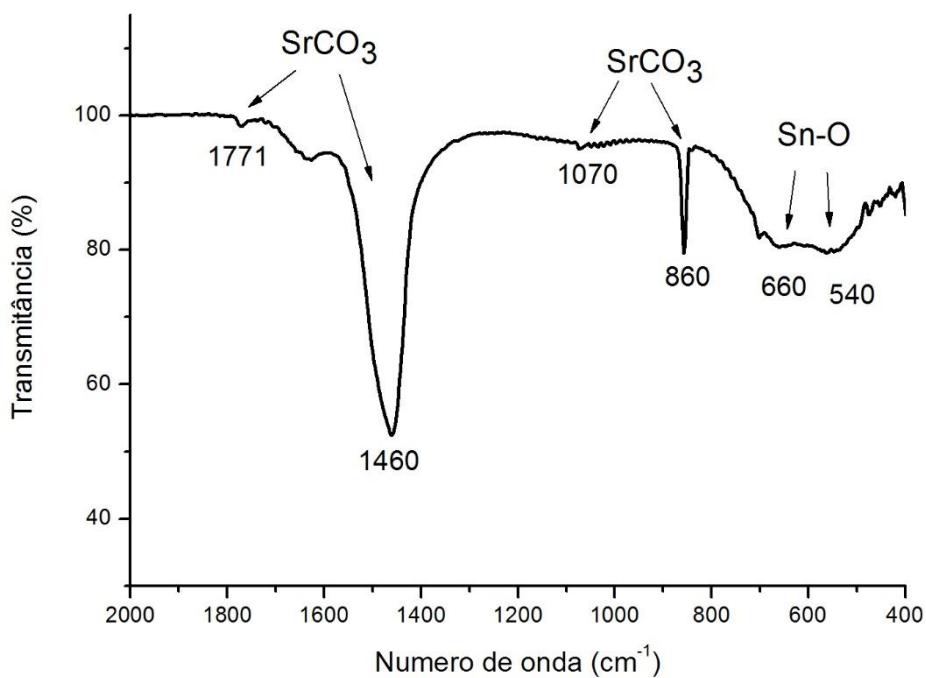


Figura 22. Espectro de infravermelho do SrSnO₃.

No presente trabalho, foram observadas bandas referentes aos estiramentos Sn-O em 540 e 660 cm⁻¹, embora com intensidades relativas inferiores ao observado em trabalhos em que foi empregada outra metodologia de síntese [9], temperatura de calcinação

mais elevada [18] e em que o aumento da temperatura promoveu também uma maior ordem a curto alcance, levando à formação de uma única banda em torno de 670 cm^{-1} [19].

Além destas atribuições, pode-se observar uma banda relacionada à presença de água em 1630 cm^{-1} e bandas referentes a SrCO_3 nas regiões de 1770, 1460, 1070 e 860 cm^{-1} [19,123]. A presença de carbonato pode estar associada à combustão da matéria orgânica empregada na metodologia de síntese, o que indica que o tratamento em atmosfera oxidante previamente à calcinação não foi suficiente para eliminar completamente o carbono e evitar a formação do CO_3^{2-} . A tendência do cátion Sr^{2+} em formar carbonato foi evidenciada em trabalho envolvendo o estudo de fases de SrSnO_3 deficientes em estrôncio, que apresentam diminuição das bandas do espectro IV atribuídas a CO_3^{2-} ; com adição de 10% de níquel substituindo o estrôncio, as bandas em torno de 860 e 1770 cm^{-1} não são identificadas [124].

Para o espectro Raman de perovskitas ortorrômbicas, são esperados 24 modos ativos, sendo que nem todos podem ser observados pela baixa polarizabilidade ou devido à sobreposição de alguns modos. Algumas atribuições indicadas na literatura para o SrSnO_3 são: picos em 117 cm^{-1} relacionados a vibrações M-SnO₃; em 574 cm^{-1} , relacionados a vibrações Sn-O₃; outro pico também reportado para a fase ortorrômbica do SrSnO_3 aparece na região de 257 cm^{-1} [28,123]. Picos associados a SrCO_3 podem aparecer nas regiões de 150, 171, 713 e 1076 cm^{-1} [125].

No espectro Raman do SrSnO_3 sintetizado (figura 23), podem-se observar picos relacionados tanto a vibrações Sn-O₃ quanto à presença de SrCO_3 . Assim, algumas atribuições que podem ser feitas para este espectro são: pico em 118 cm^{-1} relacionado à vibração M-SnO₃; pico alargado em 580 cm^{-1} relacionado a vibrações Sn-O₃; picos em 148, 181, 700, 1071 e 1121 cm^{-1} são atribuídos à fase SrCO_3 . O fato do pico relacionado a vibrações do octaedro Sn-O₆ (580 cm^{-1}) se apresentar alargado pode ser mais um indicativo, fornecido agora pela espectroscopia Raman, de uma certa desordem a curto alcance na estrutura do SrSnO_3 [123].

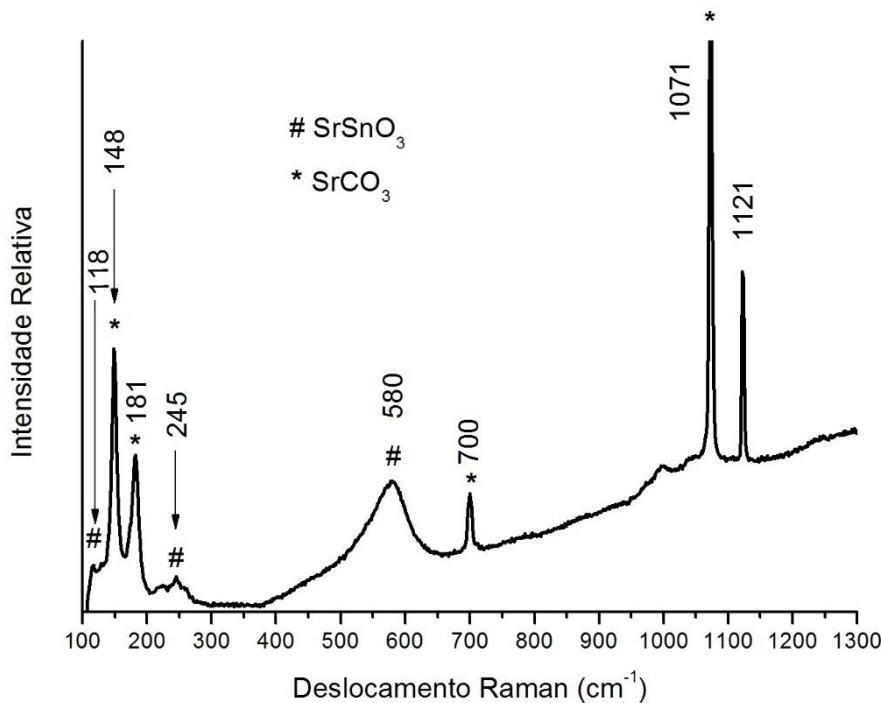


Figura 23. Espectro Raman do SrSnO₃.

O espectro de absorção na região do UV-Vis é apresentado na figura 24. No espectro, a cauda de Urbach é bem evidente, confirmando que uma certa desordem a curto alcance está presente no material. O *band gap* encontrado foi de 3,5 eV. Na literatura, alguns trabalhos reportam valores maiores de *band gap*, como de 3,7 eV para o SrSnO₃ obtido pelo método Pechini modificado, porém partindo de um precursor de estanho diferente do empregado neste trabalho, e calcinado a 800 °C [124], de aproximadamente 4,0 eV para estanatos obtidos pelo método cerâmico [9,32], e de 4,3 eV para o SrSnO₃ obtido pela mesma metodologia empregada neste trabalho, porém calcinado a 800 °C [18].

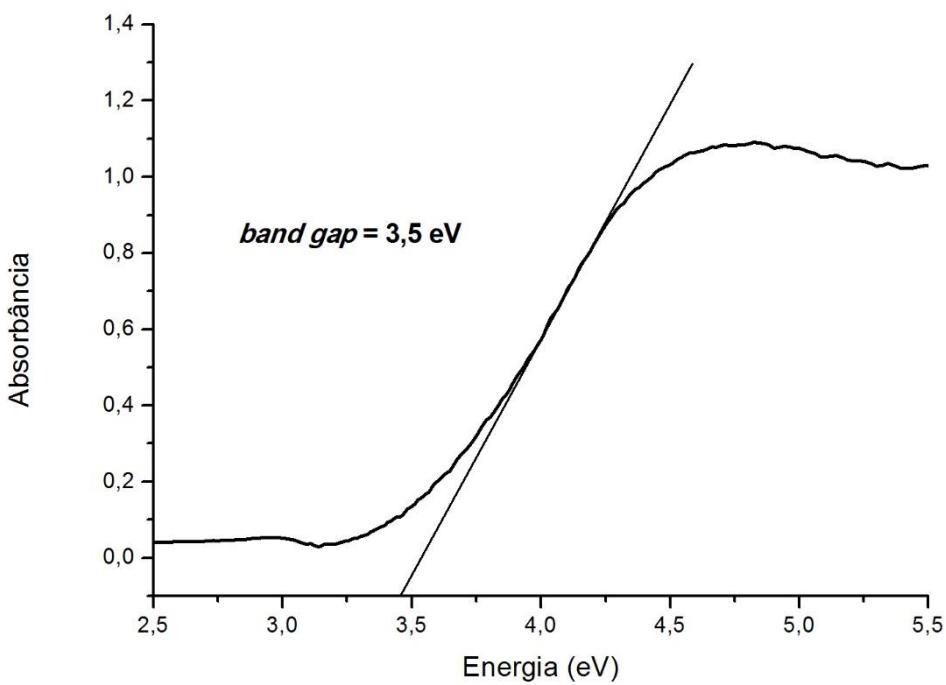


Figura 24. Espectro UV-Vis do SrSnO_3 .

A medida de área superficial por adsorção de N_2 , forneceu o resultado de $29,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o SrSnO_3 sintetizado. Embora estanatos obtidos pelo método Pechini geralmente apresentem valores menores de área superficial (até cerca de $20,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[124,126], a menor temperatura de calcinação empregada neste trabalho pode ter favorecido a formação de um material com área superficial maior.

A análise de ponto de carga zero possibilitou inferir sobre a interação da superfície do catalisador com as moléculas do corante durante os testes de fotocatálise e observar seu comportamento em diferentes valores de pH. Conforme pode ser observado no gráfico da figura 25, o SrSnO_3 apresentou $\text{PCZ} = 6,4$. A possibilidade de oxidação direta das moléculas do corante adsorvidas na superfície do SrSnO_3 pelos buracos (h^+) pode ser considerada para fotodegradação, já que a molécula de RNL apresenta sítios com comportamentos diferentes, que podem estar carregados positivamente ou negativamente em diversas condições de pH. Não foi encontrado na literatura trabalho que reporte o valor de potencial de carga zero para este material.

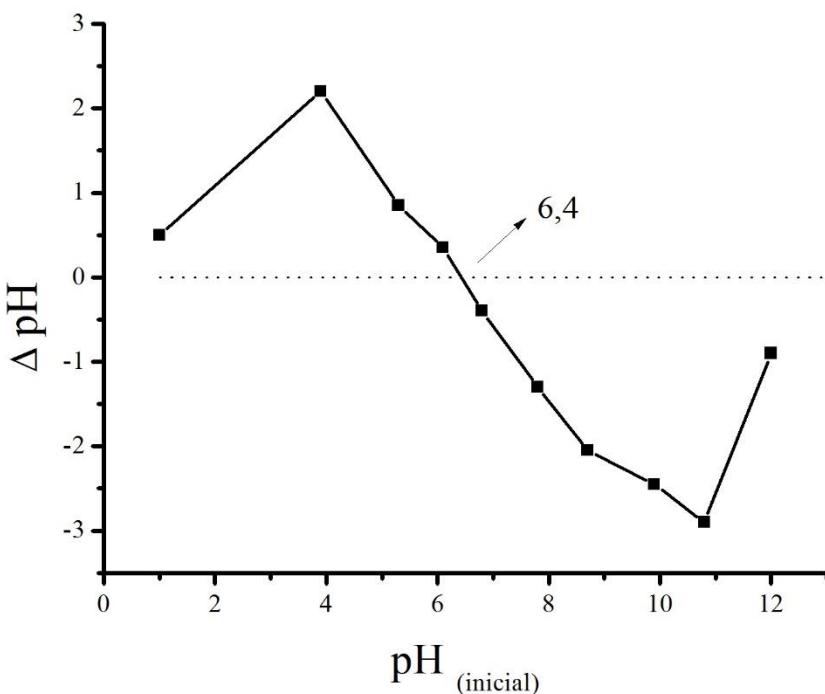


Figura 25. Resultado da análise de PCZ do SrSnO_3 .

Para os valores de pH em que o ΔpH foi maior que zero, o aumento do pH das soluções indica que, durante o contato com o sólido, ocorre um processo de retirada de íons H_3O^+ da solução, e que, com a formação desta camada iônica, a superfície do material fica carregada positivamente, e a interação com espécies aniónicas é favorecida. Por outro lado, nas condições em que ocorre um abaixamento do pH da solução – ΔpH menor que zero – tem-se um indicativo de que ocorre adsorção de espécies OH^- na superfície do catalisador, e que este deve então apresentar-se carregado negativamente na superfície [127].

Na faixa de pH (3,0-6,0) apresentada pelas soluções do RNL empregadas neste estudo, a interação com espécies aniónicas foi favorecida. Desta forma, pode-se inferir que o ânion formato, proveniente da adição de ácido fórmico, interagiu bem com a superfície do catalisador, podendo então atuar como sequestrador de buracos. Por outro lado, a adsorção do cátion Ag^+ não é tão dificultada, uma vez que para valores de pH em torno de 5,5, a variação de pH não foi grande (menor que 1 unidade de pH), indicando que nestas condições, embora os sítios carregados positivamente sejam predominantes, os sítios negativos também podem ser importantes.

5.2.2. Reações de fotocatálise com SrSnO₃

O acompanhamento das reações de fotocatálise empregando SrSnO₃ como catalisador foi realizado da mesma maneira descrita anteriormente para o TiO₂, mas variando o tempo de coleta de alíquotas de 1 a 10 horas. Testes comparativos, realizados nos tempos de 1 e 10 horas, sem a retirada de alíquotas, demonstraram que não há influência significativa da variação do volume de solução na eficiência da fotodegradação. Também ficou evidenciado que a proporção catalisador:volume de solução de RNL empregada manteve-se aproximadamente constante com a retirada das alíquotas enquanto o sistema permanecia em agitação. Para este catalisador, foi possível acompanhar a descoloração e inferir sobre a degradação da estrutura do corante, uma vez que a diminuição das bandas com máximos em 292 e 238 nm (atribuídas ao grupo 3-amino-acetanilida) pôde ser observada (figura 26).

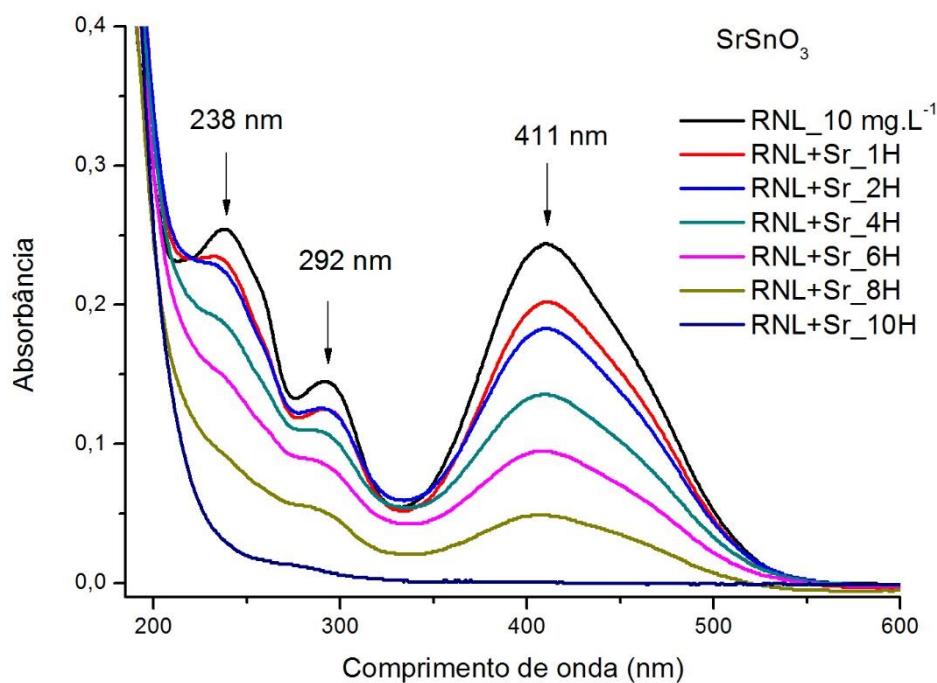


Figura 26. Espectros de absorção molecular no UV-Vis do RNL, antes e após reações de fotocatálise com SrSnO₃ como catalisador.

Após as reações de fotocatálise com 10 horas de irradiação, o SrSnO₃ foi capaz de promover a diminuição de 98% da banda com máximo de absorção em 411 nm, e 94% e 87% de diminuição das bandas em 292 e 238 nm, respectivamente. O percentual de descoloração foi similar ao alcançado pelo catalisador comercial em um tempo inferior, no entanto, somente com o uso do SrSnO₃ foi possível alcançar a diminuição das outras bandas de absorção do RNL. Esta evidência indica que o estanato de estrôncio é capaz de promover não somente a descoloração, mas a degradação das soluções de corante.

A otimização das condições para uso dos marcadores é apresentada no apêndice.

A adição de álcool isopropílico, como sequestrador de radicais hidroxila inibiu em parte a degradação antes observada em presença apenas do catalisador (figura 27). Após 10 horas de irradiação, as bandas de absorção molecular do corante com máximos em 411, 292 e 238 nm foram diminuídas em até 46, 27 e 33%, respectivamente.

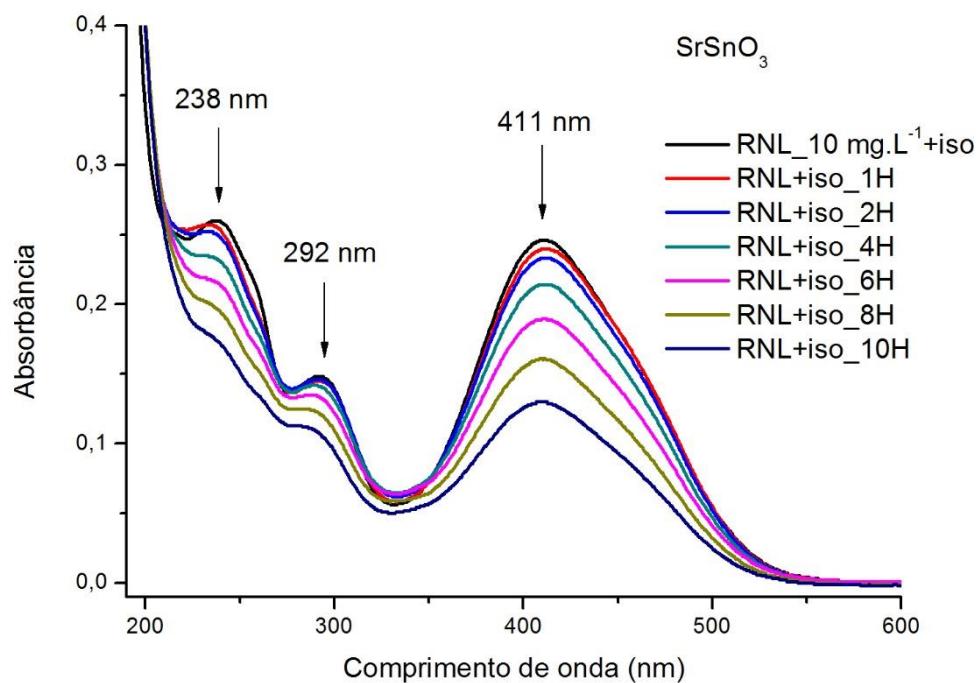


Figura 27. Espectros de absorção molecular no UV-Vis do RNL em presença de álcool isopropílico, antes e após reações de fotocatálise com SrSnO₃ como catalisador.

A adição de ácido fórmico como marcador para buracos (figura 28), revelou que a oxidação direta das moléculas de RNL pode ter menor participação do que a degradação por radicais hidroxila. O efeito observado foi de inibição em um menor grau do que para o álcool isopropílico. Após 10 horas de irradiação a diminuição das bandas com máximos em 411, 292 e 238 nm atingiu 80, 63 e 62 %, respectivamente. Nota-se que o marcador deve atuar competindo apenas com as moléculas RNL na reação com os buracos, mas não deve prejudicar a formação de radicais pela oxidação com buracos de moléculas de água, uma vez que o ácido fórmico foi utilizado em concentração superior à do corante, mas, tratando-se de reações em meio aquoso, a quantidade de moléculas de água certamente supera a de moléculas do marcador. Este catalisador se mostrou menos sensível à mudanças de pH do que o catalisador P25. A adição do ácido fórmico, alterou o pH da solução do RNL de 5,4 para 3,0; mesmo assim, a sua atividade como marcador de buracos foi mais pronunciada e provocou a inibição da reação em todos os tempos analisados. Para valores de pH mais baixos que 3,0, no entanto, o SrSnO₃ tem sua eficiência melhorada, conforme evidenciado neste e em outros trabalhos não publicados do grupo de pesquisa em fotocatálise. Por esta razão, os valores de inibição observados para a ação do ácido fórmico podem não ser conclusivos, uma vez que sua adição provoca dois efeitos: o sequestro dos buracos e a mudança de pH.

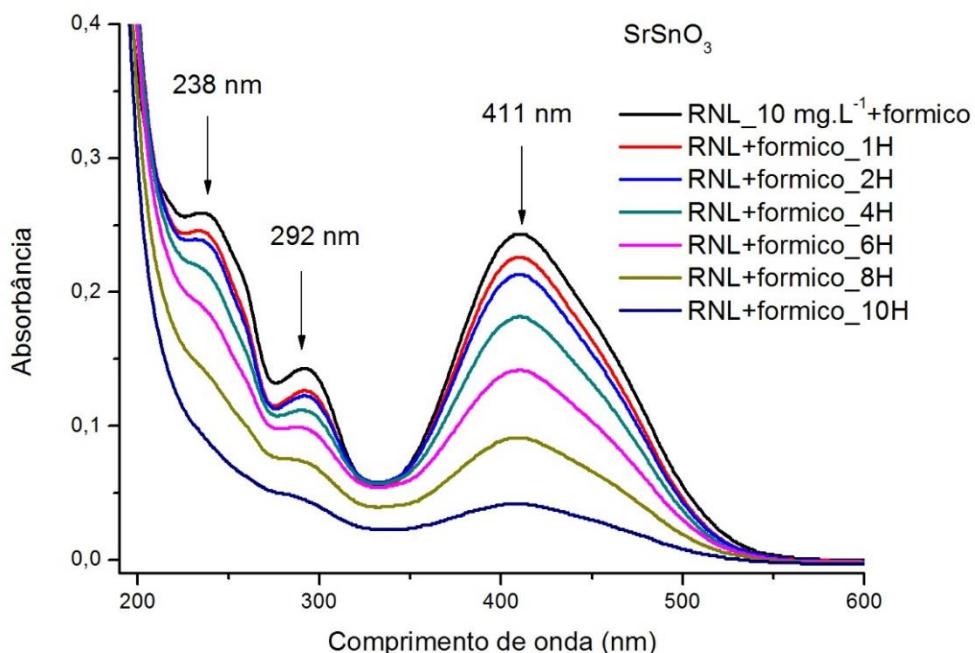


Figura 28. Espectros de absorção molecular no UV-Vis do RNL em presença de ácido fórmico, antes e após reações de fotocatálise com SrSnO₃ como catalisador.

De maneira análoga ao observado para o catalisador comercial, a adição de prata promoveu uma aceleração do processo de diminuição das bandas (figura 29). Em uma hora de irradiação, a diminuição das bandas em 411, 292 e 238 nm, sem a presença de marcadores chegou a 17, 13 e 9%, enquanto que na presença de prata atingiu 49, 47 e 41%. Mais uma vez, esse resultado indica a pequena participação dos elétrons na geração de radicais reativos para a degradação do corante. E que por outro lado, a recombinação é um fator importante para a diminuição da eficiência deste catalisador. Também de modo semelhante ao observado para o catalisador comercial, esse efeito ocorreu somente no início da reação, uma vez que, com o passar do tempo, a formação de grande quantidade de prata metálica em suspensão deve ter prejudicado a absorção de energia pelo catalisador e diminuído sua eficiência, tanto na descoloração quanto na diminuição das bandas com máximos em 292 e 238 nm.

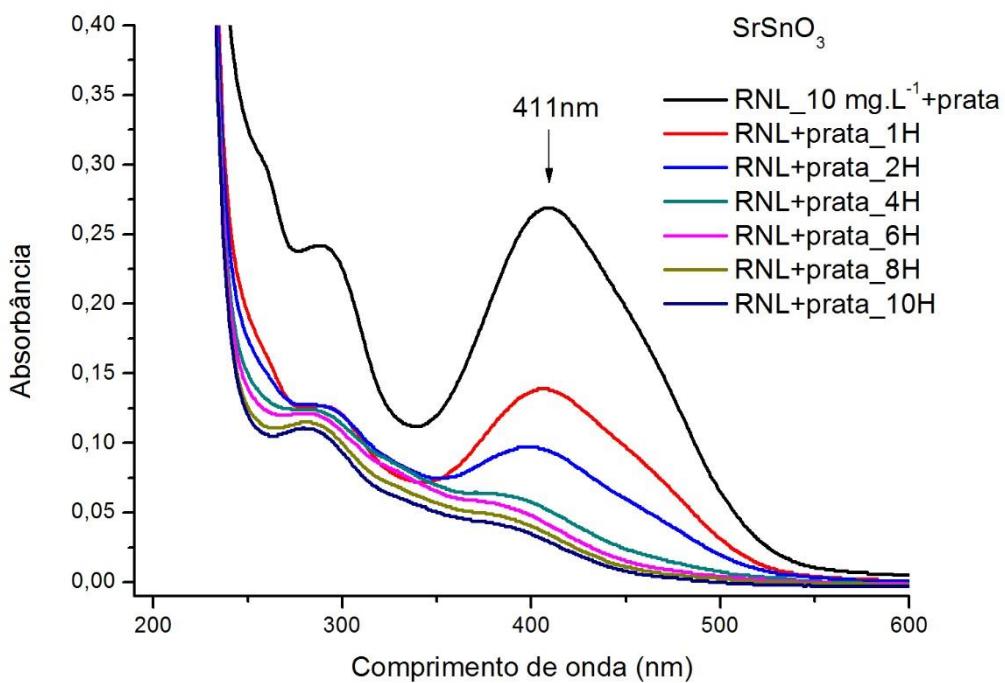


Figura 29. Espectros de absorção molecular no UV-Vis do RNL em presença de Ag^+ , antes e após reações de fotocatálise com SrSnO_3 como catalisador.

Os efeitos de adição dos marcadores nos percentuais de diminuição das bandas de absorção molecular do corante são apresentados nas tabelas 7, 8 e 9.

Tabela 7. Percentuais de diminuição da banda com máximo em 411 nm, pela ação do $SrSnO_3$, em ausência ou presença de marcadores.

Condição de reação	Percentual de descoloração					
	1	2	4	6	8	10
Tempo de reação (horas)	1	2	4	6	8	10
RNL + $SrSnO_3$	17%	24%	43%	60%	78%	98%
Álcool isopropílico + RNL + $SrSnO_3$	2%	5%	13%	22%	34%	46%
Ácido fórmico + RNL + $SrSnO_3$	7%	12%	24%	40%	60%	80%
Prata + RNL + $SrSnO_3$	49%	66%	82%	85%	88%	90%

Tabela 8. Percentuais de diminuição da banda com máximo em 292 nm, pela ação do $SrSnO_3$, em ausência ou presença de marcadores.

Condição de reação	Percentual de degradação					
	1	2	4	6	8	10
Tempo de reação (horas)	1	2	4	6	8	10
RNL + $SrSnO_3$	13%	15%	25%	41%	64%	94%
Álcool isopropílico + RNL + $SrSnO_3$	1%	2%	5%	9%	18%	27%
Ácido fórmico + RNL + $SrSnO_3$	10%	12%	20%	29%	45%	63%
Prata + RNL + $SrSnO_3$	47%	49%	51%	53%	56%	59%

Tabela 9. Percentuais de diminuição da banda com máximo em 238 nm, pela ação do $SrSnO_3$, em ausência ou presença de marcadores.

Condição de reação	Percentual de degradação					
	1	2	4	6	8	10
Tempo de reação (horas)	1	2	4	6	8	10
RNL + $SrSnO_3$	9%	12%	26%	41%	63%	87%
Álcool isopropílico + RNL + $SrSnO_3$	2%	4%	11%	17%	24%	33%
Ácido fórmico + RNL + $SrSnO_3$	5%	8%	16%	27%	44%	62%
Prata + RNL + $SrSnO_3$	41%	47%	54%	57%	60%	61%

Para uma análise mais direta do efeito dos diversos marcadores ao longo do tempo, para cada banda de absorção do corante, podem ser observados os gráficos representados nas figuras 30, 31 e 32. A ação da fotólise foi representada somente para a diminuição da banda com máximo em 411 nm, pois a ação das lâmpadas, em ausência de catalisador, não foi capaz de promover a diminuição das bandas de absorção com máximos em 292 e 238 nm. A variação do efeito da adição de prata ao longo do tempo para as bandas com máximos de absorção em 292 e 238 nm não mostrou uma evolução gradativa, e, por esta razão, também não foi representada.

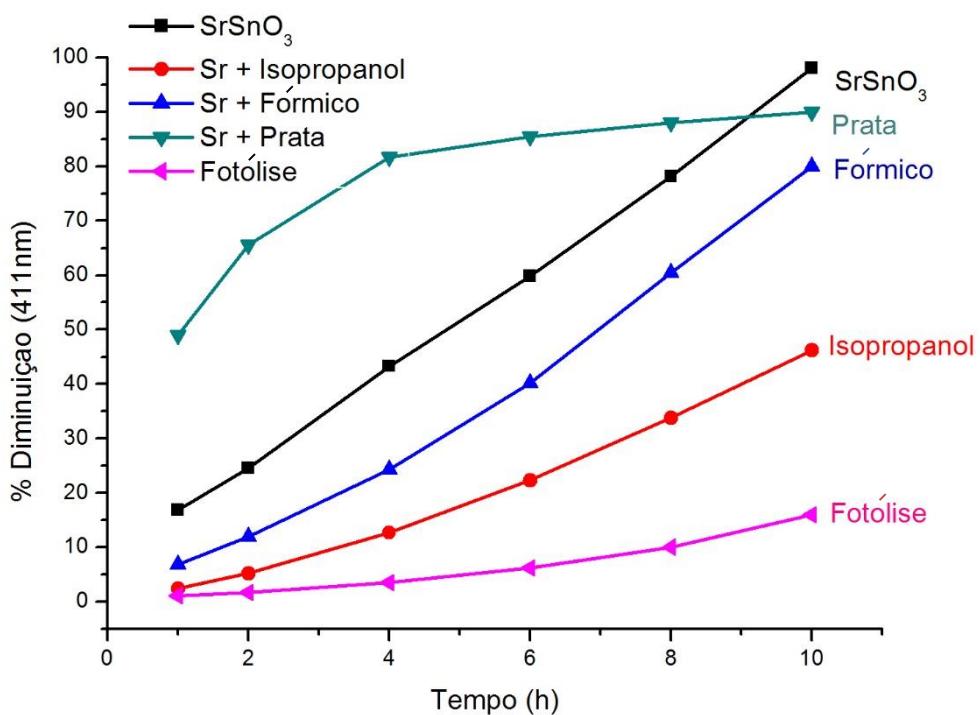


Figura 30. Percentuais de diminuição da banda do RNL com máximo em 411 nm ao longo do tempo, em diversas condições.

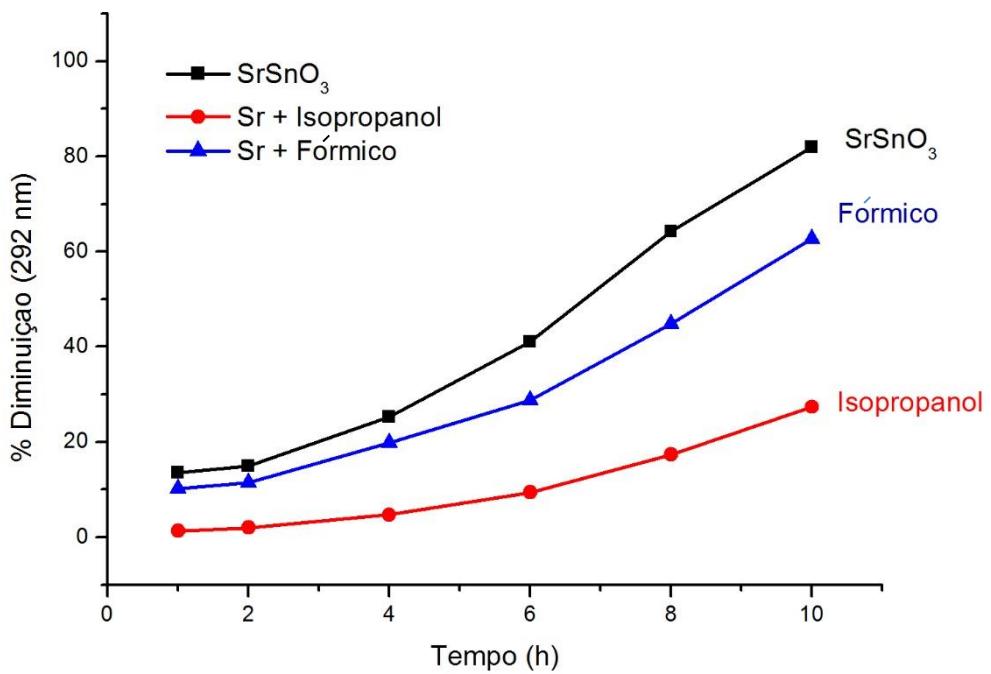


Figura 31. Percentuais de diminuição da banda do RNL com máximo em 292 nm ao longo do tempo, em diversas condições.

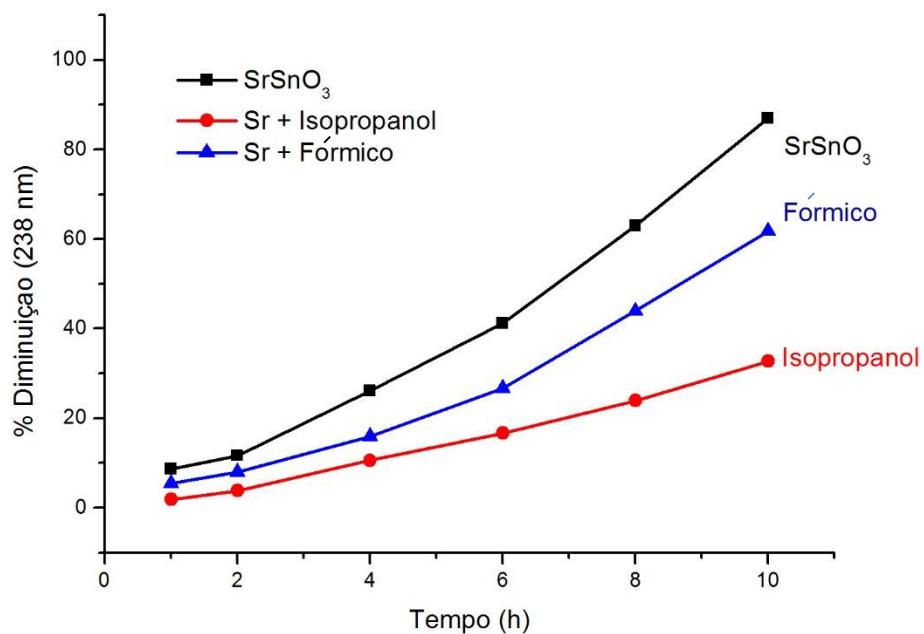


Figura 32. Percentuais de diminuição da banda do RNL com máximo em 238 nm ao longo do tempo, em diversas condições.

6. Considerações Finais

Foi obtido o SrSnO_3 pelo método Pechini modificado, com presença de fase secundária de SrCO_3 , o que já era esperado pelas características da metodologia de síntese, que deixa resíduos de matéria orgânica na resina precursora e considerando a forte tendência do cátion Sr^{2+} em ligar-se a ânions CO_3^{2-} . Apesar da boa cristalinidade, houve uma desordem a curto alcance relativamente alta.

Para as reações de fotocatálise, foi observado a maior capacidade de descoloração das soluções do corante remazol amarelo ouro (RNL) pelo catalisador TiO_2 comercial em tempos de reação inferiores aos necessários para o catalisador sintetizado. No entanto, através do acompanhamento dos espectros de absorção molecular no UV-Vis das soluções do corante antes e após os testes de fotocatálise com os dois catalisadores, pode-se observar que apenas o catalisador SrSnO_3 se mostrou capaz de promover a diminuição das 3 bandas de absorção do RNL (com máximos em 411, 292 e 238 nm) simultaneamente, enquanto o catalisador comercial se mostrou capaz de promover a diminuição somente da banda com máximo de absorção em 411 nm (relacionada ao grupo azo N=N). Através destes resultados, pode-se inferir que enquanto o catalisador comercial promove rapidamente a descoloração da solução do RNL, o catalisador sintetizado SrSnO_3 , apesar de necessitar de tempos maiores de irradiação para agir, mostrou-se capaz de promover a quebra de outras porções da molécula do corante e não somente da ligação N=N.

Quanto ao uso de marcadores, um comportamento semelhante foi obtido para ambos os catalisadores. Os marcadores empregados no acompanhamento das reações possibilitaram a indicação da participação das espécies buracos, elétrons e radicais hidroxila na fotodegradação do corante RNL. A adição de álcool isopropílico como marcador para radicais hidroxila promoveu uma considerável inibição do processo catalítico, confirmando que a participação destas espécies é de grande importância no processo. A adição de ácido fórmico, como marcador para buracos, promoveu inibição do processo, mas o afetou de maneira menos significativa que o marcador para radicais ($\bullet\text{OH}$), indicando que a participação da oxidação direta das moléculas de RNL pelos

buracos tem uma contribuição menor que pela ação de radicais. Por fim, a adição de marcadores para elétrons atuou facilitando a fotocatálise, de modo que pode ser sugerido que a formação de radicais partindo das reações de redução pelos elétrons fotogerados não tem importância elevada no processo. Por outro lado, a recombinação deve diminuir a eficiência dos catalisadores, em especial do SrSnO₃, já que a adição de Ag⁺, para reagir com os elétrons, libera os buracos para atuarem na oxidação e formação de radicais reativos.

7. Perspectivas

Este trabalho pode ser complementado através da realização de alguns estudos adicionais relacionados com o mesmo objetivo.

A atividade catalítica apresentada pelo SrSnO₃ sintetizado neste trabalho pode ser comparada à de outros estanatos, como o BaSnO₃ e CaSnO₃. E o estudo com os marcadores para radicais, elétrons e buracos pode ser repetido para estes catalisadores. Um maior tempo de calcinação para o SrSnO₃ também pode promover uma maior organização do material e modificar suas características e atividade fotocatalítica, que deve ser reavaliada.

Uma alternativa para aumentar a eficiência fotocatalítica dos catalisadores é a impregnação com partículas de prata e formação de compósitos, conforme reportado em trabalho envolvendo a degradação do corante azul de metileno por Ag/SrSnO₃^[101].

Quanto às soluções de RNL antes e após as reações de fotocatálise, podem ser feitas análises de demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT) para inferir sobre a capacidade de degradação do corante apresentada por cada um dos catalisadores. Também podem ser realizadas análises de cromatografia líquida com detecção por espectrometria de massas (LC-MS), para propor as estruturas dos produtos de degradação formados durante a fotocatálise do RNL e, posteriormente, sugerir mecanismos de reação para o ataque de radicais ou oxidação das moléculas do corante compatíveis com a formação dos produtos identificados.

O acompanhamento dos produtos de degradação do corante também pode ser feito a partir da análise de IV dos catalisadores após as reações de fotocatálise. A variação das funções orgânicas identificadas para as espécies que permaneceram adsorvidas ao catalisador após a secagem em baixas temperaturas pode ser relacionada com as estruturas propostas para os produtos identificados por LC-MS.

Em relação ao estudo com marcadores, podem ser realizadas reações em ausência de O₂ dissolvido, condição esta que pode ser alcançada empregando um fluxo contínuo de N₂ no meio reacional. Os resultados obtidos podem indicar se a participação de radicais aniônicos superóxido no processo de degradação é relevante.

Apêndice

Otimização das condições para o uso de marcadores

A escolha dos marcadores e das concentrações empregadas neste trabalho levou em consideração resultados obtidos em trabalhos publicados, mas também foi necessário o ajuste para o sistema em estudo.

A concentração empregada para o marcador de radicais hidroxila foi inicialmente fixada na proporção de 1000 vezes a concentração do poluente, condição já empregada em estudo da participação do radical hidroxila na degradação de um antibiótico [11]. Trabalhos envolvendo o uso de marcadores em fotocatálise reportam que a concentração do marcador deve ser muito maior que a do poluente, pois tratando-se de uma solução aquosa, e levando em consideração a hipótese de que os radicais hidroxila sejam formados principalmente pela oxidação de moléculas de água ou íons hidroxila, é necessária grande quantidade do álcool para que, uma vez formado, o radical interaja prioritariamente com o marcador e não com a molécula a ser degradada. Segundo este raciocínio, foram realizados testes com o marcador álcool isopropílico em concentrações menores e maiores que a empregada no estudo publicado, e foi observado que a inibição causada pelo marcador é proporcional à sua concentração. Para concentrações do marcador acima da escolhida para o presente trabalho (10.000 vezes a concentração do corante), no entanto, a inibição não aumentou mais. Por esta razão foi fixada a concentração de 0,16 mol.L⁻¹ para o álcool isopropílico.

Em relação ao ácido fórmico, não foi necessário utilizar uma concentração tão grande, uma vez que se pretendia que a interação entre os buracos fotogerados e o marcador ocorresse preferencialmente à oxidação do corante, para isto, foi suficiente adotar uma concentração 100 vezes superior à do RNL nos testes com SrSnO₃. Na literatura, outro marcador para buracos – o iodeto de potássio – foi empregado nesta mesma proporção em relação ao poluente a ser degradado e foi efetivo para comprovar a importância desta espécie no processo fotocatalítico [11]. Uma dificuldade relacionada ao uso do ácido fórmico como marcador advém do fato deste reagente influenciar o processo de fotocatálise de duas maneiras distintas: a inibição por atuar como marcador para

buracos e a aceleração do processo por alterar o pH da solução do corante. Uma vez que o catalisador comercial se mostrou mais sensível a variações de pH, para os testes de fotocatálise com o TiO₂ foi utilizada uma concentração de ácido fórmico correspondente a 25 vezes a concentração molar do corante, para que sua atuação como marcador para buracos pudesse ser acompanhada frente ao efeito de alteração do pH. Mesmo com esta dificuldade, o ácido fórmico se mostrou um bom marcador de buracos para o sistema RNL. Foram realizados testes com outro marcador, o iodeto de potássio, mas foi observada a ocorrência de reações entre o corante e o marcador, impossibilitando seu uso para tal finalidade.

Uma outra forma de avaliar a participação de radicais hidroxila e de buracos é realizar a fotocatálise em solvente livre de água, uma vez que a oxidação de H₂O ou OH⁻ por buracos é a principal rota de formação de radicais hidroxila e que mesmo nessas condições a oxidação direta do corante pelo buraco não deixaria de ocorrer. No entanto, entre os solventes orgânicos que poderiam se prestar a esta aplicação, – como acetonitrila, 2,4-dioxano, diclorometano, por exemplo – apenas em dimetilsulfóxido o corante se apresentou solúvel. Sob efeito da irradiação UVC e do catalisador, o próprio solvente sofreu degradação, e com a formação de outros produtos que não somente os de degradação do corante, não foi possível acompanhar a fotocatálise do RNL nestas condições.

A concentração de prata utilizada se baseou em resultados reportados por alguns autores, de que 5×10^{-4} mol.L⁻¹ é uma concentração ótima para dificultar a recombinação elétron-buraco e liberar os buracos para atuarem na oxidação ou formação de radicais [113].

O papel dos elétrons na formação de radicais reativos também pode ser avaliado de modo indireto, através do uso de marcadores para o radical aniónico superóxido, uma vez que este é formado principalmente pela redução de O₂ por elétrons fotogerados. A p-benzoquinona é um marcador reportado para este fim [11], mas no sistema RNL não se mostrou adequado ao estudo. Em presença deste marcador, ocorreu a formação de outras espécies, inclusive alterando a coloração da solução de RNL e o perfil de seu espectro de absorção molecular na região do UV-Vis, e, por esta razão, não foi possível avaliar a participação de radicais superóxido nestas condições.

Referências

- [¹] **R. F. P. Nogueira; W. F. Jardim.** A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, 21 Nº 1 (1998) 69-72.
- [²] **A. R. Ribeiro; O. C. Nunes; M. F. R. Pereira; A. M. T. Silva.** An overview on the advanced oxidation process applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environmental International*, 75 (2015) 33-51.
- [³] **M. R. Hoffmann; S. T. Martin; W. Choi; D. W. Bahnemann.** Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95 (1995) 69-96.
- [⁴] **T. N. M. Cervantes; D. A. M. Zaia; H. Santana.** Estudo da fotocatálise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. *Química Nova*, 32 Nº 9 (2009) 2423-2428.
- [⁵] **M. Catanho; G. R. P. Malpass; A. J. Motheo.** Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Química Nova*, 29 Nº 5 (2006) 983-989.
- [⁶] Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.
- [⁷] **R. Andreozzi; V. Caprio; A. Insola; R. Marotta.** Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and Recovery. *Catalysis Today*, 53 (1999) 51-59.
- [⁸] **A. Di Paola; E. García-López; G. Marcì; L. Palmisano.** A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212 (2012) 3-29.
- [⁹] **H. B. Sales; V. Bouquet; S. Députier; S. Ollivier; F. Gouttefangeas; M. Guilloux-Viry; V. Dorcet; I. T. Weber; A. G. de Souza; I. M. G. dos Santos.** Sr_{1-x}Ba_xSnO₃ system applied in the photocatalytic discoloration of an azo dye. *Solid state sciences*, 28 (2014) 67-73.

- [¹⁰] **P. Junploy; S. Thongtem; T. Thongtem.** Photoabsorption and photocatalysis of SrSnO₃ produced by a cyclic microwave radiation. *Superlattices and microstructures*, 57 (2013) 1-10.
- [¹¹] **R. Palominos; J. Freer; M. A. Mondaca; H. D. Mansilla.** Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 193 (2008) 139-145.
- [¹²] **W. D. Callister.** Materials Science and engineering: an introduction. 7th edition. John Wiley & Sons: 2007.
- [¹³] **Y.-M. Chiang; D. P. Birnie; W. D. Kingery.** Physical Ceramics: Principles for ceramic science and engineering. Wiley: 1997.
- [¹⁴] **E. R. Leite; C. M. G. Sousa; E. Longo; J. A. Varela.** Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃: Part I. Characteristics of the Polymeric Precursors and their thermal decompositions. *Ceramics International*, 21 (1995) 143-152.
- [¹⁵] **H. Yamamura; A. Watanabe; S. Shirasaki; Y. Moriyoshi; M. Tanada.** Preparation of Barium Titanate by Oxalate Method in Ethanol Solution. *Ceramics International*, 11 n° 1 (1985) 17-22.
- [¹⁶] **M. Teymour; E. Bagherzadeh; C. Petit; J. L. Rehspringer; S. Libs; A. Kiennemann.** Reactivity of perovskites on oxidative coupling of methane. *Journal of materials Science*, 30 (1995) 3005-3009.
- [¹⁷] **J. Cerdà; J. Arbinol; R. Diaz; G. Dezanneau; J. R. Morante.** Synthesis of perovskite-type BaSnO₃ particles obtained by a new simple wet chemical route based on a sol-gel process. *Materials Letters*, 56 (2002) 131-136.
- [¹⁸] **G. L. Lucena; J. J. N. Souza; A. S. Maia; L. E. B. Soledade; E. Longo; A. G. Souza; I. M. G. Santos.** New methodology for a faster synthesis of SrSnO₃ by the modified Pechini method. *Cerâmica*, 59 (2013) 249-253.
- [¹⁹] **A. L. M. Oliveira.** Síntese e Caracterização de pós e filmes finos de SrSn_{1-x}Ti_xO₃. André Luiz Menezes de Oliveira. João Pessoa, 2013. Tese (Doutorado).
- [²⁰] **M.P. Pechini.** Method of preparing lead and alkaline earth Titanates and Niobates and Coating Method using the same to form a capacitor. US Patent 3330697, 11/07/1967.

- [²¹] **M. C. F. Alves; S. C. Souza; H. H. S. Lima; M. R. Nascimento; M. R. S. Silva; J. W. M. Espinosa; S. J. G. Lima; E. Longo; P. S. Pizani; L. E. B. Soledade; A. G. Souza; I. M. G. Santos.** Influence of the modifier on the short and long-range disorder of stannate perovskite. *Journal of Alloys and compounds*, 476 (2009) 507-512.
- [²²] **A. M. Neris.** Influência das fases anatase/rutilo na atividade fotocatalítica do sistema core-shell CoFe₂O₄@TiO₂ obtido pelo método Pechini modificado. João Pessoa, 2014. Dissertação (mestrado).
- [²³] **M. Landmann; E. Rauls; W. G. Schmidt.** The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *Journal of physics: condensed matter*, 24 (2012) 195503.
- [²⁴] **S. G. Kumar; K. S. R. K. Rao.** Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to nucleation process. *Nanoscale*, 6 (2014) 11574.
- [²⁵] **J. Moellmann; S. Ehrlich; R. Tonner; S. Grimme.** A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. *Journal of physics: condensed matter*, 24 (2012) 424206.
- [²⁶] **M. Johnsson; P. Lemmens.** Perovskites and thin films – crystallography and chemistry. *Journal of physics: condensed matter*, 20 (2008) 264001.
- [²⁷] **H. Sim; S. W. Cheong; B. G. Kim.** Octahedral tilting-induced ferroelectricity in ASnO₃/A'SnO₃ superlattices (A,A'=Ca, Sr, and Ba) *Physical review B*, 88 (2013) 014101.
- [²⁸] **W. Zhang; J. Tang; J. Ye.** Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO₃ (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts. *Journal of materials research*, 22 Nº 7 (2007) 1859-1871.
- [²⁹] **L. Wu; C-C. Wu; M-M. Wu.** Humidity sensitivity of Sr(Sn,Ti)O₃ ceramics. *Journal of electronic materials*, 19 Nº 2 (1990) 197-200.
- [³⁰] **Y. Li; H. Zhang; B. Guo; M. Wei.** Enhanced efficiency dye-sensitized SrSnO₃ solar cells prepared using chemical bath deposition. *Electrochimica Acta*, 70 (2012) 313-317.

- [³¹] **X. Hu; Y. Tang; T. Xiao; J. Jiang; Z. Jia; D. Li; B. Li; L. Luo.** Rapid Synthesis of Single-Crystalline SrSn(OH)₆ Nanowires and the Performance of SrSnO₃ Nanorods Used as Anode Materials for Li-Ion Battery. *Journal of physical chemistry C*, 114 N° 2 (2010) 947-952.
- [³²] **W. F. Zhang; J. Tang; J. Ye.** Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite. *Chemical physics letters*, 418 (2006) 174-178.
- [³³] **C. W. Lee; D. W. Kim; I. S. Cho; S. Park; S. S. Shin; S. W. Seo; K. S. Hong.** Simple synthesis and characterization of SrSnO₃ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *International journal of hydrogen energy*, 37 (2012) 10557-10563.
- [³⁴] **D. Chen; J. Ye.** SrSnO₃ Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties. *Chem. Mater*, 19 N° 18 (2007) 4585-4591.
- [³⁵] **M. Glerup; K. S. Knight; F. W. Poulsen.** High temperature structural phase transitions in SrSnO₃ perovskite. *Materials research bulletin*, 40 (2005) 507-520.
- [³⁶] **H. Chen; N. Umezawa.** Sensitization of perovskite strontium stannate SrSnO₃ towards visible-light absorption by doping. *International journal of photoenergy*, (2014).
- [³⁷] **K. Rajeshwar; M. E. Osugi; W. Chanmanee; C. R. Chenthamarakshan; M. V. B. Zanoni; P. Kajitvichyanukul; R. Krishnan-Ayer.** Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews*, 9 (2008) 171-192.
- [³⁸] **O. Legrini; E. Oliveros; A. M. Braun.** Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93 (1993) 671-698.
- [³⁹] **A. Asghar; A. A. A. Raman; W. M. A. W. Daud.** Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of cleaner production*, 87 (2015) 826-838.
- [⁴⁰] **X.-R. Xu; H.-B. Li; W.-H. Wang; J.-D. Gu.** Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. *Chemosphere*, 57 (2004) 595-600.

- [⁴¹] **M. Vedrenne; R. Vasquez-Medrano; D. Prato-Garcia; B. A. Frontana-Uribe; M. Hernandez-Esparza; J. M. Andrés.** A ferrous oxalate mediated photo-Fenton system: Toward an increased biodegradability of indigo dyed wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 243 (2012) 292-301.
- [⁴²] **L. I. Doumic; P. A. Soares; M. A. Ayude; M. Cassanello; R. A. R. Boaventura; V. J. P. Vilar.** Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 277 (2015) 86-96.
- [⁴³] **M. A. M. Khraisheh.** Effect of key process parameters in the decolorisation of reactive dyes by ozone. *Coloration Technology*, 119 n° 1 (2003)
- [⁴⁴] **X. Ning; L. Shen; J. Sun; C. Lin; Y. Zhang; Z. Yang; S. Chen.** Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in textile dyeing sludge by O₃/H₂O₂ treatment. *RSC Advances*, 5 (2015) 38021.
- [⁴⁵] **F. H. AlHamedi; M. A. Rauf; S. Ashraf.** Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H₂O₂. *Desalination*, 239 (2009) 159-166.
- [⁴⁶] **P. Bouras; P. Lianos.** Synergy Effect in the Combined Photodegradation of an azo dye by Titanium dioxide Photocatalysis and Photo-Fenton Oxidation. *Catalysis Letters*, 123 (2008) 220-225.
- [⁴⁷] **I. Arslan; I. A. Balcioglu; D. W. Bahnemann.** Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. *Dyes and pigments*, 47 (2000) 207-218.
- [⁴⁸] **D. Zhang; G. Li; J. C. Yu.** Inorganic Materials for photocatalytic water disinfection. *Journal of materials chemistry*, 20 (2010) 4529-4536.
- [⁴⁹] **E. Pelizzetti; C. Minero.** Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO₂ particles. *Electrochimica Acta*, 38 N° 1 (1993) 47-55.
- [⁵⁰] **S. R. Morrison; T. Freund.** Chemical role of holes and electrons in ZnO photocatalysis. *The Journal of chemical physics*, 47 (1967) 1543-1551.
- [⁵¹] **A. Fujishima; K. Honda.** Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238 (1972) 37.

- [⁵²] **S. N. Frank; A. J. Bard.** Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *The journal of physical chemistry*, 81 N° 15 (1977) 1484-1488.
- [⁵³] **A. L. Pruden; D. F. Ollis.** Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. *Environmental Science and technology*, 17 N° 10 (1983) 628-631.
- [⁵⁴] **A. L. Pruden; D. F. Ollis.** Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. *Journal of catalysis*, 82 (1983) 404-417.
- [⁵⁵] **P. Reeves; R. Ohlhausen; D. Sloan; K. Pamplin; T. Scoggins; C. Clark; B. Hutchinson; D. Green.** Photocatalytic destruction of organic dyes in aqueous TiO₂ suspensions using concentrated simulated and natural solar energy. *Solar Energy*, 48 N° 6 (1992) 413-420.
- [⁵⁶] **K. Hustert; R. G. Zepp.** Photocatalytic degradagation of selected azo dyes. *Chemosphere*, 24 N° 3 (1992) 335-342.
- [⁵⁷] **C. C. I. Guaratini; M. V. B. Zanoni.** Corantes têxteis. *Química Nova*, 23 N° 1 (2000) 71-78.
- [⁵⁸] **U. G. Akpan; B. H. Hameed.** Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 179 (2009) 520-529.
- [⁵⁹] **M. Stylidi; D. I. Kondaries; X. E. Verykios.** Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 40 (2003) 271-286.
- [⁶⁰] **M. A. Rauf; S. S. Ashraf.** Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical engineering journal*, 151 (2009) 10-18.
- [⁶¹] **M. R. Alcântara; D. Daltin.** A química do processamento têxtil. *Química Nova*, 19 N° 3 (1996) 320-330.

- [⁶²] **E. Besinella Junior; M. S. Matsuo; M Walz; A. F. Silva; C. F. Silva.** Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante remazol amarelo ouro RNL em carvão ativado. *Acta Scientiarum Technology*, 31 N° 2 (2009) 185-193.
- [⁶³] **T. P. F. Teixeira; S. I. Pereira; S. F. Aquino; A. Dias.** Calcined Layered double hydroxides for decolorization of Azo Dye solutions: Equilibrium, kinetics, and recycling studies. *Environmental engineering science*, 29 N° 7 (2012) 685-692.
- [⁶⁴] **Z. Aksu; S. Tezer.** Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, 40 (2005) 1347-1361.
- [⁶⁵] **B. E. L. Baêta; D. R. S. Lima; S. Q. Silva; S. F. Aquino.** Evaluation of soluble microbial products and aromatic amines accumulation during a combined anaerobic/aerobic treatment of a model azo dye. *Chemical engineering journal*, 259 (2015) 936-944.
- [⁶⁶] **P. Nigam; I. M. Banat; D. Singh; R. Marchant.** Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. *Process biochemistry*, 31 N° 5 (1996) 435-442.
- [⁶⁷] **D. R. S. Lima; B. E. L. Baeta; G. A. Silva; S. Q. Silva; S. F. Aquino.** Use of multivariate experimental designs for optimizing the reductive degradation of an azo dye in the presence of redox mediators. *Química Nova*, 37 N° 5 (2014) 827-832.
- [⁶⁸] **T. R. Waghmode; M. B. Kurade; S. J. Govindwar.** Time dependent degradation of mixture of structurally different azo and non azo dyes by using *Galactomyces geotrichum* MTCC 1360. *International biodeterioration & biodegradation*, 65 (2011) 479-486.
- [⁶⁹] **L. R. Martins; B. E. L. Baeta; L. V. A. Gurgel; S. F. Aquino; L. F. Gil.** Application of cellulose-immobilized riboflavin as a redox mediator for anaerobic degradation of a model azo dye Remazol Golden Yellow RNL. *Industrial crops and products*, 65 (2015) 454-462.
- [⁷⁰] **E. Chatzisymeon; N. P. Xekoukoulakis; A. Coz; N. Kalogerakis; D. Mantzavinos.** Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents. *Journal of Hazardous Materials B*, 137 (2006) 998-1007.

- [⁷¹] **P. A. Pekakis; N. P. Xekoukoulotakis; N. Kalogerakis; D. Mantzavinos.** Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis. *Water Research*, 40 (2006) 1276-1286.
- [⁷²] **V. F. Silva; K. S. A. Brito; V. F. Silva; A. C. Ferreira; P. B. Maracajá.** Energia solar no tratamento de corante têxtil. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, 9 nº 3 (2014) 317-323.
- [⁷³] **A. Khanna; V. K. Shetty.** Solar light induced photocatalytic degradation of Reactive Blue 220 (RB-220) dye with highly efficient Ag@TiO₂ core–shell nanoparticles: A comparison with UV photocatalysis. *Solar Energy*, 99 (2014) 67-76.
- [⁷⁴] **A. C. Affam; M. Chaudhuri.** Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis. *Journal of environmental management*, 130 (2013) 160-165.
- [⁷⁵] **H. G. Oliveira; L. H. Ferreira; R. Bertazzoli; C. Longo.** Remediation of 17- α -ethinylestradiol aqueous solution by photocatalysis and electrochemically-assisted photocatalysis using TiO₂ and TiO₂/WO₃ electrodes irradiated by a solar simulator. *Water research*, 72 (2015) 305-314.
- [⁷⁶] **L. X. Pinho; J. Azevedo; A. Brito; A. Santos; P. Tamagnini; V. J. P. Vilar; V. M. Vasconcelos; R. A. R. Boaventura.** Effect of TiO₂ photocatalysis on the destruction of *Microcystis aeruginosa* cells and degradation of cyanotoxins microcystin-LR and cylindrospermopsin. *Chemical engineering journal*, 268 (2015) 144-152.
- [⁷⁷] **C. Zhao; M. Pelaez; D. D. Dionysiou; S. C. Pillai; J. A. Byrne; K. E. O'Shea.** UV and visible light activated TiO₂ photocatalysis of 6-hydroxymethyl uracil, a model compound for the potent cyanotoxin cylindrospermopsin. *Catalysis today*, 224 (2014) 70-76.
- [⁷⁸] **I. García-Fernández; I. Fernández-Calderero; M. I. Polo-López; P. Fernández-Ibáñez.** Disinfection of urban effluents using solar TiO₂ photocatalysis: A study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of microorganism and water matrix. *Catalysis today*, 240 (2015) 30-38.

- [⁷⁹] **M. Antonopoulou; I. Konstantinou.** TiO₂ photocatalysis of 2-isopropyl-3-methoxy pyrazine taste and odor compound in aqueous phase: Kinetics, degradation pathways and toxicity evaluation. *Catalysis today*, 240 (2015) 22-29.
- [⁸⁰] **D. Rubio; J. F. Casanueva; E. Nebot.** Improving UV seawater disinfection with immobilized TiO₂: Study of the viability of photocatalysis (UV₂₅₄/TiO₂) as seawater disinfection technology. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 271 (2013) 16-23.
- [⁸¹] **L. Andronic; D. Perniu; A. Dută.** Synergistic effect between TiO₂ sol-gel and Degussa P25 in dye photodegradation. *Journal of sol-gel Science technology*, 66 (2013) 472-480.
- [⁸²] **I. M. Arabatzis; T. Stergiopoulos; M. C. Bernard; D. Labou; S. G. Neophytides; P. Falaras.** Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42 (2003) 187–201.
- [⁸³] **L. G. Devi; K. M. Reddy.** Enhanced photocatalytic activity of silver metallized TiO₂ particles in the degradation of an azo dye methyl orange: Characterization and activity at different pH values. *Applied Surface Science*, 256 (2010) 3116–3121.
- [⁸⁴] **M. Muruganandham; N. Shobana, M. Swaminathan.** Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of Reactive Yellow 14 azo dye in aqueous TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246 (2006) 154–161.
- [⁸⁵] **A. J. Julson; D. F. Ollis.** Kinetics of dye decolorization in an air–solid system. *Applied Catalysis B: Environmental*, 65 (2006) 315–325.
- [⁸⁶] **N. Daels; M. Radoicic; M. Radetic; S. W. H. Van Hulle; K. De Clerck.** Functionalisation of electrospun polymer nanofibre membranes with TiO₂ nanoparticles in view of dissolved organic matter photodegradation. *Separation and Purification Technology*, 133 (2014) 282–290.
- [⁸⁷] **T. Harifi; M. Montazer.** A novel magnetic reusable nanocomposite with enhanced photocatalytic activities for dye degradation. *Separation and Purification Technology*, 134 (2014) 210–219.

- [⁸⁸] **R. Trejo-Tzab; J. J. Alvarado-Gil; P. Quintana.** Photocatalytic Activity of Degussa P25 TiO₂/Au Obtained Using Argon (Ar) and Nitrogen (N₂) Plasma. *Top Catal.*, 54 (2011) 250–256.
- [⁸⁹] **D. El-Mekkawi. H. R. Galal.** Removal of a synthetic dye “Direct Fast Blue B2RL” via adsorption and photocatalytic degradation using low cost rutile and Degussa P25 titanium dioxide. *Journal of Hydro-environment Research*, 7 (2013) 219-226.
- [⁹⁰] **A. Bhattacharyya; S. Kawi; M. B. Ray.** Photocatalytic degradation of orange II by TiO₂ catalysts supported on adsorbents. *Catalysis Today*, 98 (2004) 431–439.
- [⁹¹] **G. Li; X.S. Zhao; M. B. Ray.** Advanced oxidation of orange II using TiO₂ supported on porous adsorbents: The role of pH, H₂O₂ and O₃. *Separation and Purification Technology*, 55 (2007) 91–97.
- [⁹²] **B. Simovic; A. Golubovic; I. Veljkovic; D. Poleti; J. Zdravkovic; D. Mijin; A. Bjelajac.** Hydro and solvothermally prepared ZnO and its catalytic effect on the photodegradation of Reactive Orange 16 dye. *Journal of serbian chemical society*, 79 N° 11 (2014) 1433-1443.
- [⁹³] **M. Muruganandham, M. Swaminathan.** Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes and Pigments*, 68 (2006) 133-142.
- [⁹⁴] **K. Sahel; N. Perol; H. Chermette; C. Bordes; Z. Derriche; C. Guillard.** Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 (RB5) and Procion Red MX-5B—Isotherm of adsorption, kinetic of decolorization and mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 77 (2007) 100–109.
- [⁹⁵] **N. Lu; Y. Zhao; H. Liu; Y. Guo; X. Yuan; H. Xu; H. Peng; H. Qin.** Design of polyoxometallate–titania composite film (H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂) for the degradation of an aqueous dye Rhodamine B under the simulated sunlight irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 199– 200 (2012) 1–8.
- [⁹⁶] **U. G. Akpan; B. H. Hammed.** Solar degradation of an azo dye, acid red 1, by Ca–Ce–W–TiO₂ composite catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 169 (2011) 91–99.

- [⁹⁷] **S. Mozia; M. Tomaszewska; A. W. Morawski.** Photodegradation of azo dye Acid Red 18 in a quartz labyrinth flow reactor with immobilized TiO₂ bed. *Dyes and Pigments*, 75 (2007) 60-66.
- [⁹⁸] **N. Tzikalos; V. Belessi; D. Lambropoulou.** Photocatalytic degradation of Reactive Red 195 using anatase/brookite TiO₂ mesoporous nanoparticles: Optimization using response surface methodology (RSM) and kinetics studies. *Environmental Science pollut. Res.*, 20 (2013) 2305-2320.
- [⁹⁹] **N. M. Mahmoodi; M. Arami; N. Y. Limaee; N. S. Tabrizi.** Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor. *Journal of colloid and interface Science*, 295 (2006) 159-164.
- [¹⁰⁰] **P. Bansal; D. Singh; D. Sud.** Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO₂ suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS. *Separation and purification technology*, 72 (2010) 357-365.
- [¹⁰¹] **P. Junploy; T. Thongtem; S. Thongtem; A. Phuruangrat.** Decolorization of Methylene blue by Ag/SrSnO₃ composites under ultraviolet radiation. *Journal of nanomaterials*, (2014).
- [¹⁰²] **T. M. Lobo; R. Lebullenger; V. Bouquet; M. Guilloux-Viry; I.M. Garcia Santos; I.T. Weber.** SrSnO₃:N – nitridation and evaluation of photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds* (2015). doi: 10.1016/j.jallcom.2015.05.203.
- [¹⁰³] **M. Mehrvar; W. A. Anderson; M. Moo-Young.** Photocatalytic degradation of aqueous organic solvents in the presence of hydroxyl radical scavengers. *International Journal of photoenergy*, 3 (2001) 187-191.
- [¹⁰⁴] **C. Hu; J. C. Yu; Z. Hao; P. K. Wong.** Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes. *Applied catalysis B: environmental*, 46 (2003) 35-47.
- [¹⁰⁵] **S. Bassaid; D. Robert; M. Chaib.** Use of oxalate sacrificial compounds to improve the photocatalytic performance of titanium dioxide. *Applied catalysis B: environmental*, 86 (2009) 93-97.

- [¹⁰⁶] **C. S. Turchi; D. F. Ollis.** Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of catalysis*, 122 (1990) 178-192.
- [¹⁰⁷] **Y. Chen; S. Yang; K. Wang; L. Lou.** Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 172 (2005) 47-54.
- [¹⁰⁸] **K.-Y. Ishibashi; A. Fujishima; T. Watanabe; K. Hashimoto.** Quantum yield of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 134 (2000) 139-142.
- [¹⁰⁹] **A. Amine-Khodja; A. Boulkamh; C. Richard.** Phototransformation of metobromuron in the presence of TiO₂. *Applied catalysis B: environmental*, 59 (2005) 147-154.
- [¹¹⁰] **J. Hu; J. Men; Y. Liu; H. Huang; T. Jiao.** One-pot synthesis of Ag-modified LaMnO₃-graphene hybrid photocatalysts and application in the photocatalytic discoloration of an azo-dye. *RSC Advances*, 5 (2015) 54028.
- [¹¹¹] **P. Raja; A. Bozzi; H. Mansilla; J. Kiwi.** Evidence for superoxide-radical anion, singlet oxygen, and OH-radical intervention during the degradation of the lignin model compound (3-methoxy-4-hydroxyphenylmethylcarbinol). *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 169 (2005) 271-778.
- [¹¹²] **N. Daneshvar; D. Salari; A. R. Khataee.** Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 162 (2004) 317-322.
- [¹¹³] **S. Qourzal; N. Barka; M. Tamimi; A. Assabbane; Y. Ait-Ichou.** Photodegradation of 2-naphtol in water by artificial light illumination using TiO₂ photocatalyst: Identification of intermediates and the reaction pathways. *Applied catalysis A: General*, 334 (2008) 386-393.
- [¹¹⁴] **S. Rengaraj; X. Z. Li.** Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi³⁺-TiO₂ nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger. *Chemosphere*, 66 (2007) 930-938.

- [¹¹⁵] **R. A. Spurr; H. Myers.** Quantitative analysis of Anatase-Rutile mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Analytical Chemistry*, 29 Nº 5 (1957) 760-761.
- [¹¹⁶] **D. L. Wood; J. Tauc.** Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, 5 Nº 8 (1972).
- [¹¹⁷] **J. Xu; C. Jia; B. Cao; W. F. Zhang.** Electrochemical properties of anatase TiO₂ nanotubes as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 8044-8047.
- [¹¹⁸] **J. A. T. Antonio; M. A. Cortes-Jacome; S. L. Orozco-Cerros; E. Montiel-Palacios; R. Suarez-Parra; C. Angeles-Chaves; J. Navarete; E. López-Salinas.** Assessing optimal photoactivity on titania nanotubes using different annealing temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100 (2010) 47-54.
- [¹¹⁹] **I. Tunk.** The effect of the presence of Ag nanoparticles on the photocatalytic degradation of oxalic acid adsorbed on TiO₂ nanoparticles monitored by ATR-FTIR. *Materials Chemistry and Physics*, 144 (2014) 444-450.
- [¹²⁰] **F. Kiriakidou; D. I. Kondarides; X. E. Verykios.** The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. *Catalysis Today*, 54 (1999) 119–130.
- [¹²¹] **M. C. F. Alves; S. C. Souza; M. R. S. Silva; E. C. Paris; S. J. G. Lima; R. M. Gomes; E. Longo; A. G. Souza; I. M. G. dos Santos.** Thermal analysis applied in the crystallization study of SrSnO₃. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97 (2009) 179-183.
- [¹²²] **E. Moreira; J. M. Henriques; D. L. Azevedo; E. W. S. Caetano; V. N. Freire; E. L. Albuquerque.** Structural, optoelectronic, infrared and Raman spectra of ortorrombic SrSnO₃ from DFT calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, 184 (2011) 921-928.
- [¹²³] **M. C. F. Alves; M. R. Nascimento; S. J. G. Lima; P. S. Pizani; J. W. M. Espinosa; E. Longo; L. E. B. Soledade; A. G. Souza; I. M. G. Santos.** Influence of synthesis conditions on carbonate entrapment in perovskite SrSnO₃. *Materials Letters*, 63 (2009) 118-120.

^[124] **J. J. N. de Souza.** Catalisadores a base de SrSnO₃:Ni²⁺ não suportados e suportados para reação de redução de NO com CO. Dissertação (mestrado). João Pessoa, 2012.

^[125] **C. P. Udawatte; M. Kakihana; M. Yoshimura.** Low temperature synthesis of pure SrSnO₃ and the (Ba_xSr_{1-x})SnO₃ solid solution by the polymerized complex method. *Solid States Ionics*, 128 (2000) 217-226.

^[126] **G. L. L. Santos.** Perovskitas de SrSnO₃ : Fe depositadas sobre suportes comerciais para redução de NO com CO. Dissertação (mestrado). João Pessoa, 2013.

^[127] **V. C. Pandolfelli; I. R. de Oliveira; A. R. Studart; R. G. Pileggi.** Dispersão e empacotamento de partículas – Princípios e aplicações em processamento cerâmico. São Paulo: Fazendo arte, 2000. 2^a edição.