



Universidade de Brasília

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**Obtenção do SrSnO_3 e do $\text{SrSnO}_3:\text{N}$ para o
Tratamento Fotocatalítico da Água de
Lavagem do Biodiesel**

TATIANE MARTINS LOBO

Orientadora: Profa. Dra. Ingrid Távora Weber

Coorientadora: Profa. Dra. Fernanda Vasconcelos de
Almeida

BRASÍLIA - DF

2015

TATIANE MARTINS LOBO

**Obtenção do SrSnO_3 e do $\text{SrSnO}_3:\text{N}$ para o Tratamento
Fotocatalítico da Água de
Lavagem do Biodiesel**

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte do requisito exigido para a obtenção do Título de Doutora em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Ingrid Távora Weber

Coorientadora: Profa. Dra. Fernanda Vasconcelos de Almeida

BRASÍLIA - DF

2015



Folha de Aprovação

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado do (a) aluno (a) **Tatiane Martins Lobo**, matrícula nº **11/0092074**, intitulada "**Obtenção do $SrSnO_3$ e do $SrSnO_3:N$ para o tratamento fotocatalítico da água de lavagem do biodiesel**", apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 8 de dezembro de 2015.

Professora Dra. Ingrid Távora Weber
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Professora Dra. Marly Eiko OsuGi
Membro Titular (IQ/UnB)

Professora Dre Ana Cristi Basile Dias
Membro Titular (IQ/UnB)

Dra. Luciana Diniz Borges
Membro Titular (IQ/UnB)

Dre Kaline Amaral Wanderley
Membro Titular (UFPE)

Prof. Dr. José Joaquin Linares Leon
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 8 de dezembro de 2015.

Dedico este trabalho aos meus amados: pais Agostinho e Tancy, minha irmã Taissa e meu sobrinho Miguel, pela confiança e por estarem sempre ao meu lado.

Agradecimentos

Ao final deste árduo projeto, não só de doutorado como também de vida, redigir os agradecimentos seria uma tarefa fácil se não reconhecesse que, diante de todas as dificuldades e superações, eu nunca estive sozinha. Conseqüentemente, estendo minha gratidão a todos que, mesmo não citados, contribuíram direta ou indiretamente pelas vitórias alcançadas.

Agradeço aos meus amados pais: Agostinho e Tancy (Flore) por nada me exigirem, por estarem sempre ao meu lado apoiando, rezando e me desejando sempre o melhor. À minha querida irmã Taissa, ao meu amado sobrinho Miguel (meu cheiro) e ao meu cunhado Nizete. Às minhas amadas e inesquecíveis: vovó Dinorá *in memorian* e tia Bia *in memorian*. Às minhas queridas e incentivadoras: tia Diza, tia Dina, tia Dora, tia Ni, tia Zico e prima Criste (Cristiane), Deus lhes paguem pelas orações. Ao querido tio Vá pelo apoio e cuidado. Aos demais familiares que desejam minha felicidade.

Às minhas orientadoras Ingrid e Fernanda, pelas oportunidades que muito contribuíram para meu crescimento profissional e pessoal. Agradeço ao Ronan Lebullenger e Valerie Bouquet pelo suporte oferecido no estágio desenvolvido e realizado na Equipe de Vidros e Cerâmicas da Universidade de Rennes 1 - França.

Aos professores do grupo AQQUA, Dr. Alexandre, Dra. Ana Cristi, Dr. Fernando, Dr. Jez e Dra. Valéria. À professora Dra. Marly Osugi (UnB), Dra. Ieda Santos e seu grupo de pesquisa (LACOM - UFPB) pelas valiosas contribuições desenvolvidas neste trabalho.

Aos grandes amigos e colegas do grupo mais alegre, companheiro, generoso e prestativo que conheço: Carla, Daniel, Gabriel, Idio, Juliana, Lilian, Milena, Nancy, Rosy, e Victor. Muito obrigada a cada um pela ajuda, apoio, incentivo e ótimos momentos compartilhados. À família da Rosy pela amizade e por sempre testemunhar o amor e comunhão fraternal.

Ao amigo Carlos pela motivação, apoio e longas conversas cheias de muitas risadas. Aos demais amigos, que estão longe ou perto, que vejo com frequência ou raramente, mas que estão sempre presentes.

Aos professores Dr. César Grisólia e Dr. Rhaul de Oliveira (GTox-UnB) pela disponibilidade e oportunidade de executar os testes de ecotoxicidade, que foram de

suma importância para este projeto. À Betânia e Kah (LMC-UnB), pelas análises realizadas.

Ao órgão de fomento CNPq e CAPES/COFECUB pelo apoio financeiro.

Agora quero com singelas palavras registrar o agradecimento mais sincero de minha alma Àquele que atribuo, com veracidade e veemência, ser o único autor responsável pela conclusão desta etapa na minha vida. Enfatizo ainda que não existe uma hierarquia nos meus agradecimentos, sendo assim, este último registro não é o menos importante, pelo contrário, o meu Senhor não ocupa o primeiro lugar porque Ele se faz presente em tudo na minha vida. Por isso, louvo e agradeço a Deus Uno e Trino que me permite viver, pela ação do Espírito Santo, cada desafio confiante em Sua infinita misericórdia.

Jesus eu confio em Vós.

As maiores honras deste mundo

Não se podem comparar

À paz celeste e profunda

Que Jesus nos faz saborear.

Ir. Kelly Patrícia

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King

Resumo

O estanato de estrôncio, SrSnO_3 , é um material cerâmico que apresenta uma estrutura ortorrômbica, compatível com uma perovskita distorcida, e tem sido bastante estudado em função de sua variada aplicação, inclusive como fotocatalisador. Neste trabalho, o SrSnO_3 foi sintetizado por reação de combustão e estado sólido e, posteriormente, nitretado por reação de amonólise gasosa para promover a atividade fotocatalítica na região do visível. Testes fotocatalíticos, com radiação UV e visível, foram usados para avaliar a atividade fotocatalítica do SrSnO_3 e do $\text{SrSnO}_3\text{:N}$, investigando, primeiramente, a oxidação do corante azul de metileno como reação sonda (*probe reaction*) e, na sequência, a degradação da matéria orgânica residual do processo de lavagem de biodiesel. Observou-se que os métodos de síntese não influenciaram no teor de nitrogênio das amostras nitretadas. No entanto, os resultados sugerem que a incorporação do N acontece na superfície do SrSnO_3 e que ocorrem diferentes mecanismos de compensação de cargas. Apesar disso, a nitretação do SrSnO_3 , conduzida a diferentes condições, aumentou a área superficial, a desordem a curto alcance e a atividade fotocatalítica no visível. Para o corante, o $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ apresentou menor atividade fotocatalítica comparado ao TiO_2 quando se utiliza luz UV. Contudo, ao usar luz visível, os oxinitretos apresentaram eficiência fotocatalítica aproximadamente 7 vezes maior comparada com o SrSnO_3 e 4 vezes maior comparada ao TiO_2 . No tratamento fotocatalítico, observou-se que a água de lavagem é uma matriz muito complexa e com elevada carga orgânica, a qual tem uma fração de difícil degradação. Tanto a fotólise como a fotocatalise degradaram, sob radiação UV em até 4 h de reação, uma fração significativa da matéria orgânica, entretanto, parte do TOG permaneceu no efluente após os tratamentos. Com radiação visível, apenas o $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ degradou eficientemente os poluentes presentes na água residual. Além disso, os ensaios de toxicidade indicaram que a fotólise/UV torna a água mais tóxica aos embriões do *Danio rerio* se comparada à fotocatalise. Deste modo, o uso do $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ irradiado com luz visível torna-se mais interessante, pois reduziu até 57,4% de COT (contudo, a ecotoxicidade deste sistema não pôde ser avaliada). De forma geral, foi possível observar que a nitretação do SrSnO_3 aumentou a absorção de luz visível e que os $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ produzidos são promissores fotocatalisadores para a fotodegradação de corantes orgânicos e de água residual de biodiesel, podendo ser usado como fotocatalisador ativo com luz solar.

Abstract

Strontium stannate, SrSnO_3 , is a ceramic material which presents an orthorhombic structure, compatible with a distorted perovskite. It has been extensively studied due to its potential to several application, including application as a photocatalyst. In this work, SrSnO_3 was synthesized by combustion and solid state reaction. Subsequently, the samples were submitted to a thermal treatment under NH_3 in order to obtain the oxynitride and then to promote photocatalytic activity in the visible region. Photocatalytic activity of SrSnO_3 and $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ were evaluated under UV and visible radiation. First of all, oxidation of the dye methylene blue was investigated as a probe reaction and then SrSnO_3 and $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ were employed to degrade the residual organic matter from the washing process of biodiesel. The synthesis methods showed to not influence in the N content of nitrated samples. Moreover, the results suggest that the incorporation of N occurs preferentially at the surface of the SrSnO_3 and that it occurs by two different mechanism of charge compensation. Nevertheless, the SrSnO_3 nitridation, performed at different conditions, increases the specific surface area, the short-range order and the photocatalytic activity under visible light. For the methylene blue, using UV light, the $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ showed a smaller photocatalytic activity if compared to TiO_2 . However, using visible light, the oxynitrides presented the better photocatalytic performance (7 times higher than non-nitred samples and 4 times higher than TiO_2). For biodiesel wastewater treatment it was observed that wastewater is a very complex substrate with a very high organic content. Part of this organic content is quite difficult to be oxidized. Either photolysis and photocatalysis could reduce significantly the TOC content after 4h of UV irradiation, nevertheless a residual part of organic matter (probably oils and grease) remained after both treatment. Using visible radiation, only the $\text{SrSnO}_3\text{:N}$, obtained through both methods of synthesis, could degrade pollutants present in the wastewater. Moreover, acute ecotoxicity tests indicated that the direct photolysis/UV makes the wastewater even more toxic to the *Danio rerio* embryos than photocatalysis. Thus, $\text{SrSnO}_3\text{:N/Vis}$ becomes an even more attractive option, reducing up to 57.4% of TOC (although the ecotoxicity test of this treatment could not be performed). In general, it was possible to observe that the nitridation of SrSnO_3 increases the absorption of visible light and the $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ produced are promising photocatalysts for the photodegradation of organic dye and the wastewater from biodiesel, being used as an active photocatalyst with sun light.

SUMÁRIO

Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de Abreviaturas	xii
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Figuras	xiii

Introdução, Fundamentação Teórica e Objetivo

1.1 INTRODUÇÃO	18
1.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
1.2.1 Fotocatálise Heterogênea	21
1.2.2 Estanato de Estrôncio	24
1.2.2.1 <i>Propriedades Fotocatalíticas do Estanato de Estrôncio</i>	27
1.2.3 Oxinitretos e a Fotocatálise.....	30
1.2.4 Biodiesel	32
1.2.4.1 <i>Água Residual de Lavagem do Biodiesel</i>	38
1.2.4.2 <i>Tratamentos para a Água Residual de Lavagem do Biodiesel</i>	41
1) Tratamento Biológico.....	41
2) Tratamento Físico-Químico	43
3) Tratamento Eletroquímico	44
4) Tratamento por Processos Oxidativos Avançados	45
1.3 OBJETIVO.....	48

Procedimento experimental

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
2.1 Síntese, Caracterização e Atividade Fotocatalítica Preliminar do Estanato de Estrôncio e do Oxinitreto	49
2.1.1 Reagentes.....	49
2.1.2 Preparo das Soluções.....	50
2.1.3 Síntese do Estanato de Estrôncio	50
2.1.3.1 <i>Síntese por Combustão em Solução Aquosa</i>	50
2.1.3.2 <i>Tratamento Térmico e Lavagem do Estanato de Estrôncio</i>	53
2.1.3.3 <i>Síntese por Reação no Estado Sólido</i>	53

2.1.4 Nitretação do Estanato de Estrôncio	54
2.1.5 Caracterização do Estanato de Estrôncio e Oxinitreto	55
2.1.5.1 Difração de Raios X.....	55
2.1.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia	55
2.1.5.3 Determinação do Teor de Nitrogênio e Oxigênio.....	56
2.1.5.4 Análise Térmica	56
2.1.5.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho	57
2.1.5.6 Determinação da Área Superficial Específica.....	57
2.1.5.7 Espectroscopia Raman.....	57
2.1.6 Testes Fotocatalíticos	58
2.1.6.1 Descoloração do Azul de Metileno	58
2.2 Obtenção, Caracterização, Tratamento por Processos Oxidativos Avançados e Ecotoxicidade da Água de Lavagem do Biodiesel	60
2.2.1 Reagentes.....	61
2.2.2 Preparo das Soluções.....	61
2.2.3 Síntese do Biodiesel	63
2.2.4 Lavagem do Biodiesel.....	64
2.2.5 Caracterização da Água Residual de Lavagem do Biodiesel.....	65
2.2.5.1 Demanda Química de Oxigênio.....	65
2.2.5.2 Determinação da Demanda Química de Oxigênio pelo Método Titulométrico	66
2.2.5.3 Determinação da Demanda Química de Oxigênio pelo Método Colorimétrico	68
2.2.6 Determinação do Teor de Carbono Orgânico Total	69
2.2.7 Determinação do Teor de Óleos e Graxas.....	69
2.2.8 Medida de pH.....	70
2.2.9 Determinação de Glicerina.....	70
2.2.10 Teste Fotocatalítico para Água de Lavagem do Biodiesel	71
2.2.11 Ensaio Ecotoxicológico com Embriões de <i>Danio rerio</i>	72
Resultados e Discussão	
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75

3.1 Estudo da Síntese do Estanato de Estrôncio por Reação por Combustão e Reação no Estado Sólido.....	75
3.1.1 Caracterização dos Pós-Cerâmicos Sintetizados por Combustão.....	75
3.1.1.1 <i>Concentração de Combustível</i>	75
3.1.1.2 <i>Temperatura de Calcinação Pós-Síntese</i>	78
3.1.1.3 <i>Lavagem dos Pós-Cerâmicos</i>	81
3.1.1.4 <i>Temperatura de Combustão</i>	84
3.1.2 Caracterização dos Pós-Cerâmicos Sintetizados por Reação no Estado Sólido.....	86
3.3 Estudo Preliminar da Atividade Fotocatalítica do Estanato de Estrôncio e do Oxinitreto: descoloração do azul de metileno	99
3.4 Caracterização da Água de Lavagem do Biodiesel	113
3.5 Tratamento por Fotólise e Fotocatálise Heterogênea para a Água de Lavagem do Biodiesel	117
3.6 Testes Ecotoxicológicos da Água Residual do Biodiesel.....	126
CONCLUSÕES GERAIS.....	132
PERSPECTIVAS.....	135
REFERÊNCIAS.....	136
APÊNDICE.....	151
ANEXO.....	153

Lista de siglas e abreviaturas

AM	Azul de Metileno
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BC	Banda de Condução
BET	Teoria da Adsorção Multimolecular, desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller Brunauer
BV	Banda de Valência
RC	Síntese por Combustão em Solução Aquosa
CL₅₀	Concentração Letal para 50% da população
CI	Carbono Inorgânico
CNPE	Conselho Nacional de Políticas Energéticas
CO	Carbono Orgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
e⁻	Portador de Carga Negativa
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva, do inglês Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EPA	Agência de Proteção ambiental, do inglês Environment Protection Agency
ES	Reação no Estado Sólido
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
eV	Elétron Volt
FET	Teste de Toxicidade em Embriões Peixes, do inglês <i>Fish Embryo Toxicity Test</i>
JCPDS	Comissão Mista sobre Padrões em Difração de Pó, do inglês <i>Joint Committe on Powder Diffraction Standards</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NDIR	Detector de Infravermelho não Dispersivo

NTU	Unidades Nefelométricas de Turbidez
OECD	Diretrizes para Ensaio de Produtos Químicos Desenvolvidos pela Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico, do inglês <i>Organisation for Economic Cooperation and Development</i>
OD	Oxigênio Dissolvido
h⁺	Portador de Carga Positiva
PA	Pureza Analítica
pH	Potencial Hidrogeniônico
POAs	Processos Oxidativos Avançados
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
TOG	Teor de Óleos e Graxas
TGA	Termogravimetria
UV	Radiação Ultra-Violeta
UV-vis	Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível
UC	Unidade de Cor
v/v	Razão volume/volume
Vis	Radiação Visível

Lista de Tabelas

Tabela 1. Comparação dos valores de parâmetros físico-químicos e biológico da água de lavagem do biodiesel.....	40
Tabela 2. Condições de síntese do SrSnO ₃ utilizadas no método por combustão.	51
Tabela 3. Área específica, teor de nitrogênio e oxigênio e cor do SrSnO ₃ e SrSnO ₃ :N sintetizadas por reação no estado sólido e nitretadas em diferentes condições.	92
Tabela 4. Área superficial específica (S _{BET}), teor de oxigênio e nitrogênio (medido por LECO®), composição Sr/Sn estimada por EDS e as cores dos óxidos, SrSnO ₃ , obtidos antes e depois da nitretação.....	96
Tabela 5. Constantes cinéticas e coeficientes de correlação dos testes de descoloração do AM após incidência com luz UV e visível. Fotocatálise conduzida na presença de TiO ₂ , SrSnO ₃ , SrSnO ₃ :N, sintetizados por RC e ES e nitretados a 600°C e 650 °C.	108
Tabela 6. Resultados da caracterização da primeira e segunda água de lavagem.	114
Tabela 7. Resultados da caracterização da água residual obtida pelo biodiesel sintetizado com óleo de soja.	116
Tabela 8. Redução de COT da água residual após fotocatalise utilizando TiO ₂ e radiação UV.....	118
Tabela 9. Constantes cinéticas e coeficientes de correlação dos tratamentos usados para degradação da água de lavagem do biodiesel. Fotocatálise conduzida na presença de TiO ₂ , SrSnO ₃ , SrSnO ₃ :N, sintetizados por RC e ES e nitretados a 600°C e 650 °C.	125
Tabela 10. Redução do TOG e glicerina da água residual não tratada e fotodegradada com radiação UV e visível.	121
Tabela 11. Ecloração (% ± desvio padrão) de embriões expostos por dois dias à água de lavagem com diferentes valores de pH.	128

Lista de Figuras

Figura 1. Representação esquemática das reações envolvidas nos processos de fotocatalise heterogênea – ativação do TiO ₂	22
Figura 2. Representação da estrutura das perovskita com origem centrada no: (a) cátion B, sítio octaédrico - BO ₆ ; e (b) cátion A, sítio dodecaédrico - AO ₁₂	24
Figura 3. Esquema da estrutura ortorrômbica do SrSnO ₃	25
Figura 4. Representação da redução do <i>band gap</i> em função da inserção de N em óxidos metálico.....	31
Figura 5. Produção anual brasileira de B100. Dados atualizados em 30 de janeiro de 2015. ¹¹⁵	34
Figura 6. Esquema da reação de transesterificação do biodiesel.....	36
Figura 7. Fluxograma dos parâmetros de sínteses usados na reação por combustão.....	53
Figura 8. Esquema e fotografia digital do aparelho usado na nitretação do SrSnO ₃	55

Figura 9. Esquema e fotografia digital da caixa de madeira usado na descoloração do corante de azul de metileno.....	59
Figura 10. Fluxograma da metodologia empregada para a síntese do biodiesel, tratamento e caracterização da água residual.....	65
Figura 11. Difratoogramas da ficha padrão do SrSnO_3 e dos pós precursores sintetizados com diferentes concentrações de ureia, razão entre Sn/ureia igual a 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 e 1:10 n/n, respectivamente.	77
Figura 12. Termograma da amostra não calcinada com razão molar Sn/ureia igual a 1:4.	78
Figura 13. Difratoogramas dos pós cerâmicos sintetizados com razão entre Sn/ureia igual a 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 e 1:10 n/n e calcinados a 800 °C por 150 min.	79
Figura 14. Espectros na região do infravermelho dos pós sintetizados com diferentes concentrações de ureia (razão Sn/ureia igual a 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 e 1:10 n/n) e calcinados a 800 °C por 150 min.....	80
Figura 15. Difratoogramas dos pós sintetizados com razão entre Sn/ureia igual a 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 e 1:10 n/n, calcinados a 800 °C por 150 min e lavados com solução ácida.	82
Figura 16. Difratoograma dos pós sintetizados (com razão Sn/ureia de 1:4, Sr/Sn 1:1, temperatura de combustão de 500°C). SrSnO_3 obtidos na: (a) situação 1 - sem calcinação e sem lavagem; (b) situação 2 – com lavagem e sem calcinação; (c) situação 3 – com calcinação e sem lavagem; e (d) situação 4 – com calcinação e com lavagem.....	83
Figura 17. Difratoogramas dos pós cerâmicos obtidos com temperatura de combustão de 400 °C (a) 500 °C (b). Amostras foram calcinadas a 800 °C por 150 min e lavadas.....	85
Figura 18. Micrografia dos pós obtidos com temperatura de combustão de 400 °C (a) e (b) 500 °C (c) e (d). Amostras calcinadas a 800 °C por 150 min e lavadas.....	85
Figura 19. Difratoograma do SrSnO_3 sintetizado por reação no estado sólido (a) e micrografia (b e c) da amostra sintetizada por reação no estado sólido.....	87
Figura 20. Isotermas de adsorção-dessorção do SrSnO_3 sintetizado por: (a) reação por combustão; e (b) reação no estado sólido.....	88
Figura 21. Difratoogramas dos pós: (a) SrSnO_3 sem nitretar; (b) SrSnO_3 nitretado a 600 °C/24 h; (c) SrSnO_3 nitretado a 650 °C/21 h; e (d) SrSnO_3 nitretado a 750 °C/8 h. ...	90
Figura 22. Espectros Raman: (a) SrSnO_3 sem nitretar; (b) SrSnO_3 nitretado a 600 °C/24 h; e (c) SrSnO_3 nitretado a 650 °C/21 h.....	91
Figura 23. Difratoogramas do pó: (A) SrSnO_3 sintetizado por reação por combustão (RC): SrSnO_3 sem nitretar; SrSnO_3 nitretado a 600 °C e SrSnO_3 nitretado 650 °C por 20 h. (B) SrSnO_3 sintetizado por reação no estado sólido (ES): SrSnO_3 sem nitretar; SrSnO_3 nitretado a 600 °C e a 650 °C por 20 h.....	94
Figura 24. (A) Espectros Raman do SrSnO_3 sintetizado por combustão: SrSnO_3 sem nitretar; SrSnO_3 nitretado a 600 °C; e SrSnO_3 nitretado a 650 °C por 20 h. (B) SrSnO_3 sintetizado por reação no estado sólido: SrSnO_3 sem nitretar; SrSnO_3 nitretado a 600 °C; e SrSnO_3 nitretado a 650 °C por 20 h.	95

Figura 25. Micrografia do SrSnO ₃ :N sintetizado por reação em combustão e nitretado a temperatura de: (a) 600 °C e (b) 650 °C. SrSnO ₃ :N sintetizado por reação no estado sólido e nitretado a: (c) 600 °C e (d) 650 °C.....	98
Figura 26. Representação da estrutura do azul de metileno	99
Figura 27. Espectros de absorção na região do UV-vis da solução de AM com concentração inicial de 5,0 mg L ⁻¹ e após 200 min de fotólise e fotocatalise usando: (A) radiação UV e (B) radiação visível. Fotocatálise conduzida na presença dos semicondutores: TiO ₂ , SrSnO ₃ e SrSnO ₃ :N, sintetizado por RC e ES, nitretado a 600 °C e 650 °C por 20 h.	100
Figura 28. Representação do mecanismo proposto para degradação do azul de metileno em solução aquosa	102
Figura 29. Porcentagem da descoloração do corante AM após 200 min usando radiação (A) UV, λ = 254 nm e (B) visível, λ ~ 589 nm. Fotocatálise conduzida na presença dos semicondutores: TiO ₂ ; SrSnO ₃ sintetizado por ES e RC; SrSnO ₃ :N nitretado a 600 °C e 650 °C por 20 h.	103
Figura 30. Concentração relativa da solução do corante AM após incidência com luz (A) UV e (B) visível, usando como fotocatalisador: TiO ₂ , SrSnO ₃ e SrSnO ₃ :N, sintetizado por ES e RC e nitretado a 600 °C e 650 °C por 20 h.....	105
Figura 31. Gráficos de [C ₀ /C] versus tempo de descoloração do AM. Fotocatálise utilizando TiO ₂ , SrSnO ₃ e SrSnO ₃ :N (obtidos por RC e ES e nitretados a 600 °C e 650 °C), sob radiação UV.....	106
Figura 32. Gráficos de [C ₀ /C] versus tempo de descoloração do AM. Fotocatálise utilizando TiO ₂ , SrSnO ₃ e SrSnO ₃ :N (obtidos por RC e ES e nitretados a 600 °C e 650 °C), sob radiação visível.....	107
Figura 33. Espectros UV-visível de adsorção do corante após 200 min de teste sem irradiação UV na presença dos semicondutores: TiO ₂ , SrSnO ₃ (sintetizado por reação por combustão e estado sólido), SrSnO ₃ :N (nitretado a 600 °C e 650 °C).	111
Figura 34. Eficiência fotocatalítica dos semicondutores: SrSnO ₃ RC, SrSnO ₃ ES e SrSnO ₃ :N RC. Porcentagem calculada antes e depois de cinco ciclos com duração de 200 min cada.....	112
Figura 35. Fotodegradação da água de lavagem em função do tempo de fotólise e fotocatalise utilizando: (A) radiação UV e (B) visível. Empregando TiO ₂ , SrSnO ₃ e SrSnO ₃ :N sintetizados por reação por combustão e reação no estado sólido.	119
Figura 36. Porcentagem da eficiência na fotólise e fotocatalise da água residual do biodiesel conduzida sob luz UV e visível (após 4 h de fotorreação). Empregando como fotocatalisador: TiO ₂ , SrSnO ₃ e SrSnO ₃ :N sintetizados por reação por combustão e reação no estado sólido.	120
Figura 37. Gráficos de [C/C ₀] e ln[C/C ₀] versus tempo de fotocatalise da água residual de biodiesel. Fotocatálise utilizando TiO ₂ , SrSnO ₃ e SrSnO ₃ :N (obtidos por RC e ES e nitretados a 600°C), sob radiação UV.	123

Figura 38. Gráficos de $[C/C_0]$ e $[C_0/C]$ versus tempo de fotocatálise da água residual de biodiesel. Fotocatálise utilizando TiO_2 , $SrSnO_3$ e $SrSnO_3:N$ (obtidos por RC e ES e nitretados a $600^\circ C$), sob luz visível.	124
Figura 39. Curvas de dose resposta para embriões expostos por quatro dias à água residual bruta, água residual com diferentes diluições (0, 001%, 0,1%, 1%, 10%,100%) e com valores de pH igual a 1,5, 4,0 e 7,0.	127
Figura 40. Curvas de dose resposta para embriões expostos por quatro dias à água residual tratada por fotólise e fotocatálise utilizado $SrSnO_3:N$ sintetizado por RC e ES (diluições de 0,01%, 0,1%, 1%, 10%) com correção de pH (4,0 e 7,0).	130

Introdução, Fundamentação

Teórica e Objetivo

1.1 INTRODUÇÃO

O acelerado crescimento econômico mundial das últimas décadas tem aumentado consideravelmente o consumo de energia, o que vem gerando alguns problemas socioambientais. Isso ocorre porque grande parte das fontes energéticas utilizadas em todo mundo é de origem fóssil, cuja queima gera vários gases responsáveis pela poluição atmosférica, pela contaminação de recursos hídricos, pelo aquecimento global, dentre outros fatores que contribuem para a degradação do ambiente.¹⁻³

Paralelamente a essa demanda por energia, tem surgido uma nova consciência a respeito do consumo e da geração de energia que fornece benefícios não somente para o desenvolvimento sustentável e o crescimento econômico, mas também contribui para a diminuição dos danos causados ao ambiente pela queima dos combustíveis fósseis. Diante desse cenário, observa-se hoje uma mudança no paradigma energético mundial, em que cada vez mais se tem buscado substituir os combustíveis fósseis por fontes de energia renováveis.^{4,5}

O uso de biocombustíveis como uma fonte alternativa promissora para geração de energia destaca-se dentre as diversas fontes de energia utilizadas, pois não provocam grandes impactos socioambientais. Por biocombustíveis entende-se qualquer combustível biodegradável, líquido ou gasoso, derivado de fontes renováveis, como cana de açúcar, plantas oleaginosas, resíduos florestais e agrícolas, e outras fontes de matéria orgânica.⁴⁻⁷ Dentre os biocombustíveis mais comuns em uso comercial, o biodiesel surge como uma alternativa para o uso em motores movidos a diesel de petróleo, como os motores de caminhões, tratores, ônibus e outros veículos, ou em motores estacionários, como os utilizados para geração de energia elétrica.^{8,9}

A qualidade e as características do biodiesel como combustível podem variar conforme a origem da matéria-prima e o processo de produção. Por isso, os padrões de qualidade e pureza do biodiesel são estabelecidos por órgãos e agências reguladoras criadas para fiscalizar as atividades das indústrias produtoras. No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece, por meio de resoluções, as especificações do biodiesel puro e da mistura de diesel/biodiesel.¹⁰ Assim, para atender às normas em vigor, as plantas produtoras de biodiesel necessitam

incluir etapas de purificação do produto final, como, por exemplo, as lavagens com soluções aquosas ácidas.^{8,10}

A utilização de água durante a etapa de purificação do biodiesel resulta na produção de um grande volume de água de lavagem, também chamada de água residual, que contém uma elevada carga orgânica composta majoritariamente de glicerina, sabão e éster de ácidos graxos.^{8,11-15} A literatura que trata do assunto ainda é limitada em abordar o tratamento dos resíduos da purificação (lavagem) do biodiesel. Nos trabalhos pesquisados, os processos de tratamento mais comumente relatados para redução ou remoção desses poluentes são biológicos e/ou físico-químicos.¹⁵⁻¹⁹

Os processos biológicos são eficientes na redução de poluentes quando a água residual do biodiesel é pré-tratada por processos físico-químicos. Este método, por sua vez, é adequado para redução de óleos e graxas – o que facilita a atuação dos tratamentos biológicos. Entretanto, devido à elevada carga orgânica, à toxicidade^{20,21} e ao potencial para causar danos ao ambiente, a água residual de lavagem deve ser tratada adequadamente e, por isso, outros métodos de tratamento estão sendo estudados.²²⁻²⁵

Assim sendo, o presente trabalho propõe utilizar a fotocatalise heterogênea, empregando o estanato de estrôncio (SrSnO_3) e o oxinitreto ($\text{SrSnO}_3\text{:N}$) como fotocatalisadores, para avaliar a capacidade de fotodegradação da água residual. Cabe ressaltar que poucos trabalhos avaliam a possibilidade de tratar a água residual por meio da fotocatalise heterogênea.²⁶⁻³⁰ Aqueles que o fazem empregam fotocatalisadores tradicionais como o dióxido de titânio, TiO_2 .^{26,29} Neste trabalho, foi usado o SrSnO_3 , que é um fotocatalisador ainda pouco explorado,³¹⁻³³ e o $\text{SrSnO}_3\text{:N}$, que é um material inédito. A ideia de usar o $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ advém da possibilidade de se obter atividade fotocatalítica na região do visível o que representa um ganho tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental.

Nesse sentido, o presente trabalho aborda inicialmente a síntese do SrSnO_3 – por duas rotas e sua nitretação para obtenção do $\text{SrSnO}_3\text{:N}$. Após a obtenção dos materiais (SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3\text{:N}$), foi avaliada a atividade fotocatalítica de ambos. Uma vez que a água de lavagem corresponde a uma matriz muito complexa com elevada carga orgânica, foi incluída uma etapa intermediária para avaliar o efeito da nitretação nas

propriedades fotocatalíticas do SrSnO_3 . Essa etapa é composta por alguns testes preliminares com um sistema modelo: o corante azul de metileno (AM).

Adotando esses preceitos, o presente trabalho foi dividido em três capítulos. O primeiro capítulo apresenta a síntese da literatura de diversos trabalhos publicados que trazem os principais conceitos teóricos e as definições dos temas relacionados aos objetivos propostos nesta tese. O segundo capítulo detalha as metodologias utilizadas para a obtenção e caracterização dos semicondutores e para os ensaios preliminares que avaliam a descoloração da solução do corante azul de metileno. Ainda nesse capítulo, são apresentadas as condições usadas para obtenção da água de lavagem do biodiesel, bem como para o tratamento fotocatalítico e o teste ecotoxicológico. No terceiro capítulo, são apresentados todos os resultados obtidos nesta pesquisa. Por último, são apresentadas as conclusões, além dos apêndices e do anexo.

1.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A presente fundamentação teórica será discutida em tópicos. No primeiro subtítulo, contextualizam-se os processos fotocatalíticos heterogêneos. Nos três subtítulos seguintes, abordam-se os conceitos teóricos que serão usados para interpretar os resultados sobre a síntese e as características dos fotocatalisadores, SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3\text{:N}$, obtidos neste trabalho. No quinto subtítulo, as definições e os aspectos relevantes ao uso produção do biodiesel serão apresentados. Seguidamente, serão descritas as problemáticas que contribuem para os impactos ambientais decorrentes da geração da água de lavagem do biodiesel e os tipos de tratamentos utilizados para purificação ou descontaminação deste efluente.

1.2.1 Fotocatálise Heterogênea

O primeiro conceito de fotocatálise surgiu, em 1972, com o trabalho desenvolvido por Fujishima e Honda.⁴⁴ Esses pesquisadores demonstraram que era possível decompor a água em hidrogênio e oxigênio utilizando eletrodos de dióxido de titânio (TiO_2). Depois dessa descoberta, a fotocatálise tornou-se um dos processos mais promissores de tratamento para degradação de uma ampla variedade de substâncias,⁴⁵⁻⁴⁷ passando a ser denominada de Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Os POAs são classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos, conforme, respectivamente, a ausência ou presença de catalisadores sólidos insolúveis. Em ambos, o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), espécie não seletiva e altamente oxidante ($E^0 = 2,8 \text{ V}$), é gerado e degrada várias classes de compostos orgânicos.^{46,48,49} Esse radical pode ser gerado em reações fotocatalisadas ou quimicamente catalisadas e é capaz de mineralizar os contaminantes, levando a produção de CO_2 , H_2O e sais inorgânicos.⁵⁰ Por isso, os POAs têm sido bastante utilizados para o tratamento de diferentes efluentes contaminados com substâncias difíceis de serem degradadas pelos tratamentos convencionais.⁵¹⁻⁵³

Nos processos heterogêneos, os semicondutores são fotoativados com luz solar ou uma fonte de luz artificial. Embora existam algumas divergências sobre o mecanismo geral para fotocatalise heterogênea, uma proposta bem aceita na literatura considera que a etapa de iniciação do processo oxidativo ocorre por meio da formação de lacunas foto geradas e da geração de radical hidroxila. As propostas que sugerem que as espécies oxigênio singlete ou ânion superóxido sejam também iniciadoras dos processos fotocatalíticos.⁴⁶ Considerando ambas as propostas, o princípio básico para os fenômenos envolvidos na fotocatalise pode ser representado na Figura 1.

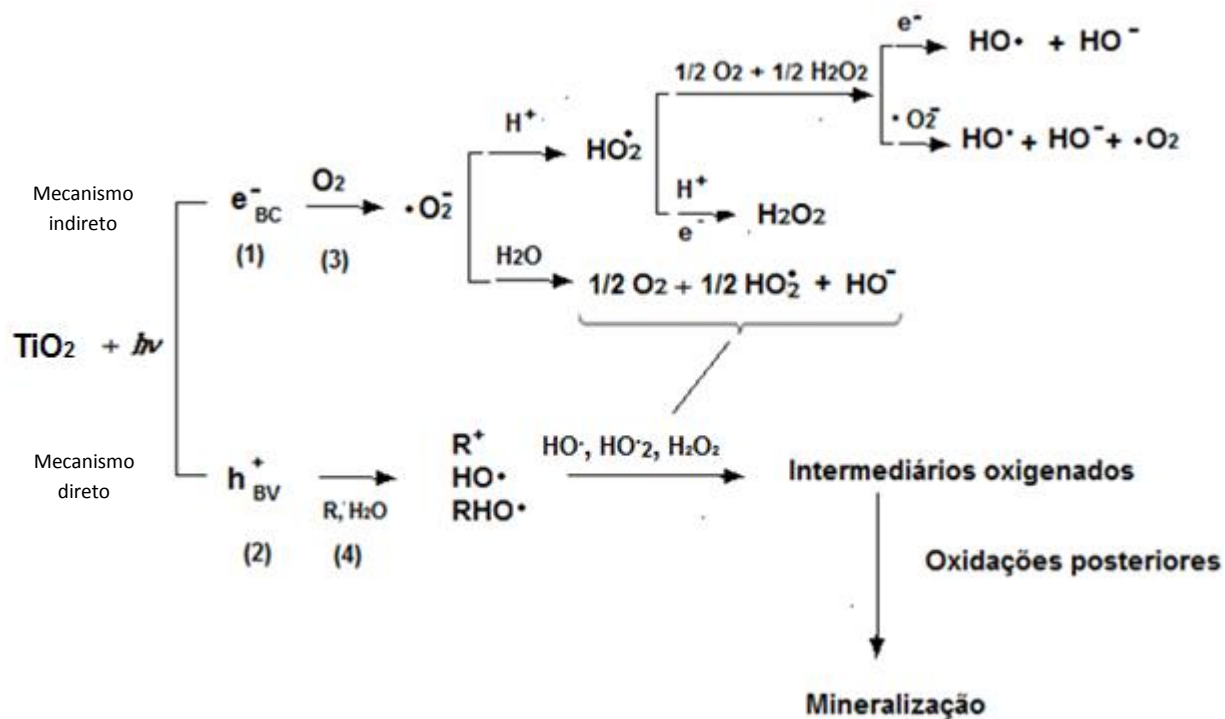


Figura 1. Representação esquemática das reações envolvidas nos processos de fotocatalise heterogênea – ativação do TiO_2 . Fonte: adaptado de Ziolli e Jardim⁴⁶ e Nogueira *et al.*⁴⁸

Quando um material semiconductor, representado pelo TiO_2 na Figura 1, é irradiado com energia igual ou superior a energia do *band gap*^a, o elétron da banda de valência

^a A diferença de energia entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC), ou região da banda proibida (do inglês, *band gap*).

(BV) é excitado para a banda de condução (BC) formando pares elétrons/buracos como cargas negativas/positivas: e^-/h^+ representados, respectivamente, por (1) e (2) na Figura 1. Segundo Herrmann,⁴⁷ as lacunas h^+ possuem potenciais positivos de elevado poder oxidante que variam entre +2,0 e +3,5 V. As cargas negativas apresentam potenciais entre 0 e - 1,0 V, correspondentes aos elétrons deslocalizados da BC, e podem migrar para a superfície da partícula do semicondutor agindo como um bom agente redutor. Deste modo, os portadores de cargas formados podem, se eles não se recombinarem, gerar radicais hidroxila. A formação do radical hidroxila pode acontecer diretamente pela oxidação da água e dos íons hidróxidos, absorvidos na superfície do semicondutor (4). Por outro lado, quando o oxigênio captura os elétrons foto gerados, outras espécies radicalares podem ser formadas. Assim, o oxigênio produz o radical superóxido ($\bullet O_2$) ou o radical hidroperóxido ($HO_2\bullet$), sendo este gerado em meios ácidos. Todos radicais são capazes de reagir entre si formando o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e também o radical hidroxila. As espécies oxigenadas instáveis podem, subsequentemente, pelo mecanismo indireto^b oxidar o contaminante orgânico à CO_2 e H_2O e reduzir metais ou outras espécies presente no meio.^{46,48} Outro mecanismo direto é possível quando alguns compostos são oxidados pelas cargas positivas, formando radicais catiônicos ($\bullet R^+$) que reagirão com outras espécies oxigenadas que levam aos produtos finais de oxidação.^{46,55} Independente do mecanismo reacional, os processos fotocatalíticos heterogêneos são largamente aplicados na decomposição de poluentes orgânicos contidos em meio aquoso (água ou água residual).^{51,55}

Existem vários semicondutores que podem ser utilizados nos processos fotocatalíticos heterogêneos. Dentre eles, o dióxido de titânio (TiO_2) é o mais usado.⁵⁶⁻⁶¹ Conhecido por propriedades atraentes, como durabilidade química, estabilidade térmica, insolubilidade em água e baixo custo, quando comparado a outros semicondutores, o TiO_2 vem sendo usado inclusive como material de referência para avaliação de eficiência de outros catalisadores.⁶¹⁻⁶³ Apesar de sua excelente

^b Os processos fotocatalíticos, mediados por semicondutores, podem ser classificados como direto ou indireto. Nos processos diretos, ocorre a transferência de carga diretamente do fotocalisador para a molécula a ser degradada, em virtude de sua adsorção na superfície do mesmo. No processo indireto, as cargas são transferidas para o meio, gerando espécies radicalares que reagem posteriormente com a molécula de interesse.

capacidade de degradação, algumas dificuldades de uso podem ser encontradas, como, por exemplo, o fato de necessitar do uso de radiação UV. O *band gap* do TiO_2 , com valor de 3,2 eV - compatível com a excitação na região do UV, ~ 387 nm, impede o seu uso sob radiação visível. Alguns pesquisadores buscam diminuir o *band gap* do TiO_2 , enquanto outros se dedicam a encontrar outros semicondutores que possuam elevada atividade fotocatalítica.⁶⁴⁻⁶⁷ Dos vários materiais que estão sendo desenvolvidos nesse sentido, os fotocatalisadores com estrutura perovskita, como o estanato de estrôncio, têm atraído a atenção de alguns pesquisadores.⁶⁷⁻⁷⁰

1.2.2 Estanato de Estrôncio

O estanato de estrôncio é um material que pertence ao grupo de cerâmicas conhecidas como perovskita. As perovskitas são óxidos inorgânicos que apresentam estrutura geral ABO_3 , na qual A é, geralmente, um cátion metálico de terras raras ou alcalino terroso e o cátion B é frequentemente um metal de transição, como mostrado na Figura 2.⁷¹⁻⁷³

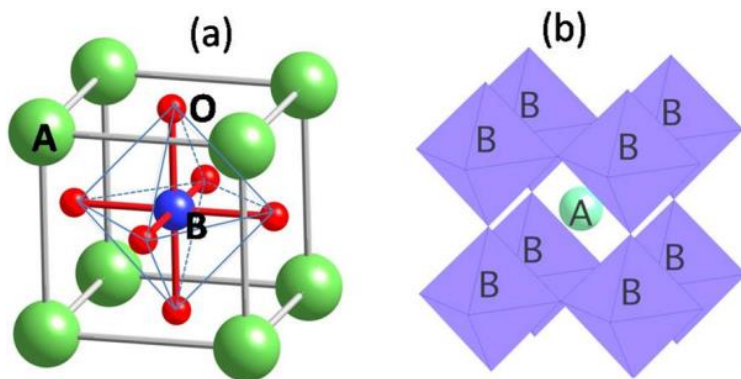


Figura 2. Representação da estrutura das perovskita com origem centrada no: (a) cátion B, sítio octaédrico - BO_6 ; e (b) cátion A, sítio dodecaédrico - AO_{12} . Fonte: Fu e Itoh.⁷⁴

Ainda que os sítios octaédricos (BO_6) e os dodecaédricos (AO_{12}) sejam formados por células unitárias cúbicas, as estruturas de algumas perovskitas podem sofrer distorções. As distorções na estrutura cúbica acontecem pela combinação de diferentes

cátions A e B e pela inclinação dos octaédricos BO_6 . A inclinação dos sítios produz mudanças na simetria, como se observa na estrutura do SrSnO_3 apresentada na Figura 3.

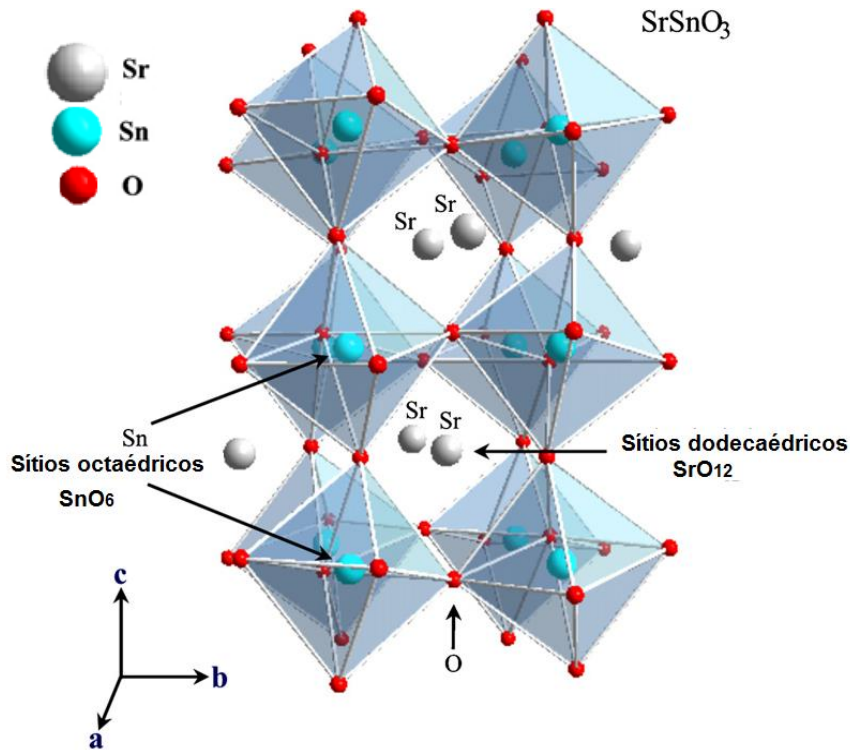


Figura 3. Esquema da estrutura ortorrômbica do SrSnO_3 . Fonte: adaptado de Bohnman *et al.*⁷³

Na estrutura do SrSnO_3 , o cátion do Sr, mais volumoso, está rodeado por 12 oxigênios e ocupa um sítio dodecaédrico, originado por quatro octaedros SnO_6 . Esses octaedros, por sua vez, são formados por oxigênios que ocupam os vértices e o cátion Sn, que está localizado no centro.⁷⁵ A célula unitária corresponde a um cubo distorcido que gera uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$ ⁷³ devido à inclinação dos octaedros. Além disso, defeitos estruturais, conhecidos por vacâncias aniônicas ou catiônicas, podem ser gerados pela substituição parcial do Sr ou Sn por outros metais com diferentes estados de oxidação. As distorções e os defeitos nas estruturas do SrSnO_3 são geralmente associados às propriedades físico-químicas do material cerâmico. Assim, o SrSnO_3 pode ser aplicado em diversas áreas, pois possui

propriedades elétricas, fotoluminescentes e fotocatalíticas bastante interessantes.^{67,76,77} Essas propriedades proporcionam uma ampla possibilidade de uso em diversificadas aplicações tecnológicas, tais como, capacitores,⁷² baterias de lítio,⁷⁴ sensores de umidade e de gás,⁷⁷⁻⁷⁹ células solares,⁸⁰ para a obtenção de combustíveis renováveis,⁸¹ e, mais recentemente, como fotocatalisador.^{31,32,67,82-86}

Devido ao interesse científico e tecnológico em suas aplicações, o SrSnO₃, na forma de pó ou de filmes, é obtido por distintos métodos de síntese.^{31,82-86} Os métodos apresentados na literatura mostram diferentes abordagens que, levam a alterações na distribuição do tamanho de partículas, na área superficial específica e na cristalinidade do material sintetizado.^{67,82-84}

Dentre os métodos empregados para síntese do SrSnO₃, a reação no estado sólido (ES) tem-se mostrado um método simples e de fácil execução. É um método convencional, mas se mostra limitado pelo uso de altas temperaturas e pelo longo tempo de reação.⁸⁷ Com essa forma de síntese, obtêm-se óxidos bastante cristalinos, mas com uma larga distribuição de tamanho das partículas, as quais tendem a se aglomerar.⁸⁸ Por outro lado, a síntese por combustão (RC) utiliza menores temperaturas e é mais rápida, entretanto, emprega mais etapas e libera NO_x durante a reação.⁸⁹

A síntese por combustão do SrSnO₃ é pouco estudada.⁹⁰ Em regra, esse método de síntese consiste na reação entre uma solução precursora, contendo os íons metálicos (por exemplo, nitratos dos metais) e o combustível (por exemplo, ureia, glicina ou hidrazidas), os quais são aquecidos até que se atinja o ponto de ignição. A reação é autossustentável e o calor liberado é usado para formação e cristalização do óxido de interesse.⁹¹ Apesar de ser um método eficiente e rápido para a preparação de óxidos, os mecanismos envolvidos na reação por combustão não são totalmente elucidados. A característica do óxido formado, por exemplo, depende do tipo e da quantidade do precursor e do combustível, bem como das condições utilizadas no processo, como a temperatura.⁹¹⁻⁹³

Diante dos poucos dados disponíveis na literatura para o sistema SrSnO₃, optou-se, neste trabalho, por fazer um estudo detalhado das variáveis de síntese (razão de combustível, temperatura de combustão, etc.), as quais podem influenciar nas

características dos pós óxidos (cristalinidade, tamanho de partícula, área superficial, entre outros) e, conseqüentemente, em sua atividade fotocatalítica.

1.2.2.1 Propriedades Fotocatalíticas do Estanato de Estrôncio

O SrSnO_3 é um semicondutor do tipo n que, recentemente, começou a ser usado em processos fotocatalíticos.^{31,32,82-85} Em princípio, as propriedades fotocatalíticas do estanato estão sendo associadas aos defeitos estruturais (distorção do SnO_6), às vacâncias de oxigênio e à cristalinidade do material, dentre outras características.⁸¹

A eficiência fotocatalítica do SrSnO_3 tem sido avaliada por vários pesquisadores. Zhang *et al.*,³³ por exemplo, relataram que a síntese por estado sólido produz SrSnO_3 com atividade fotocatalítica. Sob radiação UV, o óxido combinado com RuO_2 produz H_2 a partir da degradação da água (*water splitting*). A atividade fotocatalítica foi atribuída à distorção do SnO_6 na estrutura do SrSnO_3 . A distorção dos octaédricos na estrutura cristalina ortorrômbica do SrSnO_3 desfavorece a recombinação dos portadores de carga e, portanto, auxilia as reações de transferência de carga que ocorrem na superfície do fotocatalisador. A maior presença desses portadores de cargas favorece ainda mais a redução do O_2 adsorvido na superfície do óxido, levando ao aumento da formação das espécies redutoras - o radical superóxido, o radical hidroperóxido ou o radical hidróxido - e ao aumento da eficiência fotocatalítica dos materiais. Em um trabalho posterior,⁸⁵ os autores sintetizaram outros estanatos com estrutura perovskita. Por reação no estado sólido, o CaSnO_3 , o SrSnO_3 e o BaSnO_3 foram obtidos. As propriedades óticas, a fotoluminescência e o *band gap* foram investigados, teórica e experimentalmente, e correlacionadas com as propriedades fotocatalíticas dos óxidos. Os resultados indicaram que a inclinação e distorção do octaedro SnO_6 resultou em diferentes simetrias que são diretamente influenciadas pelo tamanho do cátion – quanto menor o tamanho do cátion, maior a inclinação e distorção dos octaédricos (distorção dos octaedros nas perovskitas aumenta na sequência: $\text{BaSnO}_3 < \text{SrSnO}_3 < \text{CaSnO}_3$). As distorções dos octaédricos provocado pelas mudanças dos cátions também afetam fortemente as propriedades fotocatalíticas.

Quando se usa luz UV verifica-se que o BaSnO_3 é menos eficiente para degradar a água pura em H_2 e O_2 do que o SrSnO_3 e o CaSnO_3 .

Nos processos fotocatalíticos heterogêneos, a área superficial do semiconductor desempenha um importante papel. Por isso, os nanomateriais que possuem maior razão área superficial específica/volume em relação aos materiais micrométricos, estão sendo muito estudados como fotocatalisadores. Por exemplo, no trabalho de Chen *et al.*,⁸² nanopartículas de SrSnO_3 foram sintetizadas a partir do método hidrotermal. Para fins de comparação, a reação no estado sólido também foi usada para obtenção do SrSnO_3 . Verificou-se que as nanoestruturas de SrSnO_3 obtidas pelo método hidrotermal, apresentam até dez vezes maior capacidade de degradar a água do que o mesmo óxido sintetizado por reação no estado sólido.

Lee *et al.*⁸³ utilizaram a rota do peróxido aquoso para sintetizar nanopartículas cristalinas de SrSnO_3 . Para comparar as propriedades e a atividade fotocatalítica das nanopartículas, o óxido microestruturado foi obtido por meio da reação no estado sólido. Pelos dois métodos de síntese, o SrSnO_3 fotodegradou a H_2O , obtendo H_2 e O_2 . No entanto, maior atividade fotocatalítica foi observada para as nanopartículas, o que foi atribuído à formação da fase perovskita pura (livre de carbonato) e à maior área superficial (resultante dos menores tamanhos de partículas) se comparado às partículas obtidas pelo outro método de síntese.

A fotoatividade do SrSnO_3 para a produção de H_2 e O_2 sob luz UV foi ainda investigada por Bellal *et al.*⁸⁴ Os autores observaram que há um deslocamento da borda da banda de condução do SrSnO_3 para o comprimento de ondas maiores quando o óxido foi combinado com o CuFeO_2 . Dessa forma, o sistema $\text{SrSnO}_3/\text{CuFeO}_2$ possui banda de condução abaixo do nível da $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, o que induz a fotodegradação da água para geração de H_2 sob irradiação de luz visível.

Os efeitos da substituição do Ba pelo Sr sobre estrutura eletrônica e atividade fotocatalítica do $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ (onde $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$) foram avaliados.⁹⁴ Cálculos teóricos mostram que o aumento gradativo da concentração do Sr (de $x = 0$ para $1,0$) faz com que a energia mínima da banda de condução aumente pela contribuição dos orbitais 5s do Sr. Essa diferença na estrutura eletrônica não apenas

melhora a habilidade de redução dos elétrons fotoinduzidos, como também favorece o transporte de cargas, aumentando assim a atividade fotocatalítica do SrSnO₃.

Devido à adequada disposição entre as bandas de valência e condução,^{31,82-85} o SrSnO₃ possui capacidade para degradação da água e, por isso, tem sido estudado para produzir fotocataliticamente o H₂. Além disso, esse fotocatalisador foi usado para a fotodegradação de corantes. Em um deles, Junpoy *et al.*³² verificaram que o SrSnO₃, na forma de bastonetes hexagonais sintetizados por método de solução química usando radiação de micro-ondas, possuem alta atividade fotocatalítica sob luz UV na fotodegradação do azul de metileno. Após 320 min de fotoreação, foram observados aproximadamente 85% de descoloração. Com base nesses resultados, os autores sugerem, que esse semicondutor é um promissor fotocatalisador para ser usado no tratamento da água.

Os catalisadores do tipo SrSn_{1-x}Ti_xO₃ (x = 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1) foram igualmente usados para degradação de corante.⁸⁶ O material foi obtido na forma de pó, sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, e na forma de filmes finos depositados sobre sílica safira-R, preparados pelo método de deposição por laser pulsado (PLD) e pelo método de deposição por solução química utilizando *spin-coating* (CSD). Os resultados mostraram que a menor descoloração da solução do corante remazol amarelo ouro foi alcançada quando os filmes finos do óxido foram preparados por PLD. Deste modo, os filmes policristalinos com maiores teores de Sn⁴⁺, ou seja, os filmes policristalinos de SrSnO₃ obtido por CSD promoveram a maior fotocadegradação, sendo observados 55% de degradação e 90% de descoloração da solução corante.

Outro trabalho utilizou a solução corante de remazol amarelo ouro para avaliar a capacidade fotocatalítica do SrBa_xSnO₃ (x = 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1) sintetizado por reação no estado sólido.³¹ A formação da estrutura da perovskita foi influenciada pela presença de Ba²⁺, pois, a medida que o Ba²⁺ era adicionado ao retículo, os valores de *band gap* diminuíam. Como consequência disso, o BaSnO₃ apresentou o dobro de eficiência de descoloração em comparação com o SrSnO₃. Experimentos de adsorção também foram realizados, e esses autores verificaram que o SrSnO₃ adsorve menos o remazol amarelo ouro se comparado ao BaSnO₃. A adsorção do corante comparada à descoloração nos testes fotocatalíticos mostrou que, ao utilizar o SrSnO₃, a eficiência

aumenta de 14,7% para 38,0% e de 47,3% para 74% no uso do BaSnO₃ - ou seja, a eficiência aumentou 158% e 56%, respectivamente, para cada fotocatalisador. Os resultados sugerem que o SrSnO₃ degrada a molécula do azo-corante pelo mecanismo indireto, enquanto na presença do BaSnO₃, prevalece o mecanismo direto. Dessa maneira, pode-se supor que, com a menor adsorção do corante, maior será o número de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, o que levará à formação do maior número de radicais hidroxilas que, conseqüentemente, aumentam a fotodegradação.

Estas considerações sobre a atividade fotocatalítica mostram que o entendimento sobre a atividade fotocatalítica do SrSnO₃ é ainda pouco estudado, principalmente quando se utiliza radiação visível.

1.2.3 Oxinitretos e a Fotocatálise

Os oxinitretos são formados pela substituição parcial do oxigênio por nitrogênio em diversos óxidos. A incorporação do átomo de N à estrutura do óxido acarreta a geração de propriedades únicas – se comparadas às propriedades do material precursor.^{95,96} Essas propriedades dependem da razão N/O de cada material, o que pode, por exemplo, deslocar o limite de absorção de UV-visível e tornar o material adequado para ser utilizado nos processos fotocatalíticos empregando radiação visível.

A nitretação é uma estratégia bem conhecida para diminuir o *band gap* de óxidos.^{96,97} Comparada à dopagem com metal, a nitretação apresenta as vantagens de produzir defeitos superficiais, que desfavorecem a rápida recombinação dos elétrons/buraco.⁹⁸ Para materiais nitretados, a redução do *band gap* pode ser explicada por uma redução na eletronegatividade (3,50 para o oxigênio, e 3,07 para o nitrogênio), que resulta em um maior grau de interação entre o metal-ânion.⁹⁹

Além disso, existe uma sobreposição entre orbitais N2p e O2p que aumenta o máximo de banda de valência (BV).^{82,100,101} No SrSnO₃, a borda superior da banda de valência (BV) é constituída principalmente pelo orbital O2p, enquanto a banda de condução (BC) é formada, principalmente, pelo orbitais Sn5s. A grande diferença entre a energia do orbital do oxigênio e do estanho resulta em um largo *band gap*. Quando o

oxigênio é parcialmente substituído pelo nitrogênio, o orbital N2p se sobrepõe ao orbital do O2p, aumentando o máximo da banda de valência e diminuindo o valor do *band gap*^{99,102,103} (ver Figura 4). Portanto, a incorporação do nitrogênio na rede cristalina das perovsquitas permite a absorção da radiação na região do visível, deslocando a atividade fotocatalítica para maiores comprimentos de onda.

A absorção da energia resulta na excitação eletrônica, induzindo a formação de pares de cargas positivas e negativas. Como o SrSnO₃ é um fotocatalisador que apresenta mecanismo indireto,³¹ as cargas formadas são transferidas para o meio e geram radicais bastante reativos. Os radicais fotogerados podem reagir com diferentes substâncias, propiciando a formação de produtos finais de oxidação, isto é, a mineralização de poluentes contidos em diversificados efluentes.

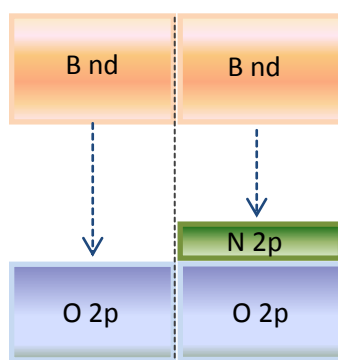


Figura 4. Representação da redução do *band gap* em função da inserção de N em óxidos metálico.

O interesse no desenvolvimento de oxinitretos que absorvem na região do visível tem crescido consideravelmente devido à possibilidade de degradar diversas substâncias utilizando luz visível artificial ou solar. A literatura traz alguns exemplos em que a incorporação de N ao fotocatalisador resultou em maior atividade fotocatalítica na região do visível. Chen *et al.*¹⁰⁴ mostraram a alta atividade fotocatalítica de suspensões nanocoloidais de TiO_xN_y com irradiação a 390 nm, embora o sistema tenha apresentado baixa eficiência em 540 nm. Hsiesh *et al.*¹⁰⁵ prepararam filmes de oxinitreto de tântalo (TaO_xN_y) com boa fotoatividade no visível. Tsang *et al.*,¹⁰⁶ por sua vez, relataram a produção fotocatalítica eficaz de H₂ usando TaO_xN_y microporoso. Yashima *et al.*,¹⁰⁷ por fim, demonstraram a alta atividade fotocatalítica dos sistemas

(Zn_xGa_{1-x})(O_xN_{1-x}). Algumas perovskitas, como $SrTiO_3:N$ ¹⁰⁸ e $BaTiO_3:N$,⁹⁹ também apresentaram resultados promissores na atividade fotocatalítica em virtude da adição de N, embora a reação fotocatalítica deva ser conduzida na presença de H_2O_2 quando $BaTiO_3:N$ é utilizado.

Dessa mesma forma, a incorporação do nitrogênio na rede cristalina do estanho pode ser usada para aumentar a atividade fotocatalítica do $SrSnO_3$ ou deslocá-la para o visível. Tendo em vista esse cenário, estudos da atividade fotocatalítica do $SrSnO_3$ e do $SrSnO_3:N$ foram realizados, neste trabalho, para o tratamento fotocatalítico da água de lavagem do biodiesel, cuja obtenção e cujas principais características serão apresentadas a seguir.

1.2.4 Biodiesel

O biodiesel é definido, segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005,¹⁰⁹ como:

Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

Além disso, é descrito, por meio da Resolução nº 14, de 11 de maio de 2012, da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP nº 14/2012,¹¹⁰ como sendo:

Combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de materiais graxos, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012.

As propriedades físico-químicas do biodiesel assemelham-se às do diesel, e, embora possa ser utilizado na forma pura, o biodiesel é geralmente misturado com

diesel de petróleo em diversas proporções. A concentração do biodiesel na mistura com o diesel é mundialmente identificada pela abreviatura BX, onde B significa biodiesel e X é a porcentagem em volume de biodiesel. Se, por exemplo, uma mistura contém 2% de biodiesel, ela será designada B2. Se possuir 15% de biodiesel, será denominada B15, e assim por diante até que se chegue ao biodiesel puro, ou B100.¹⁰⁹

Desde a sua introdução à matriz energética brasileira, o biodiesel vem sendo adicionado gradativamente ao diesel. O Programa Nacional de Uso e Produção de Biodiesel (PNPB), por meio de suas resoluções, é o dispositivo interministerial responsável por definir o prazo para o cumprimento da adição de percentuais mínimos de biodiesel na mistura com o diesel.^{109,111}

A autorização da inserção do novo combustível no mercado foi iniciada com a adição de 2% de biodiesel puro, entre o período de 2005 a 2007.¹⁰⁹ A partir de 2008, a adição do biodiesel ao óleo diesel tornou-se obrigatória, de modo que, nos seguintes anos, o aumento aconteceu de forma gradativa. Entre janeiro e junho de 2008, a porcentagem em volume do biodiesel foi de 2%. Entre julho de 2008 a junho de 2009, foi de 3%. E desta data até dezembro de 2009, foi de 4%. De 1º de janeiro de 2010 a junho de 2014, o Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE), por meio da Resolução CNPE nº 6, de 16 de setembro de 2009,¹¹² estabeleceu que o óleo diesel comercializado em todo o Brasil deveria conter 5% em volume de biodiesel. Entre julho e outubro de 2014, o teor foi aumentado para 6%. Em novembro de 2014, o teor passou a ser 7% em volume de biodiesel, conforme estabeleceu a Lei 13.033/2014.¹¹³ A adição do biodiesel só não é feita ao óleo diesel de uso aquaviário. De acordo com a Resolução ANP nº 52/2010,¹¹⁴ ainda não foram estabelecidas as condições técnico-operacionais seguras para essa finalidade.

Percebe-se que a adição do biodiesel ao diesel vem aumentando gradativamente desde 2005. O reflexo desse aumento está apresentado na Figura 5, na qual se observa um contínuo aumento na produção de B100 nas unidades produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP.¹¹⁵

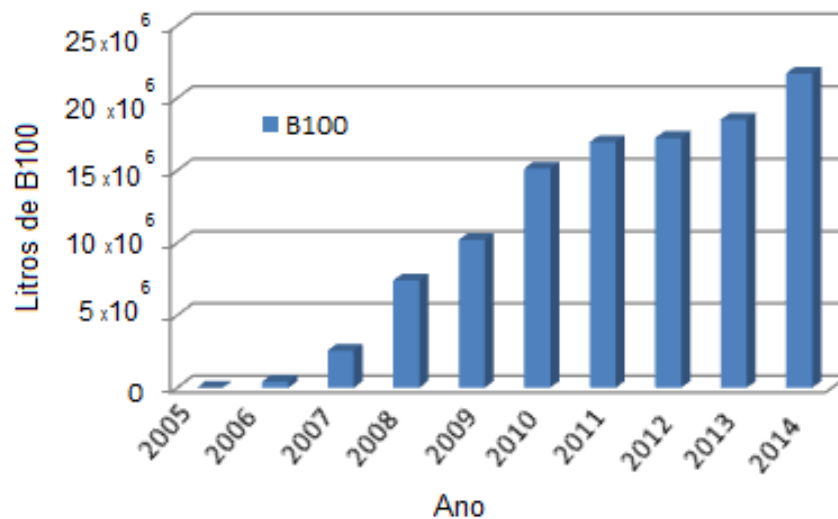


Figura 5. Produção anual brasileira de B100. Dados atualizados em 30 de janeiro de 2015.¹¹⁵

Aproximadamente 60 plantas produtoras são autorizadas pela ANP para a produção do biodiesel. Com essa quantia de plantas produtoras, o Brasil conseguiu produzir cerca de 2,2 bilhões de litros de biodiesel em 2014.¹¹⁵ Apesar dessa evolução na produção, a experiência nacional na fabricação de biodiesel ainda é limitada. O Brasil, todavia, possui alto potencial de crescimento na fabricação de biodiesel, tendo em vista ser um dos maiores produtores e consumidores de biodiesel no mundo.

Do ponto de vista das emissões gasosas, as vantagens da utilização do biodiesel, face à utilização do diesel de petróleo, parecem ser significativas. Estudos experimentais mostram que, em comparação com a utilização do diesel, a adição de biodiesel ao diesel leva à redução média de 68% da emissão dos hidrocarbonetos não queimados, 44% dos materiais particulados, 44% do monóxido de carbono, entre 80 e 90% de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos,^{116,117} além de não apresentar enxofre e ter uma avaliação global positiva na emissão de dióxido carbono.¹¹⁸⁻¹²¹

Por outro lado, a incorporação de biodiesel ao diesel convencional aumenta as emissões de gases NO_x. Na tentativa de sanar a desvantagem do uso do biodiesel, existem propostas para a adição de aditivos metálicos que diminuam a emissão de NO_x,

mas ainda é preciso aprofundar os estudos sobre a possibilidade de emissão de outros poluentes causados pela queima desse biocombustível aditivado.¹¹⁸⁻¹²¹

Quanto às propriedades físicas, o biodiesel possui maior viscosidade e densidade relativa se comparado ao diesel. Estudos revelam que a adição do biodiesel ao diesel convencional melhora algumas propriedades do combustível, como, por exemplo, o aumento do número de cetano.¹²²⁻¹²³ A mistura apresenta um ponto de fulgor muito mais alto, o que diminui a possibilidade de produzir vapores a altas temperaturas. Esse fato representa uma vantagem que, em conjunto com a diminuição das emissões de poluentes, tem despertado o interesse no uso daquele biocombustível.

Existem várias publicações que visam a aprofundar os estudos sobre a produção do biodiesel a partir de diversas matérias-primas, como: soja, girassol, milho, dendê, amendoim, mamona, canola, pinhão-manso, palma e algodão.¹²³ Dentre as gorduras animais, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes e a banha de porco. Diante da necessidade de reciclagem, os resíduos graxos de fritura e de esgoto também são usados como matérias-primas para a produção do biocombustível.^{124,125} Os óleos e gorduras residuais podem ser provenientes da fritura dos processamentos domésticos, comerciais ou industriais e também podem ser extraídos da espuma retirada das estações de tratamento de esgoto doméstico (ETE). Consideradas como um produto de baixo consumo e alto rendimento, atualmente, algumas espécies de algas também têm sido empregadas como matéria-prima na obtenção de ácidos graxos para a produção do biodiesel.^{126,127}

A escolha da matéria-prima depende da disponibilidade de cultivo e é diretamente influenciada pelas condições climáticas e pelo tipo de solo. Na Europa, por exemplo, o clima e o solo favorecem o cultivo da canola. Nos Estados Unidos, usam-se a soja e o girassol. Na Índia, tem-se a produção do pinhão manso, e, na Ásia Ocidental, a palma prevalece.^{127,128} Sendo o Brasil um país com grandes áreas cultiváveis e com uma enorme diversidade de biomassa, com ampla variedade de vegetal, a sua capacidade para a utilização do óleo vegetal para a produção de energia a partir de biomassa é enorme.¹³⁴ Em função disso, procura-se diversificar as fontes de matéria-prima, dentre as quais muitas ainda se encontram em fase de investigação e de desenvolvimento de

suas cadeias produtivas, a fim de serem empregadas para a produção do biodiesel.^{121,129,130}

Várias pesquisas estão em andamento na tentativa de estudar diferentes processos para a produção de biodiesel.¹³⁰ Porém, segundo Leadbeater e Stencil,¹²¹ a reação de transesterificação catalisada por base é ainda a mais utilizada, pois apresenta rendimento de aproximadamente 98%.¹³⁰ Essa reação pode ser realizada à temperatura ambiente, sendo mais rápida nessas condições se comparada a catálise ácida.¹³¹

A reação de transesterificação ocorre quando um éster (triglicerídeo) reage com um álcool de cadeia curta, tipicamente etanol ou metanol, em uma reação reversível, produzindo uma mistura de ésteres de ácido graxo (biodiesel) e glicerol (mono, di e triglicerídeos), como mostrado na Figura 6.¹³²

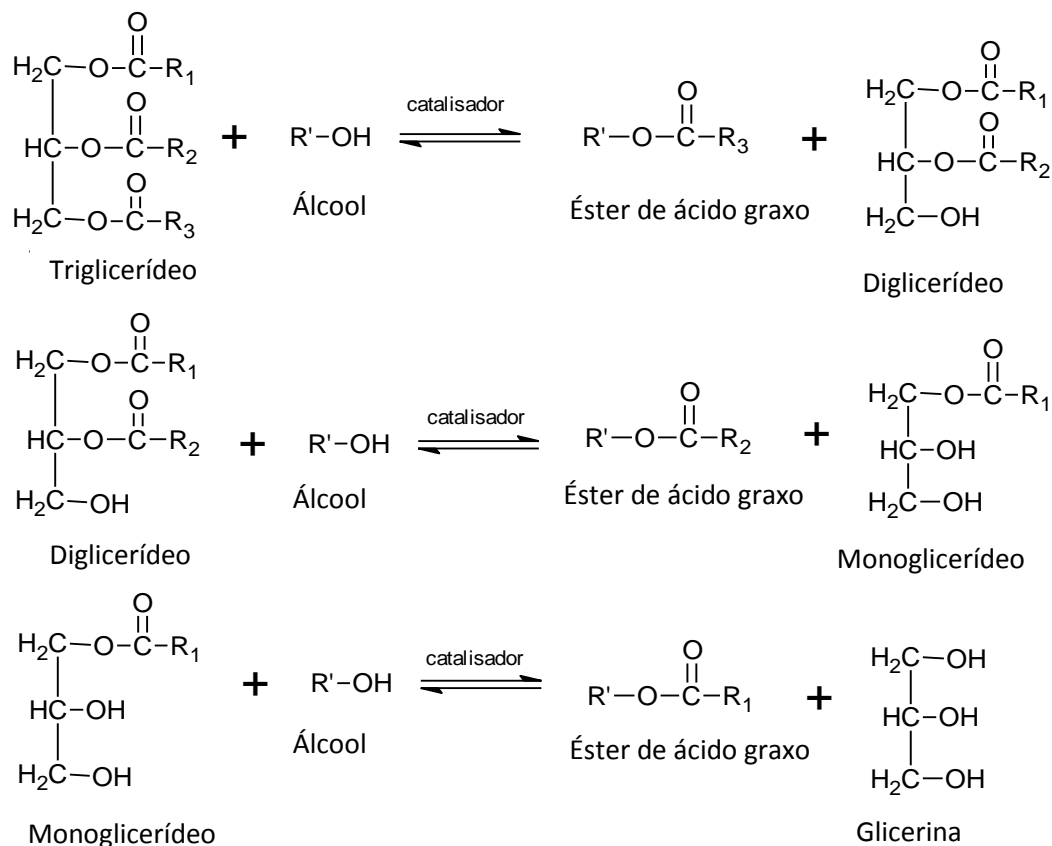


Figura 6. Esquema da reação de transesterificação do biodiesel. Fonte: adaptado de Suarez *et al.*¹³³

Após a transesterificação básica do biodiesel, formam-se duas fases imiscíveis que são separadas por decantação. A fase aquosa, mais densa, é constituída essencialmente por glicerina, sabão, catalisador e álcool. A fase orgânica, menos densa, contém o biodiesel, os triglicerídeos que não reagiram, os monoglicerídeos e diglicerídeos, entre outras impurezas.¹³⁴⁻¹³⁶

Dentre os subprodutos provenientes da produção do biodiesel, a glicerina é obtida em maior quantidade. Quando está pura, é um líquido transparente. No entanto, se for obtida pelo processo de produção de biodiesel, fica com coloração amarela devido às impurezas, sendo chamada, então, de glicerina loira. A glicerina pura pode ser utilizada em várias aplicações, principalmente nas indústrias alimentícias e de cosméticos. Devido à grande quantidade de glicerina produzida na fabricação de biodiesel, o seu reaproveitamento é uma opção que favorece a redução do custo do tratamento dos resíduos e, conseqüentemente, diminui os custos da cadeia produtiva.¹³⁷ Com o objetivo de estudar algumas formas de aproveitamento desse subproduto, vários pesquisadores propõem a transformação da glicerina em ésteres, acetais, etanol, propeno, polímeros, dentre outros.¹³⁵⁻¹³⁸

O sabão, ou sais de ácidos graxos, é outro subproduto indesejável no processo de transesterificação. É obtido pela hidrólise alcalina (ou saponificação) do biodiesel ou produzido pela reação da própria matéria-prima empregada como reagente.¹³⁹ A formação do sabão consome o catalisador da reação, diminuindo a produção do biodiesel. Além disso, sua presença no biodiesel acarreta danos aos motores.¹²

Os valores limites de contaminantes no biodiesel produzido no Brasil são regulamentados pela ANP por meio da Resolução nº 7, de 19 de março 2008. Os principais aspectos da qualidade do biodiesel são aferidos pela ausência de contaminantes, tais como sabão, catalisador e água, e de algumas características físico-químicas, como viscosidade, densidade, lubricidade, cetanagem e calor de combustão. É importante destacar que os valores limites das diferentes propriedades não são iguais para todos os países. Isso se deve especialmente ao tipo de matéria-prima utilizada e ao processo de síntese do biocombustível. Para cumprir todas as especificações impostas pelas normas em vigor em cada país, o biodiesel impuro

precisa ser purificado pelas plantas produtoras, atendendo às especificações próprias para o uso como combustível.¹⁴⁰

1.2.4.1 Água Residual de Lavagem do Biodiesel

Embora existam trabalhos na literatura abordando a utilização de diversos processos de purificação, como, por exemplo, o uso de adsorventes que não geram efluente líquido, a purificação do biodiesel por via seca ainda não é acessível para ser empregada em escala industrial, e, por isso, a lavagem com água é a mais usada.^{2,130-133} Entretanto, no contexto ambiental, a necessidade de proteção de gestão dos recursos hídricos tornou-se um grande desafio para as plantas produtoras desse biocombustível.¹³⁴

Atualmente, não existem informações credíveis referentes à quantidade de água de lavagem do biodiesel produzidas mundialmente. Sabe-se apenas que cerca de 3 litros de água são usados para cada litro de biodiesel produzido em escala laboratorial.^{15,141} Considerando que grande parte das plantas produtoras autorizadas no Brasil produza o biodiesel por meio da transesterificação alcalina, estimativas indicam que, no ano de 2014, foram gerados cerca de 6,6 bilhões de litros de água residual no processo de lavagem do biodiesel.¹¹⁵ Como a tendência para o futuro é o aumento na produção de biocombustível devido às políticas energéticas em vigor que incentivam o uso de recursos energéticos renováveis, torna-se necessário diminuir a produção de resíduos resultantes dessa atividade, bem como desenvolver tecnologias adequadas para reutilizar, destinar e tratar os resíduos gerados para a produção do biodiesel.¹⁶¹

Tendo em vista que a composição da água de lavagem depende do tipo de matéria-prima e do procedimento de síntese do biodiesel,¹²² o resíduo oriundo da reação de transesterificação de óleos vegetais é, basicamente, constituído por glicerina, sais de ácidos graxos (ou sabão), diglicerídeos, monoglicerídeos, catalisadores e álcool.

Dos contaminantes da água de lavagem, o sabão é um surfactante aniônico reconhecidamente biodegradável. No entanto, a presença de surfactantes nos corpos receptores pode causar eutrofização, além de mudar a tensão superficial da água. A

alteração da tensão superficial provoca a morte dos seres que vivem na superfície das águas, dos peixes que se alimentam dessas espécies e, também, interfere na vida das aves que sobrevivem das espécies aquáticas em geral.¹⁹⁴ Outra forma pela qual os surfactantes contribuem para o aumento da poluição é pela formação exagerada de espumas. Além da questão estética, a camada de espuma encobre a superfície da água impedindo a penetração de raios solares. Isso faz com que se diminuam as trocas gasosas, desfavoreçam-se as condições aeróbicas e se reduza a concentração de oxigênio dissolvido na água, provocando a morte de plantas e animais aquáticos. É importante lembrar que os diglicerídeos e monoglicerídeos também são surfactantes que podem ser considerados poluentes em potencial.

Os parâmetros mais avaliados para água de lavagem do biodiesel são: pH, cor, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO), carbono orgânico total (COT), teor de óleos e graxas (TOG), oxigênio dissolvido (OD), sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV).^{141-149,151-159} A Tabela 1 fornece uma comparação entre os valores observados para água de lavagem e os valores permitidos pela Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).¹⁵⁰

Os parâmetros apresentados na Tabela 1 e a toxicidade podem ser usados para monitorar a qualidade da água de lavagem do biodiesel e também para avaliar a eficiência do tratamento usado para reduzir, separar ou remover os poluentes contidos no resíduo. Se as especificações da Resolução nº 430/2011 do CONAMA¹⁵⁰ não forem atendidas, não se pode fazer o lançamento dos resíduos aquosos gerados na produção de biodiesel em corpos hídricos, pois pode haver uma contaminação destes. Por isso, observa-se um número crescente nas pesquisas que abordam o tratamento da água de lavagem advinda da produção do biodiesel.

Tabela 1. Comparação dos valores de parâmetros físico-químicos e biológicos da água de lavagem do biodiesel.

Parâmetros	Água residual do biodiesel	CONAMA (Resolução 430/2011) ¹⁵⁰	Referências
COT (mg L ⁻¹)	6620 a 50000	n/e	16,17,25-27,30,141-144,146,178 15-18,20,24-27,30,141-
pH	3 a 11	5 a 9	148,146,147,158,159,178,200
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	30 a 2600	remoção de 60% (1)	16,26,27,141-143,145,148,154,178 15-17,26,30,141-143,145-148,151,
DQO (mg L ⁻¹)	2850 a 160000	n/e	152,183,184
Glicerina (mg L ⁻¹)	1360 a 24000	n/e	26,151,184
Condutividade (µS cm ⁻¹)	43,1 a 650	n/e	24,148,184
Turbidez (NTU)	290 a 2295	(2)	17,141,142,146
Óleo e Graxas (mg L ⁻¹)	500 a 9500	até 50 mg L ⁻¹ (3)	15-18,24,141-143,148,178
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	2700 a 8850	n/e	17,18,24,142,148
Sólidos voláteis (mg L ⁻¹)	8750 a 18500	n/e	18,148,199
Metanol (mg L ⁻¹)	2550 a 40300	n/e	26,30,156-158,184
Nitrogênio (mg L ⁻¹)	6,47 a 14000	20 mg L ⁻¹	17,151
Ácido livres (%)	0,4 a 17,2	n/e	16,17,134,151
Cor (UC)	5,4 a 90	(2)	18,26,30
Saponificável (mg KOH g ⁻¹)	4,77 a 18,8	n/e	16,148
Toxicidade	<i>Daphi pulex</i> , <i>Lactuca sativa</i> e <i>Danio rerio</i>	(4)	21,26,27,29,30,178

NTU – Unidades Nefelométricas de Turbidez; UC – unidade de cor.

Padrões da Resolução nº 430/2011 da CONAMA¹⁵⁰ para lançamento de efluentes (Dispõe sobre as condições e padrão de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA).

Parâmetros principais: n/e - A Resolução nº 430/2011 da CONAMA não estabelece concentração máxima. Para os parâmetros não incluídos nas metas obrigatórias e na sua ausência, os padrões de qualidade a serem obedecidos no corpo receptor são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado.

(1) Remoção mínima de 60% de DBO, sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove o atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor. (2) O lançamento de efluente em qualquer corpo receptor deverá, simultaneamente: atender as condições e padrões de lançamento de efluentes; não ocasionar a ultrapassagem das condições e padrões de qualidade da água, estabelecidos pelas respectivas classes, nas condições de vazão de referência e atender a outras exigências aplicáveis. (3) óleos vegetais e gorduras animais. (4) O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

1.2.4.2 Tratamentos para a Água Residual de Lavagem do Biodiesel

A eficiência de cada processo de tratamento depende de vários fatores relacionados às condições operacionais e à característica do resíduo, que devem ser considerados. Com o aumento gradativo da produção do biodiesel e, conseqüentemente, da água residual com alta carga orgânica, observa-se que existe um empenho na busca de outros métodos, além dos convencionais, que contribuam para a eficiência na redução de contaminantes existentes na água residual.^{15,22,23}

Devido à diversidade, à característica do resíduo gerado na lavagem do biodiesel e aos diferentes parâmetros de processo, a descrição de cada tratamento será abordado separadamente.

1) Tratamento Biológico

A degradação da matéria orgânica mediada pelo processo biológico constitui uma alternativa promissora na descontaminação de diversos tipos de resíduos.¹⁶⁰ Nesse tratamento, a decomposição da matéria orgânica é realizada por meio de microrganismos aeróbicos ou anaeróbicos que são capazes de degradar substâncias orgânicas e transformá-las em CO₂ e H₂O ou CH₄, dependendo da característica da substância contaminante.¹⁶¹

Diversos trabalhos publicados avaliaram a degradação da água de lavagem do biodiesel utilizando os mais diversificados processos de tratamento biológico.^{16,144-146} Nesta tese, a título de exemplo, apenas dois trabalhos serão apresentados em detalhes.

Uma das propostas de tratamento biológico foi sugerida por Rocha.¹⁸ Em seus estudos, foi avaliada a biodegradação da água residual de lavagem do biodiesel, obtido por transesterificação entre óleo de soja e metanol, utilizando micro-organismos isolados do próprio resíduo. A caracterização físico-química inicial da água residual foi feita e, para o desenvolvimento do cultivo, foi adicionado (NH₄)₂SO₄ com fonte de N. Após o cultivo, o substrato foi centrifugado a 2000 rpm durante 15 minutos, o precipitado foi descartado e o sobrenadante foi analisado pelos seguintes parâmetros:

DQO, ácidos livres, pH, atividade lipásica e TOG. Em seguida, foi feito um ensaio de biodegradação no qual foram fixados alguns parâmetros experimentais (pH, temperatura, agitação e concentração de nitrogênio). A seleção dos micro-organismos e do tempo foram variáveis. Para otimização do processo, a remoção de gordura foi iniciada, com o tempo de 48 h, com o uso do micro-organismo *Klebsilla oxytoca*. A eficiência máxima de 60% na remoção de TOG da água residual foi obtida com pH 7,5 e concentração de nitrogênio igual a 4,0 g L⁻¹. Ao comparar a eficiência do tratamento entre o micro-organismo *Klebsilla oxytoca*, isolado a partir do próprio efluente, e um produto comercial, foi observado que não houve diferença no resultado dos dois ensaios de biodegradação.

Por sua vez, Phukingngam *et al.*¹⁵¹ investigaram o desempenho de um reator anaeróbio compartimentado para remoção da matéria orgânica e para a produção de biogás a partir de águas residuais de biodiesel. A água foi pré-tratada com coagulantes químicos para remoção parcial do óleo antes do tratamento biológico. Usando o reator anaeróbio, operando com 1,5 kg m⁻³ d⁻¹ de DQO e 10 dias de tempo de retenção hidráulico, obtiveram-se as melhores eficiências com 99% de redução da DQO, 100% de remoção de metanol, 100% de remoção de glicerol e 84% de redução do TOG. A produção de biogás variou entre 64-74% em volume de gás metano.

Verifica-se que o método de cultivo de micro-organismo com posterior biodegradação da água residual proposto por Rocha¹⁸ mostrou-se adequado para diminuir o TOG. Contudo, a presença e o teor de nutrientes inorgânicos exercem influência na atividade microbiana, e, embora a água residual de lavagem possua carga orgânica biodegradável, é preciso adicionar nutrientes que favoreçam o crescimento dos micro-organismos. Além disso, devido à variedade de contaminantes presentes na água residual, o entendimento sobre a atividade biológica e toxicológica nos micro-organismos ainda não é totalmente compreendida. Deste modo, para alcançar uma adequada eficiência, o tratamento biológico deve ser realizado em condições ideais de funcionamento e combinado com outros processos de tratamentos, como, por exemplo, o físico-químico.

2) Tratamento Físico-Químico

O processo físico-químico consiste na depuração do resíduo por meio da adição de produtos químicos que promovam, dentre outras modificações, a coagulação, a sedimentação, a adsorção e a correção de pH.¹⁶¹ Considerando esse tipo de processo, Pitakpoolsil e Hunson¹⁹ utilizaram flocos de quitosana comercial para a remoção dos poluentes contidos na água residual de biodiesel. Em seus estudos, os autores avaliam o efeito do tempo, do pH, da quantidade de adsorvente e da velocidade de agitação sobre a capacidade de adsorção. Sob a melhor condição (tempo de 3 h, pH 4,0, agitação de 300 rpm e quantidade de quitosana igual a 3,5 g L⁻¹), foi possível reduzir em 76% a DBO, em 90% a DQO e em 67% o TOG da água. A regeneração do adsorvente foi investigada utilizando solução aquosa de NaOH ou HNO₃ em três concentrações diferentes, sendo que a solução alcalina com maior concentração foi mais eficaz para a regeneração da quitosana. Além disso, a capacidade de adsorção desse material, após quatro tratamentos sucessivos, forneceu uma água tratada com nível satisfatório de qualidade, dentro das especificações da Resolução nº 430/2011 do CONAMA. Contudo, a capacidade de adsorção da quitosana diminuiu ao longo de seu uso.

Outros tipos de adsorventes, como, por exemplo, carvão ativo, argilas e zeólitas naturais e sintéticas, foram usados para adsorver o glicerol. Em temperatura ambiente e após o período de 24 h, a capacidade de adsorção de glicerol, contido na água residual de biodiesel, pelo carvão ativo foi maior do que a dos demais adsorventes.¹⁵⁵

Alguns trabalhos foram encontrados na literatura utilizando os processos físico-químicos de coagulação/floculação^{141,142,154,156} e de flotação com ar dissolvido.¹⁶

Em um desses estudos, o processo de coagulação/floculação foi usado para a remoção dos sólidos em suspensão na água de lavagem do biodiesel produzido por óleos usados.¹⁴² Para a coagulação química, utilizou o Al₂(SO₄)₃ e o AlCl₃, ou a mistura dos dois agentes coagulantes. Antes da coagulação, a água foi acidificada por meio de três diferentes ácidos (H₂SO₄, HNO₃ e HCl) com pH da mistura variando entre 1,0 a 8,0. Todos os ácidos usados propiciaram a redução de 100% de ésteres metílicos em pH igual a 1,0. Mas em pH 1,0-2,5, o H₂SO₄ foi mais eficiente na redução de DQO e DBO

se comparado aos outros ácidos. Na segunda etapa do tratamento, o valor de pH da fase aquosa foi ajustado, com adição de CaO, para favorecer a coagulação química do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (pH 4,5-10,0) e do AlCl_3 (pH 2,5-7,0). Ao usar o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ com concentração entre 1 a 3 g L⁻¹, observou-se a redução de 98% da DQO, 98% da DBO e 99% do TOG.

Apesar dos bons resultados alcançados, o processo de adsorção caracteriza-se pela separação de fases, e, por isso, não há degradação dos contaminantes, mas somente sua concentração e a transferência de fase,¹⁶¹ o que ocasiona um novo problema para ser resolvido, qual seja, a destinação final do adsorvente contaminado.

Da mesma forma, no tratamento empregando coagulação, há apenas a concentração dos poluentes que são decantados na etapa final do processo. Conseqüentemente, a geração do lodo^c também exige um estágio de tratamento adicional. Por isso, alguns pesquisadores investigaram o uso de tratamentos físico-químicos não convencionais, como o eletroquímico.

3) Tratamento Eletroquímico

O tratamento eletroquímico é um processo físico-químico alternativo, cujo fundamento básico é o mesmo da coagulação/floculação. Diferenciam-se pela geração de oxigênio e hidrogênio nas reações de eletrólise, aumentando a eficiência do processo de tratamento. Além disso, nos processos eletroquímicos, a sedimentação e o tempo de tratamento são mais rápidos quando comparados aos processos convencionais de coagulação.¹⁵⁷

Utilizando a eletrocoagulação/flotação, Meneses *et al.*²⁴ investigaram os parâmetros operacionais (pH, tempo de reação, voltagem aplicada e distância entre os eletrodos) para avaliar a influência do tratamento da água residual de biodiesel produzido pela transesterificação alcalina de óleo de algodão. Os experimentos foram conduzidos em um reator de vidro com um par de eletrodos de alumínio. Como melhor resultado, os autores conseguiram, após 40 min de tratamento, reduzir 99% do TOG inicial no resíduo não tratado.

^c Lodo - resíduo sólido decantado, constituído de matéria orgânica, sólidos em suspensão e microrganismos, que é gerado durante o tratamento de águas residuais.

A quantidade de óleo e graxas no efluente é um parâmetro importante para avaliar a eficiência dos processos biológicos.¹⁵³ Alta concentração de TOG dificulta a biodegradação, e, por isso, a utilização de métodos eletroquímicos como pré-tratamento são indicados para adequar as características de composição e do valor de pH da água residual, permitindo, assim, o melhor desempenho no tratamento biológico.

Além da degradação de TOG, o processo eletroquímico mostra-se adequado para a degradação de metanol. No trabalho de Leite,¹⁵² um reator eletroquímico em sistema contínuo de refluxo fechado foi usado para avaliar a eficiência de degradação do metanol na presença do glicerol existente no resíduo de biodiesel. No planejamento experimental, foram controladas as variáveis intensidade de corrente, concentração inicial do metanol e pH. Na melhor condição experimental, obteve-se uma degradação máxima de 44%. O autor verificou que a diminuição da concentração de metanol não foi contínua, provavelmente devido à geração de substâncias intermediárias provenientes da degradação do metanol.

4) Tratamento por Processos Oxidativos Avançados

Diante do que foi exposto, cabe ressaltar que, além dos processos físico-químicos, biológicos e dos eletroquímicos, os POAs podem ser uma alternativa para o tratamento da água de lavagem do biodiesel, porque são um método que possui elevada capacidade de degradar diversos contaminantes.⁴⁵

Hincapié-Mejia *et al.*²⁶ fizeram a comparação entre a fotocatalise heterogênea e a homogênea. Na fotocatalise heterogênea, utilizou-se um reator circular com um suporte de vidro mobilizado com 0,10 g de TiO_2 e irradiado com lâmpada de 26 W. Nesse processo, os autores relatam a redução de 27% de COT, 8% de DQO e 23% de metanol. No processo foto-Fenton, foram utilizados $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$ de íon ferroso e $35,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 . Após 2 h, foram eliminados 85% de COT, 80% de DQO e 99% de metanol. Os resultados mostram que a fotodegradação usando o processo foto-Fenton, quando comparado à fotocatalise heterogênea, foi o processo mais adequado para a degradação dos contaminantes da água residual.

Em outro trabalho, o ozônio produzido eletroquimicamente a partir de eletrodos constituídos de β -PbO₂ e preparados com íons Fe³⁺ e F⁻ também foram usados no tratamento de águas residuais de biodiesel produzido em planta piloto.¹⁹³ O biodiesel foi produzido com óleo de fritura e o tratamento oxidativo foi conduzido num reator em coluna com ozônio molecular, na qual as melhores condições foram avaliadas empregando-se três diferentes valores de pH. A degradação da matéria orgânica foi monitorada retirando-se alíquotas da amostra a cada 10 min por um período total de 1 h. Ao final, os autores observaram que a maior degradação de ácidos graxos aconteceu no tratamento em que não houve alteração inicial do valor de pH (aproximadamente 5,5) – ou seja, não se fez necessário, neste caso, ajustar o pH da água. Verificaram também que a constante cinética da reação sofre variação com o tempo de ozonização, mostrando uma variação da recalcitrância com o tempo de reação. Os autores também avaliaram a eficiência do processo de ozonização adicionando peróxido de hidrogênio ao meio reacional com o uso de radiação UV (O₃/H₂O₂/UV com [O₃] = 0,45 g h⁻¹ e [H₂O₂] = 400 ppm). Nesse processo, a eficiência de degradação foi similar ao processo empregando o ozônio como agente oxidante primário. De acordo com os autores, a ozonização é bastante promissora para a degradação da água residual em estudo. Contudo, a eficiência do processo foi acompanhada apenas pela absorção na região do UV-vis. Para avaliar a degradação de outros poluentes contidos na água residual em estudo, seria preciso fazer uma caracterização mais detalhada.

Barcelar²⁹ propôs tratar águas ácidas da lavagem de biodiesel com a utilização de TiO₂/UV. Um planejamento experimental foi usado para avaliar os efeitos do pH, da temperatura e da quantidade de TiO₂. Na fotocatalise, o TiO₂ em suspensão foi irradiado com lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão e potência de 250 W. A redução de 80% de DQO, 78% de DBO e 61% de COT foi alcançada após 240 min, usando pH = 3,3, temperatura de 20 °C e 0,1 g de TiO₂ L⁻¹. O autor concluiu que a fotocatalise e a fotólise são capazes de degradar os contaminantes, mas, na fotólise, o

resíduo tornou-se tóxico à semente de *Lactuca sativa*^d, não sendo, portanto, indicada para o tratamento da água ácida.

Dos vários processos alternativos ou complementares empregados para degradar a água residual do biodiesel, os POAs têm mostrado bons resultados. Contudo, em função da variedade de contaminantes provenientes dos reagentes utilizados na síntese do biodiesel (matéria-prima, álcool e catalisador), são necessários mais estudos para avaliar a eficiência do POAs sobre a mineralização desses contaminantes. Além do mais, existem outros parâmetros (temperatura, tempo, concentração do poluente e do catalisador, tipo do reator fotocatalítico, entre outros) que podem ser explorados.

^d O teste de crescimento e germinação da *Lactuca sativa*, ou semente de alface, é usado para avaliar o efeito da fitotoxicidade e da citogenotoxicidade de águas residuais.

1.3 OBJETIVO

Avaliação do tratamento fotocatalítico da água residual da produção do biodiesel empregando o SrSnO_3 e o $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ como fotocatalisadores ativos na região do UV e visível.

1.3.1 Objetivos Específicos

Para atingir seu objetivo geral, este trabalho foi dividido em duas partes. A primeira parte objetivou sintetizar os fotocatalisadores a serem estudados e fazer uma avaliação preliminar de sua atividade fotocatalítica, em especial na região do visível. Dessa forma, procurou-se:

- ✓ Otimizar a síntese do SrSnO_3 por reação em combustão e comparar com a reação no estado sólido;
- ✓ Avaliar a nitretação do SrSnO_3 com gás amônia para obtenção do $\text{SrSnO}_3\text{:N}$;
- ✓ Testar a eficiência fotocatalítica do SrSnO_3 e do $\text{SrSnO}_3\text{:N}$, obtidos pelos dois métodos de síntese. Para essa avaliação preliminar, foi usada uma reação modelo de fotodegradação do corante do azul de metileno.

A segunda parte do trabalho almejou tratar a água de lavagem gerada na produção do biodiesel, empregando a fotocatalise heterogênea. Para isso, procurou-se:

- ✓ Caracterizar a água residual obtida na etapa de lavagem do biodiesel produzido pela transesterificação alcalina;
- ✓ Investigar a eficiência fotocatalítica do SrSnO_3 e do $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ no tratamento da água de lavagem;
- ✓ Avaliar a ecotoxicidade da água não tratada e tratada por fotólise e fotocatalise heterogênea.

Procedimento experimental

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta as técnicas e condições experimentais utilizadas na síntese e na nitretação dos catalisadores, nas caracterizações e nos testes fotocatalíticos. Para facilitar a descrição de todas etapas, foi feita uma divisão que será descrita a seguir.

2.1 Síntese, Caracterização e Atividade Fotocatalítica Preliminar do Estanato de Estrôncio e do Oxinitreto

A síntese e parte das caracterizações estrutural dos semicondutores, SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3\text{:N}$, foram realizadas no Laboratório de Ciências Químicas da Universidade de Rennes 1 (Rennes - França), na Equipe de Vidros e Cerâmicas do grupo de Oxinitretos. Essa etapa da pesquisa foi desenvolvida durante o estágio do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE), financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) no escopo do projeto de Cooperação Internacional CAPES/Cofecub intitulado *Síntese de óxidos e oxinitretos para aplicação ambiental*. As outras atividades desenvolvidas no decorrer desta pesquisa de doutorado foram financiadas pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e realizadas com a colaboração de outros grupos de pesquisa da Universidade de Brasília e Universidade Federal da Paraíba.

2.1.1 Reagentes

Os reagentes, quais sejam, nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Synth, 99,9%); cloreto de estanho V pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 99,9%), ureia ($(\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Sigma-Aldrich, 98%), carbonato de estrôncio (SrCO_3 (Sigma-Aldrich, 99,9%), óxido de estanho (SnO_2 (Merck, 99,9%), ácido nítrico (HNO_3 , P.A., ACS, 65%), ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Vetec, 99,7%), etanol (>99,9% PA, Merck), dióxido de titânio (TiO_2 P-25, Milenium, 99,99%), e azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}$, Sigma-Aldrich, Color Index 52015, 85%), foram usados

sem tratamento prévio. O brometo de potássio (KBr, Vetec, grau espectroscópico), foi tratado termicamente em estufa antes de ser usado.

2.1.2 Preparo das Soluções

As soluções usadas para síntese, tratamento e caracterização do SrSnO_3 e, também, para ensaios fotocatalíticos foram preparadas conforme os procedimentos descritos a seguir:

- ✓ Solução de ácido acético com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$: 2,85 mL de ácido acético foram diluídos com água de osmose reversa para volume de 100,0 mL;
- ✓ Solução corante de azul de metileno $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($1,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$): 0,005 g de corante azul de metileno foi solubilizado em aproximadamente 500 mL de água. A mistura foi colocada no banho ultrassônico até a completa solubilização do corante. Logo em seguida, o volume foi completado para 1,0 L. A solução preparada foi guardada ao abrigo da luz.

2.1.3 Síntese do Estanato de Estrôncio

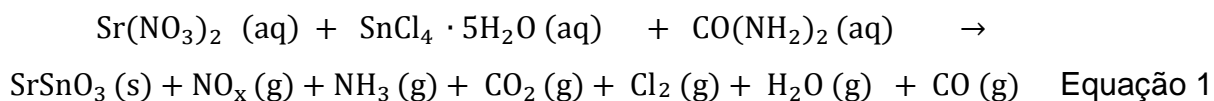
O estanato de estrôncio foi sintetizado por dois métodos: 1) síntese por combustão; e 2) reação no estado sólido. Os procedimentos experimentais são apresentados nos subtítulos a seguir.

2.1.3.1 Síntese por Combustão em Solução Aquosa

Para obtenção de 3,0 g de pó cerâmico (SrSnO_3), foram adicionados 2,4956 g de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ em água destilada suficiente para a solubilização do sal. Separadamente, 4,1348 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em solução de ácido nítrico $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ (a razão estequiométrica entre os íons estanho e nitrato foi de 1:1). Em seguida, a solução de estrôncio foi adicionada à solução de estanho (razão molar Sr/Sn foi de 1:1). A mistura contendo os dois sais solubilizados foi constantemente agitada por um período de 1 h.

Ainda sob agitação, adicionou-se 2,8579 g de ureia (razão molar Sn/ureia 1:4). A 100 °C, em chapa aquecedora, reduziu-se o volume da mistura até a formação de um gel que, posteriormente, foi colocado na mufla pré-aquecida à temperatura de 500 °C.

Durante os primeiros 20 min, a porta da mufla permaneceu entreaberta para eliminação dos gases formados durante a reação. Transcorrido esse tempo, quando se observava a formação da espuma e da chama de combustão e de eliminação de gases (provavelmente, NO_x, CO₂, CO, NH₃ e Cl₂, como mostra a Equação 1 não balanceada), a porta foi fechada e o aquecimento de 500 °C foi mantido por mais uma hora. Ao alcançar a temperatura ambiente, o produto da combustão foi retirado do forno, pesado, triturado em almofariz de ágata e armazenado para posterior tratamento e caracterização.



Outras sínteses, usando o método de reação por combustão, foram feitas onde os seguintes parâmetros de síntese foram avaliados: (a) razão molar Sn/ureia, variando a razão de 1:3 até 1:10, e (b) a temperatura de combustão (ensaios iniciais com T = 400 a 600 °C). As condições experimentais utilizadas estão detalhadas na Tabela 2. Todas as condições de síntese (1 a 11) foram realizadas em duplicata.

Tabela 2. Condições de síntese do SrSnO₃ utilizadas no método por combustão.

Condição	Razão molar Sn/ureia	Temperatura °C
1	1:3	500
2	1:4	400
3	1:4	500
4	1:4	500
5	1:4	500
6	1:4	500
7	1:4	550
8	1:4	600
9	1:5	500
10	1:6	500
11	1:10	500

Para o cálculo da quantidade do combustível ureia, $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$, em diferentes composições estequiométricas, foram utilizados valores do coeficiente estequiométrico elementar que indicam a relação oxidante/combustível, $1 \leq \varnothing_e > 1$.⁹³ Para o cálculo, os números de oxidação dos elementos estão indicados na Equação 2:

$$\varnothing_e = \frac{\sum \text{coeficiente do elemento oxidante} \times \text{valência}}{(n-1) \sum \text{coeficiente do elemento redutor} \times \text{valência}} \quad \text{Equação 2}$$

Para mistura com $\varnothing_e < 1$, tem-se um excesso de combustível, enquanto para $\varnothing_e > 1$ a mistura é deficiente de combustível. Utilizando a Equação 1, foi possível determinar a composição da mistura reacional, como mostrado abaixo:

$$\varnothing_e = 1/n \frac{(+2(\text{Sr}) + [(3x-2)(\text{O})]x2 + 4(\text{Sn}) + [(3x-2)(\text{O})]x4}{(+4(\text{H}) + (4x+1)(\text{C}) - 2(\text{O}))} \quad \text{Equação 3}$$

$$\varnothing_e = 1/n \frac{-30}{+6}$$

Em uma mistura estequiométrica entre os reagentes ($\varnothing_e = 1$), tem-se a seguinte equação:

$$\varnothing_e = 1/n \frac{-30}{+6} \quad \text{Equação 4}$$

$$1 = \frac{30}{6n}$$

$$n = 5$$

Assim sendo, para sintetizar o SrSnO_3 com valor de $\varnothing_e = 1$, a razão estequiométrica entre estanho e ureia é de 1:5. Para $n \neq 1$, a mesma equação foi usada para calcular o \varnothing_e . Todas as condições de síntese são apresentadas na Figura 7.

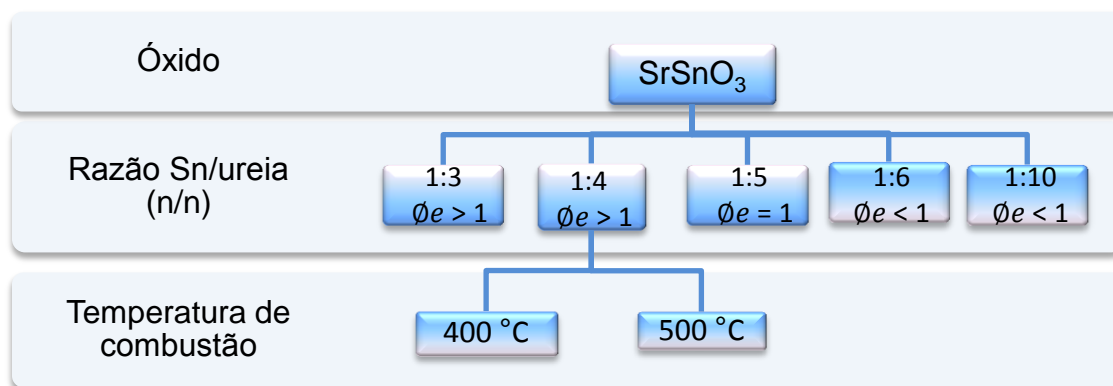


Figura 7. Fluxograma dos parâmetros de sínteses usados na reação por combustão.

2.1.3.2 Tratamento Térmico e Lavagem do Estanato de Estrôncio

Uma fração de cada pó sintetizado pelo método de combustão foi pesada em um cadinho de cerâmica e levada para a mufla. Programou-se a taxa de aquecimento de $13,3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, a partir da temperatura ambiente, até atingir $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Manteve-se o aquecimento por mais 1h30min, totalizando 2h30min de calcinação. Essa temperatura foi escolhida com base na análise termogravimétrica e nos difratogramas de raios X. O aquecimento e o resfriamento ocorreram de forma gradativa e com atmosfera de ar para eliminação da matéria orgânica.

Algumas amostras também foram lavadas com ácido acético para eliminação de impurezas. Para cada 0,5 g de amostra, adicionou-se 50,0 mL de solução de ácido acético ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Depois de 20 min, a mistura foi filtrada e lavada com 100,0 mL de água destilada e 10,0 mL de etanol, respectivamente. A etapa de secagem ocorreu em uma estufa com circulação de ar, a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, por aproximadamente 12 h ou até peso constante. O material seco foi triturado, identificado e armazenado para análises posteriores.

2.1.3.3 Síntese por Reação no Estado Sólido

O procedimento utilizado para síntese por reação no estado sólido foi adaptado do trabalho descrito por Hadjarab *et al.*¹⁶² No preparo de 3,0 g de SrSnO_3 , utilizou-se

1,7412 g de SrCO₃, 1,7774 g de SnO₂ para se obter uma razão estequiométrica de 1:1 Sr/Sn. Os dois reagentes foram misturados e macerados em moinho de ágata por 20 min. O pó resultante foi prensado por 3 min a 13 t. Pesou-se cada pastilha, com diâmetro de 3,0 cm e espessura de aproximadamente 3,0 mm, levando-as para a mufla por 6 h a 800 °C.

Depois de esfriar, todas as pastilhas foram novamente trituradas, prensadas e levadas à mufla para calcinação por 24 h a 1100 °C (programação: temperatura final de 1100 °C, razão de aquecimento de 12 °C min⁻¹ e o tempo de aquecimento de 22h30min). A obtenção do SrSnO₃ por reação no estado sólido está apresentado na Equação 5.



2.1.4 Nitretação do Estanato de Estrôncio

As amostras de SrSnO₃, obtidas tanto pela reação no estado sólido quanto pela reação de combustão, foram pesadas e colocadas em uma barca de alumina, conforme mostrado no número 2 da Figura 8. As amostras foram, então, colocadas num tubo selado sob vácuo em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 L h⁻¹, conforme método usado por Pascal.¹⁰³ A rampa de aquecimento do forno foi programada com taxa de 10 °C min⁻¹. Após atingir a temperatura de 250 °C, o fluxo de N₂ foi interrompido e o gás amônio inserido dentro do tubo (fluxo de 20 L h⁻¹). Diferentes temperaturas (600 °C, 650 °C e 750 °C) e tempos de tratamento (8, 20, 21 e 24 h) foram utilizados para obtenção dos oxinitretos (SrSnO₃:N). Decorrido o tempo de nitretação, o aquecimento foi interrompido e o arrefecimento aconteceu vagarosamente com fluxo de N₂ (20 L h⁻¹). À temperatura ambiente, o oxinitreto foi retirado do forno e identificado para posteriores caracterizações.

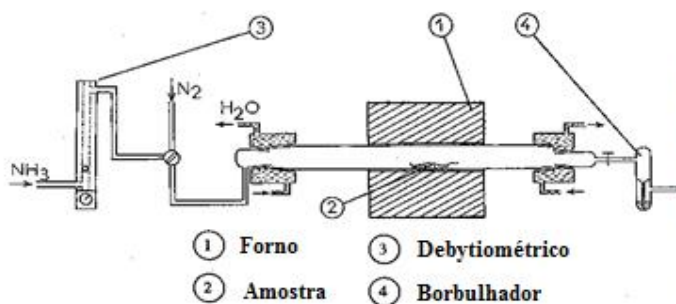


Figura 8. Esquema e fotografia digital do aparelho usado na nitretação do SrSnO_3 .
 Fonte: adaptado de Pascal.¹⁰³

2.1.5 Caracterização do Estanato de Estrôncio e Oxinitreto

A seguir, serão apresentadas as análises utilizadas para caracterizar os materiais cerâmicos sintetizados neste trabalho.

2.1.5.1 Difração de Raios X

A fase cristalina das amostras foi observada por meio da análise de difração de raios X pelo método de pó. O equipamento utilizado foi o difratômetro Philips PW3710, aplicando radiação $\text{Cu-K}\alpha$, com comprimento de onda 0,154056 nm, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, utilizando ângulo de leitura 2θ entre 5 e 90° com passo angular de $0,026^\circ$ e tempo de contagem de 1 segundo.

2.1.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia

As imagens das amostras sintetizadas foram obtidas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para melhorar a condutividade, as amostras

foram colocadas, com auxílio de fita adesiva de carbono sobre o porta amostra (stub), e revestidas com um filme fino de Au para evitar efeitos de carregamento. O microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo – do inglês *Field Emission Scanning Electron Microscopy* - FE-SEM, JEOL® JSM 7001F, acoplado a um sistema de captação de imagem digital, OXFORD INCA Energy 350 – foi utilizado para visualização das amostras metalizadas. As amostras foram observadas em ampliações que variaram entre 200x e 5000x. Parte das micrografias foi obtida na Universidade de Rennes 1, na França, e as demais no Laboratório de Microscopia do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília (IB-UnB).

A análise quantitativa elementar do Sr e do Sn das amostras foi feita por meio do Sistema de Energia de Dispersão de superfícies (EDS), usando uma FEI-quanta 200-3D e OXFORD Instruments INCAx-vista.

2.1.5.3 Determinação do Teor de Nitrogênio e Oxigênio

A quantidade de nitrogênio e de oxigênio de algumas amostras foi determinada com o analisador de gás da marca LECO®, modelo TC-600, utilizando o método de fusão sob gás inerte. O oxigênio foi medido como CO₂ por espectroscopia de infravermelho, enquanto o nitrogênio libertado como N₂ foi determinado por condutividade térmica.

Para a análise, foram pesados 5,0 mg de amostra numa cápsula de estanho, que foi, em seguida, dobrada com a ajuda de uma pinça metálica e colocada em um invólucro de níquel. Colocou-se o conjunto em num cadinho de grafite, o qual foi inserido no instrumento analisador.

2.1.5.4 Análise Térmica

As análises foram conduzidas usando-se os precursores dos catalisadores (não-calcinados), com o objetivo de estudar a estabilidade térmica dos materiais, bem como monitorar a decomposição dos compostos de partida, como carbonatos, água e outros materiais. A análise térmica gravimétrica (TGA) foi feita por meio de um instrumento termoanalítico, marca TA Instruments, modelo SDT 2960, em atmosfera de ar sintético.

Aproximadamente 5,0 mg da amostra foram colocados em um cadinho de platina. A análise foi realizada em atmosfera de ar sintético com fluxo de 80 mL min⁻¹. A amostra foi analisada em intervalos de temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

2.1.5.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com um espectrofotômetro da Nicolet 380 FT-RI com OMNIC – resolução de 4 cm⁻¹, 64 scans. Os espectros foram registrados na região de 7000 a 400 cm⁻¹, utilizando pastilhas de KBr seco em estufa a 100 °C por no mínimo 12 h. Todas as amostras foram diluídas na proporção de aproximadamente 0,5 mg para cada 200 mg de KBr.

2.1.5.6 Determinação da Área Superficial Específica

A área superficial de algumas amostras foi determinada por fisissorção de N₂ em equipamento ASAP, marca Micromeritics Flowsorb II 2300.

O procedimento consistiu no pré-tratamento da amostra por 24 h, à temperatura de 250 °C. Em seguida, o valor da massa foi determinado e a análise foi conduzida obtendo-se isotermas de adsorção de nitrogênio à temperatura do N₂ líquido (T = - 196 °C), em diferentes pressões parciais. A partir desses resultados, a área específica do catalisador foi calculada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

As isotermas obtidas foram classificadas conforme as normas da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) – ver Anexo A.

2.1.5.7 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman foram registrados com um espectrofotômetro Renishaw (inVia Raman Microscópio) com fonte de laser de Ar, operando com 20 mW de potência e comprimento de onda de 514,5 nm (1 varredura, tempo de exposição 10000s). As análises foram feitas no Laboratório de Combustível (LACOM) da Universidade Federal

da Paraíba, em João Pessoa, Paraíba.

2.1.6 Testes Fotocatalíticos

Para determinar as melhores condições dos ensaios fotocatalíticos, testes preliminares foram feitos usando solução do corante azul de metileno.

2.1.6.1 Descoloração do Azul de Metileno

A eficiência fotocatalítica do SrSnO_3 e do $\text{SrSnO}_3:\text{N}$, sintetizados pelos dois métodos de síntese e nitretados em diferentes condições, foi investigada pela descoloração da solução aquosa do corante azul de metileno, concentração de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$. Nos testes, usou-se uma caixa de madeira com comprimento de 80 cm, altura de 50 cm e profundidade de 40 cm, conforme mostrado na Figura 9. Internamente a caixa foi revestida com papel alumínio, a fim de melhorar a reflexão da luz, e, nas laterais, foram instalados dois exaustores usados para resfriar o sistema, que é ligado e desligado, automaticamente, como as lâmpadas. Duas lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão (Philips), sem o bulbo de vidro ($\lambda = 254 \text{ nm}$, potência de 125 W e intensidade média da radiação de $9,23 \text{ W m}^{-2}$), foram instaladas na parte superior do reator. Para o teste no visível, foram usadas duas lâmpadas incandescentes de tungstênio – potência de 100 W e $\lambda \sim 589 \text{ nm}$. Na parte externa, diversos tubos de silicone, Tygon de 0,8 mm de diâmetro interno, foram instalados na porta da caixa de madeira para facilitar a coleta de amostra. Em cada sistema, um Tygon foi colocado dentro da mistura fotocatalítica e conduzido até a parte exterior do reator. Desta forma, foi possível usar uma seringa para retirar as alíquotas da solução sem desligar as lâmpadas.

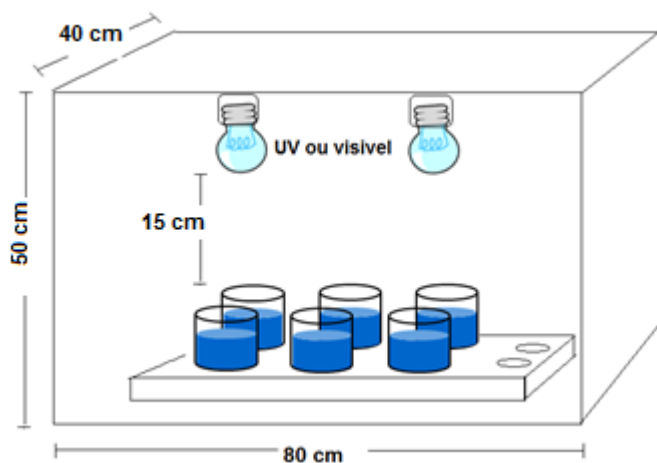


Figura 9. Esquema e fotografia digital da caixa de madeira usado na descoloração do corante de azul de metileno.

Em todos os ensaios, 50,0 mL de solução de AM e 25,0 mg de catalisador (ou $0,5 \text{ g L}^{-1}$) foram adicionados em um recipiente de vidro. É importante destacar que sistemas distintos contendo as mesmas quantidades de solução e de fotocatalisador foram montados, agitados e irradiados com luz UV ou visível, conforme esquema mostrado na Figura 9. Assim, para cada tempo de coleta, empregou-se um sistema fotocatalítico.

Alíquotas da solução foram coletadas a cada 15 min até 30 min, depois a cada 30 min até 120 min e a última amostragem foi feita em 200 min. O catalisador foi separado por centrifugação e, a descoloração das soluções foi acompanhada pela análise espectrofotométrica de absorção na região do UV-Vis (Varian Cary 5000 UV-Vis NIR). A absorvância máxima foi medida em 660 nm, comprimento de onda máximo de absorção do AM na região do visível. A partir da leitura da intensidade da banda de absorção, as

concentrações do corante foram calculadas por meio da curva analítica, obtida a partir de soluções do corante com diferentes concentrações, conforme mostrado no Apêndice 1.

Além dos testes fotocatalíticos, a solução corante foi irradiada sem a presença de fotocatalisador (fotólise direta). Para comparar a eficiência dos semicondutores, o mesmo teste fotocatalítico foi realizado com óxido de titânio (TiO₂, P-25). Em ensaios de adsorção, as mesmas quantidades de solução corante e de catalisador foram deixadas no escuro pelo mesmo período usado na fotocatalise.

Em alguns testes, amostras dos fotocatalisadores usadas na descoloração do corante foram filtradas, lavadas exaustivamente com água e secas em estufa com recirculação de ar por 24 h a 70 °C. Após a secagem, as amostras foram usadas novamente para os testes de descoloração, conforme procedimento descrito anteriormente, para avaliar a capacidade de reutilização do catalisador.

A atividade fotocatalítica de cada fotocatalisador foi determinada pela porcentagem de descoloração do corante. Para o cálculo da eficiência fotocatalítica, empregou-se a seguinte equação:

$$\% \text{ de descoloração} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

onde:

C_i - concentração inicial da solução de AM (5,0 mg L⁻¹);

C_f - concentração final da solução de AM após a fotodescoloração (t = 200 min).

2.2 Obtenção, Caracterização, Tratamento por Processos Oxidativos Avançados e Ecotoxicidade da Água de Lavagem do Biodiesel

A síntese do biodiesel e o tratamento de sua água de lavagem foram realizados no laboratório do grupo de Automação, Quimiometria e Química Ambiental (AQQUA) da Universidade de Brasília (UnB). Os testes de ecotoxicidade da água residual foram feitos

em parceria com o grupo de pesquisa do Laboratório de Genética Toxicológica (G-Tox) do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília - UnB.

2.2.1 Reagentes

O óleo vegetal de soja (Lisa®Cargill) foi comprado no comércio. Os reagentes foram adquiridos em grau analítico (P.A.) e usados sem tratamento prévio: metanol (CH_4O , Tedia, 98%), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Vetec, 95%), ácido fosfórico (H_3PO_4 , Vetec), hidróxido de sódio (NaOH , Vetec, 97%), hidróxido de potássio (KOH , Vetec, 85%), acetilacetona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, Merck, 99%), periodato de sódio (NaIO_4 , Dinâmica, 99,8%), acetato de amônio ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$, Dinâmica, 98%), ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Vetec, 99,7%), 1,10-fenantrolina ($\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Chem Impex, 95%), sulfato de prata (Ag_2SO_4 , Quemis, 98%), bicarbonato de sódio (NaHCO_3 , Dinâmica, 99,7%), ácido clorídrico (HCl , Vetec, 37%), sulfato ferroso amoniacal hexatahidrado ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 98,5%), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Vetec, 98%), hexano (C_6H_{14} , Tedia, 95%), glicerina ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, Synth, 87%) e ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, Dinâmica, 99%).

Os demais reagentes foram previamente tratados termicamente em estufa para serem usados, foram eles: biftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$, Synth, 99,5%) e dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Synth, 98%).

2.2.2 Preparo das Soluções

Para síntese e lavagem do biodiesel e para a realização das análises físico-químicas, foram utilizadas soluções cujas concentrações foram usadas conforme as metodologias empregadas neste trabalho e cujos procedimentos são descritos a seguir:

- ✓ Solução de ácido fosfórico 10% (v/v): foram diluídos 100 mL de ácido fosfórico para cada litro de solução;
- ✓ Solução padrão de hidrogenoftalato de potássio ou biftalato de potássio. O biftalato foi colocado em uma placa de vidro e seco na temperatura de 110 °C até peso constante. Após o resfriamento, foram dissolvidos 2,1250 mg em água de

osmose reversa e a solução foi diluída para volume de 250 mL. O biftalato tem valor de DQO teórico de 1,176 mg de O_2 mg^{-1} , ou seja, uma unidade de concentração mássica de biftalato equivale a 1,176 unidade mássica de oxigênio molecular. Para a concentração de 1000 mg O_2 L^{-1} , foi utilizada uma quantidade correspondente ao valor calculado para DQO teórica. A mesma solução foi usada para preparo de soluções mais diluídas, com até 50 mg O_2 L^{-1} ;

✓ Solução de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado 0,25 mol L^{-1} : na capela, foram solubilizados 24,5 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ em água. Em seguida, foram adicionados 20,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. A solução foi resfriada e o volume da solução foi completado para 250,0 mL;

✓ Solução de dicromato de potássio 0,0083 mol L^{-1} : foram solubilizados 2,4518 g de dicromato de potássio, previamente secos em estufa à temperatura de 105 °C por 4 h. O volume da solução foi completado para 1,0 L. Para a padronização da solução de sulfato ferroso, foram adicionados 10,0 mL de solução de dicromato de potássio 0,083 mol L^{-1} e 80,0 mL de água a um erlenmeyer de 250,0 mL. Acrescentaram-se 10,0 mL de ácido sulfúrico concentrado e 5 gotas de solução indicadora de ferroína. O volume do titulante foi anotado para o cálculo da concentração da solução de dicromato;

✓ Solução indicadora de ferroína: 1,485 g de 1,10-fenantrolina e 0,70 g de sulfato ferroso heptahidratado foram solubilizados em 100,0 mL de água;

✓ Solução de sulfato de prata $9,6 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} : 0,6 g de sulfato de prata foram solubilizados em ácido sulfúrico concentrado, e o volume da solução foi completado com água (100,0 mL). A solução foi armazenada em um frasco âmbar coberto com papel alumínio e utilizada em até dois dias após o preparo;

✓ Solução de periodato de sódio 10 mmol L^{-1} : 0,1069 g de periodato de sódio foi solubilizado em 10,0 mL de solução tampão pH 5,5 composta de 5,0 mL de solução de ácido acético (1,6 mol L^{-1}) e 5,0 mL de solução de acetato de amônio (4,0 mol L^{-1}). O volume da solução foi completado para 50,0 mL com água de osmose reversa;

✓ Solução de acetilacetona 0,2 mol L^{-1} : dissolveu-se 1,0 mL (1,0012 g) de acetilacetona em 5,0 mL de solução de ácido acético (1,6 mol L^{-1}) e 5,0 mL de

solução de acetato de amônio ($4,0 \text{ mol L}^{-1}$). A solução foi preparada com, no mínimo, duas horas de antecedência e usado por, no máximo, dois dias após o preparo;

✓ Solução de ácido acético com concentração de $1,6 \text{ mol L}^{-1}$: 9,14 mL de ácido acético foram diluídos com água de osmose reversa para volume de 100,0 mL;

✓ Solução de acetato de sódio $4,0 \text{ mol L}^{-1}$: 30,8 g de acetato de amônio foram solubilizados em água de osmose reversa e completou-se o volume da solução para 100,0 mL;

✓ Solução estoque de glicerina 1000 mg L^{-1} : solução de 100,0 mL foi preparada solubilizando 0,08 mL de glicerina em uma mistura de água e etanol (1:1 v/v), o volume foi completado com a mesma mistura etílica. A solução de glicerina foi usada para o preparo de outras soluções mais diluídas, com concentrações que variaram entre 50,0 e 500,0 mg L^{-1} ;

✓ Solução de ácido clorídrico $2,0 \text{ mol L}^{-1}$: 18,65 mL de ácido clorídrico (37%) foram diluídos para 100,0 mL com água de osmose reversa.

2.2.3 Síntese do Biodiesel

Nas reações de transesterificação para obtenção dos ésteres metílicos com óleo de soja, a razão molar de álcool metílico/óleo de soja foi de 6:1 e a quantidade de hidróxido de potássio (KOH) usado como catalisador foi de 1%, conforme procedimento descrito por Freedman.²⁰

Inicialmente, o óleo de vegetal comercial foi colocado em um balão de fundo chato e levado a uma chapa aquecedora – temperatura de 100 °C. Separadamente, solubilizou-se o KOH em metanol em sistema fechado com agitação. A solução foi mantida na capela até que o KOH fosse completamente dissolvido. O metóxido de potássio formado foi, então, adicionado ao óleo pré-tratado e resfriado à temperatura ambiente. O sistema contendo a mistura foi fechado e agitado, vigorosamente, à temperatura ambiente por 1 h.

A mistura heterogênea foi transferida para um funil de decantação, com o intuito de separar as fases. Duas fases bem distintas foram observadas: uma fase rica em ésteres, menos densa e mais clara, denominada de fase alcalina, contendo o biodiesel impuro; e outra fase, mais densa e mais escura, composta principalmente por glicerina.

Depois de aproximadamente 24 h, retirou-se do funil de separação a fase contendo a glicerina. Com a ajuda de uma proveta, mediu-se o volume de glicerina para os cálculos de conversão, tendo como referência o volume inicial de óleo e o volume final de biodiesel, medido posteriormente ao processo de lavagem.

2.2.4 Lavagem do Biodiesel

Depois da separação de fases, o biodiesel impuro pode ainda conter catalisador e metanol que não reagiram; sabão, glicerol, mono, di e triglicerídeos que possivelmente não tenham sido eliminados na fase contendo glicerina. Para purificação do biodiesel, duas etapas foram realizadas: a neutralização com uma solução de ácido fosfórico e a lavagem com água de osmose reversa. Para cada litro de biodiesel produzido, utilizaram-se 1,0 L de solução de ácido fosfórico 10% (v/v) e 2,0 L de água.

Na neutralização da fase alcalina contida no funil de separação, adicionou-se, separadamente, três frações de solução de ácido fosfórico. Depois de constante agitação, a mistura foi deixada em repouso para decantar e a fase aquosa mais densa foi retirada do funil de separação. As outras duas frações de solução ácida foram igualmente adicionadas à fase orgânica, separadas e armazenadas. Em seguida à neutralização, três frações de água também foram adicionadas à fase orgânica, conforme o procedimento descrito para solução ácida. Após a lavagem, a fase aquosa residual (frações da solução ácida + frações de água), retirada do funil de separação, foi armazenada em um frasco âmbar e guardada na geladeira para análises e tratamentos posteriores. Depois do período de 28 dias, a água residual não foi mais usada para qualquer outro procedimento, sendo identificada e encaminhada para a comissão de Gerenciamento, Tratamento e Destinação de Resíduos Perigosos da UnB - RESQUI/UnB. Separadamente, o volume da fase orgânica foi medido para cálculo do rendimento e, posteriormente, encaminhado para o RESQUI/UnB.

Todos os procedimentos de síntese e lavagem do biodiesel descritos anteriormente estão ilustrados na Figura 10.

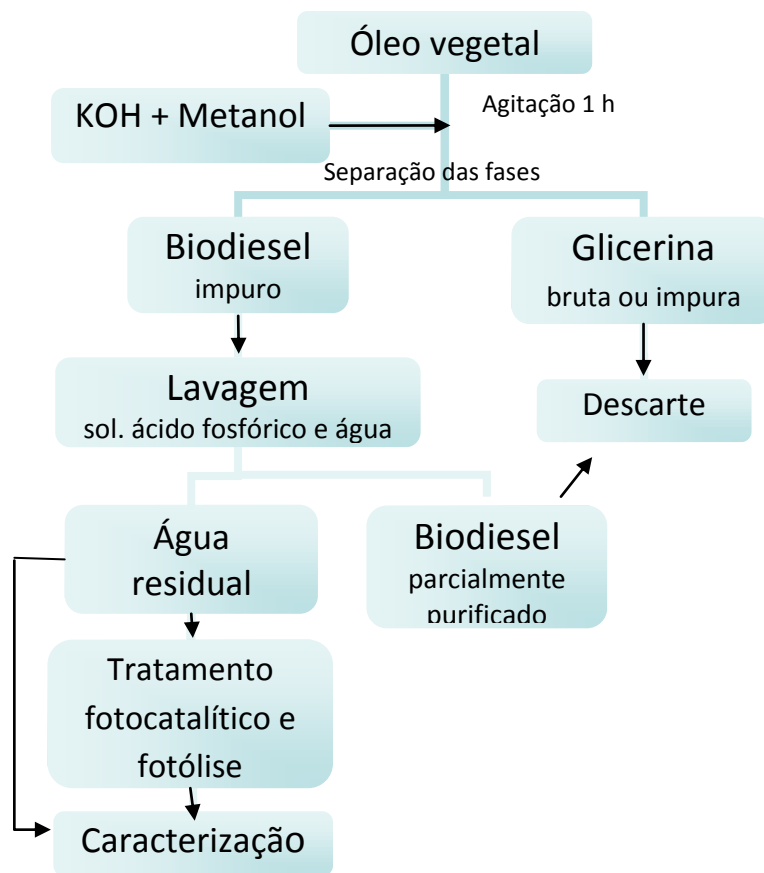


Figura 10. Fluxograma da metodologia empregada para a síntese do biodiesel, tratamento e caracterização da água residual.

2.2.5 Caracterização da Água Residual de Lavagem do Biodiesel

A água de lavagem obtida no processo de produção do biodiesel foi caracterizada, antes e após cada tratamento fotocatalítico, determinando-se a matéria orgânica pela DQO, COT, TOG, glicerina e análise espectroscópica na região do UV/vis.

2.2.5.1 Demanda Química de Oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é um parâmetro que relaciona a quantidade de oxigênio consumido por substâncias orgânicas e minerais, que se oxidam em condições definidas. Para a água, é possível estimar o potencial poluidor (potencial

consumidor de oxigênio) de efluentes domésticos e industriais, além de seus impactos sobre ecossistemas aquáticos. O oxigênio, que seria o oxidante natural, é substituído por outras substâncias químicas oxidantes, que são correlacionadas aos seus potenciais redutores com a demanda de oxigênio que seria necessária para oxidar a matéria orgânica em meio natural.¹⁹⁵

A análise de DQO foi feita por dois métodos: titulométrico, com refluxo aberto; e colorimétrico, com sistema fechado. A determinação da DQO para a água residual do biodiesel foi realizada conforme as metodologias descritas em *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*,¹⁶³ que regulamenta os procedimentos usados como padrão para análise físico-química de águas, inclusive, águas residuais. Os procedimentos experimentais são descritos a seguir.

2.2.5.2 Determinação da Demanda Química de Oxigênio pelo Método Titulométrico

Alíquotas da amostra da água de lavagem foram coletadas antes e após os tratamentos fotocatalíticos e a fotólise. Dependendo do tratamento empregado, a amostra da água residual foi diluída com água de osmose reversa na faixa de diluição que variou entre 100 a 1200 vezes.

A DQO foi determinada por meio da medida de 20,0 mL de amostra bruta ou diluída, que foi transferida para balão de fundo redondo, ao qual foram adicionados 10,0 mL de solução de $K_2Cr_2O_7$ ($8,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e 30,0 mL de solução ácida de Ag_2SO_4 ($9,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida, os balões foram colocados na manta de aquecimento da bateria de Sebelin. Os condensadores foram acoplados aos balões, que continham a amostra, solução digestora e pérolas de vidros, e o aquecimento foi programado para temperatura de 150 °C. Concomitantemente, o branco foi feito com a digestão da água Mili-Q nas mesmas condições usadas para a amostra da água residual. Transcorridas 2 h de digestão da água residual e do branco, o aquecimento foi desligado e o resfriamento ocorreu em temperatura ambiente. Em seguida, a solução digerida foi transferida para um erlenmeyer, e 100,0 mL de água foram usados para lavagem do condensador e do balão.

O dicromato, que não reagiu com a matéria orgânica, foi titulado com solução de sulfato ferroso amoniacal e solução indicadora de ferroína (5 gotas). O ponto de viragem

foi observado pela mudança de coloração de laranja para vermelho, e o volume da solução titulante gasto foi anotado. Foram feitas triplicatas de todos os experimentos.

A determinação da quantidade de dicromato de potássio consumido e a matéria orgânica oxidada foram calculadas com base no volume de titulante usado para o branco, segundo a equação abaixo:

$$\text{DQO mg L}^{-1} = (B - A) C_{\text{sfa}} \times 8000 \times f / V_{\text{amostra}} \quad \text{Equação 7}$$

onde:

A - volume gasto de sulfato ferroso amoniacal na titulação do branco;

B - volume gasto de sulfato ferroso amoniacal na titulação de cada diluição da amostra;

C_{sfa} - concentração do sulfato ferroso amoniacal, obtida mediante padronização com dicromato de potássio;

V_{amostra} - volume da amostra diluída utilizada, em geral, 50,0 mL;

f - fator de diluição;

8000 - representa o equivalente grama do oxigênio expresso em mg.

O sulfato ferroso amoniacal foi padronizado pipetando 100,0 mL da solução de dicromato de potássio misturado a 100,0 mL de água de osmose reversa. No erlenmeyer, contendo o dicromato diluído, foram adicionados, cuidadosamente, 30,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. A mistura foi agitada e o resfriamento aconteceu em temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionadas 5 gotas de ferroína e a mistura ácida foi titulada com solução de sulfato ferroso amoniacal com concentração conhecida. A mudança de cor foi observada quando a solução laranja ficou verde e, finalmente, vermelha, indicando o ponto de viragem. A seguinte equação foi usada para o cálculo do fator de correção (F_c):

$$F_c = \frac{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times C_{\text{sfa}}}{V_{\text{sfa}}} \quad \text{Equação 8}$$

onde:

$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ - volume de dicromato de potássio utilizado na titulação (mL);

V_{sfa} – volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na padronização (mL);
 C_{sfa} – concentração em mol L⁻¹ da solução de sulfato ferroso amoniacal.

2.2.5.3 Determinação da Demanda Química de Oxigênio pelo Método Colorimétrico

A determinação da DQO pelo método colorimétrico foi realizada pela digestão da matéria orgânica em um tubo de ensaio fechado, seguida de análise espectrofotométrica do íon cromo que absorve na região de 600 nm.

As amostras de água residual não tratada e tratada foram previamente diluídas com água Mili-Q. Após a diluição, 2,0 mL das amostras foram transferidos para tubos de ensaio com tampas, aos quais foram adicionados 2,0 mL de solução de K₂Cr₂O₇ e 3,5 mL de solução ácida de Ag₂SO₄. Após a adição dos reagentes, os tubos de reação foram tampados e levados para a digestão por 2 h em termorreator (Tholz, MDH), programado para manter a temperatura a 150 °C. Após a digestão, as amostras foram resfriadas e a leitura da absorbância em 600 nm foi feita usando espectrofotômetro Agilent 8453 Cary UV-Vis Technologies, conforme descrito no *Standard Methods*.¹⁶³ O mesmo procedimento foi usado para construção da curva analítica e obtenção do branco, utilizando, respectivamente, soluções de biftalato de potássio e água Mili-Q.

A DQO da amostra foi calculada por meio da curva analítica obtida com diferentes concentrações de soluções de biftalato de potássio. Considera-se, teoricamente, que, para cada 1,0 mg L⁻¹ de solução de biftalato, a DQO é de 1,176 mg O₂/mg. O sinal analítico obtido pelo espectrofotômetro UV-Vis foi feito pela leitura da absorbância em 600 nm e usado para plotar a curva analítica. Para cada ponto da curva (ver Apêndice 2), foram utilizadas três leituras de absorbância das diferentes soluções de biftalato, digeridas conforme procedimento descrito anteriormente.

O valor teórico da DQO de biftalato usado como padrão serviu para calcular a DQO das diferentes concentrações das soluções padrões e, assim, construir a curva de calibração, conforme equação:

$$\text{DQO mg L}^{-1} = \frac{\text{concentração de biftalato de potássio} \times 1,176 \times 1000}{\text{volume em mL de amostra}} \quad \text{Equação 9}$$

Todo o resíduo gerado foi armazenado em um frasco âmbar e neutralizado com solução de hidróxido de sódio, para redução do cromo VI a cromo III e, posterior, precipitação. Em seguida, foram encaminhados para o RESQUI/UNB.

2.2.6 Determinação do Teor de Carbono Orgânico Total

O analisador de carbono orgânico da Shimatzu TOC-LCPH/CPN foi usado para determinar o carbono orgânico total (COT) da água residual de lavagem de biodiesel e para monitorar a mineralização da matéria orgânica da água tratada pela fotólise e pela fotocatalise heterogênea.

O valor do COT é obtido pela subtração do valor carbono inorgânico (CI) do valor do carbono total (CT). A determinação do CI é feita pela reação com HCl e produção de CO₂. O CT é determinado por oxidação em catalisador de Pt aquecido a 680 °C, que também produz CO₂. O gás passa pelo purificador de halogênio, pelo desumidificador e, por fim, é conduzido ao detector de infravermelho próximo (NDIR).

Antes das análises, duas curvas analíticas foram construídas de acordo com o manual do equipamento. Para uma das curvas, a solução padrão de biftalato de potássio foi preparada e diluída automaticamente na faixa de concentração entre 100 e 1000 mg L⁻¹. Para a curva de CI, usou-se solução padrão de Na₂CO₃ e de NaHCO₃, com faixa de concentração que variou entre 5 e 100 mg L⁻¹.

A amostra de água residual não tratada foi diluída por 100 vezes antes de ser injetada no analisador de COT. Já as amostras tratadas foram filtradas, para retirar o fotocatalisador, antes de serem injetadas no equipamento.

2.2.7 Determinação do Teor de Óleos e Graxas

Foram utilizadas duas metodologias para a determinação do teor de óleos e graxas (TOG):

- 1) Na determinação de TOG pelo método descrito pelo *Environment Protection Agency* (EPA),¹⁶⁴ inicialmente, 300,0 mL de água de lavagem foram diluídos

para 1,0 L. A água residual diluída foi transferida para um funil de separação, no qual foi feita a extração com três frações de 30,0 mL de hexano. A fase orgânica foi coletada e destilada. Após destilação de todo solvente, o balão foi colocado em estufa por 2 h a 80 °C. O resíduo que restou no balão foi resfriado à temperatura ambiente e pesado em seguida. O procedimento foi repetido por três vezes. A quantidade de óleos e graxas foi calculada pela Equação 10:

$$\text{TOG mg L}^{-1} = \frac{(\text{peso do balão com resíduo após a extração} - \text{peso do balão vazio e seco}) \times 300 \text{ mL de amostra}}{\text{Equação 10}}$$

2) O outro método, usado para determinação do TOG, foi adaptado do procedimento descrito por Suehara *et al.*,¹⁷ em que 13,0 mL de água residual e 180,0 µL de solução de ácido clorídrico 3,0 mol L⁻¹ foram colocados em um tubo de ensaio com tampa. Agitou-se o tubo, e, logo após, foram adicionados 1,5 mL de hexano. A mistura foi centrifugada durante 15 min com rotação de aproximadamente 1000 rpm. Após centrifugação, transferiu-se, com ajuda de pipeta Pasteur, a fase orgânica para outro tubo de ensaio. Esse procedimento foi repetido por três vezes e as frações orgânica coletadas no tubo de ensaio foram colocadas em estufa à temperatura de 80 °C por 24 h. Decorrido esse período, os tubos foram resfriados em temperatura ambiente e pesados. Para cada amostra, o procedimento foi feito em triplicata.

2.2.8 Medida de pH

As medidas de pH foram realizadas utilizando um pHmetro HANNA Instruments H1 3221 pH/ORP/ISE meter, previamente calibrado com soluções tampão (pH 4 e 7).

2.2.9 Determinação de Glicerina

A determinação da glicerina foi adaptada da metodologia proposta por Bondioli e Bella.¹⁶⁶ O procedimento sugerido pelos autores utiliza o método espectrofotométrico para

quantificar a glicerina livre em amostras de biodiesel. Neste projeto, adaptou-se o método para determinação de glicerina contida na água residual do biodiesel. No método de derivatização, a glicerina é oxidada com o periodato, produzindo o formaldeído. O produto reage em seguida com a acetilacetona segundo a reação de Hantzsch. O composto formado é o 3,5-diacetil-1,4-di-hidrolutidina, que absorve a 410 nm. Assim, o método foi usado para quantificar a glicerina na água do biodiesel.

Em um tubo de ensaio com tampa, foram misturados 0,50 mL de água residual de biodiesel e 1,5 mL de mistura de água e etanol (1:1 v/v). Em seguida, adicionou-se 1,2 mL de solução de periodato de sódio (10 mmol L^{-1}). Após 30 segundos de agitação, foram adicionados 1,2 mL de solução de acetilacetona ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$). A mistura foi aquecida em um banho térmico a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Ocasionalmente, o tubo foi agitado manualmente e, após 1 min, foi resfriado em um banho de água gelada. A leitura da absorbância foi feita com espectrofotômetro UV-vis em comprimento de onda de 410 nm.

Anterior à leitura da absorbância das amostras, a curva analítica da glicerina (ver Apêndice 3), foi feita utilizando-se solução estoque etanólica de glicerina 10^5 mol L^{-1} . As soluções diluídas foram preparadas na faixa entre 50,0 e 250,0 mg L^{-1} . Alíquotas de 2,0 mL de cada solução diluída foram transferidas para tubos de ensaio, aos quais foram adicionados os demais reagentes nas quantidades descritas anteriormente. O branco foi obtido pelo mesmo volume de solução etanólica.

2.2.10 Teste Fotocatalítico para Água de Lavagem do Biodiesel

Nos testes fotocatalíticos, a água de lavagem do biodiesel foi tratada sob incidência de radiação UV e visível, conforme procedimento descrito anteriormente para fotodegradação da solução de corante AM. O volume de 100,0 mL de água residual e a massa de 50,0 mg de catalisador foram colocados em um recipiente sobre agitador magnético, que estava dentro de um forreitor (mostrado na Figura 9). A mistura foi irradiada com duas lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão ou duas lâmpadas incandescentes.

Com o objetivo de avaliar o efeito da fotólise sobre as amostras, o mesmo procedimento foi realizado sem a presença do catalisador, empregando apenas radiação

UV ou Vis. Na caracterização das amostras, alíquotas da água de lavagem foram coletadas antes e após cada ensaio fotocatalítico realizado em duplicata.

A eficiência fotocatalítica (%) de descoloração do corante foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Eficiência \%} = \frac{COT_0 - COT_f}{COT_0} \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

Na equação, COT_0 é o carbono orgânico total inicial da água residual ($t = 0$) e COT_f é o carbono orgânico total final da água residual com valor em $t = 4$ h.

2.2.11 Ensaio Ecotoxicológico com Embriões de *Danio rerio*

Os ensaios com embriões/larvas foram conduzidos de acordo com o protocolo *Guidelines for the Testing of Chemicals* da OECD (*Organisation for Economic Co-operation and Development*)¹⁶⁷ para Teste de Toxicidade em Embriões Peixes (FET, do inglês *Fish Embryo Toxicity Test*).

Adultos da espécie *Danio rerio*, peixe zebra ou paulistinha, foram cultivados no G-Tox – o cultivo foi avaliado e aprovado pela Comissão de Ética no Uso de Animais da UnB. Os peixes foram mantidos em aquários com água filtrada (temperatura de 28 ± 1 °C, oxigênio dissolvido 95%, condutividade de $550 \pm 100 \mu\text{S cm}^{-1}$) por carvão ativado e membrana de osmose reversa. Os peixes ainda foram mantidos em um ciclo claro-escuro de 16/8 h e alimentados, duas vezes ao dia, com ração comercial e com larvas de *Artemia salina*.

Um dia antes da realização do ensaio, duas fêmeas para cada macho de *Danio rerio* foram selecionadas e colocadas, separadamente, em um aquário dividido por uma placa. Terminado o período noturno, a placa que separava as fêmeas dos machos foi retirada no início do período de luz. O acasalamento, desova e fertilização ocorreram após um período de 30 min. O acasalamento, desova e fertilização ocorrem após um período de 30 min. Aproximadamente duas horas depois, os peixes foram retirados do aquário e os ovos foram lavados com água destilada e colocados em uma placa de petri.

Os ovos foram observados em um microscópio (Zeis KL 1500 LCD) para seleção daqueles que eram viáveis aos ensaios, quais sejam, ovos fertilizados e que não possuíam irregularidade nem anomalias no desenvolvimento.

Os embriões saudáveis foram selecionados, contados e distribuídos individualmente nos 24 poços de uma microplaca de poliestireno. Para o teste controle, foram adicionados 2,0 mL da água utilizada para o cultivo das matrizes de peixes nos quatro primeiros poços de cada placa. Nos demais poços, colocou-se 2,0 mL de solução teste (água de lavagem do biodiesel tratada e não tratada, diluída e não diluída). Os testes foram conduzidos em triplicata, e os ovos contidos nas placas foram incubados em uma câmara climatizada na temperatura de 26 ± 1 °C. Todas as placas foram observadas, com ajuda de microscópio, durante o período de 4 dias. Diariamente foram contabilizados os embriões mortos e vivos, com deformidades e com atraso na eclosão (formação de edemas no coração ou no saco vitelínico, má-formação da cauda, diferenças no padrão de pigmentação, equilíbrio e desprendimento da cauda do saco vitelínico). Os registros sobre a sobrevivência e as alterações no comportamento e no desenvolvimento embrionário foram feitos, e os resultados foram tratados pelo programa Origin 7.0. Para o cálculo da concentração letal (CL_{50}), foram usadas curvas dose-resposta obtidas a partir do software Microsoft Excel, versão 2007. Diferenças significativas entre os grupos foram avaliadas por meio das análises de variância, ANOVA de uma via, seguida de teste Dunnet para comparação das amostras com o controle.

As soluções teste foram preparadas a partir da água residual da lavagem de biodiesel ou de sua sucessiva diluição para concentrações de 75%, 50%, 25%, 10%, 1%, 0,1% e 0,01% v/v. Para manter as mesmas concentrações de sais dos aquários dos peixes, a água utilizada para a diluição das soluções testes foi a mesma do sistema de recirculação usado no cultivo das matrizes (carbono orgânico total $9,2 \text{ mg L}^{-1}$, oxigênio dissolvido 80,6%, pH 6,6 e condutividade elétrica 45,7 mV). O efeito do pH sobre a toxicidade da água residual foi avaliado. Na água residual inicial, o valor de pH $\cong 1,5$ foi devidamente ajustado para dois outros valores, pH 4 e 7, usando-se solução diluída de KOH.

Resultados e Discussão

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação e a discussão dos resultados desta pesquisa são feitas em cinco partes, a saber: na primeira parte, apresentam-se os resultados das caracterizações dos pós cerâmicos quanto à formação das fases, ao tamanho e à morfologia das partículas de acordo com os diferentes parâmetros utilizados na síntese por combustão e reação no estado sólido. Na segunda parte, são discutidos os resultados obtidos da nitreção dos pós cerâmicos. Na terceira parte, apresentam-se os dados preliminares da atividade fotocatalítica de algumas amostras de SrSnO_3 e de $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ para descoloração de solução corante de azul de metileno. Na quarta parte, os resultados da caracterização da água de lavagem do biodiesel são apresentados. Em seguida, na quinta parte, os resultados obtidos no tratamento empregado para água de lavagem são abordados e, por último, discute-se a avaliação da sua ecotoxicidade.

3.1 Estudo da Síntese do Estanato de Estrôncio por Reação por Combustão e Reação no Estado Sólido

Neste trabalho, foi feito um estudo detalhado das condições de síntese do SrSnO_3 por combustão e por reação no estado sólido. A seguir, discute-se o efeito de cada parâmetro estudado.

3.1.1 Caracterização dos Pós-Cerâmicos Sintetizados por Combustão

3.1.1.1 Concentração de Combustível

De um modo geral, a reação por combustão em solução aquosa pode ser caracterizada pelos fatores cinéticos e termodinâmicos, que devem ser avaliados para garantir a formação dos produtos. Alterando os fatores termodinâmicos, Jain *et al.*,⁶² propuseram um cálculo (Equação 1) para determinar a composição estequiométrica

considerando as valências totais de redução e de oxidação dos reagentes usados no preparo da solução precursora.

A variação da quantidade de combustível está relacionada à capacidade de redução e à quantidade de gases liberados na reação. Segundo a literatura, em uma solução precursora com deficiência de combustível, $\varnothing_e > 1$, não seria gerado calor suficiente para que ocorresse a reação. Por outro lado, o excesso de combustível pode produzir muitos gases que podem absorver o calor, reduzindo a temperatura do sistema. Teoricamente, quando $\varnothing_e = 1$, o sistema estaria em um ponto onde haveria um balanço entre o calor liberado na combustão e os gases gerados. Dessa forma, a energia disponível na síntese por combustão depende tanto do tipo quanto da quantidade de combustível.^{88,91,93}

Ao avaliar a influência da composição estequiométrica entre os precursores e o combustível, inicialmente, manteve-se constante a temperatura de combustão (500 °C) e a razão molar de precursores ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ igual a 1:1) e se variou a proporção Sn/ureia. Como ponto de partida para os ensaios iniciais, utilizou-se a razão Sn/ureia igual a 1:4 n/n, conforme descrito por Lucena *et al.*¹⁶⁸ A partir dessa condição de síntese, foram realizados outros testes usando a razão estequiométrica de ureia de 1:5 n/n, calculada a partir da química dos propelentes (que corresponde a $\varnothing = 1$, para reação de combustão).⁹³ O excesso de ureia (1:6 e 1:10 n/n) e a deficiência de ureia (1:3 n/n) foram igualmente avaliados. É importante citar que, comparando a outros combustíveis, o uso da ureia favorece menor temperatura de combustão, o que permite a obtenção de pós menos aglomerados e com menor tamanho de partícula, elevando a área superficial do material sintetizado.¹⁶⁹

Os pós resultantes das sínteses foram caracterizados por DRX , Figura 11.

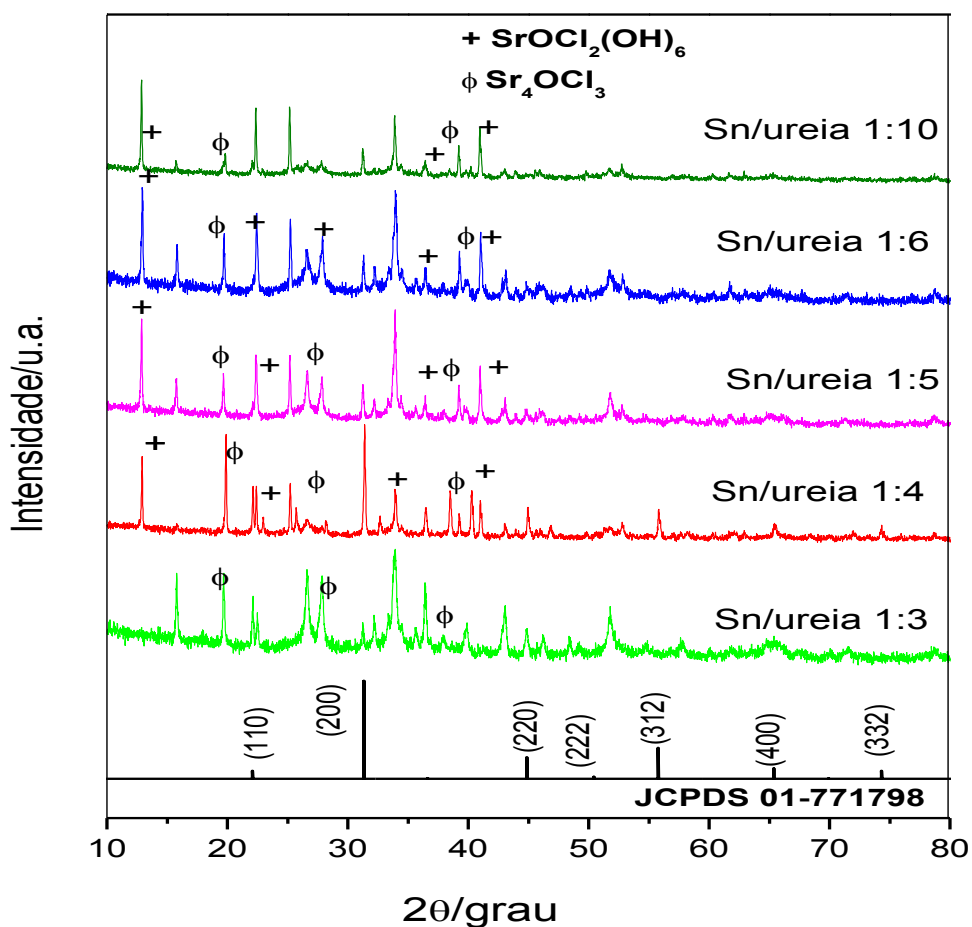


Figura 11. Difratogramas da ficha padrão do SrSnO_3 e dos pós precursores sintetizados com diferentes concentrações de ureia, razão entre Sn/ureia igual a 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 e 1:10 n/n, respectivamente.

Observa-se que a fase pura do SrSnO_3 (JCPDS 01-171189) não foi obtida em nenhuma das condições utilizadas, nem mesmo quando foi empregado $\phi_e = 1$ (razão Sn/ureia = 1:5). As fases principais secundárias foram indexadas como $\text{SrOCl}_2(\text{OH})_6$ (JCPDS 01-771375) e Sr_4OCl_3 (JCPDS 00-0201202). A formação de ambas as fases secundárias foram observadas em todos os difratogramas, exceto para razão Sn/ureia 1:3, que não apresentou as fases atribuídas ao $\text{SrOCl}_2(\text{OH})_6$. Outras fases minoritárias não foram identificadas devido à baixa intensidade e à sobreposição dos picos. A formação de fases secundárias pode ter ocorrido devido ao tempo ou temperatura de aquecimento, insuficientes para a formação da fase pura do SrSnO_3 . Assim sendo, optou-se por calcinar os pós precursores após cada síntese, visando à obtenção dessa fase pura.

3.1.1.2 Temperatura de Calcinação Pós-Síntese

Na literatura, encontram-se relatos de diferentes temperaturas sendo usadas para o tratamento térmico do SrSnO_3 . Patel *et al.*,¹⁷⁰ por exemplo, prepararam o SrSnO_3 dopado com Eu^{3+} , calcinando os precursores a 900 °C por 5 h.

Com o intuito de otimizar a etapa de calcinação, reduzindo gasto energético e favorecendo a obtenção de pós com maiores áreas superficiais, foi obtida a curva termogravimétrica do pó recém sintetizado na temperatura de 500 °C e razão Sn/ureia 1:4, conforme mostrado na Figura 12.

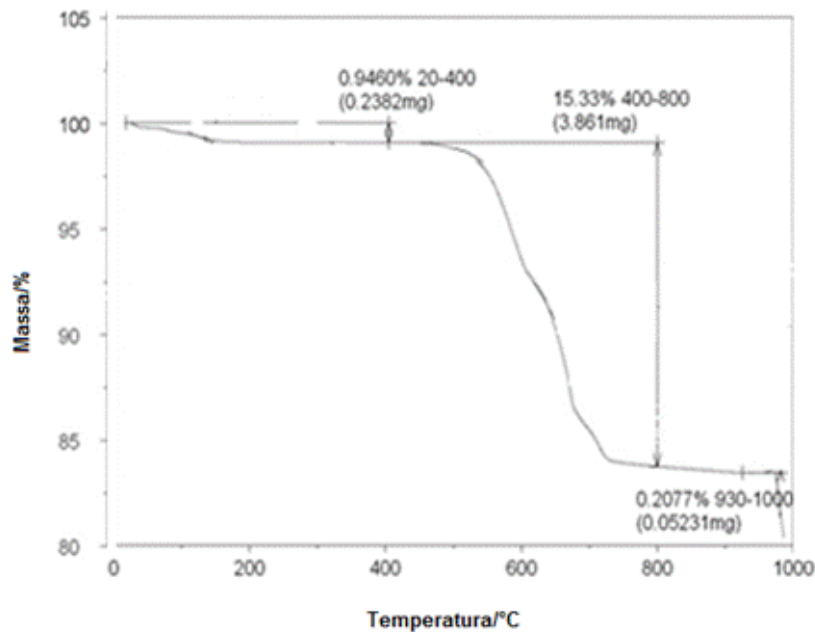


Figura 12. Termograma da amostra não calcinada com razão molar Sn/ureia igual a 1:4.

A curva termogravimétrica (Figura 12), mostra que o pó obtido apresenta duas principais etapas de decomposição térmica. A primeira etapa se forma pela eliminação de água e gases adsorvidos na superfície do material (faixa de temperatura até 200 °C) e a segunda etapa se forma pela combustão de compostos relativamente voláteis (faixa de 450 a 800 °C), como carbonatos, por exemplo.

Como a maior perda de massa (15,33%) aconteceu até a temperatura de 800 °C, optou-se por utilizar a temperatura de 800 °C para as demais condições de tratamento

térmico pós-síntese. Portanto, em todas as condições, as amostras foram calcinadas a 800 °C por um período de 150 min.

A cristalinidade e a eliminação dos resíduos de síntese das amostras calcinadas foram acompanhadas por DRX, conforme mostrado na Figura 13.

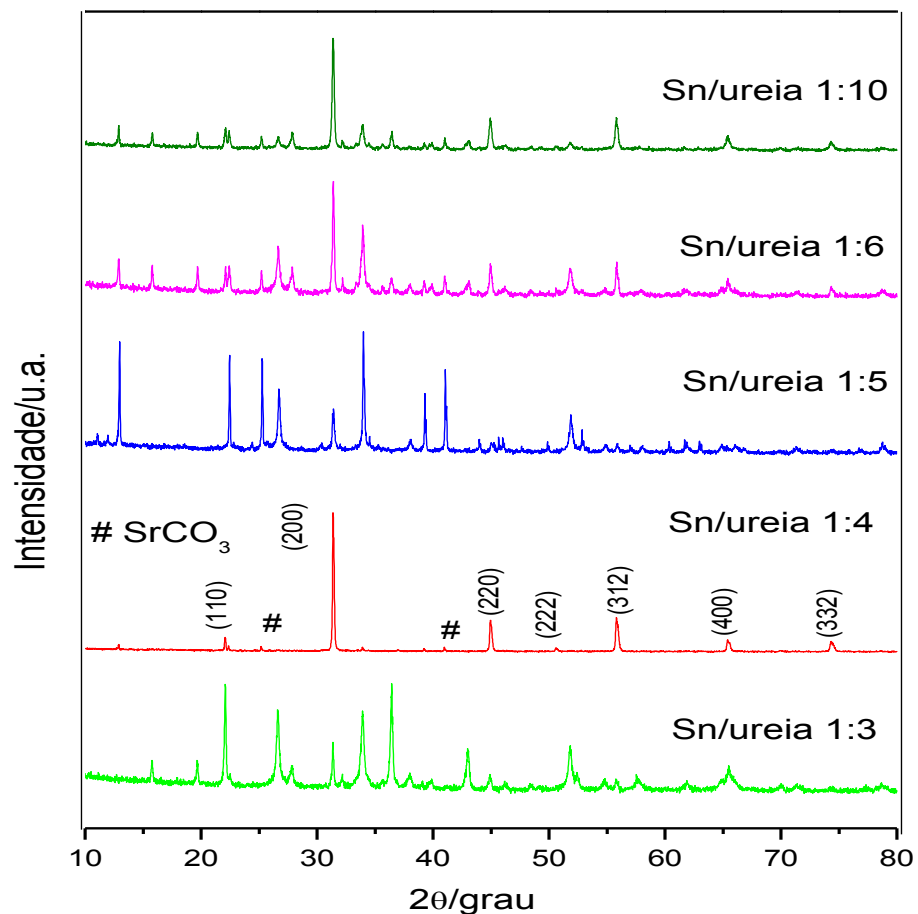


Figura 13. Difratomogramas dos pós cerâmicos sintetizados com razão entre Sn/ureia igual a 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 e 1:10 n/n e calcinados a 800 °C por 150 min.

Os picos referentes à fase cristalina do SrSnO₃ são observados em todos os difratogramas. No entanto, ao se comparar os difratogramas, verifica-se que, para o pó precursor sintetizado com razão Sn/ureia 1:4 e calcinado, todos os picos atribuídos ao SrSnO₃ estão bem definidos e os picos da fase secundária encontram-se em menores proporções.

Apesar de ser a melhor condição de síntese, a fase secundária de carbonato de estrôncio - (SrCO₃) (JCPDS 98-000413) - foi observada nessa amostra. A formação

dessas impurezas também foi observada em diferentes trabalhos da literatura, os quais empregam diferentes métodos de síntese.^{73,176,196}

Todas as amostras, sintetizadas nas condições citadas, foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 14).

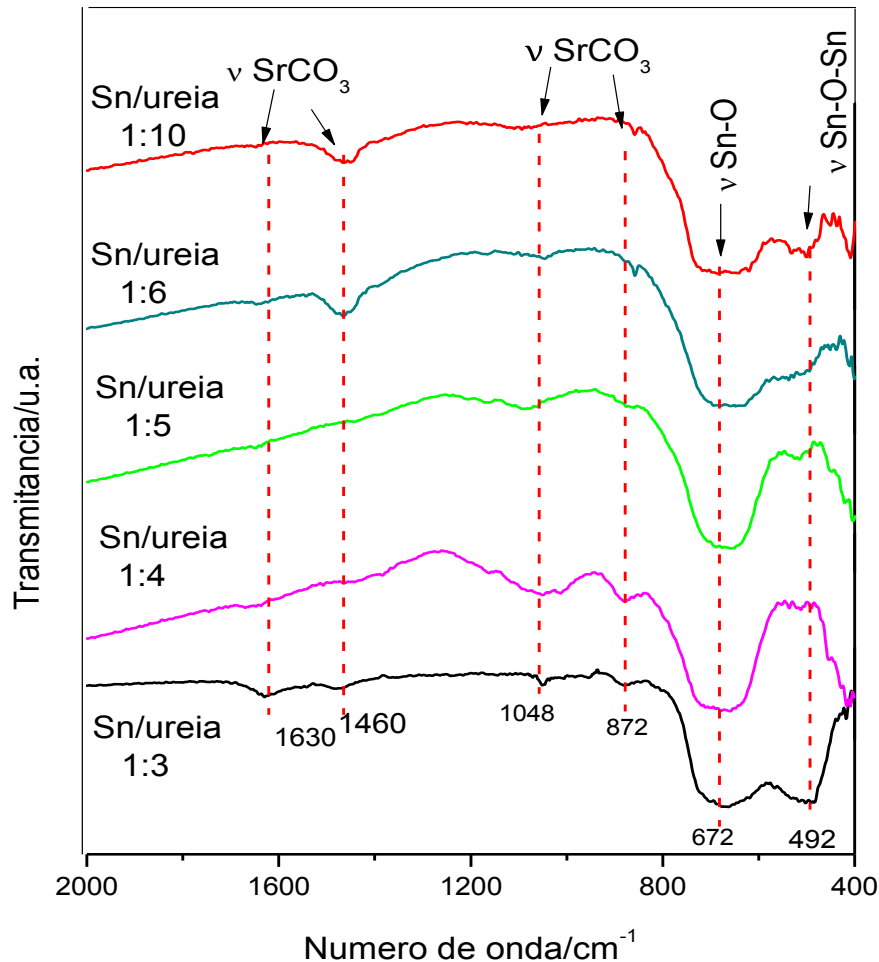


Figura 14. Espectros na região do infravermelho dos pós sintetizados com diferentes concentrações de ureia (razão Sn/ureia igual a 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 e 1:10 n/n) e calcinados a 800 °C por 150 min.

Nos espectros de absorção na região do infravermelho (Figura 14), apresentam-se bandas largas típicas de vibração em conjunto. A banda em torno de 670 cm⁻¹ corresponde ao estiramento da ligação Sn-O. Algumas alterações nos espectros podem ocorrer levando à formação de bandas adicionais, como as observadas em 490 cm⁻¹, atribuídas à existência de diferenças na simetria do sítio SnO₆. Observa-se que, ao usar a

menor concentração de ureia, Sn/ureia 1:3, essas bandas tornam-se mais largas e intensas. Por outro lado, para a razão Sn/ureia igual a 1:4 e 1:5 é possível observar a formação de bandas não definidas. As alterações nos espectros indicam que ocorrem diferenças na simetria dos octaédricos SnO_6 , isto é, presença de regiões de ordem e desordem estrutural a longo alcance.^{197,198}

Além das vibrações atribuídas à perovskita, a presença de carbonato, de acordo com o evidenciado na análise de raios X, pode ser vista pelo estiramento em torno de 870 cm^{-1} (CO_3^{2-} , vibração fora do plano), 1050 cm^{-1} (estiramento simétrico da ligação C-O), 1480 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} (CO_3^{2-} , estiramento assimétrico da ligação C-O). A intensidade dessas bandas não pôde ser considerada para análise quantitativa porque foram utilizadas diferentes quantidades de amostras.

Encontram-se na literatura trabalhos que investigam a possibilidade de eliminação de impurezas, como SrCO_3 e SnO_2 , em perovskitas aumentando a temperatura de calcinação. Segundo Stanulis *et al.*,⁸⁹ ao utilizar o método de síntese em gel, obtém-se o SrSnO_3 monofásico em temperaturas entre $700\text{ }^\circ\text{C}$ e $900\text{ }^\circ\text{C}$. Por outro lado, em temperaturas de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, observou-se a formação do SnO_2 . Os resultados indicam que o uso elevado da temperatura por longo período é dispendioso e, muitas vezes, não é suficiente para obter pós cerâmicos com alta pureza.

3.1.1.3 Lavagem dos Pós-Cerâmicos

Considerando a presença das fases secundárias nos pós precursores, um segundo tratamento foi feito na tentativa de eliminá-las. Para isso, as amostras foram lavadas com solução de ácido acético depois da calcinação. Os resultados estão apresentados nos difratogramas da Figura 15.

Todas as amostras calcinadas e lavadas apresentaram fase cristalina do SrSnO_3 (Figura 15), no entanto, apenas na razão Sn/ureia 1:4 há formação do sistema cristalino monofásico. Para as outras condições (Sn/ureia igual a 1:3, 1:5, 1:6 e 1:10 n/n), a lavagem não favoreceu a eliminação de todas as impurezas, pois os picos atribuídos à fase do SnO_2 (indicados por asteriscos nos difratogramas) ainda estão presentes. A eliminação da fase secundária após a lavagem não ocorreu devido à baixa solubilidade do

SnO₂. Em relação ao SrCO₃, não foram observados picos referentes a essa impureza nos difratogramas de todas as amostras, indicando, portanto, que a solução ácida reage com o carbonato liberando CO₂ e água.

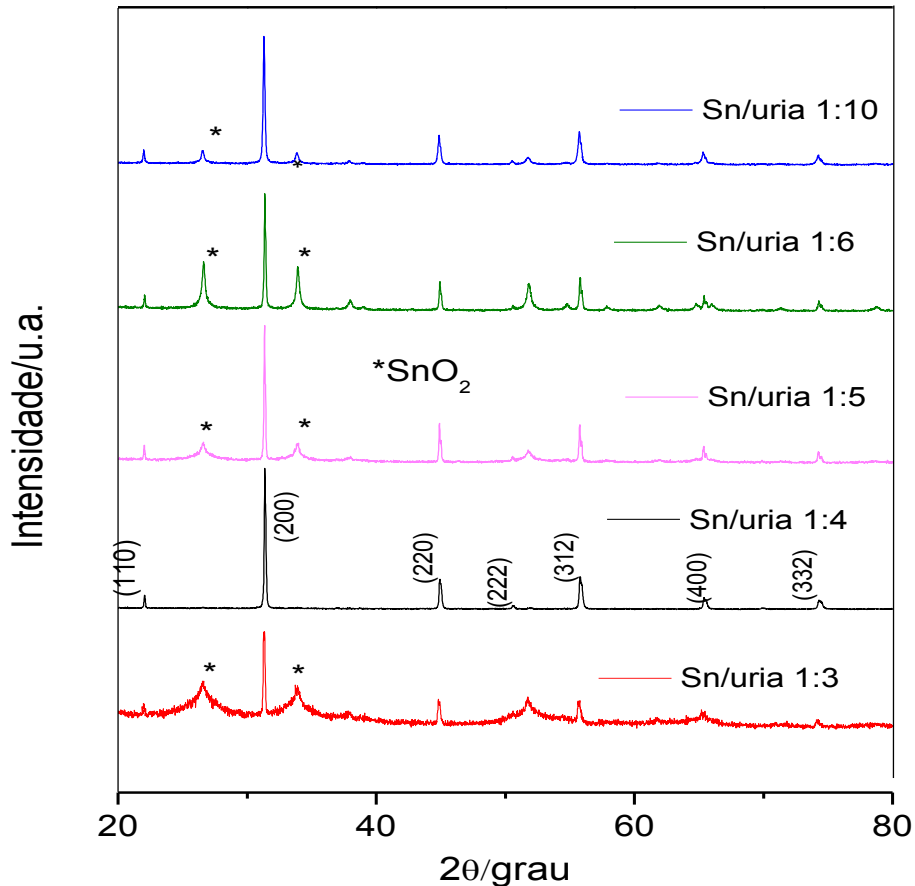


Figura 15. Difratogramas dos pós sintetizados com razão entre Sn/ureia igual a 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 e 1:10 n/n, calcinados a 800 °C por 150 min e lavados com solução ácida.

Mediante os resultados discutidos, verificou-se que a síntese, ao se empregar razão molar entre o Sn e ureia igual a 1:4, promoveu a formação do SrSnO₃ com maior pureza. Por isso, dessa etapa em diante, as outras condições avaliadas para a otimização da síntese tiveram a razão molar 1:4 para Sn/ureia. Visando a esclarecer a necessidade de usar duas etapas de purificação (calcinação e lavagem), foram obtidos difratogramas da amostra empregando quatro diferentes situações: 1) sem calcinação e sem lavagem (recém-preparado); 2) com lavagem e sem calcinação; 3) com calcinação e sem lavagem;

e 4) com calcinação e com lavagem (Figura 16). Nas lavagens, a proporção da solução ácida e do pó cerâmico foi a mesma para todos os ensaios.

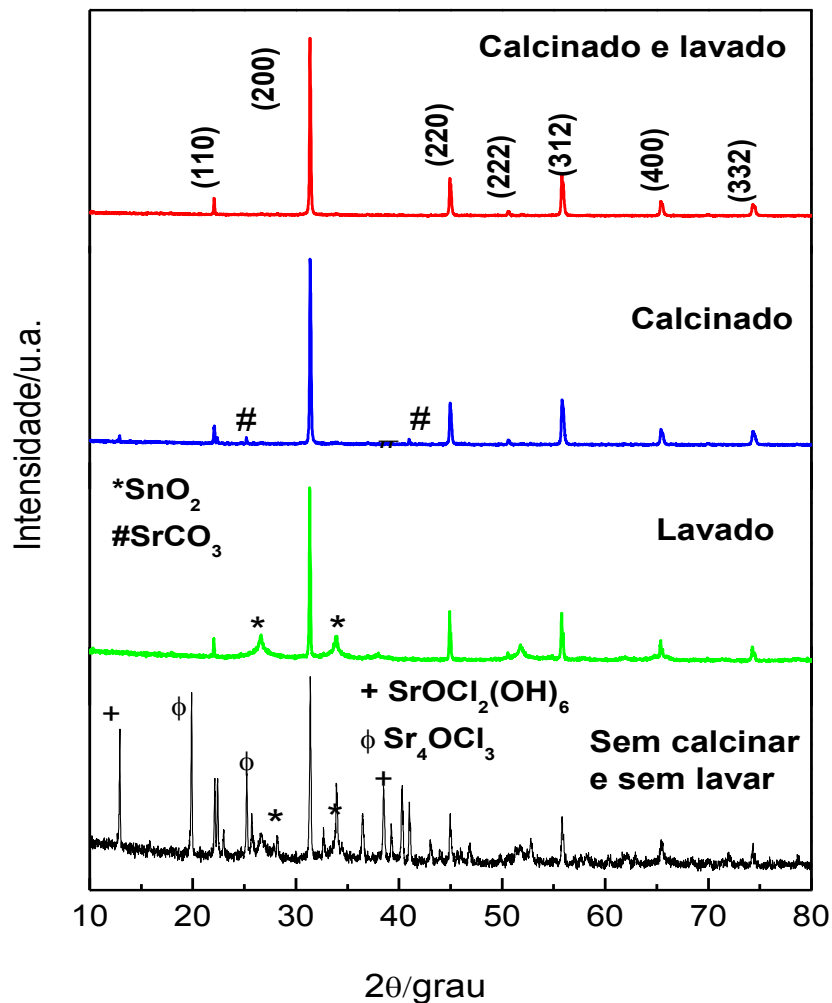


Figura 16. Difratoograma dos pós sintetizados (com razão Sn/ureia de 1:4, Sr/Sn 1:1, temperatura de combustão de 500°C). SrSnO₃ obtidos na: (a) situação 1 - sem calcinação e sem lavagem; (b) situação 2 – com lavagem e sem calcinação; (c) situação 3 – com calcinação e sem lavagem; e (d) situação 4 – com calcinação e com lavagem.

O difratograma do pó precursor não calcinado e lavado (situação 2) não apresenta os picos de difração do SrCO₃, porém a perda de massa foi superior a 50%, caracterizando a impossibilidade de lavar o material antes da calcinação. Além disso, nessa situação, o SrSnO₃ apresenta a fase secundária SnO₂. Nas amostras calcinadas e não lavadas (situação 3), observa-se a presença de impurezas com pico em 2θ = 13° (não atribuído) e picos de SrCO₃. A formação de fases secundárias, especialmente de

carbonato, é comumente relatada em perovsquita.^{197,205} A presença do carbonato é indesejável, pois sugere a decomposição incompleta dos precursores. Além disso, a impureza pode bloquear os sítios do estrôncio, interferindo no mecanismo de reação do catalisador.²⁰⁶

Geralmente, a formação do carbonato é minimizada sintetizando o pó em atmosfera inerte⁵⁶ ou pode ser eliminada do produto final por meio da decomposição térmica a temperaturas superiores a 1473 K.^{203,205} Os picos referentes às fases secundárias não foram identificados no difratograma do SrSnO₃ calcinado e lavado (situação 4). Sendo assim, as fases secundárias do SrSnO₃ sintetizado pelo método de combustão foram eliminadas com eficiência após a calcinação e a lavagem com solução de ácido acético.

3.1.1.4 Temperatura de Combustão

A temperatura é um parâmetro de síntese importante para iniciar a autocombustão do combustível. Assim, quando o sistema reacional é aquecido, o combustível reage num curto período de tempo liberando grande quantidade de gases. O desencadeamento da reação exotérmica permite que o sistema atinja altas temperaturas, o que favorece a formação dos óxidos.^{91,93}

Dessa forma, o efeito da temperatura de combustão sobre as características dos pós foi estudado nas temperaturas de 400 °C, 500 °C, 550 °C e 600 °C. Ao utilizar as duas últimas temperaturas (550 °C e 600 °C) na reação de combustão, observou-se a deposição, na parede do recipiente, de um produto rígido e com coloração mais escura, se comparado com as amostras em que se empregaram temperaturas mais baixas. Dessa forma, optou-se por utilizar temperatura de combustão de 400 °C a 500 °C, nas quais foi observada a formação de espumas mais porosas, características da síntese por combustão.

Os difratogramas e as micrografias dos pós cerâmicos sintetizados (razão Sn/ureia 1:4 e razão Sr/Sn 1:1 a 400 °C ou 500 °C, calcinados a 800 °C e lavados com solução de ácido acético), estão apresentados na Figura 17 e 18.

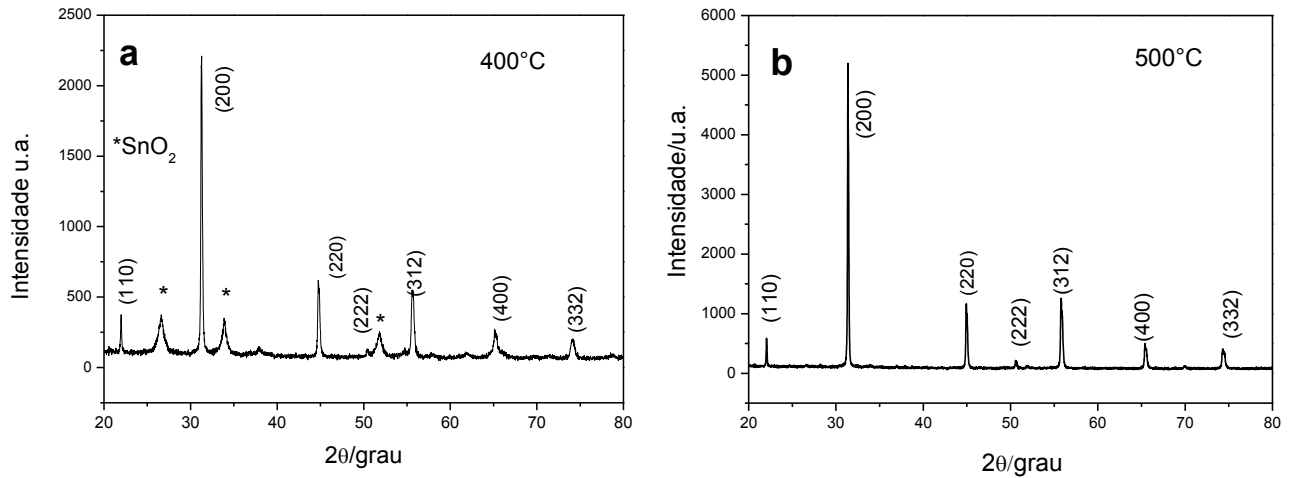


Figura 17. Difratomogramas dos pós cerâmicos obtidos com temperatura de combustão de 400 °C (a) 500 °C (b). Amostras foram calcinadas a 800 °C por 150 min e lavadas.

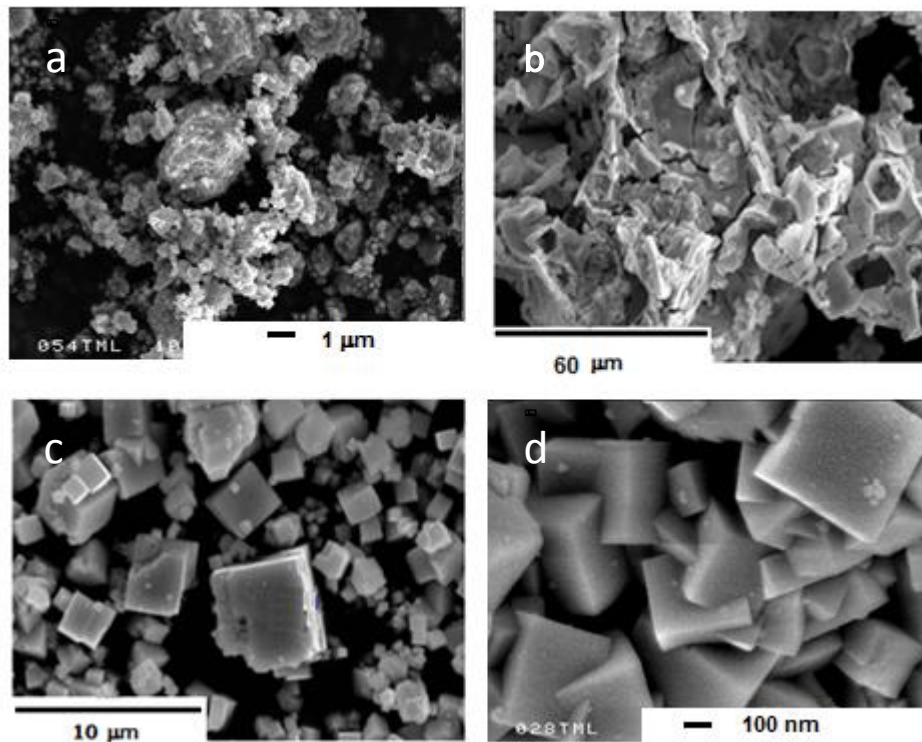


Figura 18. Micrografia dos pós obtidos com temperatura de combustão de 400 °C (a) e de (b) 500 °C (c) e (d). Amostras calcinadas a 800 °C por 150 min e lavadas.

O difratograma da Figura 17(a) mostra que ao utilizar a temperatura de 400 °C, o pó apresenta a fase secundária característica do SnO_2 . Nessa temperatura, houve formação

de sólidos com estrutura em forma de placas aglomeradas e com morfologia não definida, como se pode verificar pela micrografia apresentada na Figura 18(a e b). Por outro lado, a 500 °C, a amostra apresenta uma única fase (Figura 18(c e d)). A micrografia mostra que, nessa temperatura, há formação de partículas com estrutura cúbica e com tamanho menores que 10 µm.

Esses outros dois resultados evidenciam que o aumento da temperatura, de 400 °C para 500 °C, auxilia a eliminação da fase secundária SnO₂ e favorece a formação de partículas mais cristalinas, se comparadas à síntese empregando menor temperatura. Sabe-se que a maior cristalinidade pode favorecer as propriedades fotocatalíticas,¹⁸⁷ portanto as amostras sintetizadas a 500 °C foram escolhidas para a avaliação da atividade fotocatalítica.

3.1.2 Caracterização dos Pós-Cerâmicos Sintetizados por Reação no Estado Sólido

O outro método de síntese usado para obtenção do SrSnO₃ foi a reação no estado sólido. A síntese do SrSnO₃ por este método é bastante conhecida.^{33,85,87} Sendo assim, os parâmetros de síntese não foram variados e utilizou-se as condições descritas na literatura.

A Figura 19 apresenta os resultados da análise de raios X e MEV para os pós sintetizados. O difratograma do pó indica que o material foi obtido com pureza de fase e com alta cristalinidade, de modo que todos os picos que aparecem na Figura 19(a) podem ser atribuídos à fase ortorrômbica do SrSnO₃ (JCPDS 01-171189). Hadjarab *et al.*¹⁶² também obtiveram SrSnO₃ monofásico usando reação do estado sólido, como obtido neste trabalho. A micrografia mostra que a morfologia dos pós constitui-se de partículas agregadas, com relativo grau de sinterização e com diâmetro variando entre 100 e 300 nm - Figura 19((b) e (c)).

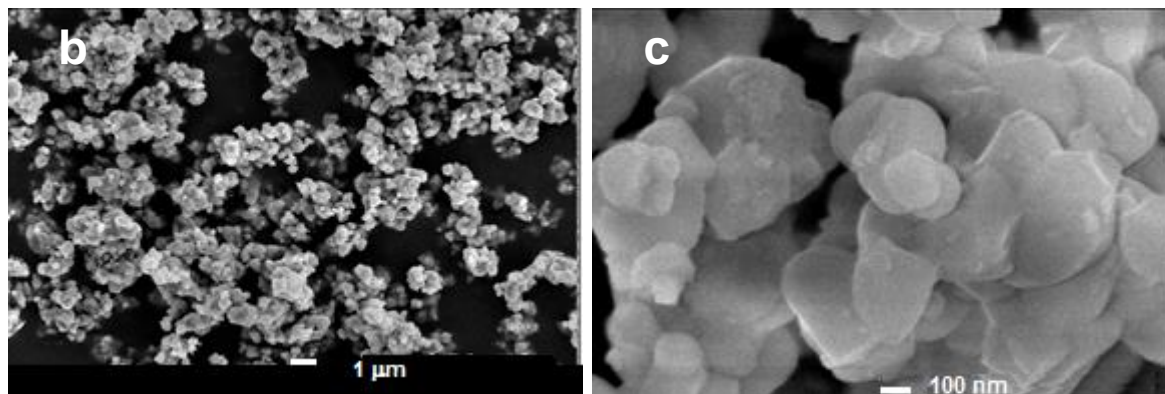
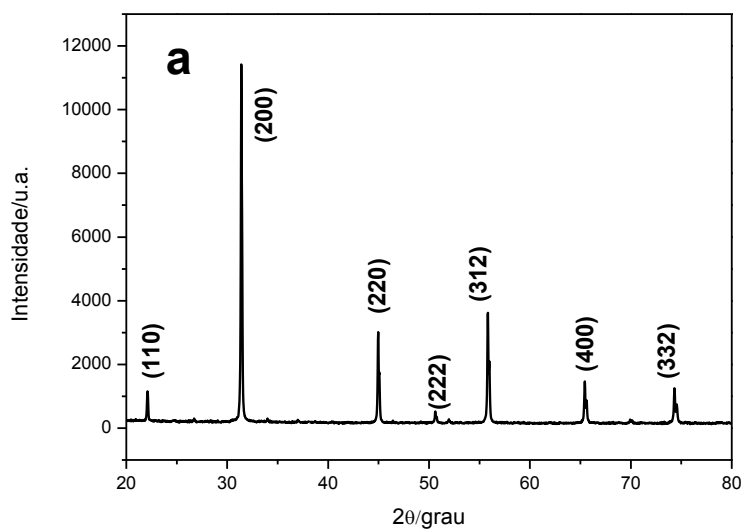


Figura 19. Difratoograma do SrSnO_3 sintetizado por reação no estado sólido (a) e micrografia (b e c) da amostra sintetizada por reação no estado sólido.

Mesmo obtendo o SrSnO_3 monofásico, a reação no estado sólido requer longo tempo de calcinação com temperatura mais elevada se comparada à síntese por combustão, tornando esse processo mais dispendioso e demorado. Por outro lado, o ES é um processo mais prático, pois não requer as etapas de calcinação e lavagem.

A área superficial específica determinada pelo método de BET usando isotermas de adsorção de N_2 foi de $2,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esse valor é inferior ao encontrado na literatura para amostras de SrSnO_3 preparadas pela reação no estado sólido.¹⁶²

As isotermas obtidas por meio da análise de adsorção e dessorção de N_2 , para o estanho estão representadas na Figura 20.

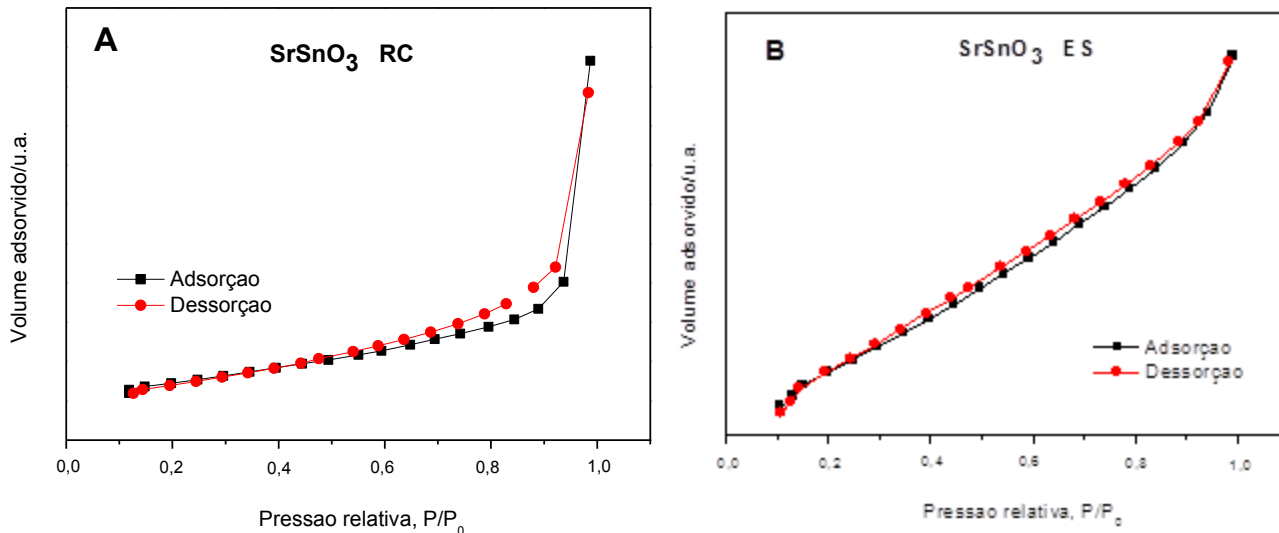


Figura 20. Isothermas de adsorção-dessorção do SrSnO₃ sintetizado por: (a) reação por combustão; e (b) reação no estado sólido.

As isothermas e histereses foram classificadas conforme as normas da IUPAC, apresentadas no Anexo A. O SrSnO₃, sintetizado por combustão e reação no estado sólido, aparentemente apresentaram isothermas do tipo II, conforme se verifica na Figura 20(a) e 20(b), características de sólidos que adsorvem N₂ em monocamadas e as multicamadas formam em maiores pressões até atingir a pressão de condensação.²¹⁰⁻²¹² Por apresentar forma estreita e inclinação na dessorção, as histereses apresentadas nas isothermas são classificadas como H3, associados a agregados rígidos de partículas em forma de placas, originando poros ou fendas.

3.2 Nitretação do Estanato de Estrôncio

A depender do método de síntese, o *band gap* do SrSnO₃ pode variar entre 3,5 eV e 4,1 eV.^{33,82,85,87,196,204} Esses valores são considerados altos se comparados a outros semicondutores como o WO₃, por exemplo, que possui *band gap* entre 2,5 e 3,0 eV^{207,208} e que é ativo em luz visível. A fotoatividade do SrSnO₃ só pode ser obtida com ativação

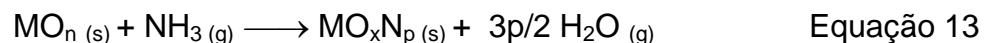
com comprimentos de onda menores que 302 nm, ou seja na região UV. Essa característica é uma forte desvantagem para seu uso em fotocatalise.

Diante disso, na tentativa de desenvolver semicondutores ativos fotocataliticamente em $\lambda > 400$ nm, a nitretação do SrSnO_3 foi feita por meio da reação de amonólise. Com esse objetivo, procurou-se sintetizar o oxinitreto do tipo $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ a partir de algumas amostras de SrSnO_3 obtidas pela síntese de combustão e pela reação no estado sólido. Como anteriormente mencionado, a incorporação de átomo de N às amostras pode diminuir o *band gap* por meio do deslocamento da posição do topo da banda de valência. Essa estratégia tem sido usada com sucesso para alguns óxidos.^{97,101,104,201-203}

O processo de nitretação gasosa, em atmosfera de amônia, foi utilizado e teve como finalidade preparar os pós cerâmicos com adição de N. Quando aquecida em uma temperatura entre 500 °C a 565 °C, a amônia gasosa, inserida dentro de um tubo selado contendo a amostra, se dissocia parcialmente, conforme mostrado na reação abaixo:¹⁰³



Na nitretação, a amônia é, ao mesmo tempo, redutor e fonte do radical N^\bullet , substituindo o oxigênio na estrutura do óxido precursor. Por sua vez, o radical H^\bullet formado captura o oxigênio substituído e o elimina na forma de vapor d'água, como se observa na Equação 13.¹⁷¹



Devido à instabilidade do radical N^\bullet , sua geração deve acontecer dentro do tubo quando a amostra já foi inserida. O fluxo, juntamente com a temperatura e o tempo de reação, pode ser modificado para propiciar uma condição que favoreça o aumento da concentração de nitrogênio desejável no produto formado.¹⁰³

Os primeiros testes de nitretação foram feitos com as amostras preparadas pela rota do estado sólido, nitretado sob fluxo de NH_3 a 600 °C/24 h, 650 °C/21 h e 750 °C/8 h. Na Figura 21, encontram-se os difratogramas dos oxinitretos obtidos nas diferentes condições de tratamento.

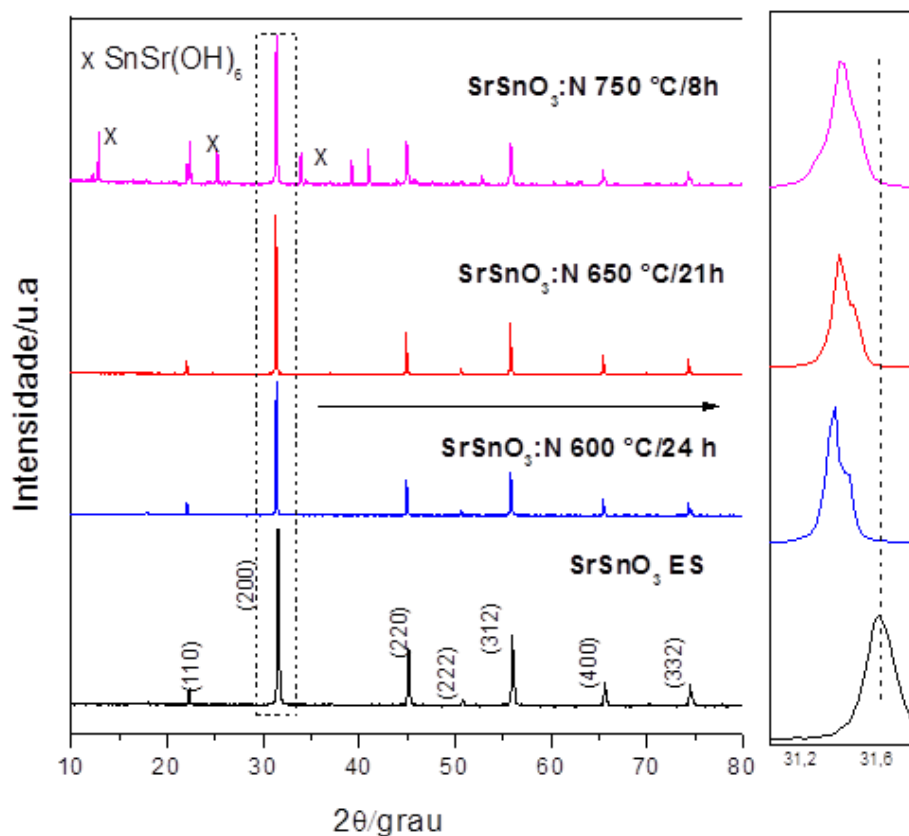


Figura 21. Difratogramas dos pós: (a) SrSnO_3 sem nitretar; (b) SrSnO_3 nitretado a $600\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$; (c) SrSnO_3 nitretado a $650\text{ }^\circ\text{C}/21\text{ h}$; e (d) SrSnO_3 nitretado a $750\text{ }^\circ\text{C}/8\text{ h}$.

Nos difratogramas, observa-se que, após os diferentes tratamentos de nitreção, a estrutura perovskita foi mantida, exceto para a amostra tratada a temperatura mais alta ($750\text{ }^\circ\text{C}/8\text{ h}$), para a qual foram observadas as fases secundárias, como a do $\text{SrSn}(\text{OH})_6$. Provavelmente, nessa temperatura, a reação entre o SrSnO_3 e o vapor de água, produzido na reação de amonólise gasosa, favorece a formação do $\text{SrSn}(\text{OH})_6$.

Os espectros Raman das amostras de SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3:\text{N}$ são mostrados na Figura 22.

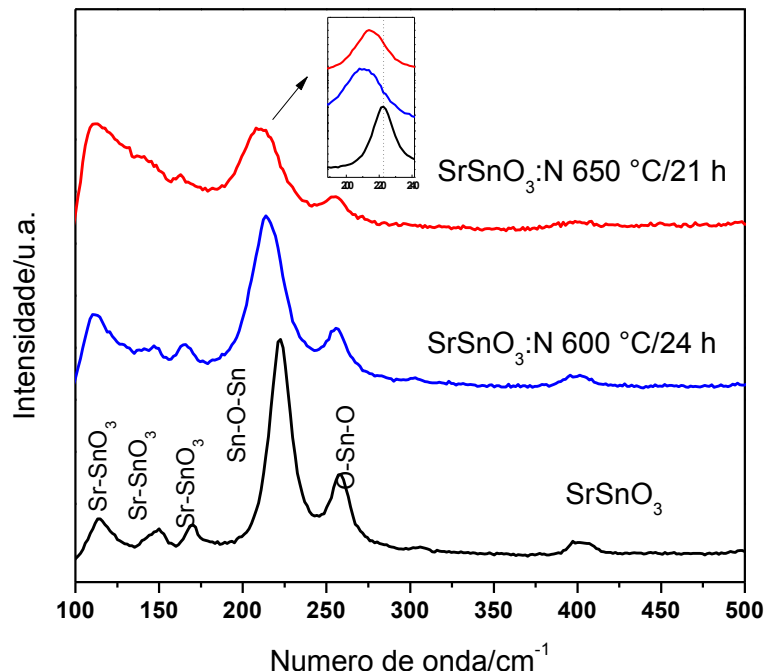


Figura 22. Espectros Raman: (a) SrSnO_3 sem nitretar; (b) SrSnO_3 nitretado a $600\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$; e (c) SrSnO_3 nitretado a $650\text{ }^\circ\text{C}/21\text{ h}$.




O SrSnO_3 apresentam 24 modos Raman ativos representado pelas formas irreduzíveis: $\Gamma_{\text{raman}} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$.¹⁹⁸ No entanto, no espectro Raman da amostra do SrSnO_3 sem nitretar, observa-se a presença de cinco bandas principais relacionadas com o modo de vibração típico de perovskitas. As principais bandas foram atribuídas de acordo com a literatura.^{198,203} As bandas em aproximadamente 115 , 146 e 170 cm^{-1} correspondem ao modo de rede Sr-SnO_3 ; a banda de maior intensidade em 222 cm^{-1} é atribuída ao modo A_g , que corresponde ao movimento de tesoura do grupo Sn-O-Sn ao longo do eixo c . A banda em 258 cm^{-1} é atribuída à variação de ângulo do grupo O-Sn-O no plano ab e ao movimento de tesoura em Sn-O-Sn perpendicular ao eixo c . Bandas adicionais com intensidades inferiores são observadas em 304 , 398 e 401 cm^{-1} e correspondem ao modo torcional de SnO_3^{2-} , vibração interna do octaedro.²⁰³

Nos espectros dos oxinitretos, as bandas que são atribuídas ao modo de rede Sr-SnO_3 em torno de 110 cm^{-1} alargam, enquanto a intensidade da banda em 150 cm^{-1} e 170 cm^{-1} reduz com o aumento da temperatura. Os resultados indicaram a presença de defeitos na estrutura do SrSnO_3 após a nitretação. Observa-se também uma tendência

geral ao alargamento e ao deslocamento das principais bandas para a região de baixa frequência, conforme pode se ver na ampliação da banda de maior intensidade ($\sim 220 \text{ cm}^{-1}$). As mudanças nos espectros sugerem que há um aumento na desordem a curto alcance e, por conseguinte, uma mudança de simetria nos octaedros SnO_6 . Um comportamento similar foi observado no trabalho de Yoon *et al.*¹⁷² quando o SrTiO_3 foi nitretado. Embora o SrTiO_3 possua estrutura cúbica, acredita-se que a introdução do N^{3-} à rede da perovskita favoreça a distorção dos octaedros BO_6 , que favorece um maior número de transições eletrônica. Como consequência, a eficiência fotocatalítica dos oxinitretos aumenta. Resultados semelhantes foram relatados quando o SrTiO_3 foi dopado simultaneamente com La e N ($\text{SrTiO}_3:\text{N}, \text{La}$).¹⁷³ A formação de estruturas menos ordenadas a curto alcance pode ser favorável, uma vez que distorções nos octaedros SnO_6 pode favorecer a atividade fotocatalítica.³³

A Tabela 3 mostra os valores da área superficial específica (S_{BET}) estimada pela isoterma de adsorção de N_2 , o teor de nitrogênio e oxigênio (% em peso medido por LECO®), a proporção molar de Sr/Sn, estimada por EDS, e a coloração das amostras SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3:\text{N}$.

Tabela 3. Área específica, teor de nitrogênio e oxigênio e cor do SrSnO_3 e do $\text{SrSnO}_3:\text{N}$ sintetizados por reação no estado sólido e nitretados em diferentes condições.

Condição de nitretação	Área $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Teor de O%	Teor de N%	Sr/Sn razão atômica	Cor
600 °C/24 h	14,7	18,3	0,065	0,885	 Cinza claro
650 °C/21 h	10,0	17,2	0,114	0,899	 Bege
SrSnO_3 ES	2,8	-	-	0,924	 Branca

Como esperado para a reação em estado sólido, o precursor do óxido de SrSnO_3 apresentou um baixo valor de S_{BET} (Tabela 3). Após o tratamento térmico sob NH_3 , o valor de S_{BET} aumentou de 4 a 5 vezes. O aumento da área superficial é típico do processo de nitretação e mais relevante para as amostras preparadas por meio da reação em estado sólido, ou seja, quando o óxido de precursor apresenta baixa área superficial.⁶⁷ Além do aumento da área superficial, houve um escurecimento das amostras, indicando que os

oxinitretos absorvem radiação no visível, como se pode ver nas fotografias digitais apresentadas na Tabela 3. Baixos teores de N e O foram encontrados para as amostras nitretadas (~ 0,09%). Para alguns materiais, usando condições de nitretação semelhante às utilizadas neste trabalho, é possível encontrar um teor de N relativamente maior. Por exemplo, Figueiredo *et al.*⁶⁷ observaram ~11,4% de N incorporado em (Zn,Ga)O_xN_y e Yang *et al.*²⁰⁹ observaram 5,2% de N no sistema TiO₂). Em perovskitas, entretanto, observa-se uma tendência à incorporação de baixos teores de N. Ebbinghaus *et al.*⁹⁹ relataram a formação do Sr_{1,02}Ti_{0,98}O_{2,95}N_{0,089} e Yoon *et al.*¹⁷² descreveram a formação do Sr_{0,972}TiN_{0,007}O_{2,928}.

Com base nos resultados obtidos para as amostras sintetizadas pela rota ES, optou-se por avaliar a influência do método de síntese do óxido precursor na formação do oxinitreto. Para tanto, os pós cerâmicos obtidos pela síntese por combustão e pela reação no estado sólido foram nitretados em diferentes temperaturas de reação. Foram utilizadas as temperaturas de 600 e 650 °C para a nitretação do SrSnO₃ com gás amônia.

Os difratogramas de raios X das amostras após o tratamento de nitretação (SrSnO₃:N) são apresentados na Figura 23. Para todas as amostras, a fase perovskita manteve-se como fase principal. No entanto, quando o SrSnO₃ é obtido por combustão, observa-se a formação de fases secundárias, dentre elas, a do Sn metálico (JCPDS 96-900-857), conforme se pode observar na Figura 23(A). Nenhum deslocamento sistemático dos picos foi observado para o SrSnO₃:N obtido por RC. Para as amostras SrSnO₃:N ES, um deslocamento dos ângulos de Bragg para valores menores de 2θ pode ser observado na Figura 23(B). Esse comportamento pode ser atribuído à pequena alteração nos parâmetros de rede para os oxinitretos obtidos por ES.

Na Figura 24 encontram-se os espectros Raman das amostras nitretadas.

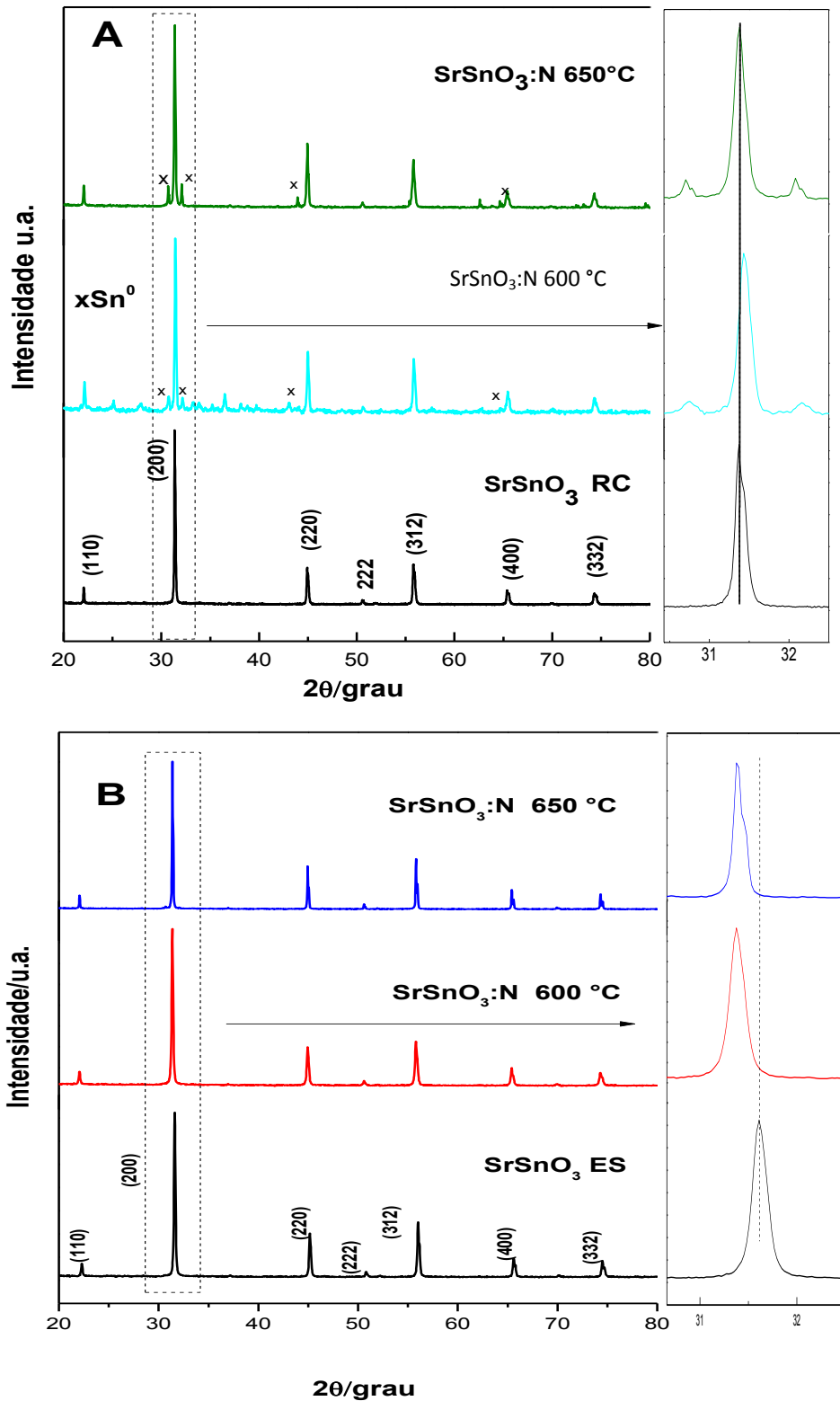


Figura 23. Difratogramas do pó: (A) SrSnO_3 sintetizado por reação por combustão (RC): SrSnO_3 sem nitretar; SrSnO_3 nitretado a 600 °C e SrSnO_3 nitretado 650 °C por 20 h. (B) SrSnO_3 sintetizado por reação no estado sólido (ES): SrSnO_3 sem nitretar; SrSnO_3 nitretado a 600 °C e a 650 °C por 20 h.

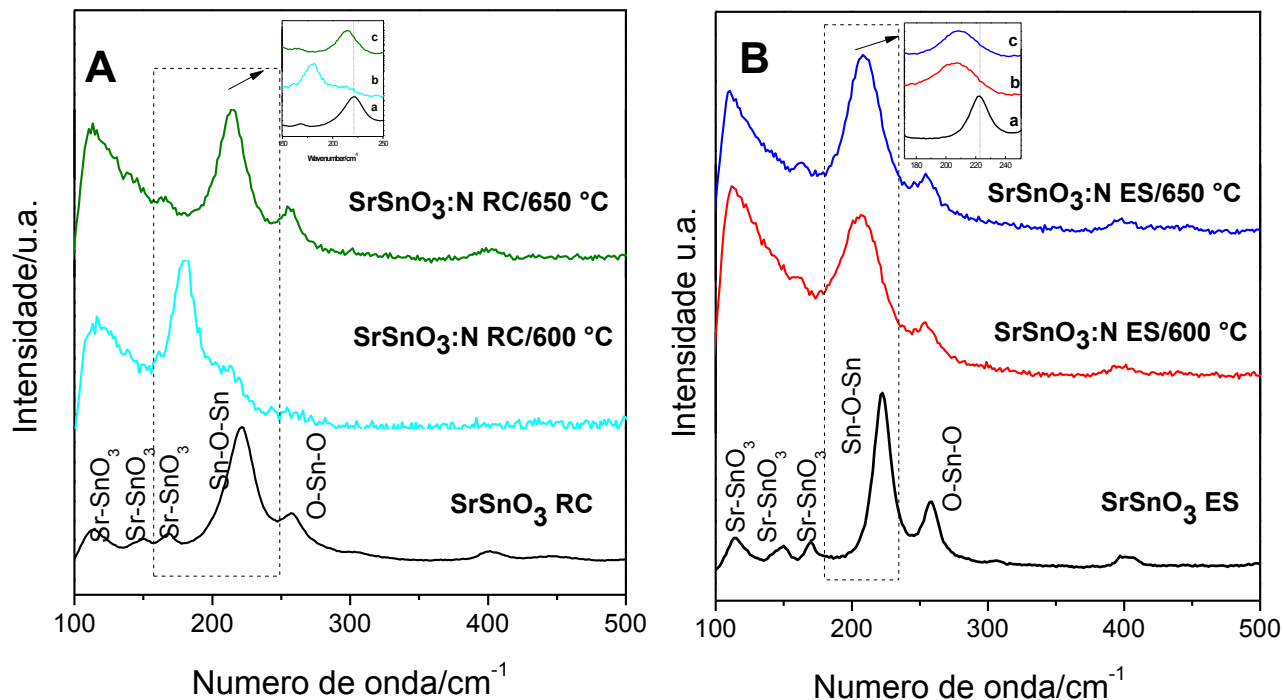








Figura 24. (A) Espectros Raman do SrSnO_3 sintetizado por combustão: SrSnO_3 sem nitretar; SrSnO_3 nitretado a $600\text{ }^\circ\text{C}$; e SrSnO_3 nitretado a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 h. (B) SrSnO_3 sintetizado por reação no estado sólido: SrSnO_3 sem nitretar; SrSnO_3 nitretado a $600\text{ }^\circ\text{C}$; e SrSnO_3 nitretado a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 h.

Para todas as amostras, nota-se uma tendência no alargamento e deslocamento nas bandas do Raman. Ao comparar ambos os métodos de sínteses (Figura 24(A) e 24(B)), pode-se observar que as amostras de SrSnO_3 obtida por combustão foi mais afetada pela variação da temperatura de nitretação. Para essa amostra observa-se o desaparecimento da banda em torno de 260 cm^{-1} e 400 cm^{-1} . Além disso, verifica-se que da banda de maior intensidade da amostra de $\text{SrSnO}_3\text{:N } 650\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou um forte deslocamento para esquerda, conforme se observa na ampliação do espectro mostrado na Figura 24(A).

A Tabela 4 traz os valores de área superficial específica, porcentagem de N e O das amostras que foram medidas pelo analisador LECO® TC-600, a proporção atômica Sr/Sn que foi estimada por EDS e as cores das amostras nitretadas por RC e ES.

Tabela 4. Área superficial específica (S_{BET}), teor de oxigênio e nitrogênio (medido por LECO®), composição Sr/Sn estimada por EDS e as cores dos óxidos ($SrSnO_3$) obtidos antes e depois da nitretação.

Condição de nitretação	S_{BET} $m^2 g^{-1}$	Teor de O%	Teor de N%	Sr/Sn Razão atômica	Cor
RC 600 °C	19,4	16,5	0,07	2,327	 Cinza escuro
RC 650 °C	10,0	16,9	0,10	1,875	 Cinza escuro
ES 600 °C	9,4	15,7	0,06	0,908	 Cinza claro
ES 650 °C	9,0	16,1	0,07	0,931	 Bege
$SrSnO_3$ RC*	7,8	-	-	1,119	 Branca
$SrSnO_3$ ES**	2,8	-	-	0,924	 Branca

*RC – reação por combustão aquosa; **ES – reação no estado sólido. As nitretações em 600 °C e 650 °C foram realizadas no tempo de 20 h.

Os óxidos preparados pelas duas rotas apresentam baixos valores de área superficial (S_{BET}) que, como esperado, aumentam em função da nitretação. Observa-se também que esse aumento é mais pronunciado para as amostras preparadas por ES.

Verifica-se um escurecimento em todas as amostras que sofreram nitretação em 600 °C e 650 °C por 20 h. No entanto, os oxinitretos obtidos por RC são mais escuros que os obtidos por ES, conforme mostrado nas fotografias digitais. Acredita-se que a presença de Sn metálico (como se observa nos difratogramas, Figura 23(A)), seja responsável pelo maior escurecimento dos oxinitretos obtidos por RC. O aumento na área superficial, assim como o escurecimento das amostras, é um indício da perda do O reticular e/ou a inclusão de N na estrutura das amostras.^{67,95,96}

As porcentagens de N e de O, assim como a razão molar Sr/Sn, estão listadas na Tabela 4. Qualquer que fosse a temperatura de nitretação usada, as amostras apresentaram baixos valores de N incorporado. Além disso, observa-se que não houve variação significativa do teor de N em função do método de síntese utilizado. Contudo, as amostras nitretadas apresentaram área superficial, escurecimento e atividade fotocatalítica (que será discutida a seguir) diferente quando comparados ao $SrSnO_3$ precursor. Portanto, é factível assumir que, de fato, ocorre a dopagem com o N, mas

provavelmente esta acontece principalmente na superfície do SrSnO_3 – e, portanto, não promove alterações no perfil do DRX (Figura 23). Assim, é razoável supor que pode haver uma região em que a concentração de N é muito maior (superfície) e outra região em que a concentração é insignificante (*bulk*).

Por outro lado, a relação Sr/Sn mostrou ser sensível ao método de síntese. Nas amostras produzidas por ES, a razão Sr/Sn se altera muito pouco em função da nitretação. Nas amostras produzidas por RC, a razão Sr/Sn praticamente dobra em função da nitretação. A segregação do Sn reduzido explica o aumento da razão Sr/Sn^e.

Dessa forma, observa-se que, durante a nitretação das amostras, dois diferentes processos ocorrem em virtude do método de síntese utilizado. Nas amostras produzidas por ES, observa-se que, considerando apenas o teor de N e O, as amostras apresentam um excesso de carga positiva, visto que os ânions N^{3-} e O^{2-} têm cargas diferentes. Assim, é necessário imaginar um mecanismo de compensação de carga para obter a eletroneutralidade das amostras.

Ebbinghaus *et al.*⁹⁹ sugerem que o mecanismo de compensação de cargas para perovskita nitretadas pode ocorrer por meio de: (i) geração de vacância de oxigênio, (ii) co-substituição aniônica e catiônica, (iii) oxidação do cátion B, ou (iv) redução da quantidade de ânions. Neste trabalho, dados de EDS mostraram que o SrSnO_3 sintetizado por reação no estado sólido é levemente deficiente em Sr. Além disso, os dados de DRX não mostram a presença de qualquer fase secundária contendo estanho reduzido (ex. SnO ou Sn^0) para a síntese via ES. Portanto, um caminho provável para atingir o balanço de carga é a perda de Sr^{2+} (que já ocorre naturalmente durante o tratamento térmico), somada à redução parcial de Sn (formação de Sn^{2+}) e/ou formação de vacância catiônica. Ocorre que, no caso das amostras preparadas por combustão, observa-se um excesso de Sr^{2+} . É possível, então, que nestas amostras, a redução do Sn^{4+} a Sn^0 seja o caminho preferido para o balanço de cargas. Essa hipótese é reforçada pelos dados de DRX.

^e É importante esclarecer que as medidas de EDS nas amostras nitretadas foram feitas pontualmente e que os valores mostrados na Tabela 4 correspondem à média de 10 medidas. Por serem amostragens pontuais, a contribuição do Sn^0 segregado não é observada. Por outro lado, nas amostras SrSnO_3 RC e SrSnO_3 ES, as medidas do teor de Sr e Sn foram feitas por meio da amostragem de uma área relativamente grande de amostra (*large spot*).

A microestrutura dos oxinitretos preparados por RC e ES foi observada por MEV (Figura 25).

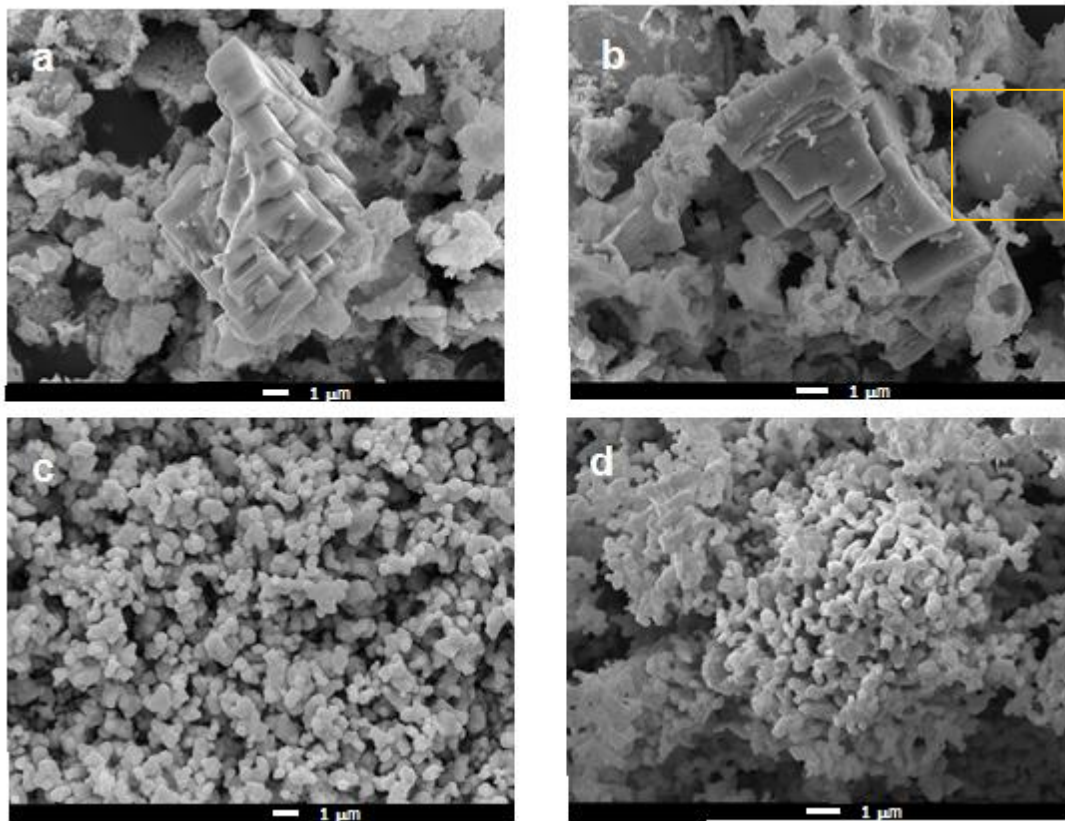


Figura 25. Micrografia do $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ sintetizado por reação em combustão e nitretado a temperatura de: (a) 600 °C e (b) 650 °C. $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ sintetizado por reação no estado sólido e nitretado a: (c) 600 °C e (d) 650 °C.

Nas amostras preparadas por reação de combustão, Figuras 25(a) e 25(b), observa-se que houve a formação partículas esféricas ou sem forma definida, as quais coexistem com as partículas cúbicas típicas do SrSnO_3 preparado por combustão como observado na Figura 18(c e d). Por outro lado, não há modificações significativas da morfologia em função da nitretação para as amostras preparadas por reação no estado sólido, onde as partículas esféricas se agregam e unem com partículas menores, conforme mostrado nas Figuras 25(c) e 25(d).

Para todos os oxinitretos, as isotermas são do tipo II e histerese H3, como apresentado nas isotermas do Apêndice 4. A histerese tipo 3 confirma a formação de agregados de partículas de SrSnO_3 , conforme mostrado na Figura 25.

3.3 Estudo Preliminar da Atividade Fotocatalítica do Estanato de Estrôncio e do Oxinitreto: descoloração do azul de metileno

O azul de metileno, ou cloreto de tetrametilitionina, é um corante catiônico com estrutura aromática heterocíclica que se dissocia em água formando ânions cloreto e cátions $C_{16}H_{18}N_3S^+$, conforme mostrado na Figura 26. Esse corante é bastante usado na indústria têxtil, além ser utilizado em outras aplicações, como corante bacteriológico, indicador ácido-base e de reações de oxidação-redução.^{34,35}

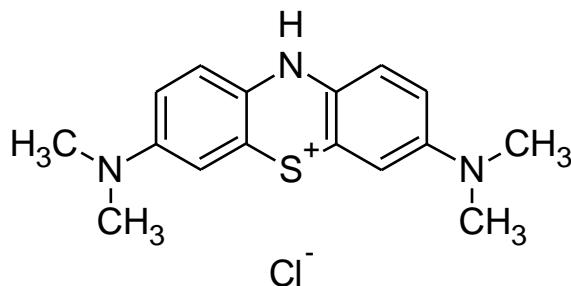


Figura 26. Representação da estrutura do azul de metileno. Fonte: adaptado de Serafim *et al.*⁴³

Por apresentar estrutura molecular simples e espectro definido, o AM pode ser facilmente determinado pelo método colorimétrico.⁴³ Por isso, o AM é amplamente usado como corante modelo para avaliar a adsorção de materiais porosos e, também, para avaliar a eficiência fotocatalítica de alguns semicondutores.^{36-43,174} Do mesmo modo, neste trabalho, a atividade fotocatalítica dos óxidos e oxinitretos, obtidos por RC e ES, foi avaliada pela descoloração da solução de AM utilizando radiação UV e visível ($\lambda = 254$ nm e 589 nm, respectivamente). A amostra de TiO_2 comercial foi utilizada como referência para comparar a eficiência dos outros semicondutores.

As alterações na concentração inicial da solução de corante AM foram acompanhadas por espectroscopia de absorção no UV-vis e estão apresentadas na Figura 27.

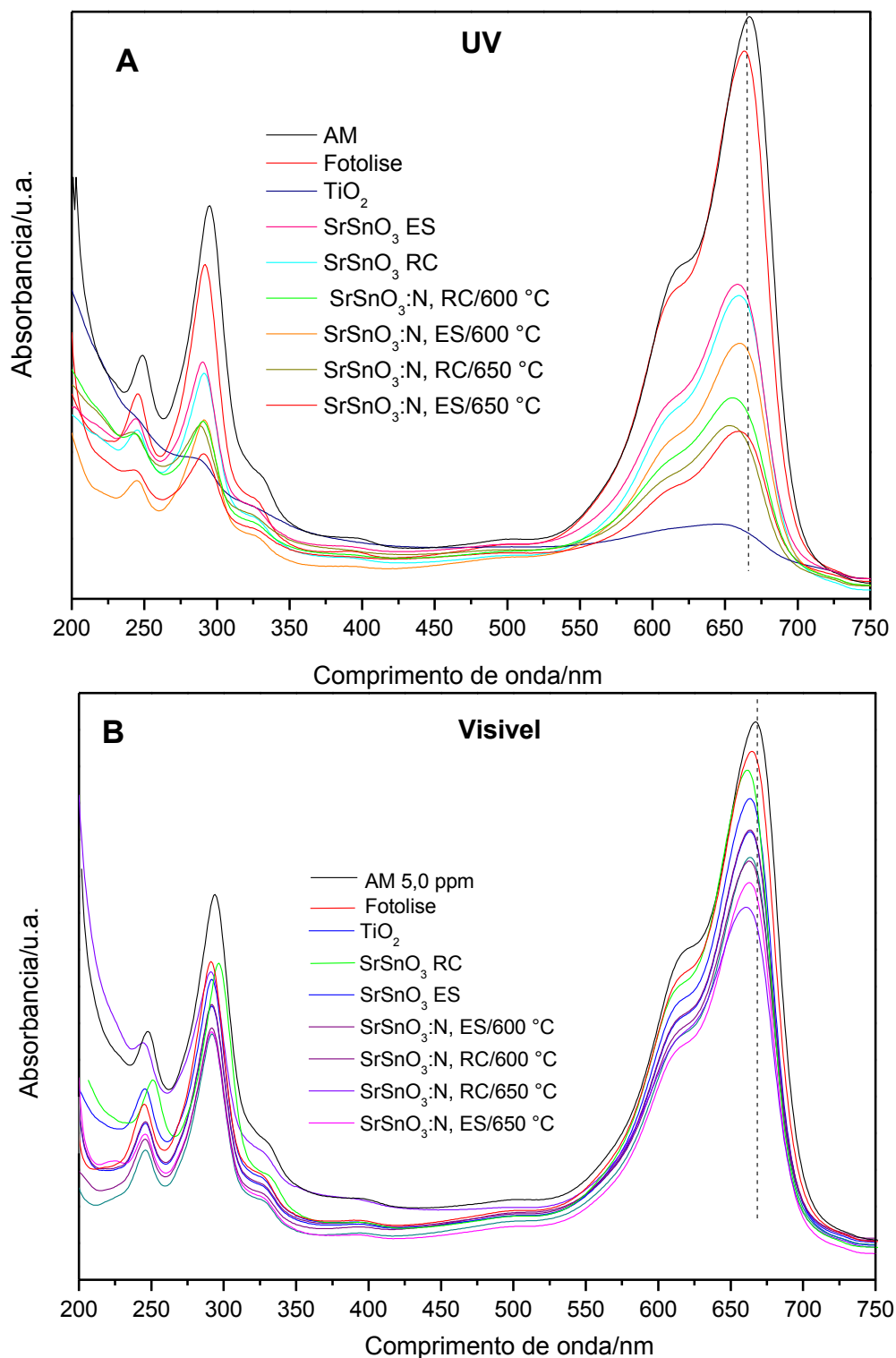


Figura 27. Espectros de absorção na região do UV-vis da solução de AM com concentração inicial de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ e após 200 min de fotólise e fotocatalise usando: (A) radiação UV e (B) radiação visível. Fotocatalise conduzida na presença dos semicondutores: TiO_2 , SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3\text{:N}$, sintetizado por RC e ES, nitretado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e $650 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 h.

Nos espectros do AM, a banda de maior intensidade de absorção na região do visível, $\lambda \sim 660$ nm, foi atribuída à transição $n-\sigma^*$ característica do grupo cromóforo. Alguns autores^{34,190} sugerem que a banda em 660 nm corresponde aos monômeros do corante. Já a banda que aparece sobreposta à de maior intensidade, observada próxima a 610 nm, pode ser atribuída aos dímeros formados pelas interações entre o solvente e as moléculas do corante em concentrações elevadas. A outra banda observada na região do UV, $\lambda \sim 290$ nm, corresponde à transição $\sigma-\sigma^*$.

Pode-se observar que modificações nos espectros das soluções de AM acontecem conforme se utilizam os tratamentos fotocatalíticos (Figura 27). Verificou-se, para todos os testes, que a banda de adsorção, correspondente ao grupo cromóforo, reduz sua intensidade e desloca para comprimentos de ondas menores. O deslocamento hipsocrômico verificado nos espectros da solução de corante fotocatalisada foi atribuído à presença dos intermediários do AM.

De acordo com alguns trabalhos da literatura, a fotodegradação do AM por semicondutores nanoestruturados, como o TiO_2 e o CdS ,^{43,177,178,213} produz intermediários formados pela desmetilação da molécula do AM, conforme mecanismo proposto na literatura^{34,43,176} (Figura 28).

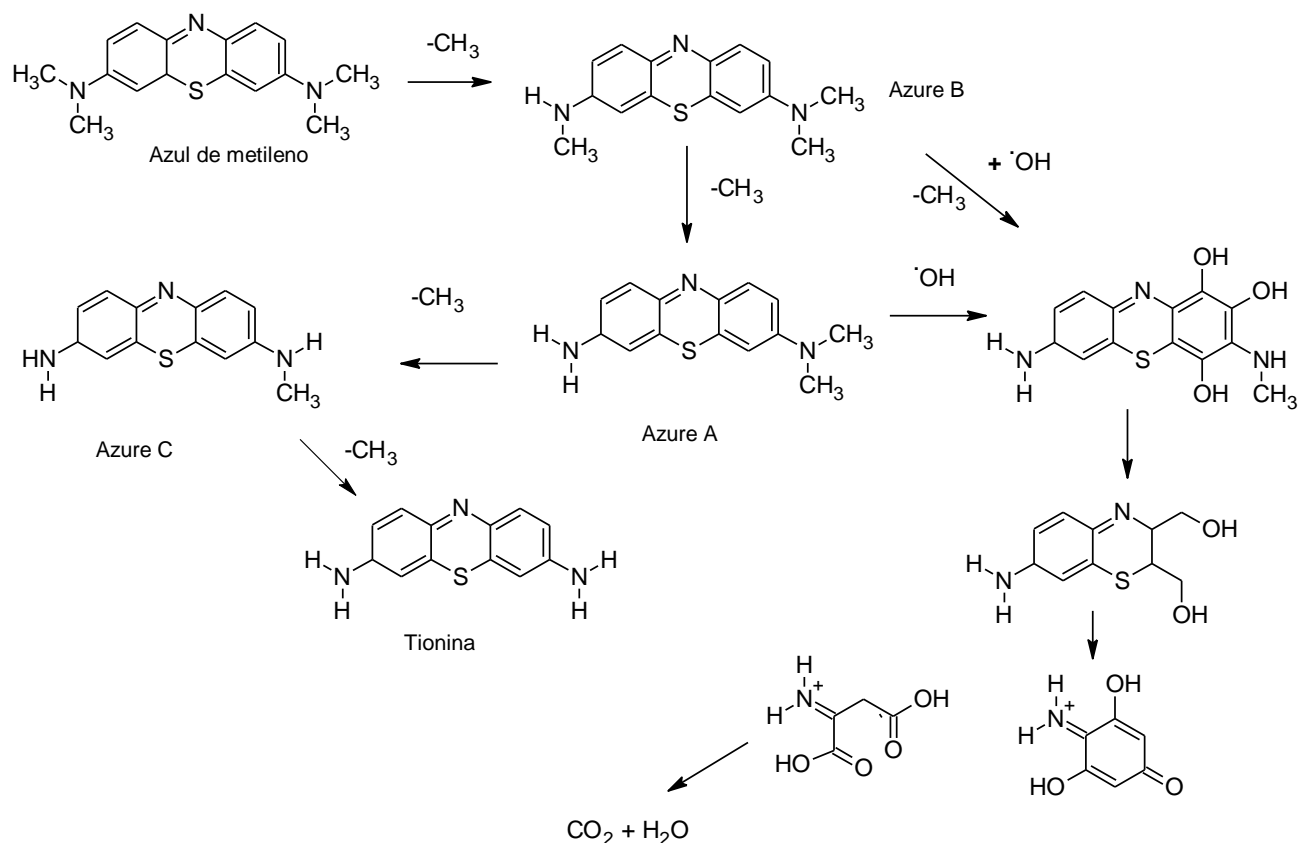


Figura 28. Representação do mecanismo proposto para fotodegradação do azul de metileno em solução aquosa. Fonte: adaptado de Gonçalves *et al.*,³⁴ Serafim *et al.*⁴³ e Melo *et al.*¹⁷⁶

A perda da metila na estrutura do corante ocorre na presença do radical hidroxila. Os intermediários (azure B, A, C e tionina), são formados gradativamente, indicando a oxidação da molécula do AM (Figura 28). Outros mecanismos propostos na literatura indicam a formação de intermediários produzidos por duas sucessivas hidroxilações até a completa mineralização, entretanto, no presente trabalho, nenhuma banda no espectro foi atribuída à presença dos compostos hidroxilados, possivelmente não foram gerados ou não são detectáveis na região UV/vis do espectro do corante.

Verifica-se que os testes fotocatalíticos usando radiação UV e visível apresentam distintos comportamentos. Quando o TiO_2 é utilizado como semicondutor fotoativado com luz UV, Figura 27(A), verifica-se maior diminuição na intensidade da banda de absorção comparada às amostras do SrSnO_3 e do $\text{SrSnO}_3:\text{N}$. Nos testes usando luz visível (Figura

27(B)), um aumento significativo na descoloração do corante é observado para as amostras SrSnO₃:N quando comparadas às amostras SrSnO₃ e TiO₂. Para todos os casos, os resultados mostram que a descoloração da solução do AM não é significativa quando se utiliza a fotólise direta, tendo em vista que o espectro coincide com o da solução antes do tratamento. Esses resultados se confirmam ao avaliar a eficiência de descoloração do corante apresentada na Figura 29.

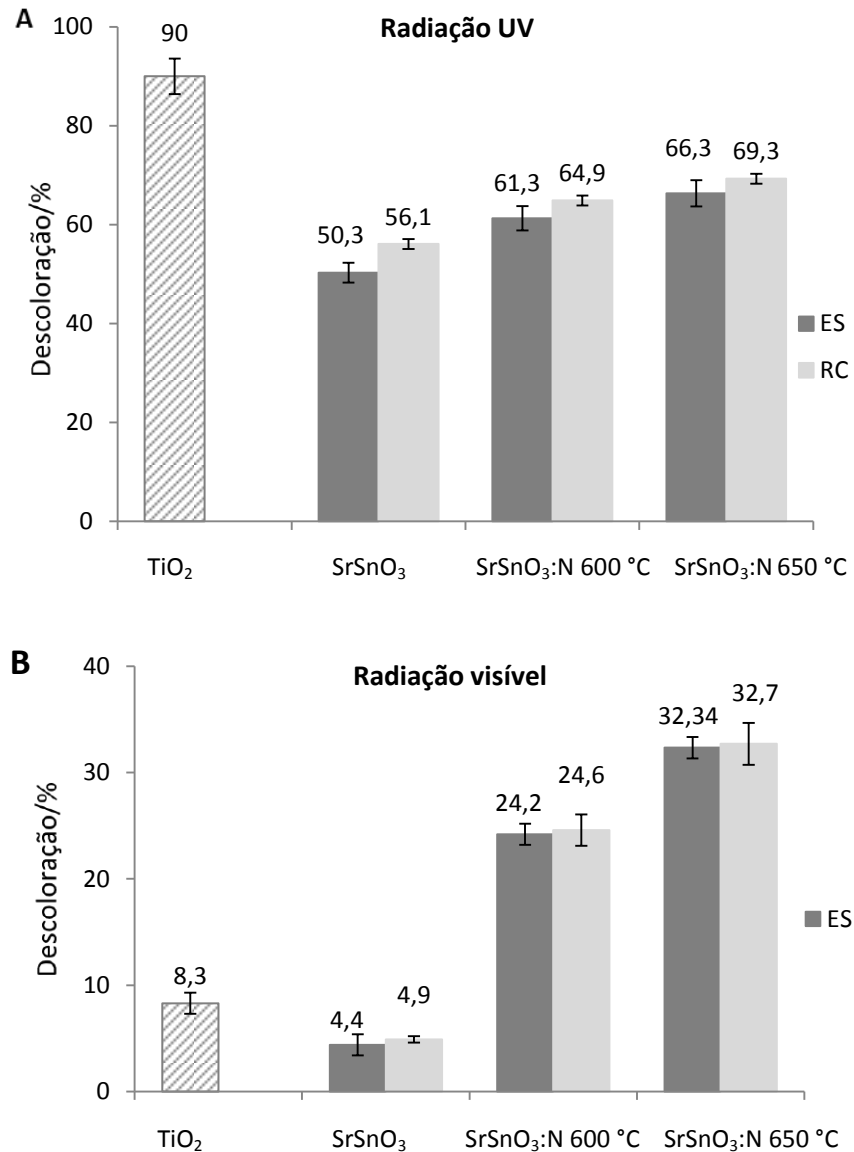


Figura 29. Porcentagem da descoloração do corante AM após 200 min usando radiação (A) UV, $\lambda = 254$ nm e (B) visível, $\lambda \sim 589$ nm. Fotocatálise conduzida na presença dos semicondutores: TiO₂; SrSnO₃ sintetizado por ES e RC; SrSnO₃:N nitretado a 600 °C e 650 °C por 20 h.

Como se observa, o TiO_2 foi o semicondutor mais fotoativo sob radiação UV do que o óxido e o oxinitreto de estrôncio (Figura 29(A)). No entanto, para o sistema SrSnO_3 , uma eficiência de até 56% foi alcançada, indicando que o óxido possui considerável atividade fotocatalítica. A decomposição fotocatalítica do AM mediada por oxinitretos de titânio¹⁸⁵⁻¹⁸⁹ e tântalo¹⁰⁵ foi estudada por outros autores. De acordo com seus resultados, a eficiência de degradação do corante variou de 30% a 90%. Assim como neste trabalho, os melhores resultados foram obtidos usando condições otimizadas, nas quais se empregam amostras de TiO_2 co-dopadas com N e Nb¹⁸⁹ e nanopartículas amorfas de $\text{TiO}_2\text{:N}$ irradiadas por 20 h.¹⁸⁵

A eficiente capacidade do SrSnO_3 em descolorir solução de AM foi também estudada por Junploy *et al.*³² Os resultados indicaram que, ao usar 100 mg de SrSnO_3 , a eficiência na descoloração de 100 mL de solução de AM é de 85% após 320 min de fotorreação utilizando radiação UV. Como as condições dos ensaios fotocatalíticos usadas por Junploy *et al.*³² e por este trabalho são distintas, torna-se difícil comparar a eficiência do processo. Entretanto, é possível observar que, de fato, o SrSnO_3 apresenta uma atividade fotocatalítica relativamente elevada.

Quando se comparam os óxidos obtidos pelos dois métodos de síntese empregados neste trabalho, verificou-se que o SrSnO_3 RC e o SrSnO_3 ES apresentaram desempenho fotocatalítico moderado e relativamente similar, com diferença de aproximadamente 6% na eficiência de descoloração. Por outro lado, observa-se uma tendência no aumento do desempenho fotocatalítico em função da nitretação (aumento de aproximadamente 16% quando comparada a eficiência do SrSnO_3 com o $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ sintetizados por ES). Provavelmente, esses resultados estão relacionados ao aumento da área superficial e a desordem a curto alcance observada para as amostras nitretadas. Áreas superficiais maiores podem representar maior disponibilidade/acessibilidade dos sítios ativos nos fotocatalisadores e maiores distorções dos octaedros SnO_6 que desfavorece a recombinação elétron-buraco.

Os melhores resultados, no entanto, foram observados quando a fotocatalise foi conduzida sob luz visível (Figura 29(B)). Os oxinitretos sintetizados mostraram atividade fotocatalítica consideravelmente mais elevada do que os óxidos precursores e o TiO_2 , com uma diferença de 7 vezes entre o desempenho das amostras nitretadas (~ 32% de

descoloração), em relação às não nitretadas (~ 4,6% de descoloração) e de 4 vezes se comparadas com o TiO_2 (8,3% de descoloração). Os resultados mostram que a introdução de uma pequena quantidade de N na superfície do SrSnO_3 foi capaz de afetar significativamente a estrutura eletrônica do material e, como consequência, sua atividade fotocatalítica.

Quanto aos métodos de síntese RC e ES, não foram observadas diferenças significativas nas atividades fotocatalíticas dos oxinitretos. Esse resultado sugere que o mecanismo de compensação de carga (perda de Sr^{2+} ou redução do Sn^{4+}) afeta pouco o desempenho fotocatalítico. Portanto, é possível afirmar que a atividade fotocatalítica dos oxinitretos seja governada pela introdução do N no óxido e, conseqüentemente, pelo reposicionamento das bandas de valência em função da introdução dos orbitais 2p do N.⁶⁹ É importante notar ainda que nenhuma interferência da fase secundária Sn^0 é esperada, uma vez que, para uma fase metálica, não é esperada nenhuma atividade fotocatalítica.

As Figuras 30, 31 e 32 apresentam a variação de concentração pelo tempo, o que permite inferir sobre cinética da reação. A Tabela 5 mostra as constantes cinéticas e os coeficientes de correlação dos testes de descoloração da solução do corante.

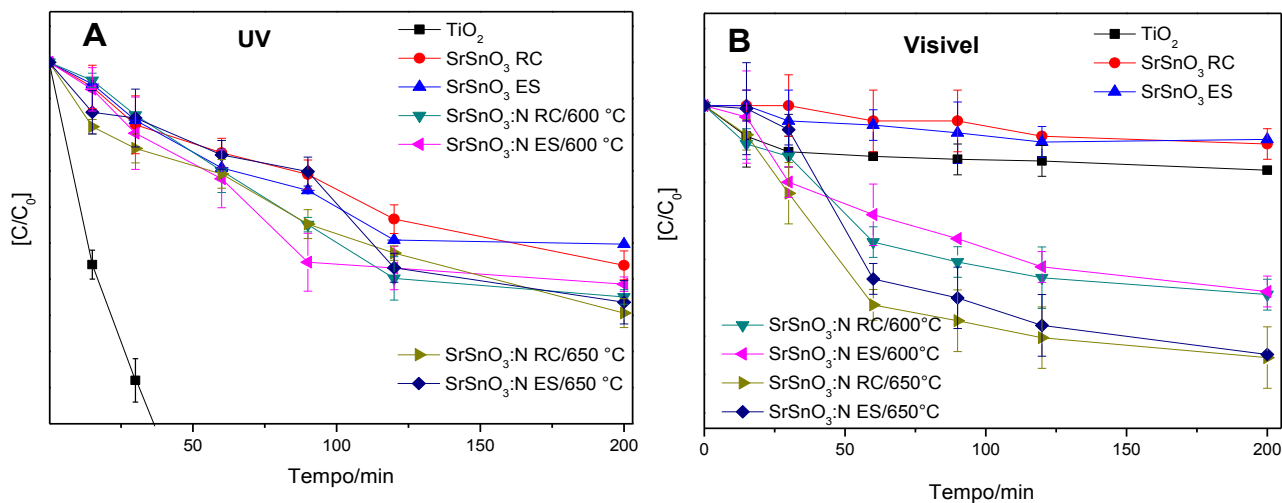


Figura 30. Concentração relativa da solução do corante AM após incidência com luz (A) UV e (B) visível, usando como fotocatalisador: TiO_2 , SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3\text{:N}$, sintetizado por ES e RC e nitretado a 600 °C e 650 °C por 20 h.

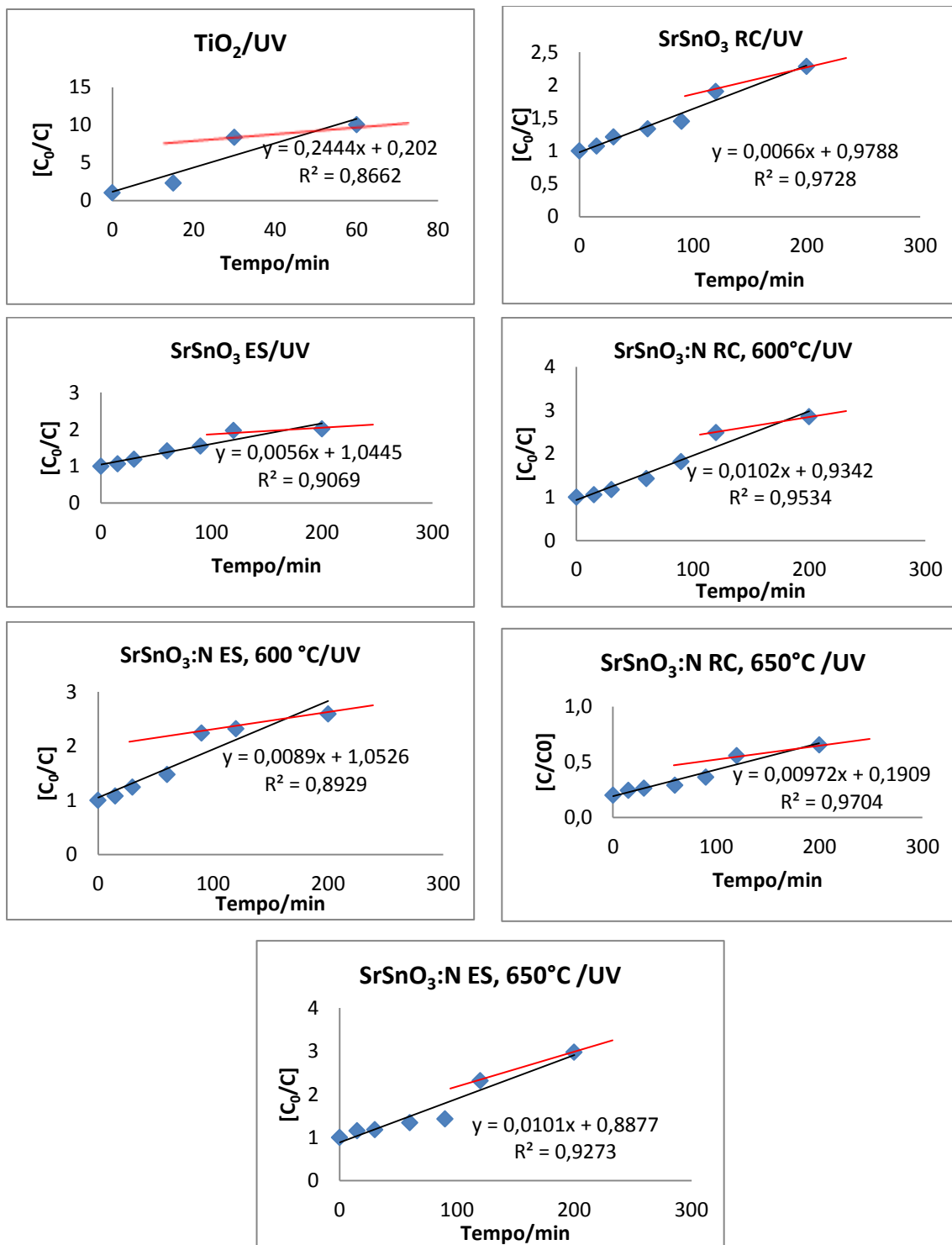


Figura 31. Gráficos de $[C_0/C]$ versus tempo de descoloração do AM. Fotocatálise utilizando TiO₂, SrSnO₃ e SrSnO₃:N (obtidos por RC e ES e nitretados a 600 °C e 650 °C), sob radiação UV.

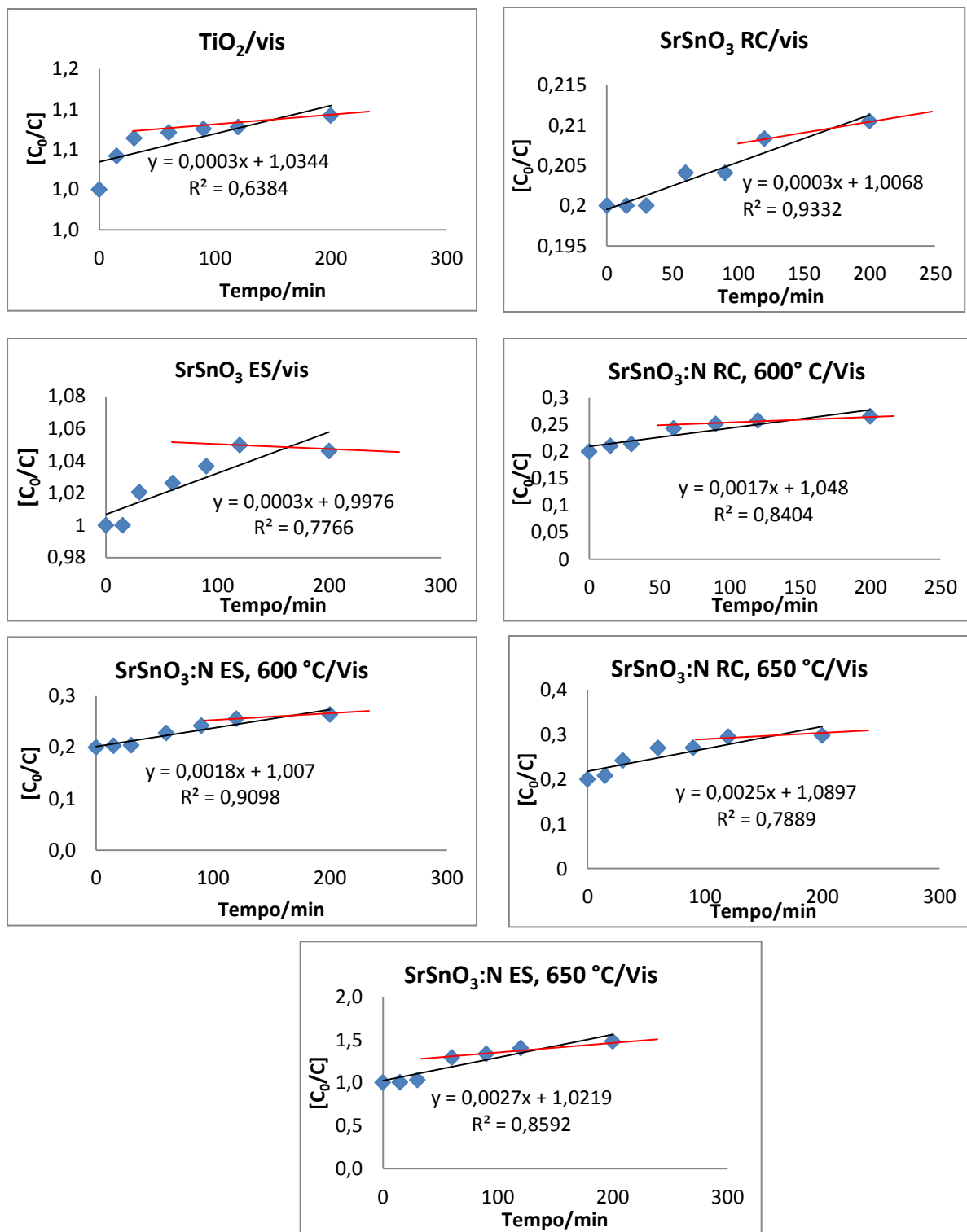


Figura 32. Gráficos de $[C_0/C]$ versus tempo de descoloração do AM. Fotocatálise utilizando TiO₂, SrSnO₃ e SrSnO₃:N (obtidos por RC e ES e nitretados a 600 °C e 650 °C), sob radiação visível.

Tabela 5. Constantes cinéticas e coeficientes de correlação dos testes de descoloração do AM após incidência com luz UV e visível. Fotocatálise conduzida na presença de TiO₂, SrSnO₃, SrSnO₃:N, sintetizados por RC e ES e nitretados a 600°C e 650 °C.

Teste fotocatalítico	Radiação UV		Radiação visível	
	k/min^{-1}	R^2	k/min^{-1}	R^2
TiO ₂	0,2444	0,87	0,0003	0,64
SrSnO ₃ RC	0,0066	0,97	0,0003	0,93
SrSnO ₃ ES	0,0056	0,91	0,0003	0,77
SrSnO ₃ :N RC, 600°C	0,0102	0,95	0,0017	0,84
SrSnO ₃ :N ES, 600°C	0,0089	0,89	0,0018	0,91
SrSnO ₃ :N RC, 650°C	0,0097	0,97	0,0025	0,79
SrSnO ₃ :N ES, 650°C	0,0101	0,93	0,0027	0,86

Foi feita uma avaliação da cinética da reação de descoloração do AM com ajustes de primeira ordem ($\ln[C/C_0]$ versus tempo) e de segunda ordem ($[C_0/C]$ versus tempo). Considerando-se o ajuste das retas obtidas, verifica-se que a descoloração do AM, sob luz UV, apresentou uma cinética de segunda ordem, melhor ajuste para os valores de R^2 (Figura 31 e 32). O fato da cinética de descoloração ter sido de segunda ordem sugere a existência de outra variável, além da concentração do corante, nas análises dos resultados que influencia diretamente no processo de reação fotocatalítica. Essa variável pode estar relacionada ao aumento da presença de produtos de degradação, à velocidade de geração dos radicais hidroxila ou, ainda, à quantidade de radicais que é gerada.

Apesar de ter obtido um melhor ajuste de segunda ordem, observa-se também que a concentração de AM em função do tempo não é linear, ou seja, etapas de degradação com velocidades diferentes onde os pontos experimentais não seguem uma sequência linear, como visto nas linhas vermelhas das curvas mostradas nas Figuras 31 e 32. A presença de duas etapas de degradação é outro fator que contribui com as proposições levantadas sobre a cinética da reação. Em uma primeira etapa, com tempo de 30 min para o TiO₂/UV e entre 90 e 120 min para os demais sistemas, é possível que a descoloração das moléculas de AM aconteça pela formação dos intermediários do corante. Em uma segunda etapa, os intermediários podem ser degradados, o que

contribuiu com os resultados apresentados nos espectros absorção, onde se observa diminuição das bandas na região do visível (Figura 27).

Ao comparar as eficiências dos diversos fotocatalisadores testados, observa-se que o TiO_2 apresenta, de fato, os melhores resultados. Esse resultado confirma os dados apresentados na Figura 30, em que se observa que o TiO_2 conseguiu descolorir a solução de AM mais eficientemente em tempo inferior a 50 min de reação. As constantes de velocidade, quando se utiliza o $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ e o SrSnO_3 sob radiação UV, foram de aproximadamente $0,01 \text{ min}^{-1}$ e $0,006 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Esse resultado confirma a melhor eficiência do oxinitreto quando comparado ao óxido precursor e mostra que não há correlação entre o método de síntese (ES ou RC) e a eficiência fotocatalítica, ou com a temperatura de nitretação ($600 \text{ }^\circ\text{C}$ ou $650 \text{ }^\circ\text{C}$).

Quando se utiliza a luz visível, uma cinética de segunda ordem também foi encontrada para todos os sistemas avaliados. Para os oxinitretos, o valor de k apresentou uma ordem de grandeza maior que o observado para todos os óxidos. Esses resultados reforçam o que foi anteriormente mencionado, isto é, que a atividade fotocatalítica dos oxinitretos foi maior para os ensaios conduzidos sob luz visível.

A cinética de descoloração do AM mediada por TiO_2/UV é bastante discutida na literatura.^{36,37,39,40,42} Diferentemente do encontrado neste trabalho, observa-se que, de forma geral, os trabalhos atribuem à degradação do AM uma cinética de pseudo primeira ordem. Apenas um trabalho trata da descoloração do AM mediada por SrSnO_3/UV , entretanto, os autores não fazem uma avaliação da cinética da reação.³² As diferenças observadas entre os resultados apresentados na literatura e aqueles observados neste trabalho podem estar associada a três fatores. O primeiro deles pode vir a ser de questões experimentais (reator, lâmpada, etc.). Nesse caso, pode-se considerar que as condições nas quais foram conduzidos os ensaios fotocatalíticos teriam afetado o processo, levando à formação de intermediários ou subprodutos - alteração da cinética da reação teria ocorrido.

O segundo fator a ser considerado é o fato dos ajustes de primeira e segunda ordem obtidos neste trabalho terem sido, em linhas gerais, similares. O valor de R^2 variou no máximo 0,05 unidades para os dois modelos de reação. Na literatura, ajustes de segunda ordem não são mencionados.³⁶⁻⁴³ Em todos os casos, ajustes de $\ln[C/C_0] \times t$ ou

um ajuste de adsorção com o modelo de Langmuir-Hinshelwood foram usados como argumento para a cinética proposta. Considerando isso, talvez não haja uma variação na cinética da reação. Possivelmente a diferença principal decorra da forma como os modelos foram ajustados. De qualquer forma, optou-se, neste trabalho, por apresentar uma cinética de segunda ordem, pois esta, apesar da pequena diferença em R^2 , forneceu os melhores ajustes.

O último ponto a ser considerado é o fato de que alguns trabalhos apresentam curvas para apenas 90 minutos de exposição (como por exemplo Hoaus *et al.*³⁷). Isso porque esses trabalhos abordam a fotodegradação mediada por TiO_2 e, desse modo, tempos maiores não são necessários. Nos dados obtidos neste trabalho, se apenas os primeiros pontos da curva (até $t = 100$ min) forem considerados, é possível ter um melhor ajuste para pseudo primeira ordem. Por outro lado, as curvas do TiO_2 apresentaram uma relativa dispersão dos pontos e um ajuste insatisfatório para pseudo primeira ordem. Por essa razão, optou-se por manter o ajuste de segunda ordem neste trabalho.

Os valores da constante cinética (Tabela 5) indicam que a velocidade de descoloração do AM é maior quando se utiliza radiação UV. Entretanto, apesar de possuir uma cinética mais lenta, a possibilidade do uso da radiação visível abre grandes perspectivas para a fotocatalise, tanto no que se refere a questões de custo (uso de radiação solar) quanto a questões de saúde e meio ambiente (não utilização de radiação UV).

Os testes de adsorção do corante nos fotocatalisadores, conduzidos sem incidência de radiação UV, também foram realizados. Os resultados são mostrados na Figura 33.

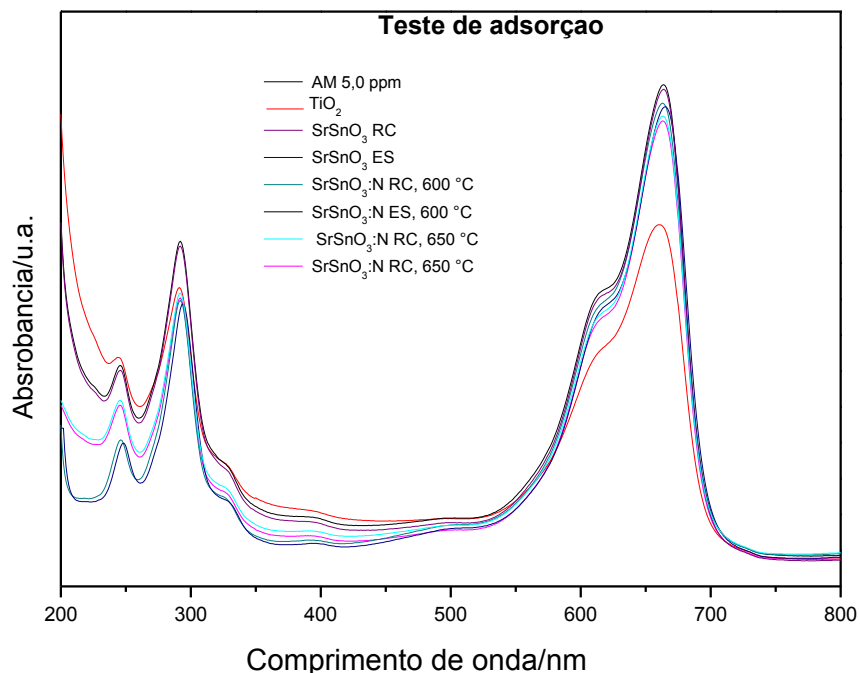


Figura 33. Espectros UV-visível de adsorção do corante após 200 min de teste sem irradiação UV na presença dos semicondutores: TiO_2 , SrSnO_3 (sintetizado por reação por combustão e estado sólido), $\text{SrSnO}_3:\text{N}$ (nitretado a 600 °C e 650 °C).

Os resultados indicam que todos os fotocatalisadores sintetizados apresentaram baixa absorção ao corante AM, com valor máximo de 6,8% utilizando-se o SrSnO_3 RC, como se observa na Figura 33. Essa baixa adsorção reforça os dados da literatura,^{31,32} mostrando que o SrSnO_3 é um fotocatalisador indireto. Os oxinitretos obtidos, neste trabalho, apresentaram o mesmo comportamento do óxido precursor (adsorção de até 5,9%), ou seja, o mecanismo indireto favorece a geração dos radicais $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot$ e $\text{HO}_2\cdot$, formados a partir da água e do oxigênio adsorvidos na superfície do fotocatalisador, os quais são responsáveis pela descoloração da solução do corante.

Depois de avaliar a eficiência do processo na degradação do corante modelo, avaliou-se o comportamento dos fotocatalisadores após sua utilização. Para isso, a cada ensaio, os fotocatalisadores SrSnO_3 RC e ES, bem como, o $\text{SrSnO}_3:\text{N}$ ES nitretado a 600 °C foram filtrados, lavados e secos para serem usados repetidamente em outros testes de descoloração usando radiação UV. Após cada uso, a eficiência fotocatalítica do

SrSnO₃ foi medida, como anteriormente, para serem calculadas as porcentagens de descoloração do corante, como mostrado na Figura 34.

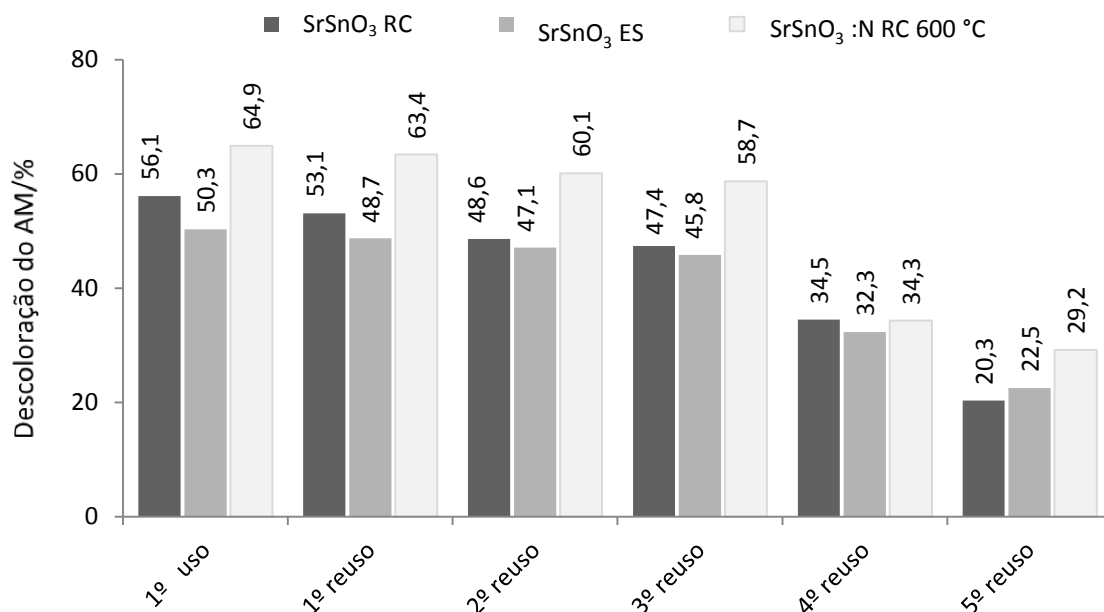


Figura 34. Eficiência fotocatalítica dos semicondutores: SrSnO₃ RC, SrSnO₃ ES e SrSnO₃:N RC. Porcentagem calculada antes e depois de cinco ciclos com duração de 200 min cada.

Observa-se, no gráfico (Figura 34), que a porcentagem da eficiência fotocatalítica nos três primeiros reusos apresentaram valores próximos aos encontrados para os testes sem reuso (diminuição de aproximadamente 10%). Até o quinto ciclo de reutilização, a diminuição da atividade fotocatalítica (cerca de 36% de redução para a amostra SrSnO₃ RC e 45% para o SrSnO₃ ES e o SrSnO₃:N) sugere que há inativação dos sítios, provocada possivelmente pela adsorção de moléculas intermediárias que foram geradas na descoloração do AM.

É importante informar que, embora os dois métodos de síntese produzam amostras que exibem praticamente a mesma atividade fotocatalítica frente ao corante AM, o SrSnO₃ obtido pelo método de combustão é em média 8,5 vezes mais barato que o óxido obtido por reação no estado sólido, considerando os custos energéticos do tratamento térmico (calculado pela potência do forno). Por outro lado, a síntese por ES é um método

simples e não produz gases tóxicos como a RC. Assim, é importante avaliar quais são as vantagens e as desvantagens para a escolha de cada método de síntese.

3.4 Caracterização da Água de Lavagem do Biodiesel

O biodiesel produzido pela transesterificação metílica do óleo de soja teve rendimento em volume de aproximadamente 87,8% de biodiesel e geração de 9,4% de glicerina, subproduto indesejável na reação. A glicerina foi separada do meio reacional por decantação, e, na sequência, o biodiesel foi lavado para retirada das impurezas, constituídas basicamente pelo excesso de reagentes e subprodutos da reação. Desse modo, a água residual da purificação do biodiesel pôde apresentar em sua composição: catalisador, metanol e ácido graxos - reagentes que não reagiram; glicerina, sabão, biodiesel, mono, di e triglicerídeos.

No processo de lavagem do biodiesel, foi usado, primeiramente, solução de ácido fosfórico e depois água. A água residual foi obtida numa proporção de 1:3 v/v, ou seja, para cada litro de biodiesel são utilizados 1 L de solução ácida e 2 L de água - volume total de 3 L de água de lavagem para cada litro de biodiesel. Na lavagem, a formação de emulsões dificultou a separação da fase aquosa (água residual) e da fase orgânica (biocombustível). A emulsão aconteceu, principalmente, pela presença de ácidos graxos e sabão. Em meio ácido, observou-se que, a cada processo de lavagem, houve diminuição da turbidez. No entanto, quando se adicionou a primeira fração de água à fase orgânica, observou-se aumento da emulsão. À medida em que a lavagem com água ia sendo realizada, a quantidade de sabão ia diminuindo e a fase orgânica tornando-se mais límpida, o que indica a remoção das impurezas contidas anteriormente no biodiesel.

As duas amostras da água de lavagem do biodiesel, solução ácida e água, foram denominadas, respectivamente, por primeira e segunda água residual. Essas amostras foram, preliminarmente, caracterizadas e os valores médios dos resultados obtidos estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados da caracterização da primeira e segunda água de lavagem.

	1ª água residual	2ª água residual
DQO mg O ₂ L ⁻¹	304000 ± 17600	24000 ± 1324
¹ TOG mg L ⁻¹	3274 ± 568	826 ± 52
² TOG mg L ⁻¹	3553 ± 327	798 ± 77
Gly mg L ⁻¹	12492 ± 950	192 ± 22
pH	1,9 ± 0,4	4,5 ± 0,8

DQO – Demanda Química de Oxigênio obtida pelo método titulométrico; TOG – teor de óleos e graxas; Gly – glicerina; ¹TOG obtido pelo método do EPA e ²TOG obtido pelo método adaptado de Suehara *et al.*¹⁷

As águas residuais apresentaram teores de DQO, TOG e glicerina distintos, pois a primeira lavagem (ácida) remove grande parte das impurezas contidas no biodiesel, as que são solúveis em água, removendo-as, portanto, quase que totalmente na primeira lavagem. Os resultados mostram que as duas águas residuais, no entanto, contém elevada carga orgânica. Na literatura, a mesma tendência foi relatada para a água residual do biodiesel, mas os valores são diferentes aos encontrados por outros autores.^{15-17,24-27,30} Essa divergência de valores é ocasionada, principalmente, pelos métodos de síntese que empregam diferentes matérias-primas e pela diversificada quantidade de solvente usada para lavar o biodiesel. Observa-se, ainda, que os valores de TOG obtidos pelos dois métodos (1 e 2) apresentaram valores análogos. Por isso, o procedimento 2, usando menores quantidades de água residual e solvente, foi usado para a determinação de óleos e graxas de outras amostras.

Além das características físico-químicas, o aspecto físico das águas residuais foi observado a cada lavagem. Na primeira água, a solução ácida neutralizou o meio reacional básico e também favoreceu a desemulsificação dos ácidos graxos que não reagiram na transesterificação. A solução ácida desfavoreceu a emulsificação, o que foi confirmado pela menor turbidez da primeira água residual se comparada à segunda água residual. Na literatura, alguns trabalhos relatam que a água de lavagem do biodiesel possui uma ampla faixa de valores de pH (3 a 11).^{15-17,26,30,142,151} É possível que essa variação tenha relação ou com a matéria-prima empregada ou com a quantidade de catalisador usada na reação de transesterificação, mas uma água residual alcalina indica ineficácia no processo de purificação do biodiesel,¹³⁹ desfavorecendo o tratamento da

água residual, como, por exemplo, a coagulação/floculação, que é normalmente utilizada para remoção de óleos e graxas.¹⁴⁸

Comparando os valores de pH com os limites estabelecidos pela legislação brasileira, verificou-se que a água residual de lavagem obtida neste trabalho possui valor de pH abaixo da faixa exigida para condições de lançamento de efluentes - pH entre 5 e 9 é estabelecido pela Resolução n. 430/11 do CONAMA. Quanto ao TOG, os valores também estão acima do permitido pela mesma legislação, que estabelece valores máximos de até 50% para lançamento de efluente contendo óleos e graxas. Os resultados iniciais da caracterização da água de lavagem indicam que, para todos os parâmetros avaliados, os valores ultrapassam os limites recomendados para não interferir no equilíbrio do ambiente. Assim, por apresentar alta carga orgânica e baixo valor de pH, a água residual do biodiesel possui características que embasam as propostas deste trabalho, de que a água residual do biodiesel deve ser tratada adequadamente para ser lançada em um corpo receptor, se esse for o meio usado para o descarte final. O tratamento adequado pode permitir ainda o reaproveitamento da água para outros fins.

Após essa caracterização inicial, as duas amostras de águas residuais foram misturadas, armazenadas em um frasco âmbar e caracterizadas. Durante a realização das análises, observou-se que a amostra era bastante heterogênea, apresentando uma considerável diferença nos valores de DQO, TOG e glicerina (valores médio de 313 200,0 mg L⁻¹, 5678,2 mg L⁻¹ e 2802,3 mg L⁻¹, respectivamente), mesmo que essas análises fossem repetidas por diversas vezes. Em algumas alíquotas, observou-se nitidamente a presença de uma segunda fase orgânica dispersa sobre a superfície da água residual. Em outras alíquotas, observou-se uma turbidez acentuada. Isso se deve ao alto teor de óleos e graxas e de glicerina observado, em especial na água da primeira lavagem. O alto teor de compostos imiscíveis e a tendência à formação de emulsões tornaram a amostra bastante heterogênea.

Algumas tentativas para diminuir a heterogeneidade da água residual foram feitas. Inicialmente, tentou-se solubilizar a fase orgânica em lauril sulfato de sódio e dodecilbenzeno sulfato. No entanto, o teste de solubilidade turvou a amostras, o que influenciaria diretamente na fotocatalise, além de aumentar o valor de DQO. Outra tentativa de minimizar esse problema foi feita separando a fase orgânica da fase aquosa.

Assim, a água residual de lavagem do biodiesel foi colocada em um funil de separação. Depois de decantada, a fase mais densa (ou fase aquosa) foi separada e recolocada no funil de separação por mais duas vezes. A fase aquosa restante (amostra a ser utilizada na fotocatalise) ficou sob agitação magnética a temperatura ambiente. Este procedimento apresentou os melhores resultados e foi adotado nas demais etapas do trabalho.

Apesar da decantação, a água de lavagem ainda apresentava-se heterogênea. Para avaliar esta heterogeneidade, foi realizada uma amostragem com 10 alíquotas, para as quais foram determinadas a DQO e o teor de glicerina. Os valores de DQO e glicerina de cada alíquota, bem como os valores médios e desvios padrão, estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados da caracterização da água residual obtida pelo biodiesel sintetizado com óleo de soja.

Alíquota*	DQO** mg O ₂ L ⁻¹	Gly mg L ⁻¹
1	52760	1990
2	49600	2350
3	68120	2921
4	59330	3620
5	41760	2410
6	40000	1960
7	47900	2181
8	51850	2987
9	62481	3217
10	63011	2566
Média	52 305	2 488
Desvio padrão	9359	550

*Alíquotas da água residual coletadas a cada 15 min, sob agitação constante.

**DQO – determinada pelo método colorimétrico.

Observou-se que, para todas as alíquotas, a água de lavagem obtida a partir do óleo de soja possui diferentes valores de DQO e de glicerina, apresentando um alto valor de desvio padrão para a média. No processo de lavagem do biodiesel, verificou-se que houve a formação de emulsão, que persistiu até ao final da lavagem com água. A existência da emulsão pode explicar, em parte, a alta variabilidade dos valores de DQO e glicerina, pois a fração de óleos e graxas emulsionadas não é eficientemente separada por decantação. Essa emulsão é formada, provavelmente, por óleo que não reagiu e sabão.

Considerando a dificuldade em separar as fases orgânica e aquosa, além das variações no processo de síntese do biodiesel (ex. matéria-prima e quantidade de catalisador empregado), a água de lavagem apresentou características bastante heterogêneas e, os resultados obtidos neste trabalho são diferentes de outros publicados na literatura.^{15,26,142,151}

3.5 Tratamento por Fotólise e Fotocatálise Heterogênea para a Água de Lavagem do Biodiesel

Com objetivo de otimizar a fotodegradação da matéria orgânica contida na água residual do biodiesel, optou-se por verificar a influência da quantidade de catalisador e do volume de água residual no tratamento fotocatalítico, assim, a massa de fotocatalisador foi variada e outros parâmetros foram fixados (tempo e volume de amostra). Nos testes preliminares, utilizou-se o TiO_2 como fotocatalisador, radiação UV e 100 mL de água residual decantada. Depois de vários ensaios, a quantidade de fotocatalisador que favoreceu o melhor desempenho no tratamento fotocatalítico, com 4 h de reação, foi de 50,0 mg de catalisador para cada 100 mL de água residual, como pode ser visto na Tabela 8. Acredita-se que com o uso de 50 mg de TiO_2 em 100 mL de solução tenha-se obtido a melhor relação entre a disponibilidade de catalisador e a penetração da radiação.

Tabela 8. Redução de COT da água residual após 4 h de fotocatalise utilizando TiO_2 e radiação UV.

TiO_2/mg	Redução de COT/%
200	17,2
150	15,8
100	28,3
50	88,7
30	34,1

Uma vez determinada a razão quantidade de fotocatalisador/volume de amostra, foram realizados ensaios de fotodegradação da água de lavagem usando TiO_2 , SrSnO_3 (sintetizado por combustão e por reação no estado sólido), $\text{SrSnO}_3:\text{N}$ produzido pela nitreção a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 h. Foram realizados ensaios com luz UV e visível. A fotodegradação da água foi acompanhada pela determinação do carbono orgânico total. O estudo cinético da fotodegradação da água residual durante 4 h de irradiação está apresentado na Figura 35, na qual os valores das concentrações foram normalizados linearmente os valores máximos e mínimos de COT. As porcentagens alcançadas para cada sistema de tratamento estão apresentadas na Figura 36.

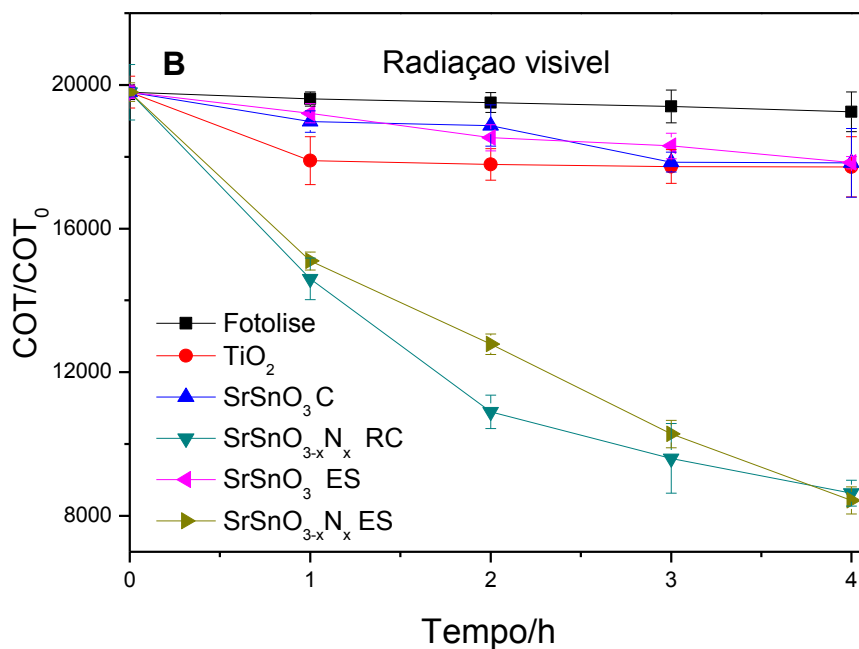
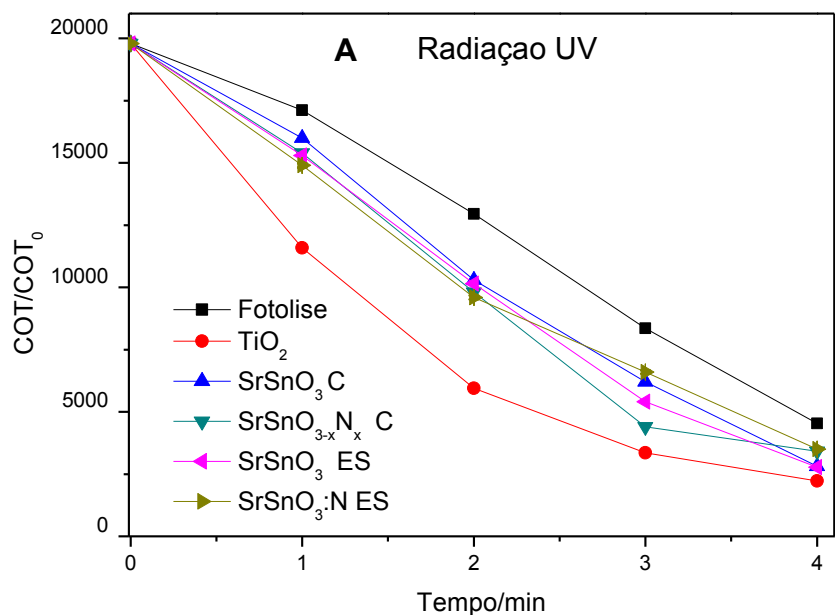


Figura 35. Fotodegradação da água de lavagem em função do tempo de fotólise e fotocatalise utilizando: (A) radiação UV e (B) visível. Empregando TiO₂, SrSnO₃ e SrSnO₃:N sintetizados por reação por combustão e reação no estado sólido.

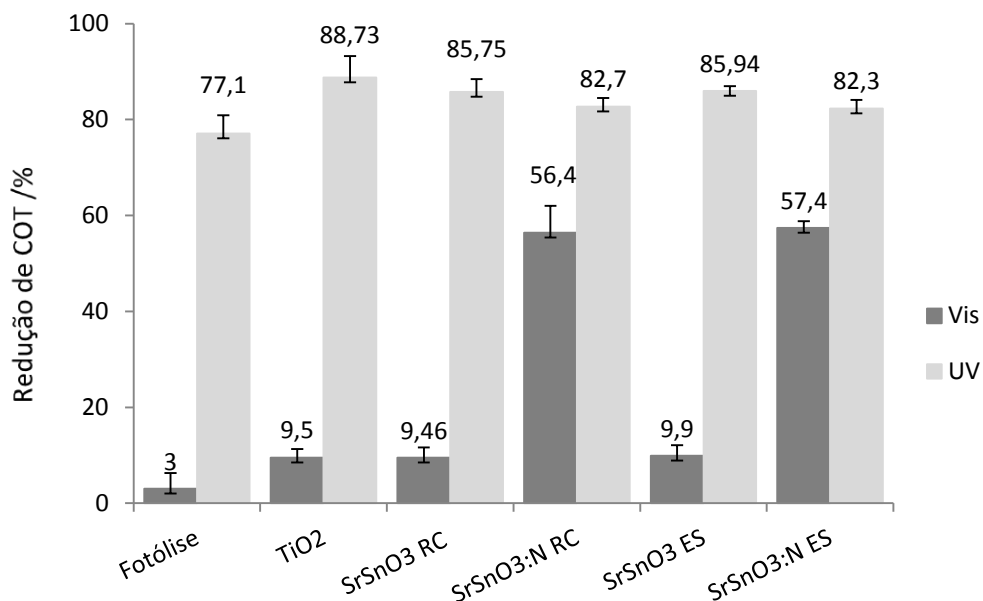


Figura 36. Porcentagem da eficiência na fotólise e fotocatalise da água residual do biodiesel conduzida sob luz UV e visível (após 4 h de fotorreação). Empregando como fotocatalisador: TiO₂, SrSnO₃ e SrSnO₃:N sintetizados por reação por combustão e reação no estado sólido.

Na Figura 35(A) é possível observar que, com a utilização de luz UV, na primeira hora de tratamento utilizando o TiO₂, há uma significativa redução de COT (40% ou 7920 mg L⁻¹ de COT). Entretanto, à medida que a reação avançou, a taxa de remoção de COT diminui gradativamente até atingir o período de 4 h de reação, período em que a redução de COT foi similar para todos os tratamentos, como pode ser verificado pelas porcentagens apresentadas na Figura 36. Alguns testes utilizando TiO₂ e radiação UV foram conduzidos com tempo maiores - até 7 h. No entanto, a partir de 4 h, a remoção de COT não foi significativa. Além disso, a temperatura reacional aumentou muito e a redução do volume de água residual passou a representar um problema operacional. Por isso, tempos superiores a 4 h não foram usados para avaliar a eficiência dos processos de tratamento.

É importante notar que 40% de redução de COT é considerado um valor baixo para amostras que sofrem fotocatalise mediada por TiO₂/UV. Além disso, os resultados referentes à redução do COT proporcionada pela fotólise foram relativamente similares

àqueles obtidos nas reações fotocatalisadas (77% para a fotólise e 82-88% para a fotocátalise).

Os testes conduzidos com radiação visível apresentaram resultados diferentes, Figura 35(B). O tratamento com a fotólise ou a fotocátalise usando os óxidos TiO_2 e SrSnO_3 obtido por RC e ES praticamente não promoveu redução no COT, atingindo porcentagem máxima de aproximadamente 10% para o TiO_2 , como mostrado na Figura 36. Já para os sistemas $\text{SrSnO}_3\text{:N}$, obtidos tanto por RC quanto por ES, as maiores porcentagens de degradação foram de praticamente 57% de redução do COT com 4 h de reação. A fotodegradação alcançadas com os $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ ES, por exemplo, é 19 vezes maior que a degradação obtida pela fotólise e, aproximadamente, 6 vezes maior que a fotocátalise utilizando o SrSnO_3 ES e o TiO_2 . Esses valores confirmam os resultados obtidos para descoloração da solução do AM, mostrando que o incorporação do nitrogênio na estrutura do SrSnO_3 potencializa significativamente a atividade fotocatalítica do semicondutor sob radiação visível.

Neste trabalho, ao final dos ensaios fotocatalíticos, o TOG e teor de glicerina das amostras foram determinados. Na Tabela 9 estão apresentadas as porcentagens de redução destes dois parâmetros.

Tabela 9. Redução do TOG e teor de glicerina da água residual fotodegradada com radiação UV e visível.

	Radiação UV		Radiação visível	
	Redução de TOG/%	Redução de Gly/%	Redução de TOG/%	Redução de Gly/%
Fotólise	10,5 ± 1,3	44,4 ± 3,2	1,9 ± 2,1	7,7 ± 0,4
TiO_2	3,3 ± 0,8	64,8 ± 6,1	6,2 ± 0,5	6,4 ± 1,7
SrSnO_3 RC	27,6 ± 2,3	65,9 ± 2,3	5,4 ± 1,4	7,1 ± 1,1
$\text{SrSnO}_3\text{:N}$ RC*	24,4 ± 1,9	69,3 ± 1,6	25,6 ± 2,1	53,1 ± 1,9
SrSnO_3 ES	6,1 ± 1,2	65,7 ± 1,3	0,9 ± 1,9	7,3 ± 2,1
$\text{SrSnO}_3\text{:N}$ ES**	9,9 ± 0,6	65,9 ± 3,4	15,8 ± 1,6	46,8 ± 1,2

$\text{SrSnO}_3\text{:N}$ RC* e ES** - oxinitreto obtido pela nitretação do SrSnO_3 a 600 °C.
% - porcentagem de redução de TOG e Gly.

Observando a Tabela 9, nota-se que, para todas as condições de tratamento estudadas, a redução do teor de glicerina é consideravelmente maior que a do TOG. Essa diferença entre a redução de glicerina e TOG pode explicar os dados obtidos, neste trabalho, para fotólise e fotocátalise. Quando se utilizou radiação UV, a glicerina apresentou altos valores de redução mesmo para a fotólise, o que não acontece com TOG. Utilizando radiação visível, verifica-se que reduções mais significativas de TOG e Gly acontecem quando se utiliza os oxinitretos obtidos pelos dois métodos de síntese. Apesar de não existir uma tendência geral para todos os tratamentos, observa-se que a redução de teor da glicerina tem valores próximos às porcentagens de redução alcançadas para o COT. Esses resultados sugerem que a redução do COT ocorre, principalmente, pela degradação da glicerina. Acredita-se, também, que os outros produtos (provavelmente os óleos e as graxas) sejam mais persistentes, o que está relacionado ao fato da concentração de COT manter-se praticamente estável após 4 h.

Portanto, a fotocátalise se mostrou eficiente para reduzir a carga orgânica, mas não a elimina totalmente. Esse resultado reforça a proposta anteriormente mencionada de que existem na água de lavagem substâncias difíceis de serem degradadas. Além disso, o resultado está de acordo com dados da literatura,^{22,141} que sugerem que apenas um tratamento não é adequado para a purificação da água de lavagem. Uma combinação de tratamentos (por exemplo, um tratamento físico-químico para reduzir o teor de óleos e graxas seguido de fotocátalise para mineralização da matéria orgânica remanescente) aparenta ser o mais indicado.

Poucos trabalhos da literatura descrevem o tratamento fotocatalítico da água de lavagem. Barcelar²⁹ observou um comportamento similar aos obtidos neste trabalho para o tratamento da água residual de biodiesel de soja, no qual a fotólise direta com radiação UV reduziu 42,9% da DQO enquanto a fotocátalise, usando 0,5 g de TiO₂, reduziu 58,0% da DQO. Hincapié-Mejía *et al.*²⁶ relatam uma redução insignificante de COT e DQO para os tratamentos de água de lavagem do biodiesel de palma mediados por TiO₂/UV.

Ajustes do modelo cinético foram feitos considerando-se reações de ordem zero ($[C/C_0] \times t$), primeira ordem ($\ln [C/C_0] \times t$) e segunda ordem ($[C_0/C] \times t$). Para todos os tratamentos investigados, os resultados estão apresentados nas Figuras 37 e 38. As

constantes de velocidade e os coeficientes de correlação foram calculados e estão apresentados na Tabela 10.

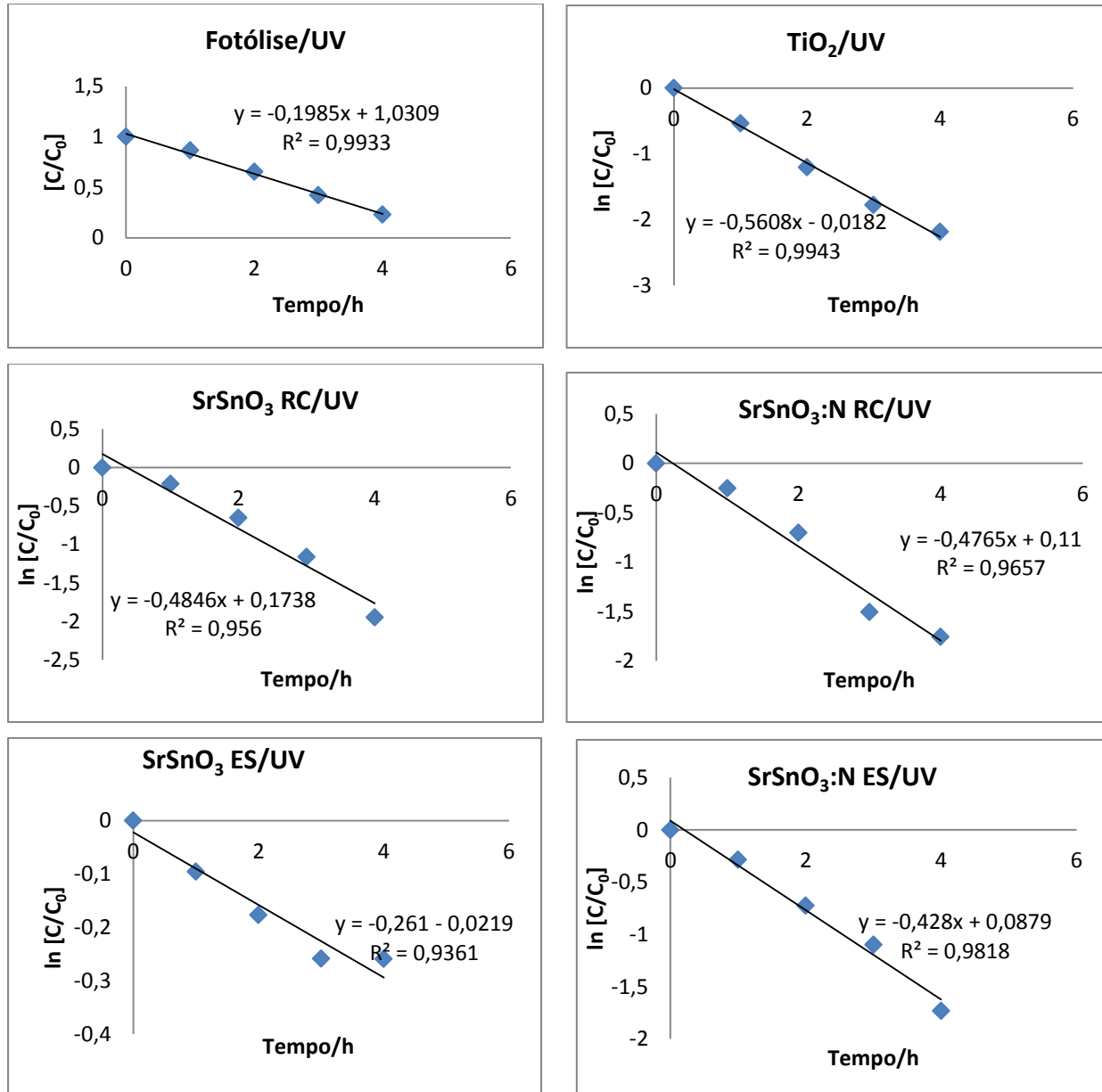


Figura 37. Gráficos de $[C/C_0]$ e $\ln[C/C_0]$ versus tempo de fotocatalise da água residual de biodiesel. Fotocatalise utilizando TiO₂, SrSnO₃ e SrSnO₃:N (obtidos por RC e ES e nitretados a 600°C), sob radiação UV.

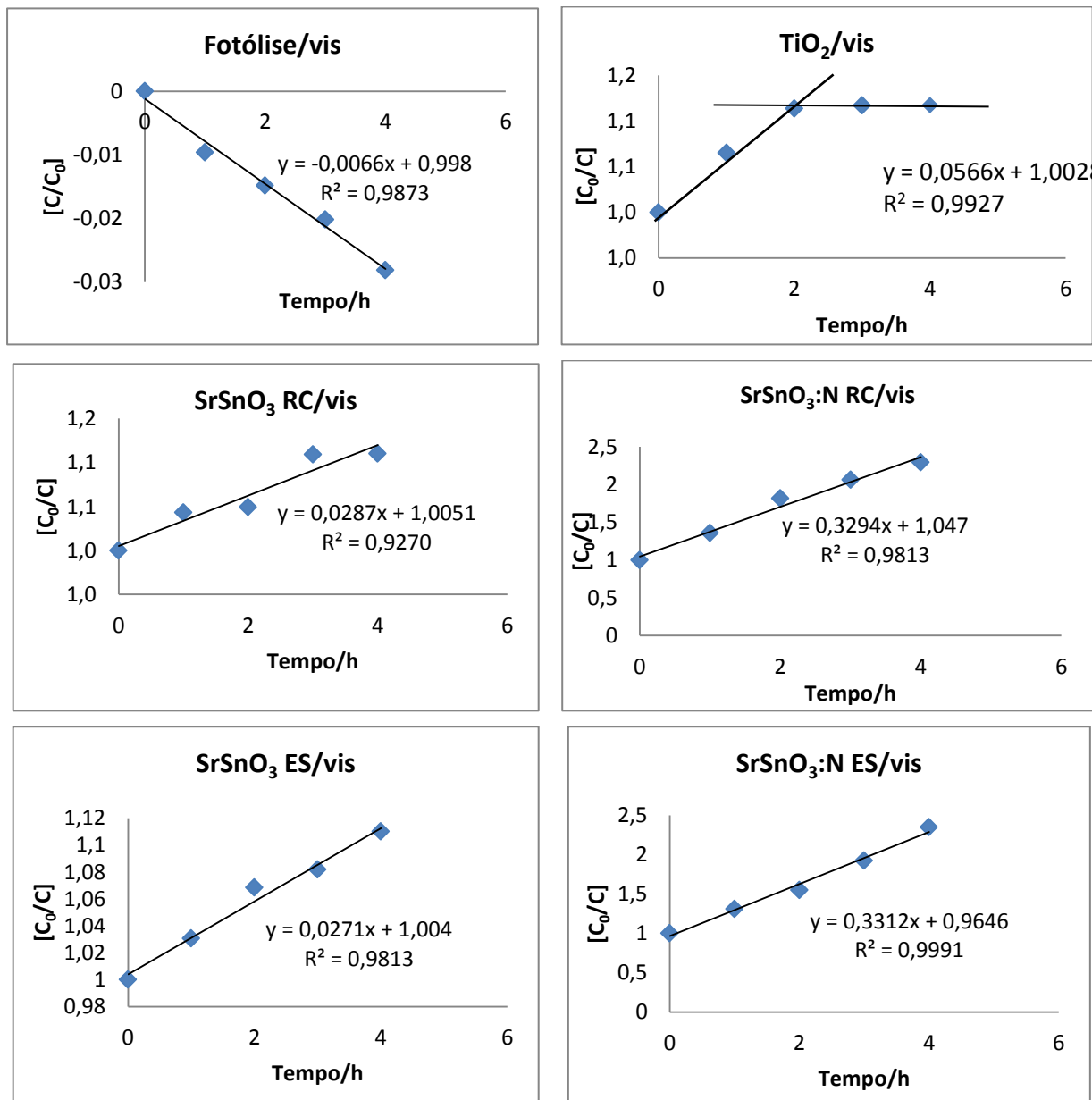


Figura 38. Gráficos de $[C/C_0]$ e $[C_0/C]$ versus tempo de fotocatalise da água residual de biodiesel. Fotocatalise utilizando TiO_2 , $SrSnO_3$ e $SrSnO_3:N$ (obtidos por RC e ES e nitretados a $600^\circ C$), sob luz visível.

Tabela 10. Constantes cinéticas e coeficientes de correlação dos tratamentos usados para degradação da água de lavagem do biodiesel. Fotocatálise conduzida na presença de TiO₂, SrSnO₃, SrSnO₃:N, sintetizados por RC e ES e nitretados a 600°C e 650 °C.

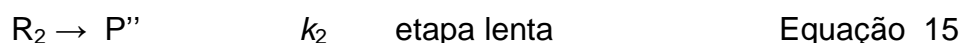
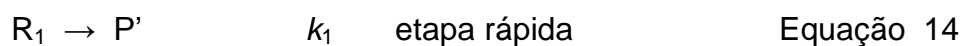
Tratamento da água de lavagem	Radiação UV		Radiação visível	
	- k	R ²	k/h ⁻¹	R ²
Fotólise	0,198*	0,99*	0,007*	0,99*
TiO ₂	0,561**	0,99**	0,056	0,99
SrSnO ₃ RC	0,485**	0,96**	0,029	0,93
SrSnO ₃ :N RC	0,476**	0,96**	0,329	0,98
SrSnO ₃ ES	0,261**	0,93**	0,027	0,98
SrSnO ₃ :N ES	0,428**	0,98**	0,331	0,99

*Valor da constante cinética, - k (adimensional), e coeficiente de correlação obtido pelo modelo de ordem zero. ** Valor da constante cinética, - k (h⁻¹), e coeficiente de correlação obtido pelo modelo cinético de pseudo primeira ordem.

Para fotólise, a degradação da matéria orgânica contida na água de lavagem segue cinética de ordem zero tanto sob radiação UV quanto visível. Para as reações fotocatalisadas com luz UV, uma cinética de pseudo primeira-ordem foi observada, conforme Figura 37. Sob radiação visível, a degradação segue a cinética de segunda ordem para os tratamentos fotocatalíticos (Figura 38).

Na Tabela 10, observa-se que a constante de velocidade indica que a água de lavagem foi degradada mais rapidamente via fotocatálise usando TiO₂/UV. Esses resultados corroboram os dados apresentados anteriormente nas Figuras 35 e 36. As outras constantes de velocidade indicam que, sob luz visível, a degradação da água residual de lavagem é mais rápida utilizando os oxinitretos do que empregando os óxidos precursores.

Com base em todos os resultados apresentados, é possível imaginar que existem dois processos ocorrendo no sistema: uma parte da matéria orgânica é facilmente oxidada apenas pela ação da radiação UV (Equação 14). O restante da matéria orgânica existente mostra ser difícil de degradar, mesmo quando TiO₂ é empregado (Equação 15).



Esses resultados estão parcialmente de acordo como os resultados encontrados por Barcelar,²⁹ que propõe a existência de três regiões distintas no processo de fotodegradação da água de lavagem, sendo a primeira e a última etapas rápidas (alto valor de k_1) e a segunda uma etapa lenta (com k_2 aproximadamente 10 vezes menor que k_1). Barcelar²⁹ propõe ainda que as duas primeiras regiões apresentam cinética de ordem zero e a terceira uma cinética de pseudo primeira ordem. Segundo o modelo proposto, as substâncias contidas na água de lavagem são transformadas rapidamente em moléculas mais simples e recalcitrantes (etapa 1). A velocidade da reação diminui consideravelmente (etapa 2) e, quando essas moléculas estão parcialmente oxidadas, uma terceira etapa mais rápida passa a ocorrer.

Apesar da considerável diminuição dos valores de COT e do teor de glicerina, a água residual apresenta alta carga orgânica, por isso, a sua toxicidade também foi estimada para avaliar a eficiência do método de tratamento selecionado.

3.6 Testes Ecotoxicológicos da Água Residual do Biodiesel

As avaliações da toxicidade da água de lavagem do biodiesel não tratada, tratada por fotólise e tratada por fotocatalise heterogênea foram realizadas por meio de bioensaios com embriões de *Danio rerio*. Dentre os organismos-teste mais utilizados, encontra-se o peixe paulistinha (em inglês *zebrafish*), da espécie *Danio rerio*. Esse peixe possui um ciclo de vida rápido e seus ovos translúcidos facilitam o acompanhamento do desenvolvimento embrionário, que acontece em curto período de tempo. Assim, o estudo da ecotoxicidade com esse organismo vivo pode ser usado para determinar o efeito biológico de uma substância-teste em uma cultura de ovos fecundados, considerando os efeitos tóxicos agudos sobre o desenvolvimento dos embriões. Dessa forma, os ensaios de toxicidade aquática são úteis para avaliar a sensibilidade de organismos vivos na presença de compostos que podem causar danos ambientais desfavoráveis.¹⁸²⁻¹⁸⁴

Neste trabalho, nos ensaios de ecotoxicidade, a amostra de água residual foi avaliada em diversas proporções e diferentes valores de pH. Primeiramente, optou-se por avaliar a água residual sem tratamento fotocatalítico (denominada de água residual bruta, pH ~ 1,5) e a água residual bruta diluída nas proporções de 75,0%, 50,0%, 25,0% e

12,5% v/v. Ao utilizar a água residual bruta para o teste FET, foi observado que houve, no primeiro contato, a coagulação de todos os ovos, comprovando um elevado grau de toxicidade. Para avaliar a redução da toxicidade, optou-se pela utilização de amostras com novas diluições, valores de 10,0%, 1,0%, 0,1% e 0,01%.

Observa-se na Figura 39, a redução de toxicidade de acordo com as diluições. É notável a redução da toxicidade da água residual bruta apenas entre as proporções de 0,1 e 0,01%, demonstrando a elevada ecotoxicidade do efluente bruto. À medida que todas as diluições foram feitas, os valores de pH foram aumentando, e, na solução de 0,01% de água residual, o valor medido foi igual a 4. Portanto, para avaliar a influência do pH sobre a ecotoxicidade da água residual, optou-se pela realização de novos testes do efluente bruto com o valor de pH corrigido para 4 e 7, visto que o pH pode ser o principal agente tóxico.

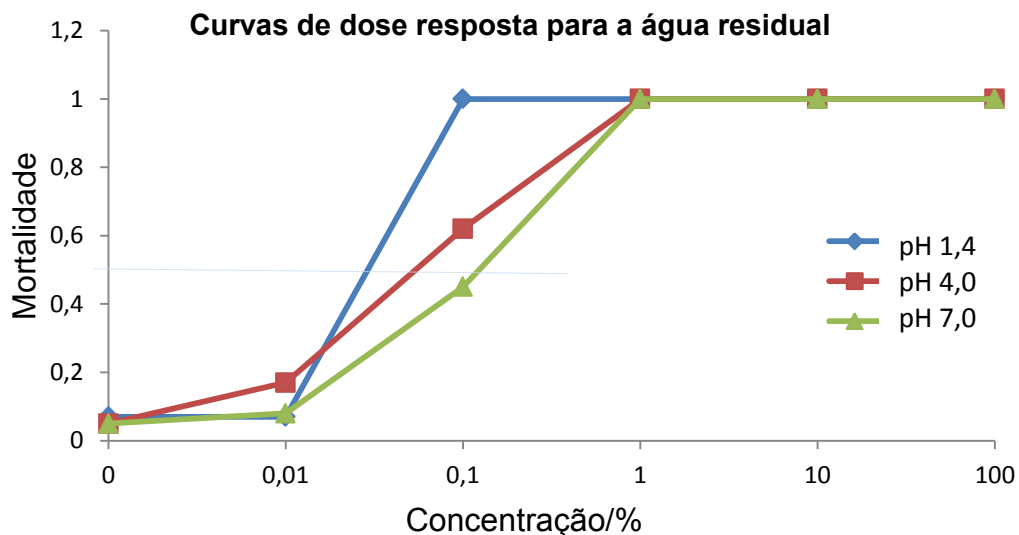


Figura 39. Curvas de dose resposta para embriões expostos por quatro dias à água residual bruta, água residual com diferentes diluições (0, 001%, 0,1%, 1%, 10%,100%) e com valores de pH igual a 1,5, 4,0 e 7,0.

Nota-se que, nesta etapa, o pH foi mantido fixo durante as diluições por meio da adição de solução de KOH (catalisador da síntese do biodiesel) quando necessário. As soluções brutas, pH 4 e 7, apresentaram-se tóxicas no primeiro contato com os embriões e foram responsáveis pela coagulação de toda a população exposta. Nas amostras com concentrações de 10% e 1%, a mortalidade de embriões não foi influenciada pela

variação de pH. Entretanto, ao terceiro dia de teste, as soluções provenientes da água residual bruta com valor de pH igual a 4 mostraram uma diminuição na taxa de eclosão dos embriões, redução do crescimento e aumento de má formações. Nas concentrações de 0,1% e 0,01% com o pH 4,0, a dose letal para metade da população foi similar àquela observada sem o ajuste do pH (Dia 4 $CL_{50} = 0,07 \pm 0,03\%$). Na água de lavagem com o pH corrigido para 7,0, observou-se uma pequena redução na toxicidade (Dia 4, $CL_{50} = 0,11 \pm 0,04\%$). Por conseguinte, apesar da água de lavagem com valor de pH igual a 4 ser um pouco mais tóxica aos embriões, observa-se que a água de lavagem com valor de pH igual a 7 também apresenta baixo valor de CL_{50} . Portanto, o pH não pode ser considerado como único fator determinante para a toxicidade. As espécies presentes no meio parecem ter uma forte influência para a toxicidade do efluente.

A Tabela 11 apresenta a taxa de eclosão dos embriões expostos por dois dias à água residual bruta com diluição de 0,1% e 0,01%, sem e com correção do pH. A água de lavagem sem correção do valor de pH e diluída a 0,1% causou atraso na eclosão no segundo dia de exposição (desvio padrão de $17,0 \pm 24,0$). Após correção de pH para 4,0, não foram observados efeitos significativos na eclosão (desvio padrão de $18,9 \pm 18,3$). Com a correção do pH para 7,0, o efeito na eclosão é inverso, pois se observa um estímulo à eclosão.

Tabela 11. Percentual de Eclosão ($\% \pm$ desvio padrão) de embriões expostos por dois dias à água de lavagem com diferentes valores de pH.

% diluição	Água de Lav.		
	(pH 1,4)	pH 4,0	pH 7,0
0,01	$73,3 \pm 8,5$	$45,0 \pm 14,1$	$50,0 \pm 8,2$
0,10	$17,0 \pm 24,0^{\#}$	$18,9 \pm 18,3$	$73,3 \pm 20,1^{\#}$

$\#$ Diferença significativa em relação ao controle (ANOVA de uma via, teste Dunnett ($p < 0,05$)).

Os testes preliminares foram importantes para definir os parâmetros que afetam o desenvolvimento e a eclosão dos embriões. Apesar do pH ter se mostrado um parâmetro relevante, existem outros fatores preponderantes à toxicidade. Os seja, mesmo com a correção de pH e a diluição de 10 000 vezes a água residual não deixou de alterar o

padrão de eclosão dos embriões *Danio rerio*, indicando que a sensibilidade dos embriões pode estar relacionada à presença dos poluentes contidos na água residual do biodiesel.

Na literatura, existem poucas referências que podem ser usadas para comparar os efeitos tóxicos de todas as substâncias contidas na água de lavagem do biodiesel. Em um estudo realizado por Holanda *et al.*,²¹ a toxicidade da água de lavagem obtida da purificação de biodiesel metílico de soja foi avaliada por meio de ensaios ecotoxicológicos com peixe zebra-fish adulto (*Danio rerio*). Os resultados indicaram que a água residual apresenta potencial de risco aos peixes, com uma CL₅₀ média de 13,94% em 48 h. Este valor de CL₅₀ enquadra a água de lavagem como muito tóxica para aquela espécie.

Para outros tipos de organismos-teste, a toxicidade da água de lavagem foi avaliada Grangeiro *et al.*,¹⁷⁸ por exemplo, utilizaram sementes de *Lactuca sativa* (alface). O crescimento e a germinação das sementes de alface indicaram que a concentração de substâncias fitotóxicas na água residual diminui com o maior número de etapas utilizadas para a lavagem do biodiesel. Assim, a primeira água de lavagem foi a que apresentou o menor percentual de germinação para as sementes. Os autores argumentam que o catalisador, no caso o hidróxido de potássio, pode ser a substância inibidora da germinação. Além disso, a toxicidade da mistura de todas as amostras foi avaliada e indicou aumento na germinação, o que foi atribuído à grande heterogeneidade da água de lavagem. Ainda em relação à fitotoxicidade, Barcelar²⁹ afirma que a água de lavagem não apresentou toxicidade à semente de *Lactuca sativa*, o que contradiz os resultados apresentados anteriormente.

Outro contaminante presente na água de lavagem do biodiesel é o sabão. O efeito tóxico do sabão, produzido a partir de óleo vegetal residual, para o peixe adulto *Danio rerio* indica que esse contaminante pode influenciar na toxicidade da água de lavagem do biodiesel.¹⁷⁹ Para Araújo *et al.*,¹⁸⁰ a glicerina que está presente em grande quantidade na água de lavagem, também pode ser responsável pela toxicidade ao *Danio rerio* adulto.

Por se tratar de um resíduo proveniente do biodiesel, geralmente sintetizado pela transesterificação metílica de óleos, é provável que haja metanol na água de lavagem. A presença do álcool também pode ser responsável pela elevada toxicidade, conforme sugerem Grangeiro²⁷ e Holanda *et al.*²¹ De fato, o metanol é um álcool tóxico,¹⁸¹ mas

nenhum dos autores quantificou o metanol na água de lavagem. Neste trabalho, o teor de metanol também não foi determinado.

Por outro lado, Hincapié-Mejía *et al.*²⁶ e Patiño *et al.*³⁰ afirmam que, apesar de usar um processo de recuperação de metanol antes da lavagem do biodiesel, a água residual apresenta-se muito tóxica à *Daphnia pulex*. Dessa forma, não é possível atribuir a toxicidade da água de lavagem a um único fator. O sabão, o catalisador, a glicerina, o metanol e também o pH podem contribuir para essa alta toxicidade.

Diante dos diferentes contaminantes, potencialmente tóxicos, a ecotoxicidade da água pós-tratada também foi avaliada. A Figura 40 mostra a curva dose-resposta para amostras submetidas a tratamento fotocatalítico e fotolítico com radiação UV. Apenas as amostras que foram tratadas com o $\text{SnSrO}_3\text{:N}$ foram avaliadas. Não foi possível avaliar a toxicidade das amostras tratadas com radiação visível.

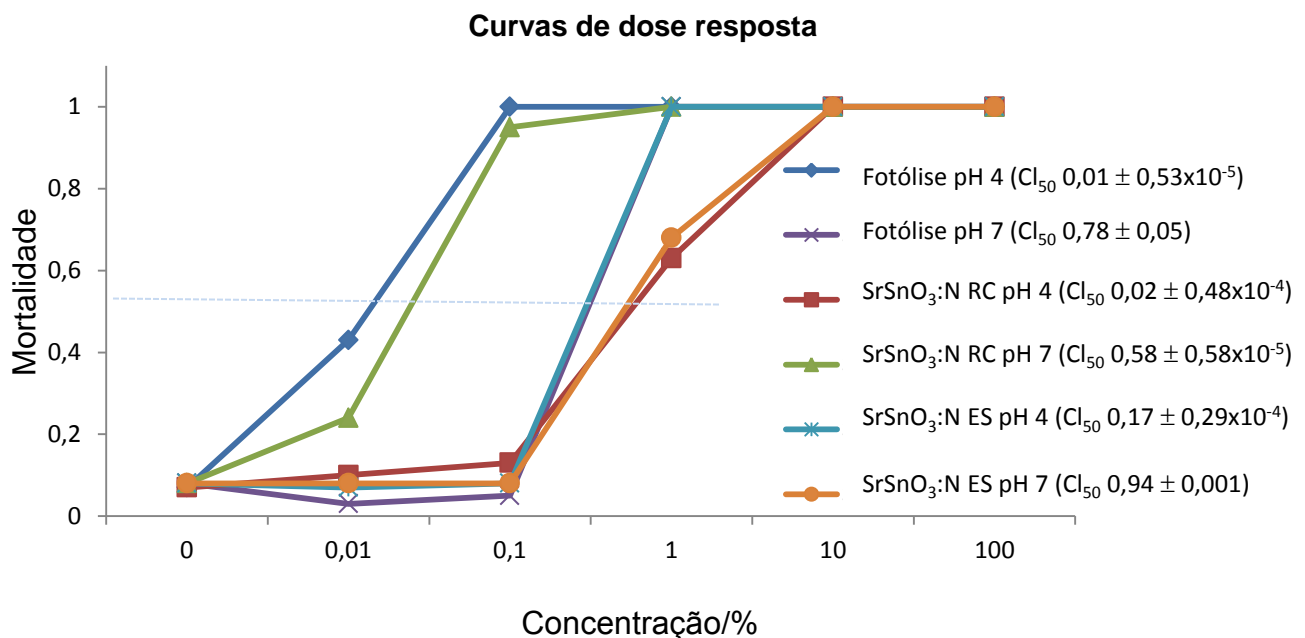


Figura 40. Curvas de dose resposta para embriões expostos por quatro dias à água residual tratada por fotólise e fotocatalise utilizando $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ sintetizado por RC e ES (diluições de 0,01%, 0,1%, 1%, 10%) com correção de pH (4,0 e 7,0).

Em relação à água tratada pela fotólise e fotocatalise heterogênea usando radiação UV, verificou-se que ambos os tratamentos reduzem ~ 86% do COT. Mesmo com essa

redução significativa da matéria orgânica, observou-se a coagulação total dos ovos no primeiro dia de exposição, quando foi utilizada água residual não diluída. Testes utilizando a água residual tratada, diluída e com correção de pH foram feitos. Quando o pH foi corrigido para 7,0, a toxicidade da água de lavagem diminuiu após o tratamento fotocatalítico, utilizando-se como semicondutor o $\text{SrSnO}_3\text{:N RC}$ (Dia 4, $\text{CL}_{50} = 0,58 \pm 0,58 \times 10^{-6}\%$) e o $\text{SrSnO}_3\text{:N ES}$ (Dia 4 $\text{CL}_{50} = 0,94 \pm 0,001\%$). Ao correlacionar os resultados de ecotoxicidade com a síntese do precursor, é possível verificar que o $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ obtido por ES tornou a água menos tóxica se comparada ao tratamento conduzido com o $\text{SrSnO}_3\text{:N RC}$. A diminuição da toxicidade pode ter sido ocasionada pela ausência de resíduo de síntese na reação por estado sólido, tendo em vista que, apesar de não ser detectada por espectroscopia de infravermelho, a síntese por RC pode conter ureia ou subprodutos de síntese, provavelmente tóxico ao organismo-teste.

Verifica-se, ainda, que nenhum fotocalisador tornou a água residual não tóxica. Apesar disso, ao comparar os valores de CL_{50} dos tratamentos com a água residual bruta, verifica-se um aumento de 8,5 vezes na CL_{50} para o tratamento empregando $\text{SrSnO}_3\text{:N ES}$ com pH 7. No entanto, com pH 4, a água residual fotolisada é mais tóxica, apresentando $\text{CL}_{50} = 0,01 \pm 0,53 \times 10^{-5}\%$ no quarto dia de exposição. Apesar da fotólise em pH 7 apresentar valor de $\text{CL}_{50} = 0,78 \pm 0,05\%$, em ambos valores de pH, empregando fotólise direta, as águas tratadas causaram problemas de equilíbrio aos embriões. Esses resultados sugerem que na fotólise, a degradação da água residual produz compostos que são mais tóxicos ao *Danio rerio*. Barcelar²⁹ realizou testes ecotoxicológicos com *Lactuca sativa* e observou o aumento da toxicidade da água de lavagem do biodiesel tratada por fotólise em comparação com as amostras que foram usadas na fotocatalise heterogênea com TiO_2 irradiado com UV. Ao contrário, Grangeiro²⁷ relata que a toxicidade da água reduziu após tratamento por fotólise e UV/ H_2O_2 . Com isso, o monitoramento mais detalhado da toxicidade e a identificação dos contaminantes responsáveis por essa toxicidade são importantes etapas para o melhor entendimento do tratamento fotocatalítico da água de lavagem do biodiesel.

CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho foi avaliado o tratamento fotocatalítico da água residual da produção do biodiesel empregando SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3\text{:N}$. Tendo em vista os objetivos propostos desta tese, pode-se concluir que:

- ✓ Foram obtidas amostras de SrSnO_3 por duas rotas sintéticas (ES e RC) e ambas produziram resultados satisfatórios. A síntese por ES já é bem estabelecida na literatura, enquanto a síntese do SrSnO_3 por RC é pouco descrita na literatura. Cabe destacar que a síntese do SrSnO_3 foi otimizada visando obter um material nanoestruturado. No entanto, devido a necessidade de tratamento térmico posterior à síntese (*post annealing*), para eliminação de fases deletérias, as amostras obtidas por ambos os métodos apresentaram características semelhantes (estrutura cristalina, área superficial, etc.);
- ✓ A síntese por RC apresentou menor custo energético, entretanto, necessitou etapas de purificação (lavagem com solução ácida para eliminação de SrCO_3 e tratamento térmico para eliminação de SnO_2), o que é um fator limitante. Além disso, a síntese por combustão libera NO_x durante o processo, o que pode representar um aspecto negativo quando se consideram os fatores ambientais;
- ✓ Ambas as amostras produzidas por ES e RC foram nitretadas a partir de uma reação de amonólise a alta temperatura. Os melhores resultados foram observados para nitretração entre 600 e 650 °C de 20 a 24 horas. A nitretração levou ao escurecimento das amostras, ao aumento de área superficial e ao desordenamento a curto alcance. Um baixo teor de N foi incorporado às amostras e a estrutura perovskita foi mantida. Isso sugere que a nitretração ocorre apenas, ou preferencialmente, na superfície das partículas;
- ✓ Nas amostras preparadas por RC, observou-se a segregação de Sn^0 . Não foi possível estimar a estequiometria das amostras nitretadas devido à possibilidade de redução parcial do Sn^{4+} . Entretanto, acredita-se que há um mecanismo diferente de compensação de cargas em função do método de síntese do SrSnO_3 . Enquanto as amostras preparadas por RC aparentemente preferem a

redução do Sn^{4+} para atingir a eletroneutralidade em função da incorporação do N^{3-} , as amostras preparadas por ES parecem tender à perda do Sr^{2+} ;

- ✓ A atividade fotocatalítica das amostras de SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3:\text{N}$, obtidas pelos dois métodos de síntese, foi avaliada primeiramente pela descoloração do AM (usado como reação modelo) e, em seguida, pela degradação da carga orgânica da água residual da produção de biodiesel. Em ambos os casos, as amostras $\text{SrSnO}_3:\text{N}$ se mostraram especialmente promissoras quando a radiação visível foi empregada em comparação aos óxidos precursores e ao TiO_2 (usado como referência neste trabalho);
- ✓ Apesar dos tratamentos fotocatalíticos utilizando o $\text{SrSnO}_3:\text{N}$ irradiado com luz visível apresentarem menores porcentagens de redução do COT se comparado a radiação UV, pode-se afirmar que o uso do oxinitreto com radiação visível abre uma nova perspectiva para o tratamento da água de lavagem. O uso de fotocatalisadores que absorvem na região do visível é de maior interesse do ponto de vista econômico e ambiental, pois a utilização da luz solar diminui o consumo de energia, é muito abundante no Brasil e ainda não apresenta riscos para o operador (comparado ao uso de UV-C);
- ✓ É importante notar que a água residual da produção do biodiesel é uma amostra bastante complexa, com elevada carga orgânica, além de apresentar alta variabilidade nos valores de DQO, TOG, teor de glicerina e COT. Em todas as condições testadas, observou-se que, mesmo quando há uma grande redução no valor do COT, os teores de óleos e graxas permaneceram relativamente altos. Isso sugere que o tratamento fotocatalítico (bem como a própria fotólise) é eficiente apenas para a degradação da glicerina. Desta forma, um único tipo de tratamento não parece ser adequado para a descontaminação. Em consonância com alguns relatos da literatura que propõem o uso conjunto de tratamentos físico-químicos e biológicos, a fotocatalise heterogênea também pode ser associada a outro tipo de tratamento (ex. pré-tratamento de coagulação) para aumentar a eficiência na recuperação do efluente;
- ✓ A fotólise promovida por radiação UV diminui consideravelmente a carga orgânica dessa matriz, entretanto, não promove a diminuição da ecotoxicidade

frente aos embriões de *Danio rerio*, se comparada ao efluente bruto. Desta forma, a possibilidade de tratamento com uso de radiação visível torna-se ainda mais promissor. Uma avaliação detalhada da ecotoxicidade da água residual tratada com $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ sob radiação visível precisa ser feita, para se obter um panorama das potencialidades e limitações do método de tratamento;

- ✓ Ainda em relação à ecotoxicidade da água residual tratada com radiação UV, observou-se que o pH do meio exerce um papel relevante, tanto para as amostras que empregaram SrSnO_3 quanto para as que empregaram $\text{SrSnO}_3\text{:N}$. Sendo assim, um estudo detalhado da influência do pH precisa ser feito antes de se ter uma avaliação da eficácia do método de tratamento proposto.

PERSPECTIVAS

Para dar continuidade a este trabalho e para abranger o conhecimento sobre as características e a atividade fotocatalítica do SrSnO_3 e do $\text{SrSnO}_3\text{:N}$, apresentam-se as seguintes sugestões:

1. Sintetizar pós de $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ com aumento do tempo de nitretação e realizar refinamento Rietveld e espectroscopia Raman para determinar as situações em que ocorre a transição de fase em intervalos de tempos maiores que 24 h;
2. Determinar o *band gap* de todos os materiais cerâmicos;
3. Avaliar as propriedades fotocatalíticas dos pós de $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ sintetizados com diferentes tempos;
4. Avaliar a toxicidade da água residual de biodiesel fotocatalisada com $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ irradiado com luz visível;
5. Realizar bioensaios com diferentes organismos-teste para melhor avaliar a toxicidade aguda e crônica tanto da água residual bruta quanto dos produtos formados após os POAs;
6. Medir a eficiência dos fotocatalisadores utilizando luz solar para degradar o corante azul de metileno e a água residual de biodiesel. Entretanto, para aplicação em escala industrial, é necessário avaliar os parâmetros que podem influenciar em sistemas com tamanho real e estimar os custo/benefício da concepção e construção do reator fotocatalítico;
7. Suportar os materiais cerâmicos e caracterizar os sistemas suporte/catalisador correlacionando com a atividade fotocatalítica;
8. Realizar testes fotocatalíticos com outros poluentes orgânicos.

REFERÊNCIAS

- ¹ Bermann, C. Crise ambiental e as energias renováveis *Cienc. Cult.* **2008**, *60*, 20.
- ² Dabdoub, M. J.; Bronzel, J. L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria *Quim. Nova* **2009**, *32*, 776.
- ³ Silva, P. R. F.; Freitas, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível *Ciência Rural* **2008**, *38*, 843.
- ⁴ Bhatia, S. C. Biofuels: A review *Adv. Renewable Energy Syst.* 2014, doi:10.1016/B978-1-78242-269-3.50016-4, 403.
- ⁵ Garcilasso, V.; Lora, B.; Grisoli, R.; Coelho, S. Biocombustíveis para transporte: etanol, biodiesel e tecnologia de segunda geração *Energias renováveis alternativas* **2012**, *80*, 42.
- ⁶ US Department Energy, Washigton *Biofuels Issues and Trends*, DC 20585, 2012.
- ⁷ Yuan, J. S.; Tiller, K. H.; Al-Ahmad, H.; Stewart, N. R.; Stewart, J. Plants to power: bioenergy to fuel the future *Trends Plant. Sci.* **2008**, *13*, 421.
- ⁸ Lobo, I. P.; Ferreira, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1596.
- ⁹ Knothe, G.; Dunn, R. O.; Bagby, M. Biodiesel: the use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuel, USA, Peoria (IL): National Center for Agricultural Utilization Research, 2003.
- ¹⁰ DOU – Diário Oficial da União, 2005a. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Publicada em 14 de janeiro de 2005.
- ¹¹ Geris, R.; Santo, N. A. C. dos; Amaral, B. A.; Maia, I. de S.; Dourado, C. Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1369.
- ¹² Rinaldi, R.; Garcia, C.; Marciniuk, L. L.; Rossi, A. V.; Schuchar, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1374.
- ¹³ Jurawat, P.; Kongjao, K S.; Hunsom, M. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment *Energy Convers. Manag.* **2010**, *51*, 531.
- ¹⁴ Suarez, P. A. Z. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica *Quím. Nova* **2007**, *30*, 667.
- ¹⁵ De Boni, L. A. B.; Goldani, E.; Milcharek, C. D. Santos, F. A. Tratamento físico-químico da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel *Periódico Tchê Química* **2007**, *4*, 7.

- ¹⁶ Rattanapan, C.; Sawain, A.; Suksaroj, T.; Suksaroj, C. Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes *Desalination* **2011**, *280*, 370.
- ¹⁷ Suehara, K.; Kawamoto, Y.; Fujii, E.; Kohda, J.; Yano, T. Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification *J. Biog. Sci. Bioeng.* **2005**, *100*, 437.
- ¹⁸ Rocha, D. C. D.; Dissertação de mestrado Pré-tratamento biológico da água residuária de lavagem do biodiesel de óleo de soja por micro-organismos produtores de lipase, Cascavel - PR: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, 2010, 70f.
- ¹⁹ Pitakpoolsil, H. M. Absorption of pollutants from biodiesel wastewater using chitosan flakes *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2013**, *44*, 963.
- ²⁰ Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L. Variables affecting the yield of fatty esters transesterified vegetable oils *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1638.
- ²¹ Holanda, J. N.; Maciel, A. P.; Luvizotto-Santos, R. Avaliação ecotoxicológica da água de lavagem da purificação de biodiesel de soja metílico utilizando *Danio rerio* como organismo-teste *Boletim do Laboratório de hidrobiologia* **2012**, *25*, 13.
- ²² Palomino-Romero, J. A.; Leite, O. M.; Eguiluz, K. I. B.; Salazar-Banda, G. R.; Silva, D. P.; Cavalcanti, E. B. Treatments of the effluents generated in the biodiesel production *Quim. Nova* **2012**, *35*, 367.
- ²³ Veljković, V. B.; Stamenković, O. S.; Tasić, M. B. The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *32*, 40.
- ²⁴ Meneses, J. M.; Vasconcelos, R. F.; Fernandes, T. F.; Araújo, G. T. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais *Quim. Nova* **2012**, *35*, 235.
- ²⁵ Brito, J. F.; Ferreira, L. O.; Silva, J. P. Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletrofloculação *Quim. Nova* **2012**, *35*, 728.
- ²⁶ Hincapié-Mejía, G. M.; Ocampo, D.; Restrepo, G. M.; Marín, J. M. Heterogeneous Photocatalysis and Photo-Fenton Applied to the Wash Water Treatment of Biodiesel Production *Información Tecnológica* **2011**, *22*, 33.
- ²⁷ Grangeiro, R. V. Avaliação dos tratamentos oxidativos avançados em água de lavagem do biodiesel e ensaios de fitotoxicidade Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Joao Pessoa-PB, 2009, 53f.
- ²⁸ Sousa, L. G. de Aprimoramento do processo de geração de ozônio conduzido a partir da eletrolise da água pura Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri-UFVJM, Diamantina - MG, 2013, 135f.
- ²⁹ Barcelar, A. C. Jr. Tratamento fotocatalítico (TiO₂/UV) de águas ácidas de lavagem de biodiesel, São Carlos -SP: Dissertação de mestrado Universidade de São Paulo, 2012, 58f.

- ³⁰ Patiño, K. V.; Arroyave, S. M.; Marín, J. M. Electrochemical oxidation and ozonation applied to the treatment of wastewaters from biodiesel production *Inform. Tecnológ.* **2012**, *23*, 41.
- ³¹ Sales, H. B.; Bouquet, V.; Députier, S.; Ollivier, S.; Gouttefangeas, F.; Guilloux-Viry, M.; Dorcet, V.; Weber, I. T.; Souza, A.; Santos, I. M. G. $Sr_{1-x}Ba_xSnO_3$ system applied in the photocatalytic discoloration of an azo-dye *Solid State Sci.* **2014**, *28*, 67.
- ³² Junploy, P.; Thongtem, T.; Thongtem S.; Phuruangrat, A. J. Photoabsorption and photocatalysis of $SrSnO_3$ produced by a cyclic microwave radiation *Nanomater.* **2013**, *54*, 1.
- ³³ Zhang, W.; Tang, J.; Ye, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of $SrSnO_3$ perovskite *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *418*, 174.
- ³⁴ Gonçalves, M.; Castro, C. S.; Oliveira, L. C. A.; Guerreiro, M. Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea: remoção do corante orgânico azul de metileno em água *Quim. Nova*, **2009**, *32*, 1723.
- ³⁵ Poggere, P. A.; Davis, R.; Montanher, S. F.; Lobo, V. da S. Azul de metileno: propriedades e tratamentos. Anais do III ENDICT – Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica, ISSN 2176-3046 Universidade Tecnológica Federal do Paraná UTFPR-Campus Toledo, 2011.
- ³⁶ Xu, N.; Shi, Z.; Fan, Y.; Dong, J.; Shi, J.; Hulnd, M. Z.-C. Effects of Particle Size of TiO_2 on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions *Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 379.
- ³⁷ Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J-M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water *Appl. Cat. B: Environmental* **2001**, *31*, 145.
- ³⁸ Chiang, Y-J.; Lin, C-C. Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous solutions using coupled ZnO/SnO_2 photocatalysts *Powder Tech.* **2013**, *246*, 137.
- ³⁹ Lachheb, H.; Puzenat, E.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J-M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania *Appl. Cat. B: Environmental* **2002**, *39*, 75.
- ⁴⁰ Hwang, K-J.; Lee, J-W.; Shim, W-G.; Jang, H. D.; Lee, Se-II.; Yoo, S-J. Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO_2 particles prepared by sol-gel method for methylene blue degradation *Advanced Powder Technology* **2012**, *23*, 414.
- ⁴¹ Ding, Y.; Zhou, Y.; Nie, W.; Mo, W.; Chen, P. MoS_2 -GO nanocomposites synthesized via a hydrothermal hydrogel method for solar light photocatalytic degradation of methylene blue *Appl. Surface Sci.* **2015**, *357*, 1606.
- ⁴² Zhang, T.; Oyama, T.; Horikoshi, S.; Hidaka, H.; Zhao, J.; Serpone, N. Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight *Solar Energy Mat Solar Cells* **2002**, *73*, 287.
- ⁴³ Serafim, J. A.; Afonso, R.; Lucilha, A. C.; Oliveira, L. A. de; Catarini da Silva, P. R.; Silva, M. R. da; Sartoria, L. R.; Dall'Antonia, L. H. Vanadato de bismuto sintetizado por

combustão em solução na presença de diferentes combustíveis: síntese, caracterização e estudo da atividade fotocatalítica *Quim. Nova* **2014**, *37*, 1158.

- ⁴⁴ Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode *Nature* **1972**, *238*, 37.
- ⁴⁵ Teixeira, C. P. A. B.; Jardim, W. F. Processos oxidativos avançados. Conceitos teóricos. Caderno temático, v. 3, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química -IQ, 2004.
- ⁴⁶ Ziolli, R.; Jardim, W. F. Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO₂ *Quím. Nova* **1998**, *21*, 319.
- ⁴⁷ Herrmann, J. M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants *Catal. Today* **1999**, *53*, 115.
- ⁴⁸ Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Silva, M. R. A. da; Villa, R. D.; Oliveira, M. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton *Quim. Nova* **2007**, *30*, 400.
- ⁴⁹ Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. A fotocatalise heterogênea e a sua aplicação ambiental *Quim. Nova* **1998**, *21*, 69.
- ⁵⁰ Suri, R. P. S.; Liu, J.; Hand, D. W.; Crittenden, J. C.; Perram, D. L.; Mullins, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water *Water Environ. Res.* **1993**, *65*, 665.
- ⁵¹ Mahmoud, A.; Freire, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas *Quim. Nova* **2007**, *30*, 198.
- ⁵² Teixeira, S. C. G.; Canela, M. C. Degradação do pesticida padron[®] por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1830.
- ⁵³ Pascoal, S. D. A.; Lima, C. A. P.; Sousa, J. T.; Lima, G. G. C.; Vieira, F. F. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1082.
- ⁵⁴ Serpone, N.; Texier, I.; Emeline, A. V.; Pichat, P.; Hidaka, H.; Zhao, J. Post-irradiation effect and reductive dechlorination of chlorophenols at oxygen-free TiO₂/water interfaces in the presence of prominent hole scavengers *J. Photochem. Photob.* **2000**, *136*, 145.
- ⁵⁵ Di Paola, A.; García-López, E.; Marci, G.; Palmisano, L. J. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211-212*, 3.
- ⁵⁶ Mo, J.; Zhang, Y.; Xu, Q.; Lamson, J. J.; Zhao, R. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 2229.
- ⁵⁷ Jing, J.; Liu, M.; Colvin, V. L.; Li, W.; Yu, W. W. Photocatalytic degradation of nitrogen-containing organic compounds over TiO₂ *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *351*, 17.
- ⁵⁸ Leong, S.; Razmjou, A.; Wang, K.; Hapgood, K.; Zhang, X.; Wang, H. TiO₂ based photocatalytic membranes: A review *J. Memb. Sci.* **2014**, *472*, 167.
- ⁵⁹ Akpan, U. G.; Hameed, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalytic: A review *J. Hazardous Mat.* **2009**, *30*, 520.

- ⁶⁰ Zangeneh, H.; Zinatizadeh, A. A. L.; Habibi, M.; Akia, M.; Isa, M. H. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified dioxides: A review *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *26*, 1.
- ⁶¹ Chen, J.; Qiu, F.; Xu, W.; Cao, S.; Zhu, H. Recent progress in enhanced photocatalytic efficiency of TiO₂-based materials *Appl. Catal. A* **2015**, *495*, 131.
- ⁶² Dong, H.; Zeng, G.; Tang, L.; Fan, C.; Zhang, C.; He, X.; He, Y. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures *Water Res.* **2015**, *79*, 128.
- ⁶³ Liu, N.; Chen, X.; Zhang, J.; Schwank, W. A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: formation mechanism, structure modification and photocatalytic applications *Catal. Today* **2014**, *225*, 34.
- ⁶⁴ Vaiano, V.; Sacco, O.; Sannino, P. Ciambelli, P. Nanostructured N-doped TiO₂ coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation *Appl. Catal. B* **2015**, *153*, 2170.
- ⁶⁵ Binas, V. D.; Sambani, K.; Maggos, T.; Katsanaki, A.; Kiriakidis, G. Synthesis and photocatalytic activity of Mn-doped TiO₂ nanostructure powders under UV and visible light *Appl. Catal. B* **2012**, *113-114*, 79.
- ⁶⁶ Lang, X. Chen; Zhao, J. Heterogenous visible light photocatalytic for selective organic transformations *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 473.
- ⁶⁷ Figueiredo, J. F. D. ; Bouquet, V.; Deputier, S. ; Merdrignac-Conanec, O. ; Peron, I. ; Marinho, E. P. ; Santos, I. M. G. ; Guilloux-Viry, M.; Weber I. T. Zinc-gallium oxynitride powders: effect of the oxide precursor synthesis route *Cerâmica* **2013**, *59*, 269.
- ⁶⁸ Hwang, D. W.; Kim, H. G.; Kim, J.; Cha, K. Y.; Kim, W. G.; Lee, J. S. Photocatalytic water splitting over highly donor-doped (110) layered perovskites *J. Catal.* **2000**, *193*, 40.
- ⁶⁹ Takata, T.; Tanaka, A.; Hara, M.; Kondo, J. N.; Kazunari, K. Photocatalytic water decomposition by layered perovskites *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130*, 1943.
- ⁷⁰ Zielińska, B.; Borowiak-Palen, E.; Kalenczuk, R. J. Photocatalytic hydrogen generation over alkaline-earth titanates in the presence of electron donors *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 1797.
- ⁷¹ Wang, G. Y.; Qin, Y.; Cheng, J.; Wang, Y-J. Influence do Zn doping on the photocatalytic property of SrTiO₃ *J. Fuel Chem. Tech.* **2010**, *38*, 502.
- ⁷² Azad; A-M.; Pang, T. Y.; Alim, M. Act. Ultra-low temperature coefficient of capacitance (TCC) of the SrSnO₃-based electrical components *Active and Passive Elec. Comp.* **2003**, *26*, 151.
- ⁷³ Bohnemann, J.; Libanori, R.; Moreira, M. L.; Longo, E. Hight-efficient microwave synthesis and charcterization of SrSnO₃ *Chem. Eng. J.* **2009**, *155*, 905.
- ⁷⁴ Fu, D.; Itoh, M. Ferroelectricity in silver perovskite oxides Material Editora, MickaÃ Lallart, 2011, ISSN: 978-953-307-332-3, InTech, Available from:

<http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-material-aspects/ferroelectricity-in-silver-perovskite-oxides>. Acesso: 22 09 2015.

- ⁷⁵ Souza, S. C. Estrutura e fotoluminescência do Sistema $\text{SrSnO}_3:\text{Nd}^{3+}$ Tese de doutorado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, 2009, 172f.
- ⁷⁶ Hu, X.; Tang, Y.; Xiao, T.; Jiang, J.; Jia, J.; Li, D.; Li, B.; Luo, L. Rapid synthesis of single-crystalline $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ nanowires and the performance of SrSnO_3 nanorods used as anode materials for Li-iron battery *The J. Phys. Chem.* **2010**, C114, 947.
- ⁷⁷ Ishihara, T.; Fujita, H.; Nishiguchi, H.; Takita, Y. $\text{SrSnO}_3\text{-WO}_3$ as capacitive-type nitrogen oxide sensor for monitoring at high temperature *Sens. Actuators, B* **2000**, 65, 319.
- ⁷⁸ Silva, P. R. N. da Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO *Quim. Nova* **2004**, 27, 135.
- ⁷⁹ Shimizu, Y.; Shimabukuro, M.; Arai, H.; Seiyama, T. Humidity sensitive characteristics of La^{3+} - doped and undoped SrSnO_3 *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 1206.
- ⁸⁰ Yafeng, L.; Zhang, H.; Guo, B.; Wei, M. Enhanced efficiency dye-sensitized SrSnO_3 solar cells prepared using chemical bath deposition *Electrochem. Acta* **2012**, 70, 313.
- ⁸¹ Filho, A. D. Perovskita de estannato de estrôncio dopada com níquel como catalisador para síntese de bio-óleo Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa - PB, 2012, 78f.
- ⁸² Chen, D.; Ye, J. H. SrSnO_3 nanostrutura: synthesis, characterization and photocatalytic properties *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4585.
- ⁸³ Lee, C. W.; Kim, D. W.; Cho, I. S.; Park, S.; Shin, S. S.; Seo, S. W.; Hong, K. S. Simple synthesis and characterizations of SrSnO_3 nanoparticles with enhanced photocatalytic activity *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 13, 653.
- ⁸⁴ Bellal, B.; Hadjarab, B.; Bouguelia, A.; Trari, M. Visible light photocatalytic reduction of water using SrSnO_3 sensitized by CuFeO_2 *Theor. Exp. Chem.* **2009**, 45, 160.
- ⁸⁵ Zhang, W. F.; Tang, J. Ye, J. Structural, photocatalytic and photophysical properties of perovskite MSnO_3 (M = Ca, Sr and Ba) photocatalysts *J. Mat. Research* **2007**, 22, 1859.
- ⁸⁶ Oliveira, A. L. M. de. Síntese e caracterização de pós e filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ Tese de doutorado, Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa - PB, 2013, 213f.
- ⁸⁷ Lu, Z.; Chen, L.; Tang, Y.; Li, Y. Preparation and luminescence properties of Eu^{3+} -doped MSnO_3 (M = Ca, Sr and Ba) perovskite materials *J. Alloys Compd.* **2005**, 387, L1.
- ⁸⁸ Aruna, S. T.; Mukasyan, A. S. Combustion synthesis and nanomaterials *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2008**, 12, 44.
- ⁸⁹ Stanulis, A.; A; Selskis, A.; Ramanauskas, R.; Geganskiene, A.; Kareiva, A. Low Temperature synthesis and characterization of strontium stannate-titanate ceramics *Mat. Chem. Phys.* **2011**, 130, 1246.

- ⁹⁰ Wang, S.; Lu, M.; Zhou, G.; Zhou, A.; Yang, Z. Systematic investigations into SrSnO₃ nanocrystals (I) synthesis by using combustion and coprecipitation methods *J. Alloys Compd.* **2007**, *432*, 265.
- ⁹¹ Zhang, Y.; Stangle, G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process *J. Mater. Res.* **1994**, *9*, 1997.
- ⁹² Sousa, V. C. Combustion synthesis ZnO powders for varistor ceramics *Int. J. Inorg. Mater.* **1999**, *1*, 235.
- ⁹³ Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Verneker, V. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture *Combust. Flame* **1981**, *40*, 71.
- ⁹⁴ Yuan, Y.; Lv, J.; Jiang, X. Large impact of strontium substitution on photocatalytic water splitting activity of BaSnO₃ *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 094107.
- ⁹⁵ Chevire, F.; Tessier, F.; Marchand, R. New scheelite-type oxynitrides in systems RW₃N-AWO₄ (R= rare-earth element, A= Ca, Sr) from precursors obtained by the citrate route *Mater. Research Bull.* **2004**, *39*, 1091.
- ⁹⁶ Tessier, F.; Maillard, P.; Chevire, F.; Kikkawa, S. Optical properties of oxynitride powders *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2009**, *117*, 1.
- ⁹⁷ Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides *Science* **2001**, *293*, 269.
- ⁹⁸ Kumar, V.; Uma, G. Investigation of cation (Sn²⁺) and anion (N³⁻) substitution in favor of visible light photocatalytic activity in the layered perovskite K₂La₂Ti₃O₁₀ *J. Hazard. Mater.* **2011**, *189*, 502.
- ⁹⁹ Ebbinghaus, S. G.; Abicht, H-P.; Dronskowski, R.; Müller, T.; Reller, A.; Weidenkaff, A. Perovskite-related oxynitrides - Recent developments in synthesis, characterisation and investigations of physical properties *J. Solid State Chem.* **2009**, *37*, 173.
- ¹⁰⁰ Hoffmann, M.; Martin, S.; Choi, W.; Bahnemann, D. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- ¹⁰¹ Guo, Z.; Sa, B.; Pathak, B.; Zhou, J.; Ahuja, R.; Sun, Z. Band gap engineering in high-gap semiconductor SrZrO₃ for visible-light photocatalysis *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 2042.
- ¹⁰² Yashima, M.; Lee, Y.; Domen, K. Crystal Structure and Electron Density of Tantalum Oxynitride, a Visible Light Responsive Photocatalyst *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 588.
- ¹⁰³ Freedman, M. Recherche de nouveaux photocatalyseurs actifs en lumière visible: exploration de systèmes (oxy)nitrides *Thèse Université de Rennes* 2006, 204f.
- ¹⁰⁴ Chen, X.; Lou, Y.; Samia, A. C. S.; Burda, C.; Gole, J. Formation of oxynitride as the photocatalytic enhancing site in nitrogen-doped titania nanocatalysts: comparison to a commercial nanopowder *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 41.
- ¹⁰⁵ Hsieh, J. H.; Li, C.; Liang, H. C. Structures and photocatalytic behavior of tantalum-oxynitride *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 4699.

- ¹⁰⁶Tsang, M. Y.; Pridmore, N. E.; Gillie, L. J.; Chou, Y. H.; Brydson, R.; Douthwatie, R. E. Enhanced photocatalytic hydrogen generation using polymorphic macroporous TaON *Adv. Mat.* **2012**, *24*, 3406.
- ¹⁰⁷Yashima, M.; Yamada, H.; Maeda, K.; Domen, K. Experimental visualization of covalent bonds and structural disorder in a gallium zinc oxynitride photocatalyst (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x): origin of visible light absorption *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 2379.
- ¹⁰⁸Zou, F.; Jiang, Z.; Qin, X.; Zhao, Y.; Jiang, L.; Zhi, J.; Xiao, T.; Edwards, P. P. Template-free synthesis of mesoporous N-doped SrTiO₃ perovskite with high visible-light-driven photocatalytic activity *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8514.
- ¹⁰⁹DOU – Diário Oficial da União, 2005a. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Publicada em 14 de janeiro de 2005.
- ¹¹⁰DOU – Diário Oficial da União Resolução ANP nº 14, de 11 de maio de 2012.
- ¹¹¹DOU – Diário Oficial da União; 2005b. Resolução CNPE n.º 3, de 23 de setembro de 2005. Publicada em 28 de setembro de 2005.
- ¹¹²DOU – Diário Oficial da União, 2009 Resolução CNPE nº 6, de 16 de setembro de 2009.
- ¹¹³Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e biocombustíveis - ANP Lei nº 13 033/14, <http://www.presrepublica.jusbrasil.com.br/legislação/141415479/lei-13033-14>, Acesso em 03 11 2012.
- ¹¹⁴DOU– Diário Oficial da União, 2010 Resolução ANP nº 52, de 29 de dezembro 2010. http://anp.gov.br/NTX/gateway.dll/leg/resoluções_anp/2010/dezembro/ranp%2052-%202010.xml. Acesso em 12 03 2013.
- ¹¹⁵Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP Anuário estatístico Boletim anual de produção B100, <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 16 02 2015.
- ¹¹⁶Leduc, S., Natarajan, K., Dotzauer, E., McCallum, I. e Obersteiner, M. Optimizing biodiesel production in India *Appl. Energy* **2009**, *86*, S125-S131.
- ¹¹⁷Wu, X.; Leung, D. Optimization of biodiesel production from camelina oil using orthogonal experiment *Appl. Energy* **2011**, *88*, 3615.
- ¹¹⁸Powlson, D. S. ; Riche, A. B. Biofuels and other approaches for decreasing fossil fuel emissions from agriculture *Ann. Appl. Biol.* **2005**, *146*, 193.
- ¹¹⁹Barnwal, B. K.; Sharma, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2005**, *9*, 368.
- ¹²⁰Haertel, L. P. Desenvolvimento de um novo processo para a produção de biodiesel etílico de mamona. Dissertação de M. Sc., Universidade Federal do Rio Grande - FURG, Rio Grande, RS, Brasil, 2009.
- ¹²¹Leadbeater, N. E.; Stencel, L. M. Fast, easy preparation of biodiesel using microwave heating *Energy Fuels* **2006**, *20*, 2281.
- ¹²²Ferreira, S. L.; Santos, A. M.; Souza, G. R.; Polito, W. L. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10) *Quim. Nova* **2008**, *31*, 539.

- ¹²³ Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia *Ciências Exatas da Terra* **2004**, *10*, 45.
- ¹²⁴ Oliveira, L. B. Potencial de aproveitamento energético de lixo e de biodiesel de insumos residuais no Brasil Tese (Doutor em Ciências em Planejamento energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2004, 247f.
- ¹²⁵ Nascimento, M. G.; Neto, P. R. C.; Mazzuco, L. M. Biotransformação de óleos e gorduras: utilização de lipases para obtenção de biocombustível *Biociência e Desenvolvimento* **2001**, *19*, 28.
- ¹²⁶ Pereira, C. M. P.; Hobuss, C. B.; Maciel, J. V.; Ferreira, L. R.; Pino, F. B. D.; Mesko, M. F. Biodiesel renovável derivado de microalgas: avanços e perspectivas tecnológicas *Quim. Nova* **2012**, *35*, 2013.
- ¹²⁷ Misra, R. D., Murthy, M. S. Straight vegetable oils usage in a compression ignition engine-A review *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2010**, *14*, 3005.
- ¹²⁸ Jayed, M. H.; Masjuki, H. H.; Saidur, R.; Kalam, M. A.; Jahirul, M. I. Environmental aspects and challenges of oilseed produced biodiesel in Southeast Asia *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2009**, *13*, 2452.
- ¹²⁹ Barnard, T. M.; Leadbeater, N. E.; Boucher, M. B.; Stencel, L. M.; Wilhite, B. A. Continuous-Flow Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating *Energy Fuels* **2007**, *21*, 1777.
- ¹³⁰ Rivaldi, J. D.; Sarrouh, B. F.; Fiorilo, R.; Silva, S. S. da Glicerol do biodiesel: estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel *Biociência e Desenvolvimento* **2007**, *37*, 44.
- ¹³¹ Rinaldi, R.; Garcia, C.; Marciniuk, L. L.; Rossi, A. V.; Schuchar, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1374.
- ¹³² Geris, R.; Santo, N. A. C. dos; Amaral, B. A.; Maia, I. de S.; Dourado, C. Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1369.
- ¹³³ Suarez, P. A. Z. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica *Quim. Nova* **2007**, *30*, 667.
- ¹³⁴ Quintella, C. M.; Teixeira, L. S. G.; Korn, M. G. A.; Neto, P. R. C.; Torres, E. A.; Castro, M. P.; Jesus, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I *Quim. Nova* **2009**, *32*, 793.
- ¹³⁵ Mota, C. A.; Silva, Carolina X. A. da; Gonçalves, Valter L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel *Quim. Nova* **2009**, *32*, 639.
- ¹³⁶ Knothe, G.; Gerpen, J. V. Krahl, J.; Ramos, L. P. Manual de biodiesel. São Paulo: Blucher, 2006, 340.

- ¹³⁷ Beatriz, A.; Araújo, Y. J. K.; Lima, D. P. de Glicerol: um breve histórico e aplicação em síntese estereosseletivas *Quim. Nova* **2011**, *34*, 306.
- ¹³⁸ Milli, B. B.; Grippa, D. C.; Simonelli, G. Aplicações Alternativas da Glicerina Oriunda do Biodiesel *Enc. Biol.* **2011**, *7*, 1.
- ¹³⁹ Predojević, Z. J. The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps *Fuel* **2008**, *87*, 3522.
- ¹⁴⁰ DOU - Diário Oficial da União de 20.03.2008 Resolução ANP nº 7, 19 de março de 2008.
- ¹⁴¹ Goldani, E.; Boni, L. A. B.; Frankenberg, C. L. C.; Cantelli, M.; *Tratamento físico-químico dos efluentes líquidos provenientes da purificação do biodiesel*, Embrapa Clima Temperado: Pelotas, 2008.
- ¹⁴² Kumjadpai, S.; Ngamlerdpokin, K.; Chatanon, P.; Lertsathitphongs, P.; Hunsom, M. Management of fatty acid methyl ester (fame) wastewater by a combined two stage chemical recovery and coagulation process *Can J. Chem. Eng.* **2011**, *89*, 369.
- ¹⁴³ De Boni, L. A. B. Tratamento da glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para a produção de biodiesel Dissertação de Mestrado, Universidade Luterana do Brasil, Canoas 2008, 117f.
- ¹⁴⁴ Sukkasem, C.; Laehlah, S. Development of a UBFC biocatalyst fuel cell to generate power and treat industrial wastewaters *Bioresour. Technol.* **2013**, *146*, 749.
- ¹⁴⁵ Sukkasem, C.; Laehlah, S.; Hniman, A.; O-thong, S.; Boonsawang, P.; Rarngrarong, A. Up flow bio-filter circuit (UBFC): Biocatalyst microbial fuel cell (MFC) configuration and application to biodiesel wastewater treatment *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 10362.
- ¹⁴⁶ Rocha, D. C.; Gomes, B. M.; Gomes, S. D.; Sene, L. Zenatti, D. C. Selection of microorganisms producer of lipase for fat removal from biodiesel purification water *Eng. Agríc.* **2013**, *33*, 332.
- ¹⁴⁷ Ramírez X. M. V.; Mejía, G. M. H.; Viviana, K.; López, P.; Vásquez, G. R. Sepúlveda, J. M. M. Wastewater treatment from biodiesel production via acoupled photo-Fenton-aerobic sequential batch reactor (SBR) system *Water Sci. Technol.* **2012**, *66*, 8240.
- ¹⁴⁸ Guimarães, P. S. Tratamento de Águas Residuárias Oriundas da Purificação do Biodiesel por Coagulação Empregando Sulfato de Alumínio e Quitosana: Avaliação Preliminar Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2013, 77f.
- ¹⁴⁹ Srirangsan, A.; Ongwandee, M.; Chavalparit, O. *Treatment of Biodiesel Wastewater by Electrocoagulation Process*, Actas de Proceedings of the International Symposium on Environmental Management: Hazardous-Environmental *Environ. Asia* **2009**, *2*, 15.
- ¹⁵⁰ DOU – Diário Oficial da União n. 92, 16/05/2011 Resolução CONAMA n. 430/2011 <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso: 13 01 2012.

- ¹⁵¹ Phukingngam, D.; Chavalparit, O.; Somchai, D.; Ongwandee, M. Anaerobic baffled reactor treatment of biodiesel-processing wastewater with high strength of methanol and glycerol: reactor performance and biogas production. *Chem. Pap.* **2011**, *65*, 644.
- ¹⁵² Leite, O. M. Degradação eletroquímica de metanol na presença de glicerol no efluente oriundo da produção de biodiesel. Dissertação de mestrado. Universidade Tiradentes – UNIT, Aracajú-SE, 2011, 89f.
- ¹⁵³ Neves, T. de A. Tratamento físico-químico dos efluentes líquidos da produção de biodiesel metílico em regime de funcionamento contínuo e batelada. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Mato Grosso, 2011, 103f.
- ¹⁵⁴ Yilmazcoban, N. K.; Sengil, I. A.; Yurtsever, M. BOD characterization of extraction and electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater <http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2013.05.192>.
- ¹⁵⁵ Liu, S.; Musuku, S. R.; Adhikari, S. Adsorption of glycerol from biodiesel wash waters *Environ. Technol.* **2009**, *30*, 505.
- ¹⁵⁶ Sawain, A.; Taweepreda, W.; Puetpaiboon, U.; Suksaroj, C. Destabilization and demulsification of wastewater from biodiesel production by aluminium salts *Thai J. Environ. Eng.* **2010**, *24*, 57.
- ¹⁵⁷ Silva, F.; Rodrigues, J. A. D.; Ratusznei, S. M.; Zaiat, M. Anaerobic treatment of industrial biodiesel wastewater by an ASBR for methane production *Revista Brasileira de Toxicologia* **2007**, *1*, 1.
- ¹⁵⁸ De Gisi, S.; Galasso, M.; De Feo, G. Full-scale treatment of wastewater from a biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification *Environ. Technol.* **2013**, *34*, 861.
- ¹⁵⁹ Siles, J. A.; Gutiérrez, M. C.; Martín, M. A.; Martín, A. Physical–chemical and bio-methanization treatments of wastewater from biodiesel manufacturing *Bioresource Technol.* **2011**, *102*, 6348.
- ¹⁶⁰ Sant’Anna Junior, G. L. Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações, 2ª ed. – Rio de Janeiro: Interciência 2013, 23f.
- ¹⁶¹ Freire, R. S.; Pelegrini, L. T. K.; Durán, N. Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas *Quim. Nova* **2000**, *23*, 504.
- ¹⁶² Hadjarab, B.; Bouguelia, A.; Trari, M. *J. Phy. Chem. Sol* **2007**, *68*, 1491.
- ¹⁶³ APHA, Standart Methods for the Examination of Water and Wasterwater, Washington: American Water and Wastewater Association, Water Environmental Federation, 1998, 20th ed.
- ¹⁶⁴ United States Environmental Protection Agency - USEPA (1996). Dissolution procedure for oisl, greases or waxes. EPA/3040A.
- ¹⁶⁵ Ghesti, G. F. Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação do rendimento por espectroscopia Raman Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília-DF, 2006, 117f.

- ¹⁶⁶ Bondioli P.; Bella, L. D. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel *J. Lipid Sci. Technol.* **2005**, *107*, 153.
- ¹⁶⁷ OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, *Effects on Biotic Systems* ISSN :2074-5761 DOI :10.1787/20745761 Test No. 236: Fish Embryo Acute Toxicity (FET) Test Access: 26 July 2013 ISBN : 9789264203709 DOI :10.1787/9789264203709-en.
- ¹⁶⁸ Lucena, M. A. M.; de Sa, G. F.; Rodrigues, M. O.; Alves, S. Jr.; Talhavini, M.; Weber, I. T. ZnAl₂O₄-based luminescent marker for gunshot residue identification and ammunition traceability *Anal. Methods* **2013**, *5*, 705.
- ¹⁶⁹ Santos, P. T. A.; Freitas, N. L.; Gama, L.; Jesus, A. A. de; Andrade, H. M. C.; Costa, A. C. F. Síntese via reação de combustão de catalisadores de NiAl₂O₄ para a reação de deslocamento de vapor d'água *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2006**, *2*, 46.
- ¹⁷⁰ Patel, D. K.; Rajeswari, B.; Sudarsa, V.; Vatsa, R. K.; Kadam, R. M.; Kulshreshtha, S. K. Structural, luminescence and EPR studies on SrSnO₃ nanorods doped with europium ions *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12023.
- ¹⁷¹ Figueiredo, J. F. D. Estudo dos sistemas ZnGa₂O₄ e (Zn,Ga)O_xN_y: avaliação do potencial como sensor de gás Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, 2013.
- ¹⁷² Yoon, S.; Maegli, A. E.; Karvonen, L.; Matam, S. K.; Shkabko, A.; Riegg, S.; Grobmann, T.; Ebbinghaus, S. G.; Pokrant, S.; Weidenkaff, A. Band gap tuning in SrTi(N,O,F)₃ by anionic-lattice variation *J. Solid State Chem.* **2013**, *206*, 226.
- ¹⁷³ Miyachi, M. Miyauchi, M.; Takashio, M.; Tobimatsu, H. Photocatalytic Activity of SrTiO₃ Codoped with Nitrogen and Lanthanum under Visible Light Illumination *Langmuir* **2004**, *20*, 232.
- ¹⁷⁴ Aygun, A.; Yenisoy-Karakas, S.; Duman, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties *Microporous Mesoporous Mat.* **2003**, *66*, 189.
- ¹⁷⁵ Wang, X. S.; Zhou, Y.; Jiang, Y. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Non-living Biomass of Marine Algae and Freshwater Macrophyte Adsorption Science & Technology, DOI: 10.1260/026361708788708234.
- ¹⁷⁶ Melo, B. S.; Machado, I. R. de M.; Assis, Y. P. Q.; Augusti, R.; Lima, G.; Oliveira, F. V. de A. Novo composto magnético catalisador da degradação de corantes orgânicos presentes em solução aquosa *Revista Iniciação Científica*, 2014, ISSN 2358-2146 em <http://npa.newtonpaiva.br/iniciacaocientifica/?p=265>, Acesso: 11 10 2015.
- ¹⁷⁷ Wu, L.; Yu, J. C.; Fu, X. Characterization and photocatalytic mechanism of nanosized CdS coupled TiO₂ nanocrystals under visible light irradiation *J. Mol. Cat. Chem.* **2006**, *73*, 287.
- ¹⁷⁸ Grangeiro, R. V. T.; Melo, M. A. R. de; Silva, E. V. da; Souza, A. G. de; Toscano I. A. S. Caracterização física, química e toxicológica da água de lavagem gerada na produção de biodiesel *Revista Verde* **2014**, *9*, 78.

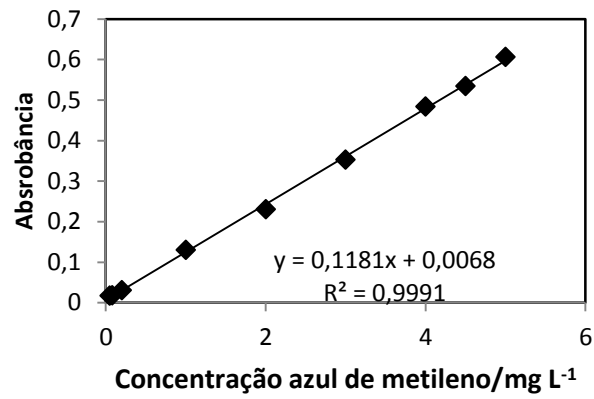
- ¹⁷⁹Filho, M. F. M. de; Sena, T. M. de; Almeida, V. da C.; Silva, E. R.. Estudo Comparativo da toxicidade do sabão produzido com óleo vegetal residual *Revista do Centro do Ciências Naturais e Exatas* ISSN 2236 1170 **2014**, 18, 02.
- ¹⁸⁰Araújo, P. H.; Gomes, O. L.; Tavares, M. G. O. A análise ecotoxicológica do glicerol bruto, derivado de biocombustível e etanol combustível. Anais da 63ª Reunião Anual da SBPC. Goiás: Goiânia, 2011.
- ¹⁸¹Kaviraj, A.; Bhunia, F.; Saha, N. C. Toxicity of methanol to fish, crustacean, oligochaete worm, and aquatic ecosystem *Int J Toxicol.* **2004**, 23, 55.
- ¹⁸²Environmental Protection Agency - USEPA. Methods for mensuaring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms. fifth edition. Washignton, DC. 2002.
- ¹⁸³Lombardi, J. V. Fundamentos de toxicologia aquática. In: Ranzani-Paiva, M. J. T.; Takemoto, R. M.; Lizama, M. de Los A. P. Sanidade de organismos aquáticos. São Paulo: Varela, 2004, 263.
- ¹⁸⁴Chavalparit, O.; Ongwandee, M.; Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology *J. EnvironSci* **2009**, 21, 1491.
- ¹⁸⁵Wang, J.; Zhu, W.; Zhang, Y.; Liu, S. An Efficient Two-Step Technique for Nitrogen-Doped Titanium Dioxide Synthesizing: Visible-Light-Induced Photodecomposition of Methylene Blue *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 1010.
- ¹⁸⁶Martínez-Ferrero, E.; Sakatani, Y.; Boissière, C.; Grosso, D.; Fuertes, A.; Fraxedas, J.; Sanchez, C. Nanostructured Titanium Oxynitride Porous Thin Films as Efficient Visible-Active Photocatalysts *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 3348.
- ¹⁸⁷Chen, X.; Lou, X.; Samia, Y.; Burda, A. C. S.; Gole, C. J. Formation of oxynitride as the photocatalytic enhancing site in nitrogen-doped titania nanocatalysts: comparison to a commercial nanopowder *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 41.
- ¹⁸⁸Gole, J. L.; Stout, J. D.; Burda, C.; Lou, Y.; Chen, X. Highly efficient formation of visible light tunable $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ photocatalysts and their transformation at the nanoscale *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 1230.
- ¹⁸⁹Breault, T. M.; Bartlett, B. M. Lowering the Band Gap of Anatase-Structured TiO_2 by Coalloying with Nb and N: Electronic Structure and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 5986.
- ¹⁹⁰Lima, I. S.; Ribeiro, E. S.; Airoldi, C. O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. *Quím. Nova* **2006**, 29, 501.
- ¹⁹¹Yun, H. J.; Lee, D. M.; Yu, S.; Yoon, J.; Park, H-J.; Yi, J. Effect of valence band energy on the photocatalytic performance of N-doped TiO_2 for the production of O_2 via the oxidation of water by visible light *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, 378, 221.
- ¹⁹²Shifu, C.; Xuqiang, L.; Yunzhang, L.; Gengyu, C. The preparation of nitrogen-doped $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ photocatalyst coated on hollow glass microbeads *Appl. Surface Sci* **2007**, 253, 3077.

- ¹⁹³Sousa, L. G. de Aprimoramento do processo de geração de ozônio conduzido a partir da eletrolise da água pura Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri-UFVJM, Diamantina - MG, 2013, 135f.
- ¹⁹⁴Penteado, J. C. P.; El Seoud, O. A.; Carvalho, L. R. F. Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica *Quím. Nova* **2006**, 29, 1038.
- ¹⁹⁵Valente, J. P. S.; Padilha, P. M.; Silva, A. M. M. Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu - SP *Eclet. Quím.* **1997**, 22, 49.
- ¹⁹⁶Nascimento, M. R.; Santos, M. R.; Lima, S. J. G.; Pinheiro, J. W. M.; Espinosa, J. W. M.; Longo, E.; Souza, A. G.; Santo, I. M. G. Influência da adição de níquel na síntese do SrSnO₃ *Cerâmica* **2008**, 54, 120.
- ¹⁹⁷Alves, M. C. F.; Souza, S. C.; Silva, M. R. S.; Paris, E. C.; Lima, S. J. G.; Gomes, R. M.; Longo, E.; Souza, A. G.; Santos, I. M. G. Thermal analysis applied in the crystallization study of SrSnO₃ *J. Thermal Anal. Calorimetry* **2009**, 97, 179.
- ¹⁹⁸Moreira, J. M.; Henriques, D. L.; Azevedo, E. W. S.; Caetano, V. N.; Freire, E. L. Structural, optoelectronic, infrared and Raman spectra of orthorhombic SrSnO₃ from DFT calculations *J. Solid State Chem.* **2012**, 187, 186.
- ¹⁹⁹Berrios, M.; Skelton, R. L. Comparison of purification methods of biodiesel *Chem Eng J* **2008**, 144, 459.
- ²⁰⁰Jaruwat, P.; Kongjao, S.; Hunsom, M. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment *Energy Convers Manage* **2010**, 51, 531.
- ²⁰¹Moriya, Y.; Takata, T.; Domen, K. Recent progress in the development of (oxy)nitride photocatalysts for water splitting under visible-light irradiation *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1957.
- ²⁰²Murase, T.; Irie, H.; Hashimoto, K. Visible light sensitive photocatalysts, nitrogen-doped Ta₂O₅ powders *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 15803.
- ²⁰³Pfaff, G. Preparation and characterization of the strontium stannates SrSnO₃ and Sr₂SnO₄ *J. Mater Sci.* **2000**, 35(12), 3017.
- ²⁰⁴Ribeiro, D. M. SrSnO₃:Cu obtido pelo método dos precursores poliméricos, para a redução catalítica de NO com CO Tese Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa -PB, 2011, 114f.
- ²⁰⁵Cassia-Santos, M. R.; Mendes, S. B.; Gurgel, M. F. C.; Figueiredo, A. T.; Godinho Jr., M.; Braz, C. E. M.; Longo, E. Influência do lantânio nas propriedades estruturais do SrSnO₃ *Cerâmica* **2014**, 60, 259.
- ²⁰⁶Schmal, M.; Perez, C. A. C.; Magalhães, R. N. S. H. Synthesis and Characterization of Perovskite-Type Oxides La_{1-2x}M_xCoO₃ (M = Ce, Sr) for the Selective CO Oxidation *Top. Catal.* **2014**, 57, 1103.
- ²⁰⁷Granqvist, C. G. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, 60, 201.

- ²⁰⁸Niklasson, G. A.; Granqvist, C. G. Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 127.
- ²⁰⁹Yang, G.; Jiang, Z.; Shi, H.; Xiao, T.; Yan, Z. Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5301.
- ²¹⁰Horikawa, T. D. D. Do; Nicholson, D. Capillary condensation of adsorbates in porous materials *Advances in Colloid and Interface Science*, **2011**, *169*, 40.
- ²¹¹Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R. *Catálise Heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1^a ed. 1989.
- ²¹²Liu, X. J.; Pan, L.; Lv, T.; Zhu, G.; Sun, Z.; Sun, C. Microwave-assisted synthesis of CdS-reduced graphene oxide composites for photocatalytic reduction of Cr(VI) *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11984.
- ²¹³Zhang, T.; Oyama, T.; Horikoshi, S.; Hidaka, H.; Zhao, J.; Serpone, N. Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight *Solar Energy Mat. Solar Cells* **2002**, *73*, 287.

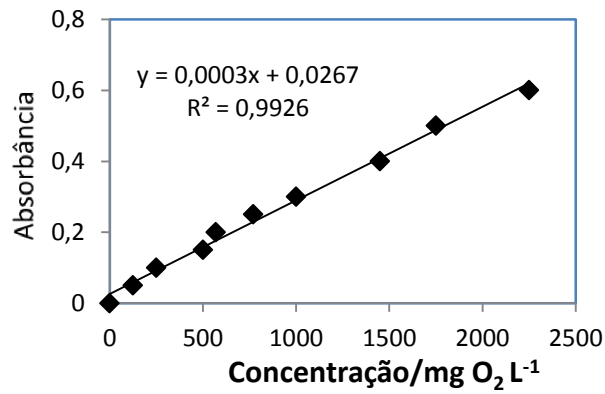
APÊNDICE 1

Curva de calibração da solução do corante azul de metileno.



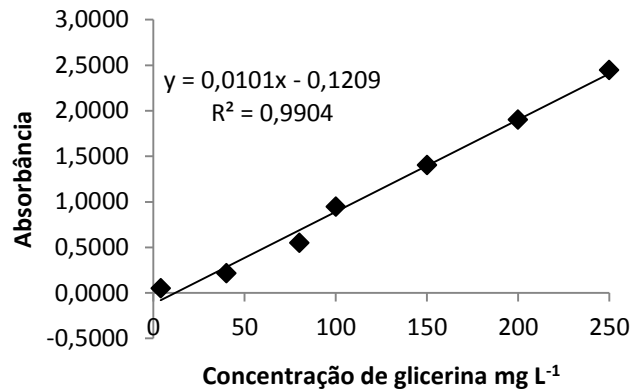
APÊNDICE 2

Curva analítica da solução de biftalato de potássio – determinação espectrofotométrica da DQO.



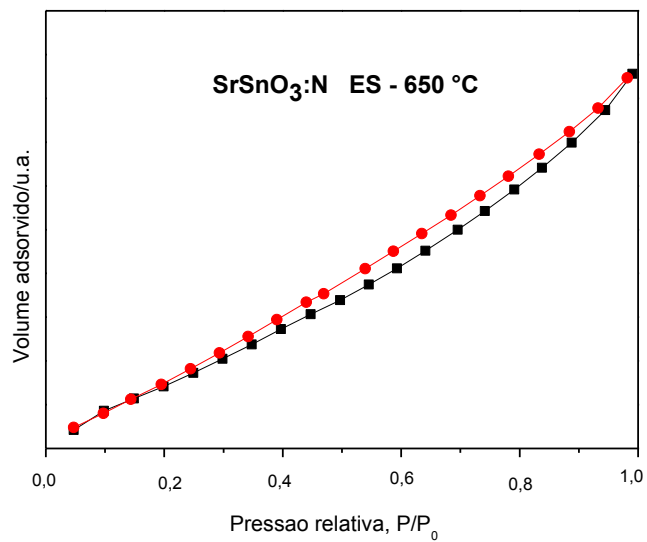
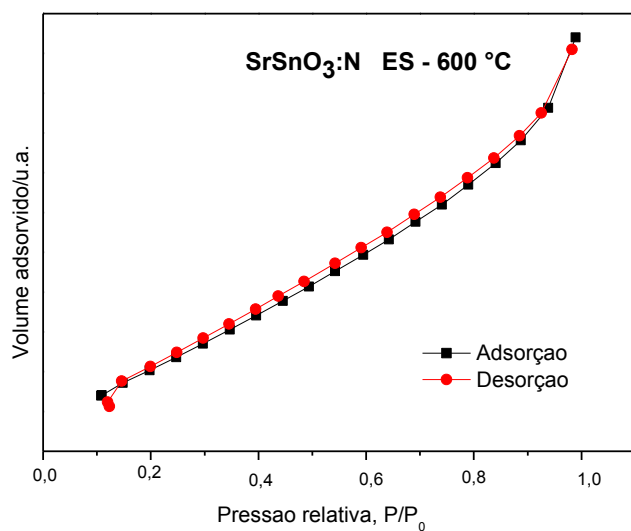
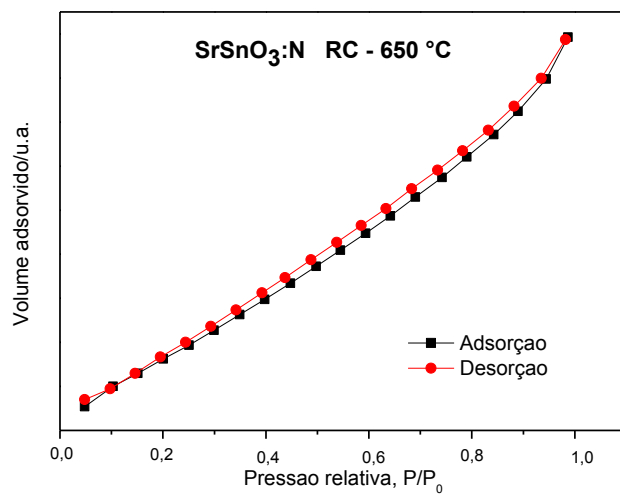
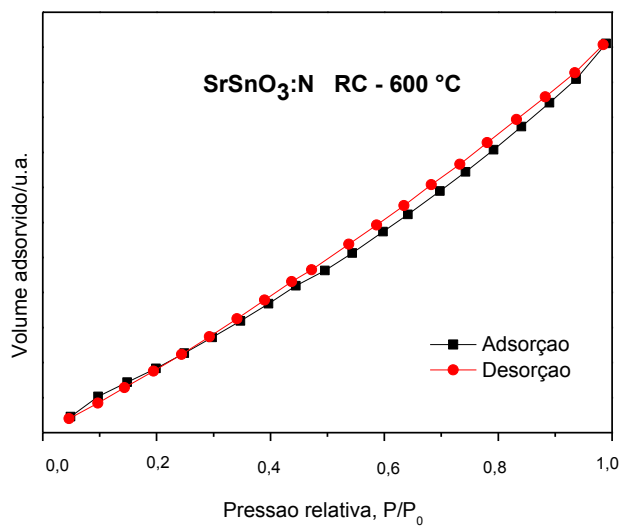
APÊNDICE 3

Curva analítica da solução de glicerina.



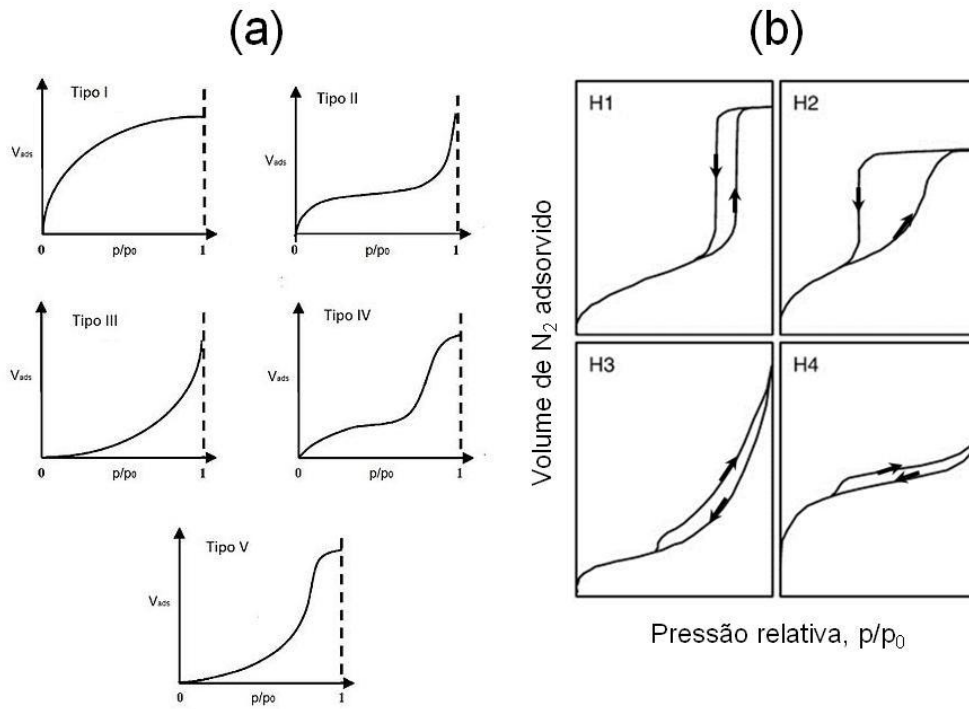
APÊNDICE 4

Isotermas de adsorção e dessorção dos oxinitretos obtidos por diferentes temperaturas.



ANEXO A –

Tipos de isotermas de adsorção a) tipo I ao V e b) histereses conforme classificação da IUPAC - Isotermas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI.



Fonte: adaptado de Horikawa e Nicholson *et al.*²¹⁰