



UnB



lima
Laboratório de Inorgânica e Materiais
Prof. Gilberto Sá

Instituto de Química
Laboratório de Inorgânica e Materiais - LIMA
Programa de Pós-Graduação em Química

**BUSCA POR FOTOCATALISADORES ATIVOS NO VISÍVEL - ESTUDO DOS
SISTEMAS $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ E $\text{SrSnO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$**

TESE DE DOUTORADO

IDIO ALVES DE SOUSA FILHO

Orientadora: Profa. Dra. Ingrid Távora Weber

Brasília, dezembro de 2020

IDIO ALVES DE SOUSA FILHO

**BUSCA POR FOTOCATALISADORES ATIVOS NO VISÍVEL - ESTUDO DOS
SISTEMAS $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ E $\text{SrSnO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$**

TESE DE DOUTORADO

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de Brasília como requisito parcial
para obtenção do título de Doutor em Química.
Orientadora: Profa. Dra. Ingrid Távora Weber

Brasília, dezembro de 2020

Sousa Filho, Idio Alves de
BUSCA POR FOTOCATALISADORES ATIVOS NO VISÍVEL -
ESTUDO DOS SISTEMAS $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ E $\text{SrSnO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ / Idio Alves de Sousa
Filho; orientadora Ingrid Távora Weber. -Brasília, 2020.

145 p.

TESE (Doutorado - Doutorado em Química) -- Universidade de
Brasília, 2020.

1. $\text{SrSnO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$. 2. Radiação Solar. 3. Fotocatálise por via seca. 4.
Corante. 5. Esgoto. 6. Toxicidade. I. Weber, Ingrid Távora, orient. II. Título.

Dedico este trabalho a todos aqueles que fazem ciência no Brasil e a todas as Universidades Públicas, que juntos prestam um excelente serviço para melhorar a qualidade de vida da sociedade.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e meu irmão, por depositarem tanto amor, carinho e confiança em mim, me dando sempre força e energia e por compreender a minha ausência em vários momentos, mesmo sem entender muito o que eu tanto fazia no laboratório;

À Profa. Dra. Ingrid, minha orientadora, amiga e espelho profissional, que teve o árduo desafio de transformar um estudante de química, sem muita experiência e bagagem, em um doutor. Pela orientação sempre conduzida com liberdade e respeito às minhas ideias. Pelos conselhos em todos os momentos de angústia e ansiedade. Por ensinar além de fórmulas, cálculos e técnicas. Pelos momentos de descontração, conversas e cafés. Foi uma honra inestimável tê-la como mestre ao longo desses seis anos;

À Rosana, pelo imenso carinho, amor e confiança que sempre teve em mim, você esteve comigo em todos os momentos desde o começo da graduação e juntos finalizamos mais um ciclo. Obrigado pelas injeções de ânimo quando a ansiedade e angústia me assolaram, pelas leituras e sugestões, por sempre me estimular a buscar o melhor de mim. Por respeitar minha vida profissional. Você foi extremamente importante por tornar esse trabalho concreto, essa conquista também é sua;

Ao Prof. Dr Cesar, do grupo G-Tox do instituto de biologia da UnB, pelo auxílio e apoio na realização dos ensaios de toxicidade;

À profa Dra Huayna Terraschke coordenadora do grupo de pesquisa ILACS da Christian-Albrechts-Universität em Kiel – Alemanha, pelo acolhimento e auxílio nos experimentos de luminescência *in situ*;

Aos colegas, Laura, Gisgard e Tim por toda ajuda nos experimentos de luminescência *in situ*, pelas conversas, por me ensinarem um pouco da cultura alemã e por mostrarem que o povo alemão é caloroso e receptivo;

Aos meus colegas de laboratório, quer dizer meus grandes amigos, Carol, André, Aline, Filipe, Marcella, Carime, Rogério, Luana, Tais, Mariana, Fernanda, Carlos, Cintya, Kaline e Marcelo, por estarem ao meu lado em todos os momentos, seja para comemorar uma conquista ou lamentar uma frustração, vocês tornaram o dia a dia do laboratório agradável, um ambiente familiar, me fez sentir em casa. Muito Obrigado!

Aos professores Jez, Ana Cristi, Fernanda, Fernando Sodré, Leonardo, José Linares, José Dias e Silvia que de alguma forma contribuíram para elaboração desse trabalho;

Aos membros da banca Josy, Caue, Ary e Ana Cristi pela excelente arguição e contribuição neste trabalho.

À central analítica por toda infraestrutura para realização das análises e caracterizações;

À Fabiana Casarim por ajudar com os dados de adsorção;

Ao professor Cláudio Radtke da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelas análises do XPS;

Aos meus amigos, Ana Paula, Gabriel, Kah, Elder, Gabi, Thay e Adriana pelo apoio, conversas, pelos momentos de descontração e por serem pessoas maravilhosas e de um alto astral incrível;

Aos órgãos de fomento, CNPq, CAPES e FAP-DF, pelo auxílio e financiamento deste trabalho;

Por último e não menos importante, à minha linda e querida UnB, uma universidade incrível, que respeita a diversidade do ser humano, com ensino de excelência. Um espaço onde amadureci como ser humano e como profissional. Lugar onde aprendi lições que levarei para o resto da minha vida. Espero reencontrá-la em breve!

Erros são, no final das contas, fundamentos da verdade. Se um homem não sabe o que uma coisa é, já é um avanço do conhecimento saber o que ela não é.

Carl Jung

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

de Sousa Filho, I. A.; Arana, L. R.; Doungmo, G.; Grisolia, C. K.; Terrashke, H.; Weber, I. T. **SrSnO₃/g-C₃N₄ and Sunlight: Photocatalytic Activity and Toxicity of Degradation Byproducts.** *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, 8 (1), 103633. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103633>.

de Sousa Filho, I. A.; Weber, I. T. **SrSnO₃/g-C₃N₄ dry phase sunlight photocatalysis** (*Submetido ao Environmental Science and Pollution Research*).

de Sousa Filho, I. A.; Freire, D. O.; Weber, I. T. **Raw Domestic sewage treatment using SrSnO₃/g-C₃N₄: removal of organic load and microbial disinfection** (*Submetido ao Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação de Processos Oxidativos Avançados.	5
Figura 2: Esquema representativo das reações na partícula de um semiconductor.	6
Figura 3: Representação da estrutura das perovskitas: (A) cátion A, sítio dodecaédrico - AO_{12} ; e (B) cátion B, sítio octaédrico - BO_6 . Fonte Zhang et al. ³⁴	10
Figura 4: Esquema da estrutura ortorrômbica do $SrSnO_3$. Fonte: adaptado de Bohnemann et al. ⁴²	11
Figura 5: Estrutura da folha de nitreto de carbono e o bloco construtor com subunidades (A) triazínicas e (B) heptazínicas. Fonte: adaptado de Ong et al ¹⁴	15
Figura 6: Esquema representativo das funcionalidades presentes na estrutura dos nitretos de carbono. Fonte: adaptado de Dong et al ⁶⁵	16
Figura 7: Rota sintética para obtenção de nitretos de carbono a partir de diferentes precursores. Fonte: adaptado de Dong et al ⁶⁵	17
Figura 8: Energias de band gap de vários semicondutores fotocatalíticos e os potenciais redox selecionados de divisão de H_2O , redução de CO_2 e degradação de poluentes medidos em pH 7. Fonte: adaptado de Ong et al. ¹⁴	18
Figura 9: Diagrama esquemático dos níveis de energia de três diferentes tipos de heterojunção em uma mistura de semicondutores: (A) Heterojunção tipo I; (B) Heterojunção tipo II; (C) Heterojunção tipo III. A e D indica acceptor de elétrons e doador de elétrons, respectivamente. Fonte Ong et al ¹⁴	19
Figura 10: (A) Peixe zebra em fase adulta, (B) Embrião de peixe zebra em fase larval 24 horas após a fecundação.	23
Figura 11: (A) Sementes de alface espécie <i>Lactuca Sativa</i> , (B) Tecido desenvolvido após a germinação de uma semente: hipocótilo e radícula (marcada no quadrado amarelo). Fonte de Gryczak et al. ⁸²	25
Figura 12: Estrutura molecular da RhB.....	37
Figura 13: Combinação da técnica ILACS com medida <i>in-situ</i> de pH e condutividade.	38
Figura 14: Estrutura molecular do AM.	40
Figura 15: Esquema dos testes de toxicidade em embriões de peixe-zebra (Fonte: adaptada de OECD ⁷⁹).	42

Figura 16: Esquema do tubo de Durhan invertido.	47
Figura 17: Espectros na região do infravermelho do g-C ₃ N ₄ sintetizados em diferentes tempos (30 min; 1h; 2h e 4h) de tratamento térmico à 550 °C.....	51
Figura 18: Espectros na região do infravermelho das amostras sintetizadas utilizando 550°C por 4 h: g-C ₃ N ₄ ; SrSnO ₃ ; SSO1; SSO2; SSO3 e SSO4.	52
Figura 19: Difrátogramas das amostras SrSnO ₃ ; SSO1, SSO2, SSO3, SSO4 e g-C ₃ N ₄	54
Figura 20: (A) Espectros UV-vis das amostras: SrSnO ₃ , SSO1, SSO2, SSO3 SSO4 e g-C ₃ N ₄ e (B) Primeira derivada dos espectros.....	56
Figura 21: Espectro de XPS da amostra SSO3 (A) Espectro geral e espectros dos elementos individuais para (B) C 1s, (C) N 1s, (D) O 1s e (E) Sn3d.....	59
Figura 22: Diagrama esquemático dos níveis de energia da emissão fotoluminescente dos g-C ₃ N ₄	61
Figura 23: Espectro de emissão das amostras g-C ₃ N ₄ , SSO4 e SSO3.	62
Figura 24: Deconvolução das bandas de FL, (A) g-C ₃ N ₄ , (B) SSO3 e (C)SSO4; (D) Representação em % dos tipos de defeitos obtidos a partir das deconvoluções por Gaussianas dos espectros de emissão de FL das amostras g-C ₃ N ₄ , SSO3 e SSO4.	64
Figura 25: Intensidade da emissão do ácido 2 hidroxitereftálico em 425 nm mediante irradiação em $\lambda = 254$ nm.	66
Figura 26: Intensidade da emissão do ácido 2 hidroxitereftálico em 425 nm mediante irradiação a luz solar (entre 11 e 15h).	67
Figura 27: Comparativo da intensidade de emissão em 425 nm do ácido 2-hidroxitereftálico após 60 e 120 minutos com irradiação solar e UV utilizando o catalisador SSO3.	68
Figura 28: Adsorção da solução de RhB (5 mg L ⁻¹) utilizando como adsorvente SrSnO ₃ , g-C ₃ N ₄ , SSO3.	69
Figura 29: (A)Descoloração das soluções de RhB (— 5, — 10, — 20, — 30, — 40 e — 50 mg L ⁻¹) utilizando o catalisador SSO3 irradiado com luz solar por 4 horas) (Insert – antes e após a exposição à radiação solar); (B) Análise da remoção do COT nas diferentes concentrações após 4 h de exposição.	69
Figura 30: (A) Teor relativo de COT em função do tempo de irradiação com luz solar e (B) ln (COT ₀ /COT) em função do tempo e as constantes cinéticas estimadas, k (min ⁻¹).	70

Figura 31: Espectro de massas dos os subprodutos de degradação da RhB.....	73
Figura 32: Mecanismo de degradação fotocatalítica da RhB utilizando o catalisador SSO3 irradiado com luz solar.....	74
Figura 33: Intensidade de emissão dependente do tempo da RhB durante degradação fotocatalítica mediada por SSO3 (A), g-C ₃ N ₄ (C) e SrSnO ₃ (E), sob irradiação com $\lambda = 395$ nm; Dependência temporal da intensidade de emissão de RhB (curva rosa), condutividade iônica in situ (curva preta), pH in situ (curva azul) em relação ao reator contendo solução RhB utilizando os catalisadores SSO3 (B) e g-C ₃ N ₄ (D).	76
Figura 34: A) Intensidade de luminescência da RhB monitorada em 600 nm em função do tempo, (B) amostras após 400 min de exposição à luz LED após processo fotocatalítico, demonstrando a emissão de RhB restante.	78
Figura 35: (A) % Remoção de COT utilizando diferentes captadores de espécies reativas para degradação da RhB; (B) mecanismo proposto para degradação de RhB mediada pelo fotocatalisador SSO3.	80
Figura 36: Estudo da reutilização do SSO3 para degradação da RhB (5 mg L ⁻¹) normalizada pela massa de catalisador.....	81
Figura 37: (A) Padrão de difração de raios X e (B) IV da amostra SSO3 inicial e após 5 ciclos de reação fotocatalítica.....	81
Figura 38: Evolução das alterações nos embriões larvas de peixe-zebra observadas durante o FET: (A) Embrião grupo controle após 48 horas; (B) Embrião exposto à solução RhB (5 mg L ⁻¹); (C) Larva, exposta à solução RhB (5 mgL ⁻¹) após 48 horas de exposição e (D) Larva exposta a solução RhB (5 mg L ⁻¹) após 168 horas de exposição.....	83
Figura 39: Mortalidade para os embriões de peixe zebra expostos por 168 horas à solução RhB (5 mgL ⁻¹), à solução tratada por fotocatalise utilizando luz solar e o grupo controle.	84
Figura 40: Espectros UV-Vis de solução AM (5mg L ⁻¹) após adsorção em SSO1, SSO2, SSO3, SSO4 e g-C ₃ N ₄	86
Figura 41: Curvas do PCZ em função do pH para SSO3, SSO4 e g-C ₃ N ₄	86
Figura 42: Porcentagem de adsorção azul de metileno (5 mg L ⁻¹) utilizando o SSO3 após agitação por 30 min ao abrigo da luz.....	89
Figura 43: Eficiência de adsorção do AM em diferentes concentrações utilizando SSO3 sob agitação por 30 min; Insert – concentrações (A) 5 mg L ⁻¹ , (B) 10 mg L ⁻¹ , (C) 20 mg L ⁻¹ , (D) 30 mg L ⁻¹ , (E) 40 mg L ⁻¹ e (F) 50 mg L ⁻¹ , antes e depois da adsorção.	90

Figura 44: (A) Espectro na região do visível para o AM (10 mg L ⁻¹) em função do tempo de adsorção em SSO3, em temperatura ambiente. (B) Capacidade adsortiva em função do tempo de contato.....	91
Figura 45: Modelos cinéticos da adsorção do AM (10 mg L ⁻¹) sobre SSO3: (A) pseudo-primeira ordem; (B) pseudo-segunda ordem e (C) difusão intrapartícula.....	92
Figura 46: Isotermas de adsorção das moléculas de AM sobre SSO3.	94
Figura 47: Gráfico de $\ln K_d$ vs $1/T$ utilizado para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção.	96
Figura 48: (A) Descoloração das soluções de AM utilizando o catalisador SSO3 irradiado com luz solar por 240 min; (B) percentual da remoção do COT para as diferentes concentrações de AM após 240 min de exposição.	99
Figura 49: (A) Percentual de remoção de COT, em via seca e via úmida, após fotodegradação de AM (10 mg L ⁻¹) usando os catalisadores g-C ₃ N ₄ , SSO3 e SSO4; (B) SSO3 + AM após agitação durante 30 min no escuro a 40 °C; (C) SSO3 + AM após exposição à luz solar por 240 min.	100
Figura 50: (A) Percentual de remoção de COT utilizando diferentes armadilhas para as espécies reativas na degradação do AM; (B) Mecanismo proposto para degradação de AM na superfície do fotocatalisador SSO3.	103
Figura 51: Eficiência de adsorção e fotocatalítica por via seca do catalisador SSO3 após 3 ciclos de reuso, irradiado com luz solar por 240 min cada ciclo.....	104
Figura 52: (A) Sementes após exposição à solução de AM (10 mg L ⁻¹); (B) Sementes após exposição à solução tratada.	106
Figura 53: Espectro de UV-Vis para o esgoto bruto e após tratamento fotocatalítico por 240 min utilizando o SSO3.....	108
Figura 54: Variação do teor de COT do esgoto bruto após tratamento por 240 min sob radiação solar usando o SSO3 e a fotólise.....	110
Figura 55: (A) Ajuste da cinética da reação como pseudo-primeira ordem ($\ln [COT_0/COT]$ vs t); (B) ajuste da cinética da reação como pseudo-segunda ordem ($1/[COT]$ vs t). Constantes cinéticas $k^1 = 8.10^{-4}$ e $2,7.10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $k^2 = 7.10^{-6}$ e $3.10^{-5} \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para fotólise e SSO3, respectivamente.....	112
Figura 56. Ciclos sequenciais sob irradiação de luz solar por 240 min normalizados pela massa das amostras utilizadas durante cada ciclo.	113

Figura 57: Cultivo de bactérias aeróbias mesófilas para contagem em esgoto doméstico bruto (A), tratado por fotólise (B) e utilizando o SSSO3 (C) teste confirmatório coliformes totais (D) e fecais (E), onde (I) esgoto bruto, (II) fotólise e (III) SSO3. 114

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Condições experimentais e observações para as tentativas de obter o SrSnO ₃ :N	48
Tabela 2: Análise elementar das amostras, g-C ₃ N ₄ e dos compostos obtidos.....	53
Tabela 3: Parâmetros de rede e volume da célula unitária das amostras de SrSnO ₃ , SSO1, SSO2, SSO3 e SSO4	55
Tabela 4: Energias de band gap das amostras SrSnO ₃ ; SSO1; SSO2; SSO3 e SSO4 e g-C ₃ N ₄	57
Tabela 5: Área superficial específica utilizando o método BET para as amostras: SrSnO ₃ , SSO1, SSO2, SSO3, SSO4 e g-C ₃ N ₄	57
Tabela 6: Efeitos na porcentagem de eclosão de embriões peixe zebra expostos à solução inicial de RhB, tratada e controle (valores médios ± desvio padrão)	82
Tabela 7: Parâmetros cinéticos para remoção do AM (10 mg L ⁻¹).	93
Tabela 8: Parâmetros isotérmicos previstos a partir da adsorção de AM no SSO3 usando diferentes modelos matemáticos.....	95
Tabela 9: Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do AM.....	97
Tabela 10: Parâmetros do esgoto doméstico bruto e após tratamento com a fotólie e usando o SSO3	108

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AM	Azul de Metileno
ATF	Ácido Tereftálico
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
Ce	Concentração no equilíbrio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
e_{BV}^-	Elétrons fotoexcitados
EPA	Agência de Proteção Ambiental do inglês – Environmental Protection Agency
ERO	Espécies Reativas de Oxigênio
ETEs	Estações de Tratamento
FET	Toxicidade em embriões de peixe do inglês - <i>Fish Embryo Toxicity</i>
FL	Fotoluminescência
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
FWHM	Largura a Meia Altura – (Full Width at Half Maximum)
h_{BC}^+	Buracos fotogerados
ICR	Índice de Crescimento Relativo
IG	Índice de Germinação
ILACS	Análise de luminescência <i>in situ</i> com sensores de coordenação do inglês - <i>In-situ</i> luminescence analysis of coordination sensors

JCPDS	Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó do inglês - Joint Committee on Powder Diffraction Standards
NMP	Número Mais Provável
NT	Nitrogênio Total
OECD	Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico do inglês - Organisation for Economic Co-operation and Development
PCZ	Potencial de Carga Zero
pH(I)	Ponto Isoelétrico
PNL	Par Não Ligante
POA	Processos Oxidativos Avançados
Qe	Capacidade adsortiva no equilíbrio
Qt	Capacidade adsortiva no tempo
RhB	Rodamina-B
TC	Tamanho do Cristalito
UFC	Unidade Formadora de Colônia
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia de absorção da região do ultravioleta-visível
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas diferentes rotas sintéticas a fim de se obter um material com atividade fotocatalítica na região do visível. A heterojunção $\text{SrSnO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ foi sintetizada, caracterizada e os resultados mostraram que nas proporções de 1:1 massa/massa (SSO3) e 1:2 (SSO4) houve a redução do *band gap* possibilitando sua aplicação fotocatalítica irradiado por luz solar. A atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados foi avaliada para fotodegradação de Rodamina-B (RhB), Azul de Metileno (AM) e para o tratamento de esgoto doméstico bruto. Para o estudo com a RhB foram realizadas, pela primeira vez, medições de luminescência *in situ*. Os melhores resultados foram observados para SSO3, que apresentou remoção do carbono orgânico total de $97,3 \pm 0,03\%$ após 240 min de exposição solar. O mecanismo de degradação da RhB é indireto e ocorre em quatro etapas: N-de-etilação, clivagem de cromóforo, abertura do anel e pôr fim a mineralização. Os estudos de toxicidade utilizando o *Fish Embryo Test* da solução fototratada indicaram ausência de ecotoxicidade. Além disso, SSO3 mostrou excelente resultado em relação à adsorção do AM (100% após 30 min). Foi realizada fotodegradação do AM adsorvido, atingindo $89 \pm 1 \%$ de remoção na fase seca– com a vantagem de utilizar um volume muito reduzido de material – e $97 \pm 1 \%$ em solução. A fotodegradação do AM ocorre principalmente via mecanismo direto. Após a fotodegradação da solução de AM não foi observada fitotoxicidade frente a sementes de alface (*Lactuca Sativa*). Por fim, no tratamento do esgoto doméstico bruto, a remoção de carbono orgânico total foi de $56,1 \pm 0,6 \%$ após 240 min de exposição solar ($21,95 \pm 0,9 \%$ para fotólise) associada à desinfecção água (eliminando as bactérias aeróbias mesófilas e coliformes (totais e fecais)). Após o tratamento, o esgoto atendeu aos critérios CONAMA n° 20/1986, indicando a possibilidade de reuso da água.

Palavras-Chave: $\text{SrSnO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$; radiação solar; fotocatalise por via seca; corante; esgoto; toxicidade.

ABSTRACT

In this work, different synthetic routes were investigated to obtain a material with high photocatalytic activity in visible region. SrSnO₃/g-C₃N₄ heterojunction was synthesized, characterized and the results showed that using 1:1 w/w (SSO3) and 1: 2 w/w (SSO4), there was a band gap reduction allowing its photocatalytic application irradiated by sunlight. SSO3 and SSO4 photocatalytic activity was evaluated for Rhodamine-B (RhB) and Methylene Blue (MB) photodegradation and raw domestic sewage treatment. For RhB, luminescence measurements *in situ* were performed for the first time. The best results were observed for SSO3, which showed $97.3 \pm 0.03\%$ total organic carbon removal after 240 min of sun exposure. RhB is degraded by indirect mechanism, occurring in four steps: N-ethylation, chromophore cleavage, opening the ring and mineralization. Toxicity studies using Fish Embryo Test of photo-treated solution showed no ecotoxicity. In addition, SSO3 showed excellent MB adsorption capacity (100% after 30 min). Adsorbed MB photodegradation was performed, reaching $89 \pm 1\%$ removal, in dry phase – with advantage of using minimal material volume – and in solution ($97 \pm 1\%$). After MB solution phototreatment, no phytotoxicity was observed for lettuce seeds (*Lactuca Sativa*). Finally, $56.1 \pm 0.6\%$ of total organic carbon removal was achieved after 240 min of sun exposure of raw domestic sewage (compared to $21.95 \pm 0.9\%$ for photolysis), associated to water disinfection (eliminating aerobic mesophilic and coliform bacteria (total and fecal)). After treatment, sewage met CONAMA criteria N°. 20/1986, indicating reusing water possibility.

Key words: SrSnO₃/g-C₃N₄; sunlight; dry photocatalysis; dye; domestic sewage; toxicity

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Processos Oxidativos Avançados (POAs)	4
3.2. Peroviskita	9
3.3. Estanato de Estrôncio (SrSnO₃)	11
3.4. Oxinitretos	12
3.5. Nitreto de carbono (g-C₃N₄)	14
3.6. Testes de toxicidade	21
3.6.1. Teste de Toxicidade em Embriões de Peixes (FET)	22
3.6.2. Fitotoxicidade	24
4. METODOLOGIA	26
4.1. Síntese do SrSnO₃	26
4.2. Síntese das Amostras	26
4.2.1. Síntese do SrSnO ₃ :N	26
4.2.2. Síntese do g-C ₃ N ₄	28
4.2.2.1. <i>Síntese do compósito SrSnO₃/g-C₃N₄</i>	28
4.3. Caracterização	28
4.3.1. Difração de Raios X (DRX)	28
4.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho	29
4.3.3. Análise elementar (CHN)	30
4.3.4. Determinação da área superficial específica (BET)	30
4.3.5. Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS)	30
4.3.6. Espectroscopia na região do UV-Vis	30
4.3.7. Espectroscopia de fluorescência	32
4.3.8. Potencial de carga zero (PCZ)	32
4.4. Estudos de adsorção	32
4.4.1. Termodinâmica de Adsorção	34
4.5. Testes fotocatalíticos	35
4.5.1. Ácido tereftálico	35
4.5.2. Fotocatálise da RhB	36
4.5.2.1. <i>Luminescência in situ</i>	37

4.5.3.	Fotocatálise do AM.....	39
4.6.	Reuso do catalisador SrSnO₃/g-C₃N₄.....	40
4.7.	Estudo do mecanismo associado à degradação do AM e da RhB	40
4.8.	Toxicidade do embrião de peixe zebra (FET – Fish Embryo Toxicity).....	40
4.9.	Ensaio de fitotoxicidade.....	43
4.10.	Estudo da degradação e desinfecção de esgoto doméstico bruto	44
4.10.1.	Fotodegradação do esgoto bruto	44
4.10.2.	Método de contagem de bactéria	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1.	Estudo da obtenção do compósito SrSnO₃/g-C₃N₄	50
5.2.	Espécies Reativas de Oxigênio (ERO) utilizando o ATF	65
5.3.	Fotodegradação da RhB.....	68
5.3.1.	Espectrometria de Massa	72
5.3.2.	Luminescência <i>in-situ</i>	75
5.3.3.	Mecanismo de degradação.....	79
5.3.4.	Reciclos.....	80
5.3.5.	Estudo de toxicidade	82
5.4.	Estudo da Adsorção do AM.....	85
5.4.1.	Estudo da termodinâmica de adsorção do AM	96
5.5.	Ensaio Fotocatalítico	98
5.5.1.	Mecanismo de degradação.....	102
5.5.2.	Reciclos.....	103
5.5.3.	Estudo da Toxicidade.....	105
5.6.	Tratamento do esgoto.....	106
5.6.1.	Análise microbiológica	113
6.	CONCLUSÃO	116
7.	PERSPECTIVAS	119
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	120
9.	APÊNDICE.....	142
10.	ANEXO.....	145

1. INTRODUÇÃO

O aumento da população, juntamente com aumento da atividade industrial e crescimento das cidades, tem contribuído de diversas maneiras para uma grave deterioração do ambiente. Um dos principais problemas é a poluição de corpos d'água por compostos com toxicidade elevada, desencadeando preocupações relativas ao consumo e qualidade das águas¹. Diante das exigências de medidas corretivas e de prevenção de poluentes, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes a fim de garantir ecossistemas saudáveis². Essas exigências associadas à preocupação com as questões ambientais e saúde pública, tornam indispensável o desenvolvimento de tecnologias ecologicamente amigáveis e economicamente viáveis para o tratamento de efluentes, com interesse de torná-los potáveis ou possibilitar o seu reuso^{1,3}.

Uma alternativa para o tratamento de água contendo altas cargas orgânicas são os processos oxidativos avançados (POA), que visam acelerar o processo de mineralização⁴. Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea constitui uma via interessante pois permite o reuso dos catalisadores⁵. Na fotocatalise heterogênea, em geral, são empregados óxidos semicondutores que necessitam de uma fonte de energia para promover a separação de cargas e desencadear a produção das espécies radicalares.

A principal desvantagem da fotocatalise heterogênea é que, em sua maioria, os fotocatalisadores só podem ser excitados pela luz ultravioleta (UV) ($\lambda < 388$ nm) devido ao largo *band gap*. Sob a irradiação da luz solar, a eficiência da maioria dos fotocatalisadores permanece muito baixa⁶. Desse modo, realizar modificações nas propriedades eletrônicas dos fotocatalisadores com o intuito de diminuir o seu *band gap* permitindo o uso de radiação visível, bem como diminuir a taxa de recombinação do par

elétron (e_{BC}^-)/lacuna (h_{BV}^+) para melhorar a sua eficiência fotocatalítica é um ponto de grande relevância entre cientistas de materiais e químicos.

O uso de dopantes tem sido uma estratégia muito explorada na literatura para redução do *band gap* de fotocatalisadores. Entretanto, há relatos de que o *doping* catiônico é prejudicial para efeitos de fotocatalise, uma vez que pode criar centros aceitadores de elétrons e, conseqüentemente, promover a recombinação^{7,8}. Por exemplo, a adição de metais de transição como Fe, Cr, Cu, Co, Mn, Mo, embora possa deslocar a fotoatividade para a região do visível, pode também gerar sítios de recombinação, diminuindo assim a eficiência do fotocatalisador^{8,9}. Por outro lado, a dopagem aniônica provou ter efeitos positivos. Na dopagem aniônica, o O^{2-} é substituído por outros ânions como o F^- , S^{2-} , N^{3-} entre outros¹⁰⁻¹². A dopagem aniônica induz defeitos que geram estados acima da banda de valência (BV) com maior influência de orbitais do tipo p do dopante, gerando uma redução da energia do band gap¹³.

Outra estratégia para o design de fotocatalisadores ativos no visível é a formação de heteroestruras^{9,14}. Alguns trabalhos reportam o acoplamento de óxidos semicondutores com o nitreto de carbono (C_3N_4), o que leva a formação de um material não só com atividade catalítica na região visível do espectro eletromagnético, mas também com uma baixa taxa de recombinação dos pares fotogerados¹⁴⁻¹⁶.

Assim sendo, o uso de um fotocatalisador sintetizado a partir de uma rota sintética rápida e barata e com alta fotoatividade quando irradiado pela luz solar, como $SrSnO_3/g-C_3N_4$, é de grande importância. A posição das BV e banda de condução (BC) de $g-C_3N_4$ ¹⁴ e $SrSnO_3$ ¹⁷ indica a adequação para a construção de heteroestruras com alta atividade fotocatalítica, no entanto, até onde sabemos, a preparação de heteroestruras $SrSnO_3/g-C_3N_4$, bem como o estudo de suas propriedades catalíticas, nunca foram relatados. Neste trabalho, diferentes rotas sintéticas foram estudadas para obtenção do $SrSnO_3:N$ e a

heteroestrutura SrSnO₃/g-C₃N₄ foi sintetizada por um método de mistura-calcinação e sua atividade fotocatalítica foi avaliada para degradação do RhB, do AM por fotocátalise seca e desinfecção de esgoto doméstico bruto, ambos irradiados por luz solar. Finalmente, a toxicidade das soluções pós-tratamento foi avaliada utilizando teste embriões de peixe (Fish Embryo Test - FET) e fitotoxicidade de sementes de alface.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi melhorar a atividade fotocatalítica do g-C₃N₄, utilizando o SrSnO₃ como suporte ativo, fotoativos com radiação solar. Na avaliação do fotocatalisador, também foram analisadas as toxicidades dos subprodutos de degradação, visando a possível reutilização da água.

2.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar o SrSnO₃ dopado com nitrogênio (SrSnO₃:N);
- Sintetizar e caracterizar heterojunções SrSnO₃/g-C₃N₄;
- Avaliar a capacidade absorptiva dos materiais sintetizados;
- Avaliar a eficácia dos fotocatalisadores quando ativados por luz visível;
- Inferir sobre os mecanismos envolvidos durante a fotocátalise;
- Avaliar ecotoxicidade, utilizando o FET e sementes de *Lactuca Sativa*, dos subprodutos de degradação, para inferir a respeito da possibilidade de reuso da solução tratada realizado com as condições otimizadas;
- Avaliar a potencialidade do uso dos materiais estudados para tratamento de efluente real (ex. Esgoto doméstico).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs têm sido extensivamente estudados durante as últimas duas décadas e constituem uma classe especial de métodos de oxidação. Seu principal uso é para tratamento de efluentes visando oxidar diversas moléculas orgânicas (em especial espécies recalcitrantes) a baixo custo e consumo energético⁴.

Esses processos são baseados na formação de radicais $\text{OH}\cdot$, os quais, devido à sua alta reatividade, irão promover a oxidação de compostos orgânicos. Os $\text{OH}\cdot$ possuem potencial de oxidação de 2,80 V e apresentam taxas de oxidação mais rápidas do que os oxidantes convencionais, tais como, H_2O_2 , O_3 e Cl_2 , inferior apenas ao F_2 ^{4,18,19}. Idealmente, esse processo leva a mineralização da matéria orgânica, mediante a formação de CO_2 , água e ânions inorgânicos. Contudo, em alguns casos ocorre a transformação da matéria orgânica inicial em outros compostos menores, que podem variar a sua toxicidade em relação às moléculas iniciais⁴.

Os POAs podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos, como é apresentado na Figura 1. Em ambos os processos, os $\text{OH}\cdot$ podem ser produzidos com ou sem o uso de radiação eletromagnética^{4,18,19}. Em relação à fotocatalise homogênea, os processos heterogêneos, na maior parte dos casos, produzem uma grande quantidade de radicais e, conseqüentemente, ocorre um aumento na velocidade de degradação dos compostos^{4,18,19}.

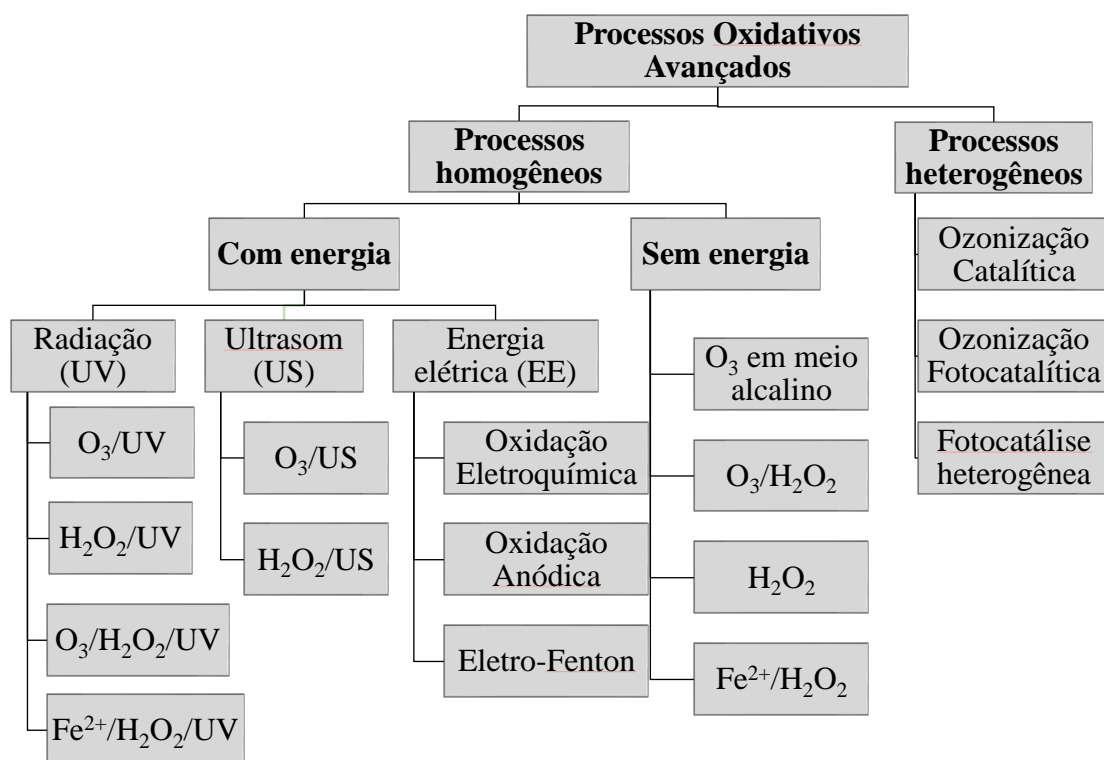


Figura 1: Classificação de Processos Oxidativos Avançados.

Nos sistemas heterogêneos há a presença de catalisadores (semicondutores) insolúveis no meio reacional^{4,19,20}. Quando um semicondutor é exposto a uma fonte de energia ($h\nu$) superior à energia de *band gap*, ocorre a formação de pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ pela promoção de elétrons da BV para a BC. As reações de oxidação tipicamente ocorrem entre h_{BV}^+ e moléculas de água e íons hidroxila (OH⁻), produzindo os OH•. As reações de redução tipicamente ocorrem entre e_{BC}^- e O₂, produzindo o íon superóxido (O₂⁻), o qual pode produzir peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e esse por sua vez, produz OH•^{4,18,19}. A Figura 2 apresenta as principais reações que ocorrem na superfície do semicondutor (fotocatálise heterogênea) após irradiação, e os produtos formados desencadearão uma série de reações que levaram a degradação dos poluentes orgânicos.

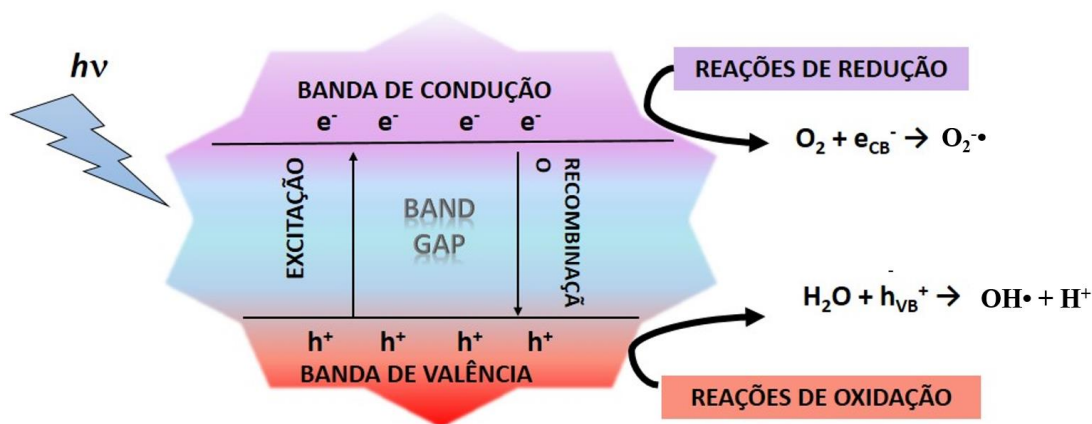
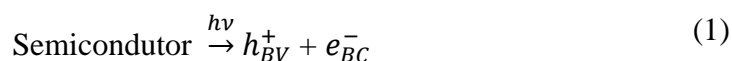
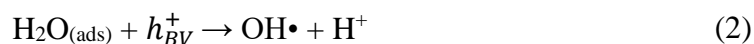


Figura 2: Esquema representativo das reações na partícula de um semicondutor.

Quando o semicondutor é irradiado, ocorre a formação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ (reação 1).

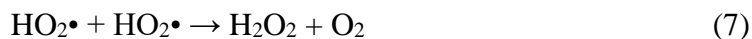


Esse par pode sofrer recombinação ou participar de reações de oxirredução, convertendo espécies como H_2O e OH^- , segundo as reações (2) e (3). A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par e_{BC}^-/h_{BV}^+ que resulta na liberação de calor (4)^{4,18,19}.



O O_2 tem um importante papel nas reações mediadas por semicondutores pois reage com o e_{BC}^- sofrendo uma redução e formando o íon radical $O_2^{\cdot-}$, reduzindo o processo de recombinação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ e desencadeando uma série de reações que

levam à formação e quebra de peróxido de hidrogênio, mostradas nas reações (5) à (9)^{4,18,19}.



As reações apresentadas (1-9) demonstram, tipicamente, o mecanismo indireto da fotocatalise heterogenea. Nele as espécies radicalares apresentadas nas reações (3) a (10) conduzem à oxidação das moléculas orgânicas. Além do mecanismo indireto, há também o mecanismo direto, no qual h_{BV}^+ é um sítio oxidante. Moléculas orgânicas podem se adsorver neste sítio (quimissorção), formando espécies intermediárias. Posteriormente ocorrem reações secundárias formando os produtos e regenerando a superfície do catalisador^{21,22}. Os mecanismos direto e indireto podem ocorrer simultaneamente²¹.

Estudos demonstraram que o mecanismo da fotodegradação depende de fatores como a competição entre os diferentes caminhos das cargas fotogeradas e o processo de recombinação^{21,22}. O e_{BC}^- pode recombinar-se com o h_{BV}^+ tanto na superfície como no *bulk*¹ liberando a energia absorvida em forma de calor (equação 5)^{4,19}. Esse processo é inefetivo para reações fotocatalíticas e, portanto, deve ser evitado. Uma estratégia usada para aumentar a eficiência das reações de degradação de compostos orgânicos é a inserção de compostos receptores de elétrons no meio reacional. Estes capturam (*trapeiam*) e_{BC}^- e assim desfavorecem a recombinação e_{BC}^-/ h_{BV}^+ , aumentando, conseqüentemente, o rendimento das reações de oxidação^{4,19,21,22}.

¹ Região interna da partícula do catalisador que geralmente não participa das reações.

Os mecanismos discutidos anteriormente são fenômenos que ocorrem na superfície do material. Por isso, a eficiência das reações fotoquímicas depende tanto da morfologia quanto da estrutura eletrônica do semicondutor, do potencial eletroquímico e acidez/basicidade dos adsorbatos, e do equilíbrio químico entre eles (catalisador-adsorbato)^{4,19,21,22}.

Indubitavelmente o TiO₂ é o fotocatalisador mais estudado e que apresenta excelentes resultados em fotocatalise^{5,7,8,18}. Entretanto, o TiO₂ possui um *band gap* de 3,2 eV, apenas possibilitando ativá-lo com radiação UV. Recentemente, pesquisadores têm direcionado muitos esforços para o desenvolvimento de fotocatalisados ativados por luz visível, pois assim, é possível aproveitar melhor a luz solar.

Ohno *et al.*²³ sintetizaram o TiO₂ dopado com S, o material apresentou atividade fotocatalítica na região do visível para degradação do AM e do 2-propanol, utilizando lâmpada de Xe de 1000 Watts (λ entre 350 e 540 nm). Georgekutty *et al.*²⁴ sintetizaram ZnO dopado com Ag, o material apresentou excelente atividade fotocatalítica na região do visível na degradação da Rodamina 6C utilizando um simulador solar como fonte de radiação ($\lambda >380$ nm). Kim *et al.*²⁵ obtiveram Pt/WO₃ com uma excelente atividade fotocatalítica na geração de radicais OH quando irradiados com lâmpada de Xe de 400 Watts ($\lambda >420$ nm). Além dos óxidos tradicionalmente estudados e citados anteriormente, vem crescendo consideravelmente o uso de uma classe de semicondutores com propriedades altamente interessantes as perovskitas, Kato *et al.*²⁶ estudaram a atividade fotocatalítica do SrTiO₃ dopado com Sb e Cr na geração de H₂ e obtiveram excelente atividade quando irradiados com lâmpada de Xe 300 Watts ($\lambda >420$ nm). Bellal *et al.*²⁷ sintetizaram o SrSnO₃ dopado com CuFeO₂ e obtiveram atividade fotocatalítica na região do visível para decomposição da água e produção de H₂ e O₂ utilizando como fonte de radiação lâmpadas de Tungstênio 200 Watts.

3.2. Perovsquita

Os óxidos tipo perovsquitas têm a fórmula geral ABO_3 , sendo A um cátion grande com número de coordenação 12 (AO_{12}) e B um cátion menor com número de coordenação igual a 6 (BO_6), que forma ligações com caráter mais covalente se arranjando em uma geometria octaédrica²⁸. As perovsquitas também apresentam a possibilidade de substituição de cátions, com fórmula do tipo $A_{1-x}A'_xB_{1-x}B'_xO_3$ tais como: $La_{1-x}Sr_x(Fe^{3+}/Fe^{4+})O_3$ ²⁹, $Sr_{1-x}Ba_xSnO_3$ ^{30,31}.

A estrutura ideal das perovsquitas é cúbica (Figura 3), mas a maioria dos membros desta classe exibe desvios na estrutura. Grande parte das perovsquitas pode apresentar distorções estruturais resultando em perda de simetria, que surgem pela distorção dos octaedros BO_6 e também entre eles, formando redes tetragonais ortorrômbricas e romboédricas. Estas distorções são responsáveis por diversas propriedades dos representantes dessa classe^{28,32,33}. A diversidade de propriedades desses compostos decorre tanto da distorção da rede (distorções estruturais) quanto de sua estrutura eletrônica.

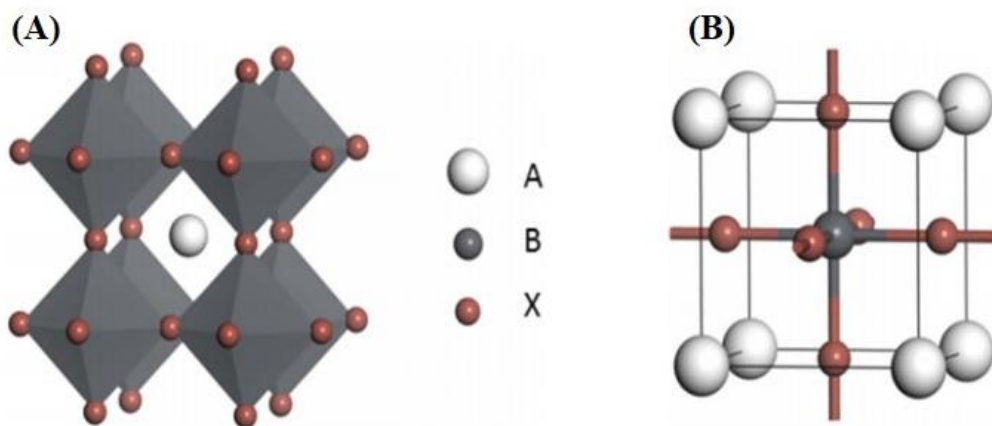


Figura 3: Representação da estrutura das perovskitas: (A) cátion A, sítio dodecaédrico - AO_{12} ; e (B) cátion B, sítio octaédrico - BO_6 . Fonte Zhang *et al.*³⁴.

As perovskitas apresentam propriedades como ferroeletricidade ($BaTiO_3$)³⁵, ferromagnetismo ($SrRuO_3$)²⁸, supercondutividade ($YBa_2Cu_3O_7$)³¹, condutividade térmica ($LaCoO_3$)³², isolante para metais de transições de interesse para aplicações em semicondutores sensíveis a temperaturas (termistor) ($LaCoO_3$)³², geradores de laser ($LaAlO_3:Nb$)³⁶, uso em reações de conversão de gás de síntese e propriedades de transporte relevantes para potencial termoelétrica de alta temperatura^{28,31-37}. Essas propriedades estão relacionadas com elevada estabilidade térmica e a possibilidade de redução parcial de seus cátions em sua estrutura^{28,31}.

Recentemente algumas perovskitas passaram a ser utilizadas como fotocatalisadores para geração de H_2 através da decomposição de H_2O ($SrTiO_3$, $KTaO_3$)³¹, na redução de NO com CO ($LaFeO_3$ e $LaMnO_3$)^{29,38} e para decomposição de metanol ($LaNiO_3$)³⁹. Há relatos também da atividade fotocatalítica de alguns desses materiais ($SrTiO_3$, $KNbO_3$, $BaSnO_3$, $SrSnO_3$) na degradação de corantes orgânicos^{30,33,40,41}.

3.3. Estanato de Estrôncio (SrSnO₃)

O SrSnO₃ é uma perovskita distorcida, apresentando uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial *Pbnm*. As distorções na estrutura cúbica do SrSnO₃ são devido às inclinações dos octaédricos conforme representado na Figura 4^{33,42,43}.

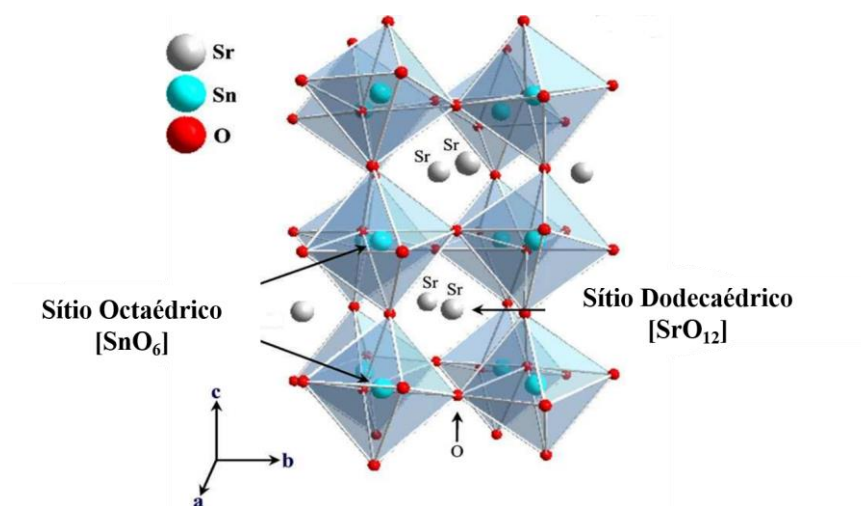


Figura 4: Esquema da estrutura ortorrômbica do SrSnO₃. Fonte: adaptado de Bohnemann *et al.*⁴².

O SrSnO₃ possui propriedades diversas, as quais são afetadas por dopagem, defeitos estruturais (distorção do SnO₆), vacâncias de oxigênio e cristalinidade do material. Essas propriedades possibilitam a sua aplicação para diferentes fins, como por exemplo: capacitores térmicos estáveis, sensores de umidade de alta qualidade, sensores de gases como óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), materiais fotoluminescentes e fotocatalíticos^{10,30,35,40,43-45}. Com relação à fotocatalise, o SrSnO₃ é pouco estudado quando comparado ao TiO₂^{10,27,33,46}.

A síntese do SrSnO₃ é reportada na literatura por diversos métodos podendo citar o hidrotérmal⁴⁷, co-precipitação⁴⁸, combustão^{48,46}, sol-gel⁴⁹, precursores poliméricos⁵⁰ e reação no estado sólido^{10,30,33}. Dentre esses métodos de preparação, a reação de estado sólido é a mais estudada por ser um método simples e de fácil execução.

Independentemente do método de síntese, o SrSnO_3 possui *band gap* de aproximadamente 3,9 eV, o que mostra a possibilidade de utilizá-lo como fotocatalisador ativado por radiação UVB^{10,30,40,46,47,51}. O uso de SrSnO_3 com luz solar é restrito, especialmente porque apenas cerca de 5% da luz solar é UV¹⁷. Além disso, uma outra desvantagem que pode ocorrer com o SrSnO_3 é a recombinação dos éxcitons (e_{BC}^-/h_{BV}^+), consequentemente reduzindo a sua atividade fotocatalítica^{52,53}. Sendo assim, é interessante e promissor o desenvolvimento de novas estratégias para obtenção de materiais que possam reduzir as limitações descritas anteriormente, possibilitando o uso desses novos materiais irradiados por luz solar. Dentre as novas estratégias tem-se a formação de oxinitretos ou a formação de heteroestruturas¹⁴.

3.4. Oxinitretos

A nitretação é uma estratégia bem conhecida para diminuir o *band gap* efetivo de óxidos, como de perovsquitas^{54,55}. O nitrogênio é utilizado na substituição de oxigênio por possuir raio iônico muito próximos ($\text{O}^{2-} = 1,40 \text{ \AA}$, $\text{N}^{3-} = 1,50 \text{ \AA}$, número de coordenação igual a 6) e eletronegatividade (escala de Linus Pauling) próximas (3,50 para O e 3,07 para N)⁵⁶, possibilitando sua utilização.

As perspectivas da substituição O^{2-} por N^{3-} podem ser melhor entendida considerando que a ligação B-N é mais covalente do que a B-O devido à diferença de eletronegatividade. Além disso, existe uma sobreposição entre orbitais N2p e O2p que aumenta o topo da BV do óxido nitretado, diminuindo o valor do *band gap*. Portanto, a incorporação do nitrogênio na rede cristalina das perovsquitas pode permitir a absorção da radiação na região do visível, deslocando a adsorção e formação dos e_{BC}^-/h_{BV}^+ para maiores comprimentos de onda, na região do visível^{56,57}. Ademais, a nitretação geralmente é feita através de uma reação na superfície, e por isso apresenta as vantagens de produzir defeitos superficiais, que desfavorecem a rápida recombinação dos e_{BC}^-/h_{BV}^+ ,

diferentemente do que acontece com a dopagem catiônica que geralmente levam uma dopagem mais homogênea⁵⁸.

Alguns trabalhos na literatura mostram que a incorporação de N ao fotocatalisador resultou em maior atividade fotocatalítica na região do visível. Por exemplo, Siritanakul *et al.*⁵⁹ sintetizaram o BaNbO₃, CaNbO₃ e SrNbO₃ pelo método do precursor polimérico e, para obtenção dos oxinitretos, os niobatos foram submetidos a um tratamento térmico (750 à 950 °C) com NH₃ por 15 h. Todos os materiais apresentaram atividade fotocatalítica, utilizando como fonte de radiação uma lâmpada de Xe (300 W, $\lambda > 420$ nm) para geração de H₂ e O₂ a partir do etanol.

Lobo *et al.*¹⁰ sintetizaram o SrSnO₃:N pelo método convencional de reação em estado sólido e submeteram ao tratamento térmico sob NH₃ para obter o oxinitreto em diferentes condições experimentais. Os autores observaram atividade fotocatalítica na região do visível para descoloração do azul de metileno (10 mg L⁻¹), utilizando como fonte de radiação uma lâmpada incandescente de tungstênio – potência de 100 W e $\lambda \sim 589$ nm, atingindo uma remoção de aproximadamente 25% em 180 min de irradiação, sendo 4 vezes mais ativo que o SrSnO₃ e TiO₂ nas mesmas condições.

Zou *et al.*⁶⁰ sintetizaram o SrTiO₃:N, utilizando glicina como fonte de N. Uma solução de glicina e Sr(NO₃)₂ foram misturadas à uma solução etanoica de butóxido de titânio e calcinado a 550°C por 2 horas, obtendo atividade fotocatalítica para fotodegradação do Azul de Metileno (10 mg L⁻¹) sob radiação visível com lâmpada de Xe (300 W $\lambda > 420$ nm), atingindo 80% de degradação após 80 min irradiação.

Bakar *et al.*⁶¹ sintetizaram o TiO₂:N por meio da decomposição do [Ti(OH)₃O₂], na presença de trimetilamina, como fonte de nitrogênio. A solução foi mantida em agitação por 12 horas e posteriormente feito um tratamento hidrotermal a 200°C por 2 h. Posteriormente foram testadas a atividade fotocatalítica no visível, obtendo uma

degradação de 79,3% após 8h de irradiação (LED com máximo de intensidade em 400 nm) para o alaranjado de metila (5 mg L⁻¹).

Silva *et al.*⁶² sintetizaram o ZnO:N por meio do método precursor de citrato e, como fonte de nitrogênio foi utilizado ureia, que foi adicionado junto aos reagentes no processo de síntese. A amostra foi tratada a 150°C por 2 horas seguindo por um tratamento a 850°C por 4 horas. O ZnO:N foi utilizado para degradar Rodamina-B (2,6 mgL⁻¹) obtendo aproximadamente 70% de descoloração sob irradiação visível, utilizando 6 lâmpadas fluorescentes (Quality, 15 W e intensidade máxima em 440 nm).

3.5. Nitreto de carbono (g-C₃N₄)

O nitreto de carbono é um polímero também conhecido como poli(aminoimina) heptazina e é constituído por camadas unidimensionais, estilo folhas, de monômeros do tipo (C₆N₇(NH₂)₃), ligados por pontes de NH⁶³. As folhas, por sua vez, são mantidas unidas por forças de Van der Waals⁶⁴. Os nitretos de carbono, como são denominados atualmente, possuem inúmeros alótropos. Dentre eles, os mais conhecidos são o α-C₃N₄, β-C₃N₄, p-C₃N₄, c-C₃N₄ e g-C₃N₄. No entanto, a temperatura ambiente, o g-C₃N₄ é considerado o alótropo mais estável^{14,64}. A estrutura do g-C₃N₄ pode ser formada por dois blocos construtores, com subunidades triazínicas (C₃N₃) ou heptazínicas (C₆N₇), como mostrado na Figura 5. O sistema formado por ambas as subunidades, é ligado através de um átomo de nitrogênio, sendo essa a forma mais estável de ligação entre os anéis. Estudos teóricos mostram que a estrutura heptazínica é energeticamente mais favorecida em detrimento da estrutura triazínica^{14,65}.

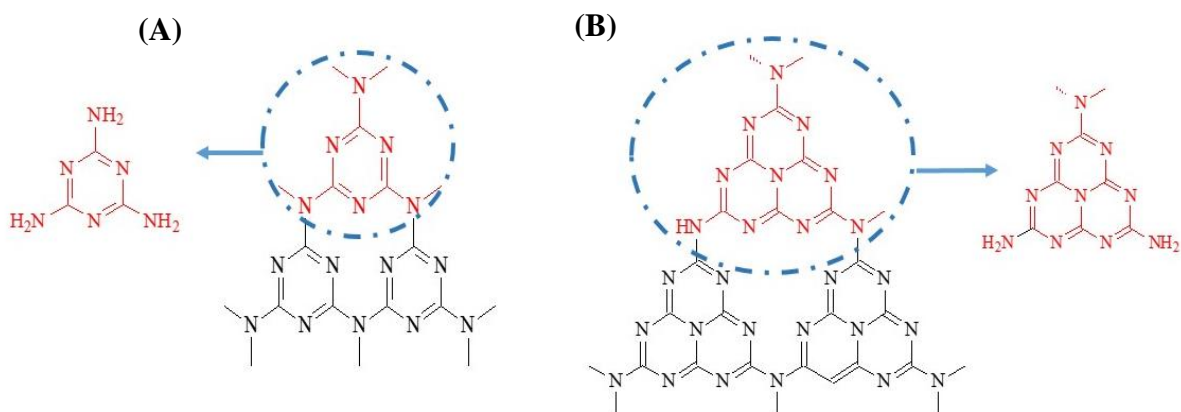


Figura 5: Estrutura da folha de nitreto de carbono e o bloco construtor com subunidades (A) triazínicas e (B) heptazínicas. Fonte: adaptado de Ong *et al*¹⁴.

A estrutura ideal do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ consiste apenas de ligações C-N com elétrons deslocalizados nos orbitais π . Porém, durante os processos de síntese pequenas quantidades de hidrogênio são incorporadas às estruturas, formando aminas primárias e secundárias. A presença de átomos de H pode ser interpretada como uma polimerização incompleta. Contudo os defeitos formados resultantes deste processo pode conferir propriedades interessantes a esses materiais (Figura 6)^{14,65}.

A presença do sistema π conjugado nos anéis heptazínicos confere aos materiais propriedades eletrônicas que podem ser úteis em aplicações catalíticas. Os átomos de N são responsáveis pela maior basicidade do material, devido aos pares de elétrons não ligantes, e o H ligado ao N, nas aminas, proporciona a formação de interações do tipo ligações de hidrogênio.

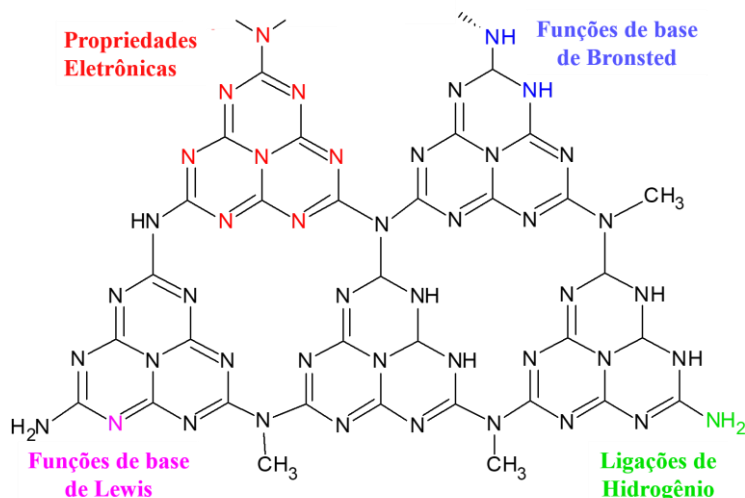


Figura 6: Esquema representativo das funcionalidades presentes na estrutura dos nitretos de carbono. Fonte: adaptado de Dong *et al*⁶⁵.

Uma das principais vantagens dos $g\text{-C}_3\text{N}_4$ é que eles não possuem metais em sua estrutura, o que pode ajudar a reduzir a sua toxicidade. Além disso, esses materiais apresentam uma elevada estabilidade térmica, em geral até 600 °C, podendo apresentar variações de acordo com a rota de síntese e o nível de polimerização da estrutura. As folhas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ normalmente apresentam carga negativa, devido aos pares de elétrons não ligantes presentes na átomos de nitrogênio em sua superfície, facilitando a formação de dispersões em solventes polares⁶⁶.

A obtenção dos $g\text{-C}_3\text{N}_4$ se dá através da policondensação direta de precursores contendo carbono e nitrogênio previamente ligados entre si, como a dicianodiamida, melamina, uréia e tiouréia. A Figura 7 apresenta alguns mecanismos de reação propostos para a obtenção dos $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a partir de diferentes precursores⁶⁶⁻⁶⁸.

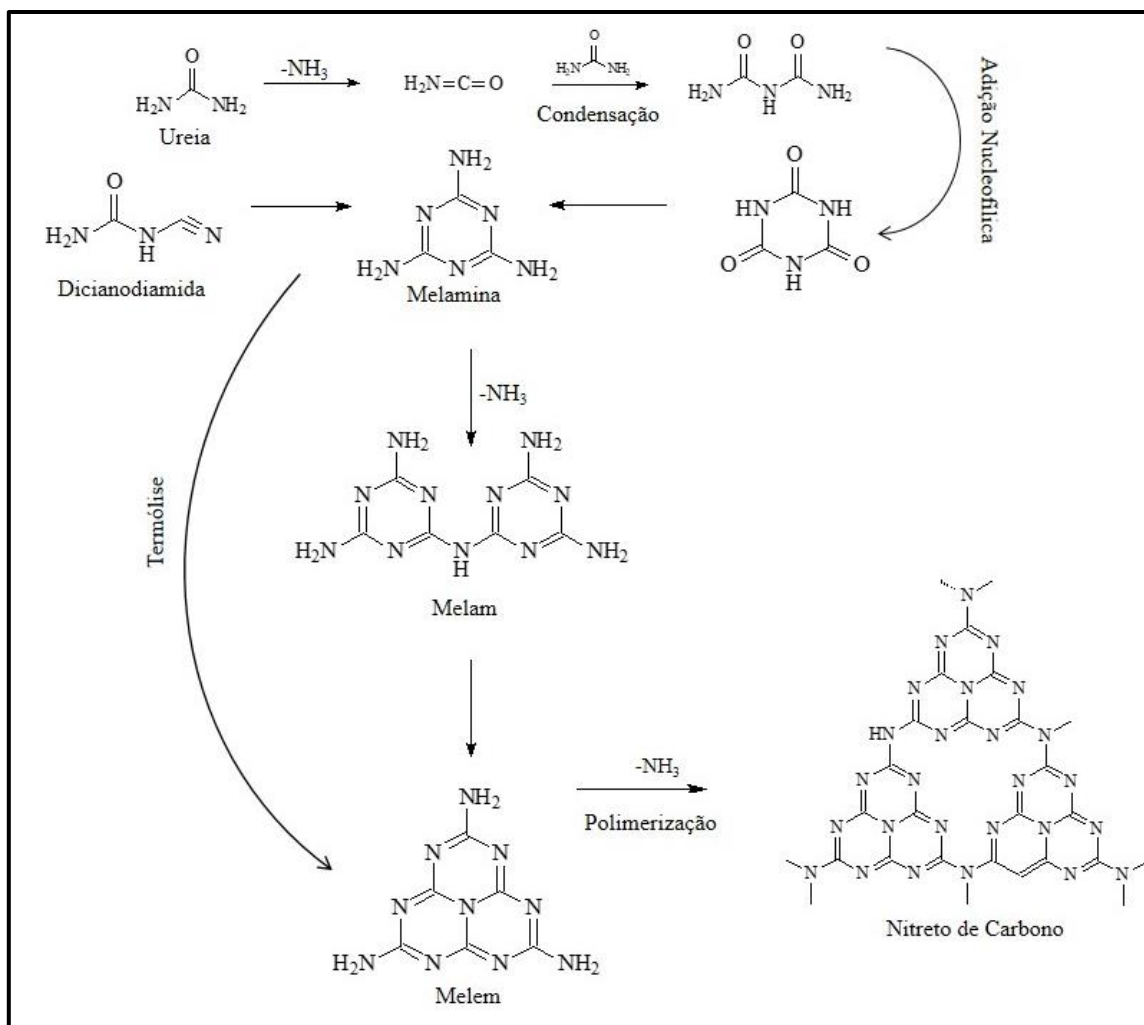


Figura 7: Rota sintética para obtenção de nitretos de carbono a partir de diferentes precursores. Fonte: adaptado de Dong et al⁶⁵.

O $g\text{-C}_3\text{N}_4$ possui *band gap* de 2,7 eV e, portanto, é um material com resposta na região visível do espectro eletromagnético. Seus níveis de BV e BC são de +1,6 e -1,1 eV (vs eletrodo de nitrogênio normal NHE), respectivamente. Esses níveis permitem realizar as reações de oxirredução clássicas na fotocatalise heterogênea para degradação de moléculas orgânicas^{14,63,64}.

Apesar da estrutura eletrônica favorável, o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ possui limitada resposta fotocatalítica, uma vez que a taxa de recombinação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ é alta devido à polimerização defeituosa e pobre cristalinidade⁶⁵. Sendo assim diversas estratégias vem

sendo desenvolvidas para melhorar o seu desempenho como fotocatalisador, incluindo esfoliações, dopagens, sensibilizações e heterojunções com óxidos semicondutores^{14,64}.

Para a formação de uma heterojunção, os potenciais da BV e BC do semicondutor devem ser ligeiramente mais baixos ou mais altos que o do g-C₃N₄. A Figura 8 resume o posicionamento das bandas em alguns semicondutores e o compara com os potenciais redox de algumas espécies envolvidas na divisão de H₂O (*water splitting*), redução de CO₂ e degradação de poluentes. Ao se formar uma heterojunção em uma nova estrutura eletrônica também é formada. Em outras palavras, pode-se imaginar que ocorra a flexão nos limites das bandas na interface da heterojunção, como resultado da diferença de potencial entre os dois semicondutores⁶⁹. Isso, por sua vez, induz a um campo elétrico interno, entre as interfaces, possibilitando a migração dos pares e^-_{BC}/h^+_{BV} fotogerados⁷⁰.

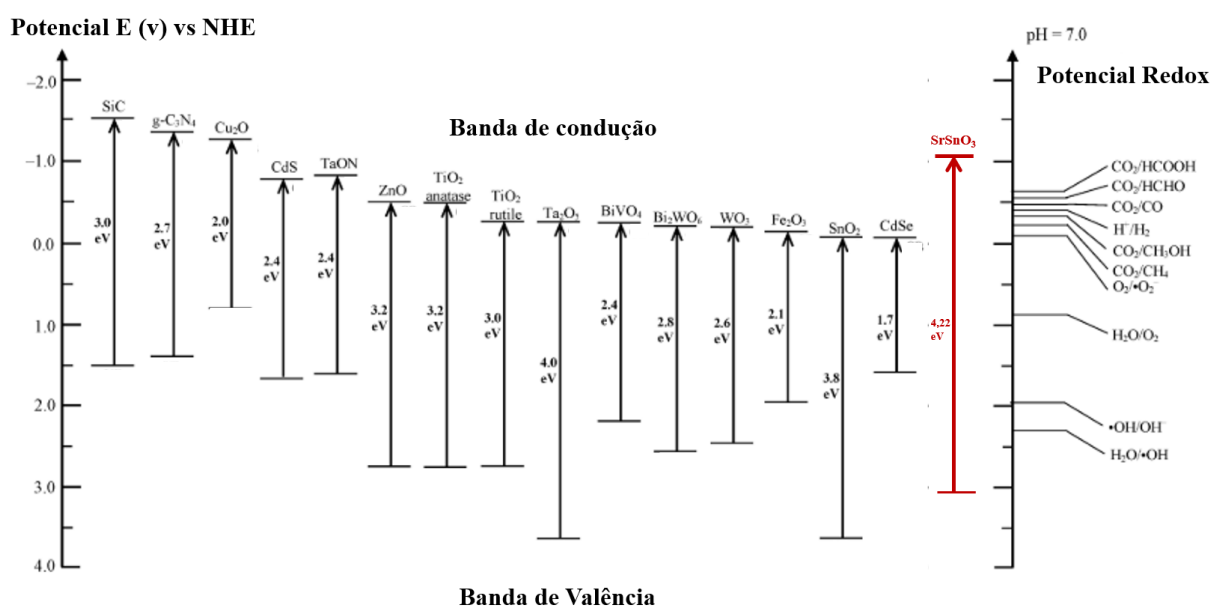


Figura 8: Energias de band gap de vários semicondutores fotocatalíticos e os potenciais redox selecionados de divisão de H₂O, redução de CO₂ e degradação de poluentes medidos em pH 7. Fonte: adaptado de Ong et al.¹⁴.

As heterojunções podem-se apresentar comumente de três formas (Figura 9). Na heterojunção do tipo I, o topo da BV do semiconductor 1 encontra-se abaixo do topo da BV do semiconductor 2 enquanto o topo da banda BC do semiconductor 2 encontra-se abaixo do topo da BC do semiconductor 1. Na heterojunção do tipo II, os topos tanto da BV quanto da BC do semiconductor 2 se localizam abaixo do topo de BV e BC do semiconductor 1. Já nas heterojunções do tipo III, pode-se dizer que não há um encontro entre as bandas do semiconductor 1 e do semiconductor 2, pois há uma grande diferença energética no posicionamento das bandas.

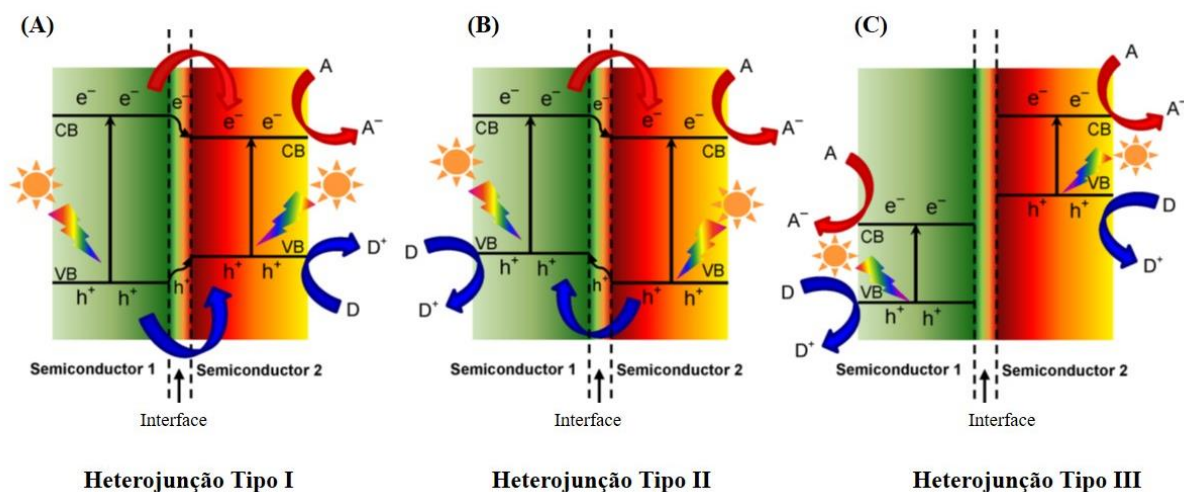


Figura 9: Diagrama esquemático dos níveis de energia de três diferentes tipos de heterojunção em uma mistura de semicondutores: (A) Heterojunção tipo I; (B) Heterojunção tipo II; (C) Heterojunção tipo III. A e D indica acceptor de elétrons e doador de elétrons, respectivamente. Fonte Ong *et al*¹⁴.

Para aplicações em fotocatalise, a heterojunção do tipo II é a mais favorável. Como resultado do potencial químico entre os dois semicondutores, ocorre a flexão da banda para cima ou para baixo, levando à migração de portadores de carga na direção oposta⁷¹. Isso melhora significativamente a separação espacial de elétrons, reduzindo a

taxa de recombinação de carga e, portanto, prolongando o tempo de vida dos pares $e_{BC}^-/$
 h_{BV}^+

Ye *et al.*⁵⁸ sintetizaram uma heteroestrutura $\text{CoTiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$, através da policondensação da ureia em contato com o CoTiO_3 . Essa mistura foi tratada termicamente à 520 °C por 4 horas. Os autores testaram a atividade fotocatalítica do composto na geração de H_2 , obtendo um aumento na taxa de produção em $858 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ quando comparado ao CoTiO_3 puro, apesar de apresentar atividade catalítica na região do visível todos os testes foram realizados utilizando uma fonte artificial de radiação.

Zhang *et al.*⁷² estudaram a síntese e a aplicação fotocatalítica da heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Uma certa quantidade de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e de TiO_2 foram dispersos em etanol e mantidos sob agitação por 24 horas e posteriormente secos à 100 °C. Para os estudos de fotocatalise da Rodamina-B (10 mg L^{-1}), os autores obtiveram 82% de degradação após exposição à radiação de uma lâmpada de 500 W de Xe por 80 min. A formação da heterojunção conferiu ao material uma eficiência de 4 vezes maior quando comparada ao TiO_2 puro. Apesar da eficiência fotocatalítica os autores não discutem sobre eficácia da formação da heterojunção, uma vez que a síntese não foi realizada *in situ*. O $\text{g-C}_3\text{N}_4$ já estava preparado e foi realizado apenas uma mistura mecânica, isso não garante a formação efetiva entre os materiais.

Zhang *et al.*⁷³ avaliaram a obtenção do composto $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ por reação hidrotermal. As amostras de SnNb_2O_6 e $\text{g-C}_3\text{N}_4$ foram mantidas em um reator hidrotermal à 160 °C por 12 horas. A atividade fotocatalítica do material foi testada na descoloração do azul de metileno (10 mg L^{-1}) sob irradiação com uma lâmpada de tungstênio de 500 W por 240 min, obtendo resultados 3,9 e 3,2 vezes melhor do que o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e SnNb_2O_6 , respectivamente.

Sureshkumar *et al.*⁵⁴ sintetizaram a heterojunção SrTiO₃/g-C₃N₄, variando a concentração de g-C₃N₄. A amostra foi tratada termicamente a 500 °C por 2 horas para obtenção do material. Os testes fotocatalíticos foram realizados para descoloração dos corantes, RB 198, RB 5 e RY 145 (50 mg L⁻¹) utilizando a luz solar, obtendo aproximadamente 90% de descoloração para cada um dos 3 corantes após 120 minutos de irradiação. Houve um aumento de aproximadamente 10 vezes na eficiência fotocatalítica quando comparado ao SrTiO₃ puro.

Fan *et al.*¹⁶ obtiveram o compósito BiFeO₃/g-C₃N₄ através da mistura, por agitação magnética, dos compostos puros e posteriormente tratados termicamente à 300 °C por 1 hora na mufla. A atividade fotocatalítica do compósito foi testada para degradação da Rodamina-B (0,01 mmol L⁻¹) sob irradiação com lâmpada de Xe (300 W) por 150 minutos atingindo uma degradação de 80%. Obtendo resultados 14 vezes mais eficiente do que o BiFeO₃ e 2,7 vezes mais do que o g-C₃N₄.

Em resumo, apesar das variações oriundas do óxido semiconductor escolhido, método de síntese, condições empregadas, etc., as heterojunções demonstram ser mais eficientes que os componentes separados - possivelmente em virtude da redução da taxa de recombinação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ - além de possibilitar a absorção da radiação no visível - em função do posicionamento das bandas do g-C₃N₄.

3.6. Testes de toxicidade

A avaliação da toxicidade da solução durante o tratamento por POAs é muito importante, pois subprodutos mais tóxicos que os compostos alvos podem ser formados. Como dito anteriormente, ao receber um tratamento por POA, idealmente, toda matéria é mineralizada. Contudo, isso nem sempre acontece e subprodutos mais agressivos que os compostos iniciais podem ser formados. Um exemplo reportado na literatura é o aumento

da toxicidade, baseado na inibição luminescente da bactéria da espécie *Vibrio fischeri*, dos subprodutos de degradação do fármaco Citarabina após tratamento utilizando o processo H₂O₂/UV⁷⁴.

No geral, testes de toxicidade são ensaios laboratoriais, realizados sob condições experimentais específicas e controladas, utilizados para avaliar a qualidade da água e a carga poluidora e/ou o potencial de risco ambiental dos contaminantes⁷⁵. Dessa forma, é importante realizar testes de toxicidade antes e após o tratamento por POA, para verificar se de fato o tratamento proporciona a redução da toxicidade. Os testes de toxicidade fornecem informações sobre a potencialidade de uma determinada substância química apresentar ou não efeitos tóxicos, sua natureza, bem como a intensidade ou grau de toxicidade⁷⁶. Vários testes de toxicidade podem ser utilizados, dentre esses testes têm-se o FET e a fitotoxicidade.

3.6.1. Teste de Toxicidade em Embriões de Peixes (FET)

O peixe zebra, *Danio rerio*, é um pequeno peixe tropical, pertence à família dos ciprinídeos e é bastante usado em estudos de desenvolvimento embrionário, fisiologia, genética e toxicologia. É também um organismo modelo para avaliação ecotoxicológica de poluentes em amostras ambientais de ecossistemas aquáticos⁷⁷. Algumas características do zebrafish favorecem a utilização em testes ecotoxicológicos, dentre os quais pode-se destacar; facilidade de cultivo e manutenção; facilidade de reprodução em cativeiro; desenvolvimento embrionário rápido (com apenas quatro dias vários dos seus órgãos estão formados; uma fêmea tem posturas de aproximadamente 50 a 200 ovos por dia; a transparência durante as fases embrionárias e larval que permitem a observação direta de possíveis alterações no desenvolvimento, entre outros. Além disso o zebrafish tem o genoma completamente sequenciado e partilham homologia de 60 a 80% com os

genes humanos⁷⁸. A figura 10 apresenta o peixe zebra assim como o seu embrião em fase larval.

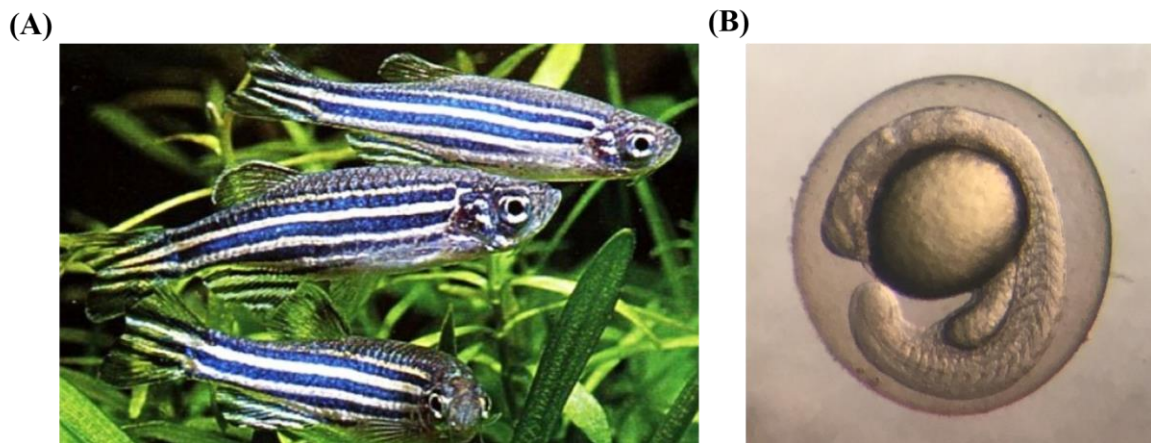


Figura 10: (A) Peixe zebra em fase adulta, (B) Embrião de peixe zebra em fase larval 24 horas após a fecundação.

Numa perspectiva biotecnológica, umas das suas grandes vantagens é o pouco espaço necessário e baixos custos de manutenção relativamente ao investimento inicial. Devido a suas características, o *Danio rerio* tem sido utilizado como modelo em inúmeros estudos no campo da genética molecular da biologia dos vertebrados, bem como em neurobiologia e na investigação genética⁷⁷⁻⁷⁹.

O seu desenvolvimento embrionário é uma base para a interpretação dos efeitos provocados por poluentes ambientais. As fases de desenvolvimento iniciais dos peixes são estágios bastante sensíveis do seu ciclo de vida, devido aos vários acontecimentos críticos e essenciais que ocorrem num curto espaço de tempo (de duas células iniciais, torna-se rapidamente num organismo funcional com sistemas de órgãos bem desenvolvidos). Se em qualquer altura dessa fase de desenvolvimento um stress

ambiental, como aquele originado por um poluente, induz alguma alteração nesse desenvolvimento, as hipóteses de sobrevivência são imediatamente reduzidas⁷⁷⁻⁷⁹.

Os testes com embriões de *Danio rerio* são recomendados como modelo em ecotoxicologia e toxicologia. Esta é uma espécie também recomendada pela Agência de Proteção Ambiental Americana (do inglês *Environmental Protection Agency* (EPA) para testes de toxicidade aguda com peixes adultos e para testes de toxicidade com embriões⁷⁹.

3.6.2. Fitotoxicidade

A fitotoxicidade é descrita como a intoxicação de uma planta na fase de desenvolvimento por substâncias presentes no meio de crescimento. Caso seja exposta a um agente tóxico, o crescimento de alguma parte da planta se vê prejudicado. Os ensaios se caracterizam por serem econômicos e fáceis de realizar⁸⁰. Vale destacar que os testes de fitotoxicidade, como por exemplo o teste de germinação, visam avaliar os efeitos das toxinas presentes no meio de cultivo de plantas, identificando águas e solos contaminados através do índice de germinação – IG, que pode ser o IG crônico ou IG agudo, cuja principal diferença é o tempo que o bioindicador permanece exposto ao potencial contaminante⁸¹. Segundo Wilke *et al.*⁸⁰, os testes crônicos são caracterizados por permanecerem um longo período, em parte ou abrangendo todo o ciclo de vida do organismo-teste, exposto ao potencial contaminante tóxico. Os testes agudos são realizados em laboratórios, onde as condições são específicas e controladas, reduzindo a interferência das variáveis climáticas presentes em campo. Nos primeiros dias de desenvolvimento das plântulas ocorrem diversos processos fisiológicos, os quais podem ser comprometidos pela presença de toxinas. Os bioensaios partem desse princípio e os parâmetros de análise são o crescimento da radícula e do hipocótilo, indicando a capacidade da plântula de se estabelecer e se desenvolver, o que influencia diretamente

na germinação^{80,81}. O uso de organismos testes têm sido bastante variado em termos de metodologias e finalidades ao longo dos anos. Nos estudos em que foram realizados ensaios fitotoxicológicos há o emprego de diversas espécies entre flores, cereais e hortaliças, tais como as sementes de alface (*Lactuca Sativa*). Para a realização dos ensaios fitotóxicos, adota-se o controle negativo, geralmente água da torneira, que não deve causar efeitos sobre os organismos indicadores e servir de parâmetro de comparação. A figura 11 mostra as sementes de alface (*Lactuca Sativa*) e uma semente após germinação.

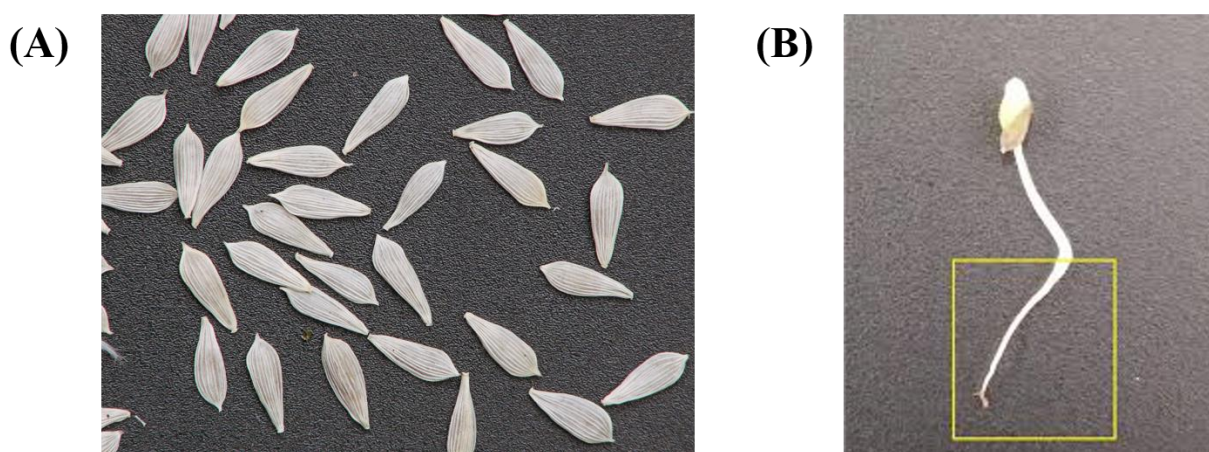


Figura 11: (A) Sementes de alface espécie *Lactuca Sativa*, (B) Tecido desenvolvido após a germinação de uma semente: hipocótilo e radícula (marcada no quadrado amarelo).

Fonte de Gryczak *et al.*⁸².

O ensaio de alongamento da radícula e hipocótilo possui a vantagem de permitir a avaliação de concentrações de contaminantes tão baixas que não são capazes de inibir a germinação, apenas retardando o desenvolvimento da plântula. Por isso é considerado um indicador subletal, que se apresenta muito sensível para a avaliação da toxicidade de contaminantes em organismos vegetais. Vários trabalhos mostraram eficiência quanto ao uso de sementes *Lactuca Sativa* para avaliar a toxicidade de diversos compostos tais

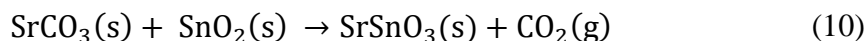
como, corante Procion Red Mx-5B⁸³, azul ácido 29⁸⁴, líquidos iônicos⁸⁵, resíduos de construção civil⁸², entre outros.

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese do SrSnO₃

O procedimento utilizado para síntese por reação no estado sólido do SrSnO₃ seguiu a metodologia descrita no trabalho de Lobo *et al*¹⁰. No preparo de 3,0 g de SrSnO₃, utilizou-se 1,7412 g de SrCO₃, 1,7774 g de SnO₂ para se obter uma razão molar de 1:1 Sr/Sn. Os dois reagentes foram misturados e macerados em almofariz por 20 min. O pó resultante foi prensado por 3 min a 13 t, cada pastilha com diâmetro aproximado de 3,0 cm e espessura de 3,0 mm, foi levada para a mufla a 800 °C por 6 h.

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, taxa de aquecimento 12 °C min⁻¹ e o tempo de aquecimento de 24 h). Todas as sínteses realizadas nesse trabalho foram feitas no Laboratório de Inorgânica e Materiais (LIMA) – UnB. A obtenção do SrSnO₃ por reação no estado sólido está apresentada na Equação 10.



4.2. Síntese das Amostras

4.2.1. Síntese do SrSnO₃:N

Para a síntese do SrSnO₃:N baseou-se na utilização da nitretação *in situ* conforme descrito por Zou *et al.*⁶⁰ A síntese do SrSnO₃:N foi realizada da mesma forma que é

descrita no item 4.1, porém, foram adicionados 3 gramas de ureia juntamente com 1,7412 g de SrCO_3 e 1,774 g de SnO_2 . Os três reagentes foram macerados em almofariz por 20 minutos. O pó resultante foi prensado por 3 min a 13 t, levado para mufla a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. Posteriormente a amostra foi macerada, prensada novamente a 13 t e levada novamente a mufla para calcinação por 24 h a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, taxa de aquecimento $12\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, essa amostra foi denominada SSN1. Também foi realizado um teste com a adição de ureia após a primeira calcinação, 6 h a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Após a primeira calcinação, foram adicionadas 3 g de ureia e a mistura foi macerada por 20 minutos. Posteriormente, o material foi prensado por 3 min a 13 t e levado a mufla novamente para calcinação por 24 h a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, taxa de aquecimento $12\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Essa amostra foi denominada SSN2.

Utilizou uma terceira rota sintética baseando-se na metodologia descrita por Chen *et al*⁸⁶. Neste caso, 5 mg de SrSnO_3 , 1 g de ureia, 3 mL de trietilamina foram colocados num béquer juntamente com 30 mL de etanol. A solução foi mantida em agitação com aquecimento a $50\text{ }^\circ\text{C}$ até evaporação do etanol. Ao fim a solução foi calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min, 1h e 1h e 30min. As amostras foram denominadas de SSN3, SSN4 e SSN5, respectivamente;

Uma quarta rota sintética foi realizada na qual se adicionou 30 mg de SrSnO_3 a 10 mL de NH_4OH . Uma amostra foi mantida em refluxo por 24 h e outra por 48 h sob aquecimento a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente as amostras foram secas a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min. As amostras foram denominadas SSN6 e SSN7 para 24 h e 48 h, respectivamente.

A última rota sintética testada para obtenção do $\text{SrSnO}_3\text{:N}$ baseou-se na metodologia descrita por Bakar *et al*.⁶¹. Neste caso, 10 mg de SrSnO_3 foram colocados em um cadinho e toda a amostra foi coberta com ureia, aproximadamente 2,5 g. Posteriormente foram realizados tratamentos térmicos a 400 , 500 e $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. As amostras foram denominadas SSN8, SSN9 e SSN10, respectivamente.

4.2.2. Síntese do g-C₃N₄

O g-C₃N₄ foi obtido a partir de calcinação da ureia, conforme descrito por Papailias *et al.*⁸⁷. A escolha da ureia foi motivada por ser um material de baixo custo, abundante e rico em nitrogênio. Estudou-se o efeito do tempo de calcinação na obtenção do g-C₃N₄. Aproximadamente 2 g de ureia foram colocados em um cadinho de porcelana tampado e aquecido à 550 °C em uma mufla por 30 min, 1 h, 2 h e 4 h utilizando-se uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹.

4.2.2.1. Síntese da heterojunção SrSnO₃/g-C₃N₄

As heterojunções foram sintetizadas a partir da calcinação do SrSnO₃ na presença de ureia. Inicialmente, avaliou-se o efeito da quantidade de ureia utilizando 0,1 g de SrSnO₃ e diferentes massas de ureia (1, 2, 4 e 6 g) para obter diferentes quantidades de g-C₃N₄ nas heterojunções. Para cada síntese, os reagentes foram macerados e misturados em almofariz por 20 min. As amostras foram colocadas, individualmente, em cadinho tampado e aquecido num forno à 550 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ por 4 h. Os materiais foram denominados levando em consideração a quantidade de ureia utilizada, sendo: SSO1, SSO2, SSO3 e SSO4 da menor porção para maior porção de ureia utilizada, respectivamente.

4.3. Caracterização

4.3.1. Difração de Raios X (DRX)

Análises por DRX de pó dos materiais foi realizada em um difratômetro, contendo tubo de raios X de cobre e monocromador de grafite, da marca Rigaku, modelo Miniflex 300. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente utilizado ângulo de leitura

2θ entre 5 e 90° , com passo angular de $0,05^\circ$ por segundo. Os cálculos dos parâmetros de rede da célula unitária dos materiais sintetizados foram calculados a partir da ficha JCPDS 77-1798, considerando os planos (110), (200), (220), (222), (312), (400) e (332) do SrSnO_3 ortorrômbico. Foi utilizado o programa Rede 93, desenvolvido pela Unesp – Araraquara, que se baseia no método dos mínimos quadrados. O volume da célula unitária foi calculado a partir da Equação 11 e dos valores dos parâmetros de rede experimentais obtidos pelo programa Rede 93.

$$V = a \cdot b \cdot c \quad (11)$$

Em que: V = volume da célula (\AA^3); a , b , c são parâmetros de rede em (\AA). O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir da Equação 12, descrita por Scherrer.

$$TC = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (12)$$

Onde: TC = Tamanho de cristalito, λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada ($1,54 \text{\AA}$), θ = ângulo de difração de Bragg, β = valor Largura a Meia Altura – FWHM (do inglês Full Width at Half Maximum) do pico mais intenso, corrigido pela Equação 13.

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (13)$$

Sendo: B = FWHM da amostra; b = FWHM do quartzo padrão.

4.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Medidas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidas em um espectrômetro VARIAN-640 IR operado no modo ATR (*attenuated*

total reflectance), com região de alcance entre 400 e 4000 cm^{-1} e resolução de espectral de 4 cm^{-1} .

4.3.3. Análise elementar (CHN)

A quantificação da porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos materiais sintetizados neste trabalho foi realizada utilizando um analisador CHN Perkin-Elmer, modelo EA 2400 Series II.

4.3.4. Determinação da área superficial específica (BET)

A área superficial das amostras foi determinada por isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , utilizando o equipamento ASAP (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 à temperatura do N_2 líquido ($T = -196^\circ\text{C}$), em diferentes pressões parciais de N_2 . A partir desses resultados, a área específica do catalisador foi calculada pelo método BET.

4.3.5. Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS)

Os espectros de XPS foram obtidos utilizando um Omicron-SPHERA. A pressão base da câmara de análises foi na faixa de 10 bar – 10 mbar. Os espectros foram coletados usando radiação Al $K\alpha$ com resolução da ordem de 0,2 eV. As medidas de XPS foram realizados na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física.

4.3.6. Espectroscopia na região do UV-Vis

Os espectros foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR. As amostras foram colocadas em um suporte circular e prensadas. Os valores do *band gap* de energia foram calculados a partir dos espectros de reflectância e com comprimento de onda na região entre 250-800 nm. Os valores dos *band gap* dos fotocatalisadores foram calculadas usando a expressão de Tauc⁸⁸

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^{1/m} = A (h \cdot \nu \cdot E_g) \quad (14)$$

em que:

- α é o coeficiente de absorção do material;
- h é a constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J s);
- ν é a frequência da radiação incidente usada na análise;
- A uma constante de proporcionalidade;
- E_g a energia do *band gap* óptico; e m é um número inteiro dependente do tipo de transição eletrônica.

Na maioria dos semicondutores, o valor do m usado é $1/2$ devido ao fato da transição eletrônica estudada ser direta e permitida. Assim, tanto para o SrSnO_3 ¹⁷ quanto para o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ⁸⁹ foi utilizado o mesmo valor de $m = 1/2$. Com o objetivo de estimar valores de α para o intervalo UV-Vis estudado, foi empregada a função de Kubelka-Munk F (% R), que converte a porcentagem de refletância (% R) em uma medida diretamente proporcional a α de acordo com a seguinte Equação 15:

$$\alpha \propto F(\%R) = \frac{(1 - \%R)^2}{2 \cdot \%R} \quad (15)$$

4.3.7. Espectroscopia de fluorescência

Os espectros de fluorescência de emissão foram obtidos em um espectrofotômetro Horiba Jobin Yvon FluoroLog FL3-22 com lâmpada contínua de Xenônio 450 W, utilizando um detector Sincerity CCD UV/Vis spec. As amostras foram colocadas sob fita de carbono e posteriormente analisadas. E monitorada a emissão quando excitadas em $\lambda = 380$ nm.

4.3.8. Potencial de carga zero (PCZ)

O PCZ permite avaliar a densidade de carga dos fotocatalisadores, de modo a compreender a interação dessas com os corantes azul de metileno (AM) e rodamina B (RhB). Os dados de PCZ foram obtidos a 25 °C num Zetasizer Nano-ZS90 com suspensões aquosas ($2 \mu\text{g mL}^{-1}$). A fim de obter o ponto isoelétrico, o pH da suspensão foi então ajustado para valores na faixa entre 3 e 11 adicionando HCl ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$) ou NaOH ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$). Cada amostra foi colocada em ultrassom por 5 min e depois mantido em agitação magnética por mais 5 min. As medidas de potencial zeta foram realizados em triplicata para cada valor de pH.

4.4. Estudos de adsorção

Primeiramente, foi avaliada a capacidade adsortiva de cada material sintetizado, a fim de identificar qual apresentaria o melhor perfil de adsorção, esse ensaio consistiu na adsorção do AM em agitação por 30 min. O estudo das isotermas de adsorção foi realizado com a adição de 0,1 g da amostra a 100 mL da solução de AM em 6 concentrações diferentes (5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg L^{-1}). Essas amostras foram submetidas

a agitação por 30 min, posteriormente ao tempo de agitação as alíquotas foram centrifugadas a 2000 rpm por 5 min e analisadas em UV-Vis.

A cinética de adsorção em sistema de batelada foi realizada utilizando soluções aquosas do AM na concentração de 10 mg L^{-1} . Foi adicionado à 100 mL da solução 0,1 g do compósito adsorvente, a suspensão foi agitada com auxílio de um agitador magnético. Ao final de cada período desejado (entre 1 a 30 min) alíquotas de 5 mL foram retiradas e a solução AM+adsorvente foi centrifugada a 2000 rpm por 5 min, o sobrenadante foi retirado e analisado por espectrofotometria UV/Vis (Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR).

A eficiência de adsorção foi calculada usando-se a Equação 16:

$$R = \frac{100(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (16)$$

Onde R é a eficiência de adsorção (%), C_0 é a concentração inicial de corante (mg L^{-1}) e C_f é a concentração final de corante no tempo t (mg L^{-1}).

A capacidade de adsorção do AM na fase adsorvente (compósitos) foi quantificada conforme a Equação 17:

$$Q_t = \frac{V(C_0 - C_f)}{M} \quad (17)$$

onde: C_0 é a concentração inicial de corante (mg L^{-1}), C_f é a concentração final da solução de AM no tempo de equilíbrio (mg L^{-1}), V é o volume da solução de corante (L) e M é a massa do adsorvente (g).

A cinética de adsorção foi avaliada usando abordagens de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem⁹⁰, seguindo as Equações 18 e 19, respectivamente

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k t / 2,303 \quad (18)$$

onde Q_e e Q_t são as quantidades de AM adsorvida (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo dado t (min), respectivamente; k é a taxa de adsorção constante (min^{-1}). A constante k foi calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log (q_e - q_t)$ vs t .

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{kQ_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (19)$$

onde Q_e e Q_t são as quantidades de AM adsorvida (mg g^{-1}) no equilíbrio e em um determinado momento t (min) e k é a constante de velocidade da pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Outro modelo importante para a adsorção líquido-sólido é o modelo de difusão intrapartículas, no qual a adsorção segue a raiz quadrada do tempo⁹¹. Assim, o coeficiente de difusão intrapartículas (k_{di}) pode ser determinado pela Equação 20:

$$Q_t = k_{di} t^{1/2} + C \quad (20)$$

onde q_t é a quantidade de AM adsorvida (mg g^{-1}), t (min) é o tempo de agitação e C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada à resistência à difusão⁹².

4.4.1. Termodinâmica de Adsorção

A influência da temperatura na adsorção de AM foi investigada utilizando 0,1 g do compósito em 100 mL de AM (30 mg L^{-1}). As suspensões foram agitadas magneticamente por 30 minutos em temperaturas fixas (10, 20, 30, 40, 50 e 60 °C). A

partir desses experimentos, parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, como alteração de entalpia padrão (ΔH°), alteração de entropia padrão (ΔS°) e alteração de energia livre padrão (ΔG°), foram calculados^{93,94}. Esses parâmetros termodinâmicos foram determinados pela avaliação da variação da constante de equilíbrio do processo, conhecida como constante de distribuição K_d ^{93,94} com a temperatura. O valor de K_d foi calculado a partir da razão entre a quantidade de AM adsorvido, Q_t , e a concentração de AM em equilíbrio, C_e . A relação matemática entre a constante de distribuição e os parâmetros termodinâmicos ΔH° (kJ mol^{-1}) e ΔS° (kJ mol^{-1}) é expressa pela equação de Van't Hoff linearizada^{93,94}:

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (21)$$

em que R é a constante universal dos gases, cujo valor é $8,3145 \text{ J K}^{-1}$ e T a temperatura em (K).

Os valores de ΔH° e ΔS° são calculados plotando-se $\ln k_d$ versus $1/T$ e determinando-se o intercepto e a inclinação da reta obtida por meio de regressão linear simples. O valor da variação de energia de Gibbs padrão pode ser calculado a partir da Equação 22:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (22)$$

4.5. Testes fotocatalíticos

4.5.1. Ácido tereftálico

A fotogeração de radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$) foi avaliada a fim de se compreender melhor o mecanismo de degradação, através dos materiais sintetizados. Foram realizados

sob irradiação UV (proporcionada por uma lâmpada de vapor de mercúrio ($\lambda=254$ nm) de alta pressão (Phillips) de 125 W, sem o bulbo de proteção), e visível (luz solar). Esses testes são importantes no estudo do mecanismo de degradação por formação de $\text{OH}\cdot$ (mecanismo de degradação indireto). A detecção é realizada de forma indireta: os $\text{OH}\cdot$ reagem com o ácido tereftálico (ATF), formando o ácido 2-hidroxitereftálico. O produto formado é altamente fluorescente e pode ser detectado pela técnica de fluorescência. Para realização dos testes seguiu-se os seguintes passos: 5 mg de fotocatalisador foi suspenso em 80 mL de uma solução aquosa contendo $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ATF. Antes da exposição à irradiação (UV ou luz solar – Brasília: Latitude: $15^{\circ}46'48''$ sul, Longitude: $47^{\circ}55'45''$ oeste), a suspensão foi mantida em agitação ao abrigo de luz por 30 min para atingir o equilíbrio de adsorção entre o ATF e a superfície das amostras estudadas. Assim, 5 mL da solução foram retirados a cada 30 min para as soluções expostas à irradiação UV, e a cada 1h para as amostras expostas à irradiação visível (luz solar). As alíquotas coletadas foram centrifugadas a 2000 rpm por 20 min para retirada do catalisador suspenso, o sobrenadante foi então analisado utilizando o fluorímetro (Horiba Jobin Yvon FluoroLog FL3-22) para identificar o sinal do ácido 2-hidroxitereftálico gerado. Foi monitorada a emissão da amostra quando excitada a um comprimento de onda $\lambda = 320$ nm.

4.5.2. Fotocatálise da RhB

Os estudos de fotocatálise da RhB foram realizados utilizando 0,1 g das amostras sintetizadas que foram adicionadas a 100 mL de solução RhB nas concentrações 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg L^{-1} . Antes da irradiação, a mistura foi agitada por 30 min à temperatura ambiente ao abrigo da luz para garantir o equilíbrio de adsorção/dessorção. Durante a exposição à luz solar, 5 mL foram removidos a cada 30 minutos em um período de

exposição de 240 minutos (11h às 15h) – Brasília: Latitude: 15°46'48" sul, Longitude: 47°55'45" oeste –. Os experimentos foram realizados no mês de abril, época em que há boa incidência de radiação solar e baixa pluviosidade. As alíquotas retiradas foram centrifugadas, o sobrenadante foi utilizado para determinar a concentração de carbono orgânico total (COT) utilizando um dispositivo Shimadzu TOC-L CPH / CPN. A degradação da solução de RhB foi realizada na presença e na ausência (fotólise) do catalisador. Além disso, a avaliação dos subprodutos de degradação foi realizada por espectrometria de massa (espectrômetro AB Sciex TripleTOF 5600+). A figura 12 apresenta a estrutura molecular da RhB.

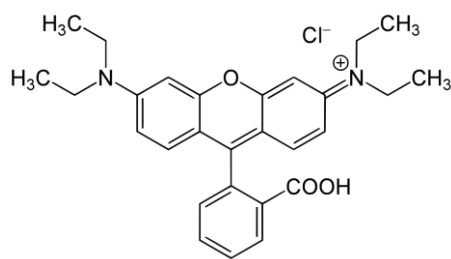


Figura 12: Estrutura molecular da RhB.

4.5.2.1. Luminescência *in situ*

As medidas de luminescência *in-situ* (Figura 13) foram realizadas na *Christian-Albrechts-Universität zu Kiel* (Kiel, Alemanha), Instituto de Química Inorgânica, sob a supervisão da professora Dr Huayna Terraschke, no grupo de pesquisa ILACS (*In-situ Luminescence Analysis of Coordination Sensors*), com objetivo de elucidar o processo de degradação do RhB. Esses experimentos foram acompanhados da medida de pH e condutividade do meio.



Figura 13: Combinação da técnica ILACS com medida *in-situ* de pH e condutividade.

Os testes foram realizados em um espectrofluorímetro FL322 Fluorolog-3 (HORIBA Jovin Yvon GmbH) ligado a uma fibra óptica, que foi submersa na solução de RhB (5 mg L^{-1}) do reator. O conteúdo do reator foi excitado por diodos emissores de luz (LEDs - *light-emitting diode*) a 395 nm (Sahlmann Photochemical Solution). O sistema espectrofluorômetro Fluorolog-3 continha um espectrógrafo de imagem com grade tripla iHR-320-FA ligado a um detector Sincerity CCD^{95,96}. Esse experimento utilizou um sistema de reator EasyMax™ (Mettler Toledo GmbH, Alemanha), que permitiu o controle de parâmetros experimentais como temperatura e agitação magnética, além de monitorar o valor do pH e a condutividade iônica durante a reação⁹⁷. Durante as medições de luminescência *in situ*, em primeiro lugar, a solução contendo o compósito + RhB foi mantida sob agitação por 30 min no escuro, para atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção, posteriormente a fonte de luz do LED foi ligada e monitorado o processo de fotodegradação da RhB *in situ* em um período de exposição de 360 min.

4.5.3. Fotocatálise do AM

Os estudos de fotocatálise seca foram realizados utilizando 0,1 g do fotocatalisador e 100 mL da solução de AM nas concentrações: 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg L⁻¹. As amostras foram mantidas sob agitação constante por 30 min na ausência de luz, em seguida a suspensão de AM+ fotocatalisador foi centrifugada a 2000 rpm por 15 min. O sobrenadante foi descartado, o corpo de fundo foi distribuído em 3 placas de Petri, para cada amostra, e seco em estufa a 80°C por 1 hora, posteriormente exposto ao sol por 4 horas no período de 11h às 15h – Brasília: Latitude: 15°46'48" sul, Longitude: 47°55'45" oeste –. Os experimentos também foram realizados no mês de abril. A determinação do carbono orgânico total (COT) na amostra sólida foi realizada utilizando um analisador de Carbono Shimadzu SSM5000, módulo próprio para análise de carbono em amostras sólidas.

A fim de avaliar e comparar a eficiência de degradação frente à fotocatálise seca, foi realizado o processo de fotocatálise úmida (em solução). O mesmo procedimento experimental descrito para o processo por via seca foi aplicado, porém, após 1 hora de agitação ao abrigo da luz, a fim de atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção, a solução foi exposta diretamente ao sol por 4 horas no período de 11h às 15h, também no mês de abril. A solução foi mantida em agitação magnética durante todo o tempo de exposição, ao final, a solução foi centrifugada, o sobrenadante foi utilizado para analisar o teor de COT utilizando um analisador de carbono TOC-L CPH/CPN da Shimadzu, módulo para análise de amostras líquidas. A figura 14 apresenta a estrutura molecular da AM.

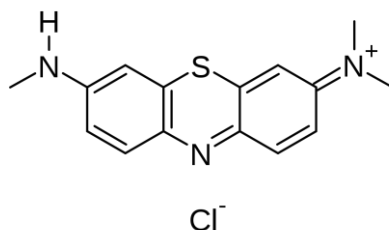


Figura 14: Estrutura molecular do AM.

4.6. Reuso do catalisador SrSnO₃/g-C₃N₄

O estudo do reuso do catalisador se deu após cada ensaio de fotodegradação, tanto para o processo de fotocatalise seca do AM quanto para a fotocatalise da RhB. Para esse fim realizou-se um tratamento de limpeza após cada ensaio, o SrSnO₃/g-C₃N₄ foi lavado 3 vezes com água destilada, filtrado a vácuo e seco em estufa a 60 °C por 24 horas. A possibilidade de reuso do SrSnO₃/g-C₃N₄ foi avaliada reutilizando o catalisador nos experimentos de degradação e medida a taxa de remoção do COT.

4.7. Estudo do mecanismo associado à degradação do AM e da RhB

O mecanismo associado à fotodegradação do AM e da RhB foram investigados analisando os efeitos da adição de armadilhas de espécies reativas na fotodegradação utilizando como catalisador o SrSnO₃/g-C₃N₄. Foram utilizadas como armadilhas o Terc-butanol (t-BuOH, 10,0 mmol L⁻¹), bromato de potássio (KBrO₃, 10,0 mmol L⁻¹) e oxalato de sódio (Na₂C₂O₄, 1,0 mmol L⁻¹) como captadores para OH•, e_{BC}⁻ e h_{BV}⁺, respectivamente⁹⁸.

4.8. Toxicidade do embrião de peixe zebra (FET – Fish Embryo Toxicity)

Os estudos de toxicidade para as soluções de RhB foram realizados no Laboratório de Genética Toxicológica (G-Tox) do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília

sob a supervisão do Professor Dr. César Grisollia. Foram realizados os testes FET, toxicidade em embriões de peixe-zebra (*Danio rerio* ou ainda *zebrafish*), conforme protocolo da OECD nº 236⁷⁹ a fim de avaliar a toxicidade da solução antes e depois do ensaio de degradação.

Os peixes e ovos utilizados nos testes foram obtidos diretamente de cultura estabelecida no IB/UnB. Os peixes-zebra foram mantidos em água filtrada por carvão ativado e membrana de osmose reversa a uma temperatura de 27,4 °C. Periodicamente foram adicionados sais minerais à água para manter a condutividade do meio a $550 \pm 50 \mu\text{S cm}^{-1}$ e pH a $7,5 \pm 0,5$. Bombas de oxigenação são utilizadas para manter o conteúdo de oxigênio dissolvido em 95 % de saturação. A sala de cultura tem o fotoperíodo controlado de 16 h de luz e 8 h de escuro. Os peixes-zebra adultos foram alimentados duas vezes por dia com ração comercial e uma vez por dia com *Artemia salina* cultivada em laboratório ou comprada sob a forma congelada.

O procedimento do teste FET pode ser resumido pelo esquema mostrado na Figura 15. A primeira etapa corresponde à obtenção de embriões. Nessa etapa há a separação de machos e fêmeas por uma divisória durante a noite e, ao iniciar o dia, com o estímulo da luz e a remoção das divisórias, acontece a desova e fertilização dos ovos (Figura 15 a). Após uma hora, os ovos são coletados, lavados e separados em placas de Petri com o meio de cultivo (Figura 15 b). Os ovos são selecionados em estereomicroscópio (Zeis KL 1500 LCD), e os não fecundados, danificados ou com anomalias no desenvolvimento são descartados (Figura 15 c). Os demais são distribuídos em placas de teste de 24 poços (Figura 15 d).

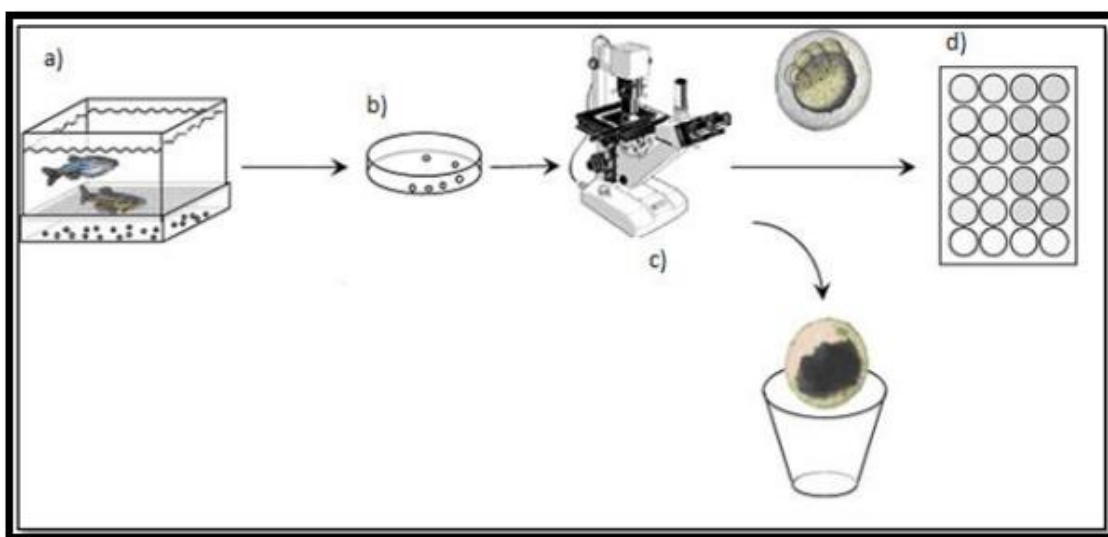


Figura 15: Esquema dos testes de toxicidade em embriões de peixe-zebra (Fonte: adaptada de OECD ⁷⁹).

Não foi possível utilizar o AM no FET, uma vez que é utilizado no tratamento dos embriões para evitar manifestações de fungos⁹⁹, motivado a isso realizou-se os estudos de fitotoxicidade, posteriormente será apresentado (item 4.9). A solução inicial de RhB (5 mg L^{-1}) e a solução tratada pelo processo de fotocatalise heterogênea foram utilizadas para o estudo da toxicidade. As placas de teste foram preenchidas com 2 mL de amostra por poço com a utilização de uma pipeta automática. Quatro desses poços são destinados à verificação da qualidade interna da placa (grupo controle), portanto, não contém contaminante, apenas água do meio de cultivo. As placas foram acondicionadas em uma câmara climatizada com temperatura controlada ($26 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) e fotoperíodo 12 h de luz e 12 h escuro. O acompanhamento foi feito uma vez por dia durante um período de 7 dias como é recomendado pelo protocolo OECD⁷⁹. As leituras do teste foram realizadas em triplicata para cada concentração, além de uma triplicata controle.

Durante o período de observação, são levados em considerações quatro indicadores de letalidade: a) coagulação dos ovos fertilizados; b) falta de formação de

somito; c) não desprendimento da calda do saco vitelino e d) ausência de batimentos cardíacos. Após o período de exposição, a toxicidade foi determinada levando em consideração qualquer uma das alterações citadas acima.

4.9. Ensaio de fitotoxicidade

A fitotoxicidade foi avaliada usando a metodologia de testes de germinação e crescimento de radículas de alface da espécie *Lactuca Sativa*¹⁰⁰. Sementes de alface comercial foram usadas (Hanson). Placas de Petri foram cobertas com papel de filtro, posteriormente foram colocadas 15 sementes e 4 mL de água da torneira (controle negativo), solução inicial de AM na concentração de 10 mg L⁻¹ (4 mL) e após tratamento fotocatalítico por via úmida (4 mL). As placas foram incubadas no escuro por 120 h a 22 °C. Os experimentos foram realizados em triplicata e, com dados de germinação e comprimento da radícula, é possível estimar o índice de crescimento relativo (ICR) e o índice de germinação (IG)¹⁰¹, seguindo as equações 23 e 24:

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (23)$$

$$IG = 100 \times \left(\frac{SGA}{SGC} \right) \quad (24)$$

onde CRA corresponde ao comprimento da radícula da amostra, CRC corresponde ao comprimento da radícula de controle, SGA é o número de sementes germinadas de amostra e SGC é o número de sementes germinadas de controle. Os resultados foram analisados por análise de variância unidirecional (ANOVA) e teste de *Dunnnett* com um limiar de significância de $p < 0,05$.

4.10. Estudo da degradação e desinfecção de esgoto doméstico bruto

4.10.1. Fotodegradação do esgoto bruto

O esgoto coletado foi filtrado utilizando filtro de papel e mantido refrigerado até a realização dos experimentos. Foi avaliada a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados sobre o esgoto doméstico bruto sob irradiação solar utilizando as amostras sintetizadas nesse trabalho. A fotodegradação do esgoto doméstico bruto foi realizada sem a presença do catalisador (fotólise) e com o catalisador. Para esse fim, 100 mg de fotocatalisador foram adicionados a 100 mL de amostra de esgoto bruto. Realizou-se ensaio de fotodegradação por um período de 4 h, de 11h às 15h, retirou-se alíquotas de 5 mL (Esgoto+Fotocatalisador) a cada 30 min. As alíquotas foram centrifugadas a 2000 rpm por 5 min, o sobrenadante foi analisado e quantificado a concentração de carbono orgânico total (COT) utilizando para esse fim o dispositivo Shimadzu TOC-L CPH/CPN, além disso foi analisado a concentração de Nitrogênio Total (NT) (Analytik Jena multi N/C 3100). A Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi determinada após digestão química com os tubos teste HANNA DQO reativo HI93754A-25 durante 2 h a 150 °C em um digestor HANNA Instruments HI 839800. Terminado o tempo de digestão, as amostras foram resfriadas e analisadas em fotômetro HANNA Instruments HI 83099. A demanda bioquímica de oxigênio em 5 dias (DBO₅) foi determinada por meio de analisador medidor de oxigênio dissolvido HANNA Instruments HI 98186, de acordo com o Métodos padrão para o exame de água e esgoto¹⁰². A turbidez foi medida utilizando um turbidímetro digital (TB-2000 – NETLAB). A alcalinidade total das amostras foi determinada por titulação potenciométrica de H₂SO₄ (0,01 mol L⁻¹) até atingir pH 4,5, os valores foram determinados utilizando a equação (25)¹⁰². O esgoto bruto utilizado nesse

estudo foi coletado em Brasília em uma estação de tratamento de esgoto, antes de qualquer tratamento.

$$\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1} = \frac{M_{H_2SO_4} \times V_{H_2SO_4} \times 50000}{\text{volume amostra}} \quad (25)$$

4.10.2. Método de contagem de bactéria

A identificação de coliformes (totais e fecais) e bactérias aeróbias mesófilas nas amostras de esgoto bruto doméstico e tratado por POA, foi realizada pela técnica convencional de múltiplos tubos e contagem padrão de placas, expressando os resultados em Número mais provável (NMP/ 100 mL⁻¹) e Unidades formadoras de colônias (UFC mL⁻¹), respectivamente¹⁰³.

A solução estoque utilizada para diluição nos experimentos de contagem de bactérias foi preparada adicionando-se 1,25mL de uma solução 0,5 mol L⁻¹ de KH₂PO₄ (pH 7,2, ajustado com NaOH (1 mol L⁻¹)) e 5 mL de solução 0,4 mol L⁻¹ de MgCl₂.6H₂O) e o volume completado para 1 L com água destilada. A solução final foi esterilizada em autoclave a 121 °C (pressão de 1 kg cm⁻²) por 15 min¹⁰³. Uma série de diluições (10⁻¹ a 10⁻⁷) foram realizadas nas amostras, esgoto tratado (por fotocatalise, realizado nesse trabalho) e bruto (sem nenhum tratamento prévio na ETE), para isso foi utilizada a solução preparada anteriormente. Alíquotas de 100 µL de cada diluição foram transferidas usando o método de revestimento de superfície da placa de Petri contendo meio de cultura de ágar (a amostra a ser cultivada foi espalhada sob a superfície da placa contendo o meio de cultura). O experimento foi realizado em duplicata. As placas foram incubadas em estufas bacteriológicas a uma temperatura de 36,5°C. A contagem de colônias foi realizada após 24 h de incubação. Os resultados apresentados correspondem ao número médio de colônias observadas para as placas de Petri em cada diluição utilizada. As contagens de placas foram convertidas em UFC mL⁻¹ de acordo com a equação 26¹⁰³:

$$UFC = \frac{\text{Número de colônias contadas}}{\text{Fator de diluição}} \quad (26)$$

O método do número mais provável (NMP) foi utilizado para estimar o número total de coliformes presentes nas amostras de esgoto¹⁰². Primeiramente, realizou-se o teste presuntivo, no qual foram utilizados 15 tubos de ensaio contendo um pequeno tubo invertido, também chamado de tubo de *Durhan* invertido (Figura 16). Em cada um dos 15 tubos foram adicionados 10 mL do meio de cultura (caldo lauril sulfato triptose -26 g L⁻¹). Os tubos foram então divididos em 3 grupos, de 5 tubos cada. No primeiro grupo foram adicionados 10 mL (diluição 1:1); no segundo grupo foi adicionado 1 mL (diluição 1:10); e no terceiro grupo foi adicionado 0,1 mL (diluição 1:1000). Todos os tubos foram colocados em uma incubadora bacteriológica a 35 °C por 24 h. Esse experimento foi realizado para esgoto bruto e tratado. O resultado foi expresso em NMP mL⁻¹, com base no número de tubos positivos, usando a tabela de probabilidades (Em anexo – Tabela A1)^{102,103}. O resultado foi considerado positivo quando houve formação de gás dentro do tubo de *Durhan*. Quando o teste presuntivo apresentou resultado positivo, foi realizado um teste confirmatório.

O teste confirmatório foi realizado da mesma forma que o teste presuntivo, no entanto, foi utilizado o meio de cultivo verde – KASVI - (40 g L⁻¹). Todos os tubos foram colocados em incubadora bacteriológica a 36,5 °C por 24 h. O teste foi considerado positivo quando houve formação de gás¹⁰³. Além disso, a presença de coliformes fecais (termotolerantes) foi avaliada por um método semelhante usado para determinar os coliformes totais, exceto que os tubos foram colocados em uma incubadora bacteriológica a 44,5 °C por 24 h. Os experimentos foram realizados para esgoto bruto e tratado.



Figura 16: Esquema do tubo de Durhan invertido.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão serão divididos em duas partes. A primeira concentra-se no estudo de diferentes rotas sintéticas para obtenção do SrSnO_3 dopado com N ($\text{SrSnO}_3:\text{N}$) e a segunda parte refere-se à síntese, caracterização, estudos de adsorção e fotocatalítico do compósito $\text{SrSnO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Poucos trabalhos relatam a produção de $\text{SrSnO}_3:\text{N}^{10}$. A maioria dos trabalhos de obtenção de oxinitretos utiliza a rota da amonólise (tratamento térmico sob fluxo de amônia na presença de vapor d'água) como rota de nitretação^{10,29}. Esta rota, entretanto, apresenta como inconveniente a necessidade de uma linha de gás amônia. Esse tipo de instalação não é comum em laboratórios de pesquisa. Visando desenvolver caminhos alternativos à amonólise, alguns autores têm buscado desenvolver rotas sintéticas que não necessitem de instalações laboratoriais específicas. Neste trabalho também foram empenhados esforços para a obtenção do $\text{SrSnO}_3:\text{N}$ por rotas alternativas. A tabela 1 apresenta todas as condições experimentais testadas e os resultados obtidos para cada uma das rotas apresentadas na seção 4.2.1.

Tabela 1: Condições experimentais e observações para as tentativas de obter o SrSnO₃:N

Amostras	Resultados obtidos	Rota
SSN1	Apenas a fase SrSnO ₃ observada no DRX e Análise Elementar. O pó resultante ficou branco.	3 gramas de ureia juntamente com 1,7412 g de SrCO ₃ e 1,774 g de SnO ₂ . Tratamento térmico a 800 °C por 6 h. Posteriormente, calcinação por 24 h a 1100°C
SSN2	Apenas a fase SrSnO ₃ observada no DRX e Análise Elementar. O pó resultante ficou branco.	Após a primeira calcinação, 6 h a 800 °C, foram adicionadas 3 g de ureia, calcinação por 24 h a 1100 °C
SSN3	Presença das fases SrSnO ₃ e fases secundárias não identificadas. O pó resultante ficou com coloração preta.	5 mg de SrSnO ₃ , 1 g de ureia, 3 mL de trietilamina e 30 mL de etanol. Agitação a 50 °C até evaporação do etanol. Posteriormente calcinada a 500 °C por 30 min
SSN4	Presença das fases SrSnO ₃ e fases secundárias não identificadas., O pó resultante ficou com coloração preta.	Igual a rota SSN3, mas calcinado por 1 h
SSN5	Presença das fases SrSnO ₃ e fases secundárias não identificadas. Pó preto.	Igual a rota SSN3, mas calcinado 1h e 30 min.
SSN6	Apenas a fase SrSnO ₃ observada no DRX e Análise Elementar. Pó branco.	30 mg de SrSnO ₃ a 10 mL de NH ₄ OH. Refluxo por 24 h aquecimento a 60 °C e tratamento térmico a 200 °C por 30 min.
SSN7	Apenas a fase SrSnO ₃ observada no DRX e Análise Elementar. Pó branco.	Semelhando a SSN6, mas o refluxo foi mantido por 48 h.

SSN8	Apenas a fase SrSnO ₃ observada no DRX e análise elementar	10 mg de SrSnO ₃ coberta com 2,5 g de ureia e tratamento térmico a 400 °C
SSN9	Apenas a fase SrSnO ₃ observada no DRX. levemente amarelado, presença de C e N.	Semelhando ao SSN8, mas tratamento térmico a 500 °C.
SSN10	Apenas a fase SrSnO ₃ observada no DRX e análise elementar. levemente amarelado.	Semelhando ao SSN8, mas tratamento térmico a 600 °C.

Nenhuma das condições testadas foi eficaz para a produção do SrSnO₃:N, apesar de que trabalhos na literatura relatam a dopagem de semicondutores com N utilizando metodologias similares a descrita nesse trabalho. Zou *et al.*⁶⁰ sintetizaram o SrTiO₃:N, utilizando uma solução de glicina juntamente com o Sr(NO₃)₂ e uma solução etanoica de butóxido de titânio que foram calcinados a 550°C por 2 horas. Bakar *et al.*⁶¹ sintetizaram o TiO₂:N por meio da decomposição do [Ti(OH)₃O₂], na presença de trimetilamina, como fonte de nitrogênio. A solução foi mantida em agitação por 12 horas e posteriormente feito um tratamento hidrotermal a 200°C por 2 h. Silva *et al.*⁶² sintetizaram o ZnO:N por meio do método precursor de citrato e, como fonte de nitrogênio foi utilizado ureia, que foi adicionado junto aos reagentes no processo de síntese. A amostra foi tratada a 150°C por 2 horas seguindo por um tratamento a 850°C por 4 horas. Em ambos os processos houve a formação eficiente do semicondutor dopado com N.

Dessa forma, abandonou-se a ideia de trabalhar com o SrSnO₃:N. Contudo, os resultados da síntese 10 (SSN10) abriram a perspectiva de um novo caminho. Modificando a condição de síntese e fazendo uso da ureia macerada juntamente com o SrSnO₃ (ao invés de ser colocada uma camada por cima da amostra), notou-se, contudo,

que houve a formação de uma amostra de coloração amarela. No entanto, mesmo alguns oxinitretos apresentando coloração amarela^{54,55}, o mesmo não foi formado conforme as caracterizações realizadas. Ao investigar essa amostra constatou-se a formação de um compósito entre SrSnO₃ juntamente com o g-C₃N₄. Considerando que o g-C₃N₄ possui atividade catalítica na região do visível^{65,87} somado ao fato de não ter sido possível obter o SrSnO₃:N pelos métodos testados, optou-se por focar os estudos nas propriedades do compósito SrSnO₃/g-C₃N₄.

5.1. Estudo da obtenção do compósito SrSnO₃/g-C₃N₄

Apesar das propriedades interessantes já descritas sobre as atividades fotocatalíticas na região do visível para heterojunções de óxidos semicondutores com o g-C₃N₄, vale ressaltar que não há nenhum trabalho na literatura relatando o uso do SrSnO₃/g-C₃N₄. Desse modo, foi realizado um estudo detalhado envolvendo a síntese, caracterização e aplicação desse material em reações fotocatalíticas.

Em primeiro lugar, foi estudado o efeito do tempo de tratamento térmico na formação do g-C₃N₄. Análises de espectroscopia de absorção na região do Infravermelho foram realizadas buscando identificar os tipos de ligações químicas e os grupos funcionais presentes na estrutura dos g-C₃N₄. A Figura 17 apresenta os espectros obtidos dos materiais sob diferentes intervalos de tempo para o tratamento térmico.

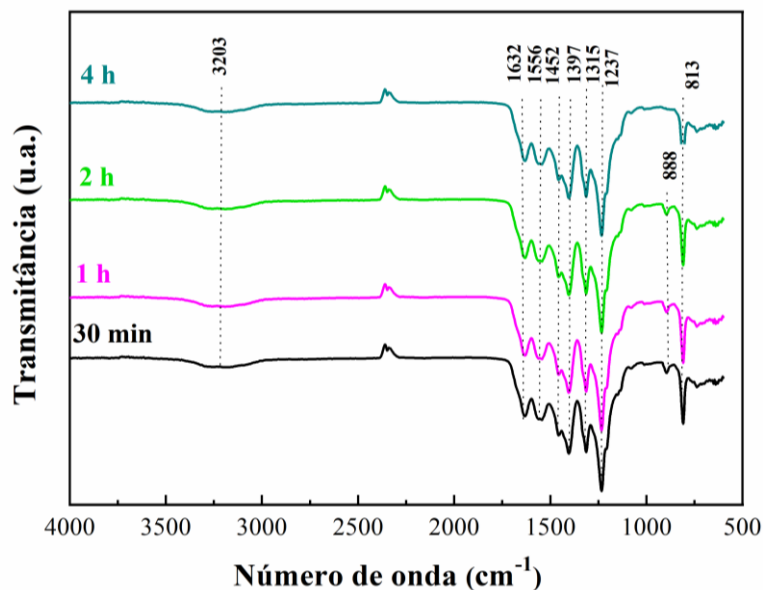


Figura 17: Espectros na região do infravermelho do g-C₃N₄ sintetizados em diferentes tempos (30 min; 1h; 2h e 4h) de tratamento térmico à 550 °C.

As bandas em 1237 e 1315 cm⁻¹ se referem às vibrações de flexão fora do plano, características dos anéis de heptazina^{58,104}. As bandas presentes entre 1556 e 1632 cm⁻¹, 1397 e 1452 cm⁻¹ são atribuídas aos modos de estiramento das ligações C=N e C-N respectivamente. A banda de absorção em 888 cm⁻¹ é atribuída ao modo de deformação da ligação N-H resultante da condensação incompleta de grupos amina, devido à presença de subunidades heptazínicas^{58,104}. A banda em aproximadamente 813 cm⁻¹ é devido ao modo de estiramento, também chamado de modo de respiração, típico das unidades de tris-triazina¹⁰⁴. Há ainda uma banda centrada em 3203 cm⁻¹, que está relacionada às terminações aminas oriundas dos anéis heptazínicos e ao estiramento e dobramento dos grupos N-H e N-H₂¹⁰⁵. Apesar da similaridade dos espectros apresentados na Figura 17, nota-se que para a amostra calcinada por 4 horas houve o desaparecimento da banda centrado em 888 cm⁻¹ um indício da completa condensação dos grupos aminas. Assim sendo, as sínteses dos compósitos com o SrSnO₃ foram realizadas utilizando o tratamento

térmico por 4 h. A Figura 18 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para as amostras de g-C₃N₄, SrSnO₃ e os compósitos.

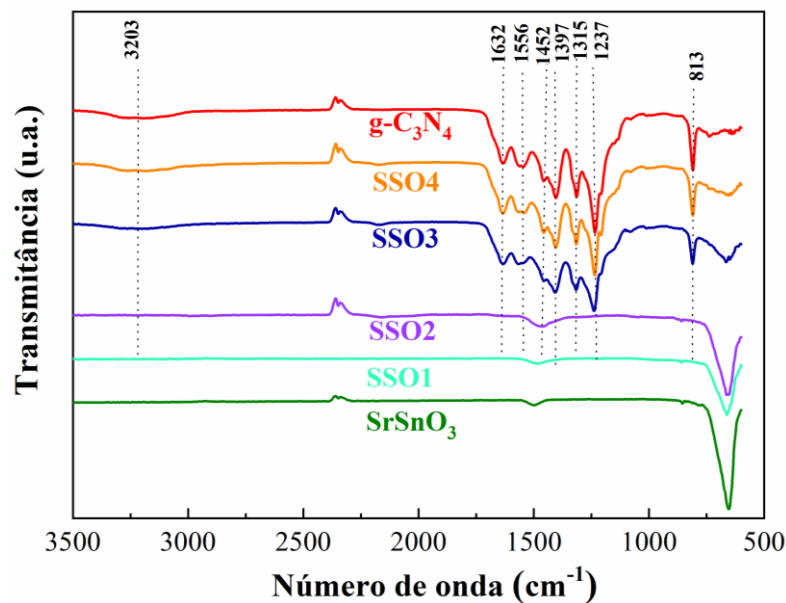


Figura 18: Espectros na região do infravermelho das amostras sintetizadas utilizando 550°C por 4 h: g-C₃N₄; SrSnO₃; SSO1; SSO2; SSO3 e SSO4.

Observa-se na Figura 18 que as amostras SSO1 e SSO2 não apresentaram os picos característicos do g-C₃N₄. Para as amostras SSO3 e SSO4 se nota a presença dos principais picos característicos do g-C₃N₄, juntamente com a banda referente ao estiramento Sn-O centrada em 653 cm⁻¹, a qual é característica de perovisquita ortorrômbica com distorção estrutural dos octaedros SnO₆³⁰. Nessas duas amostras, portanto, acredita-se que a heteroestrutura tenha sido formado satisfatoriamente. Nas amostras SSO3 e SSO4 têm-se ainda um ligeiro deslocamento para maiores valores de número de onda da banda em 653 cm⁻¹, passando para 662 cm⁻¹ e 656 cm⁻¹, respectivamente. Esse deslocamento sugere que ocorre uma ligação entre O do SrSnO₃ e o N do g-C₃N₄, reforçando a ideia da formação da heteroestrutura. Como o nitrogênio

possui uma alta eletronegatividade isso causará um encurtamento da ligação Sn-O, e uma perturbação da rede do SrSnO₃, deslocando assim para energias mais baixas e portanto para maiores números de ondas⁸⁶. Ye *et al.*⁵⁸ observaram um comportamento similar no compósito CoTiO₃/g-C₃N₄, no qual o O do CoTiO₃ liga-se ao N do g-C₃N₄ e consequentemente ocorre um deslocamento no espectro FTIR.

Foram realizadas medidas de análise elementar (CNH) para todas as amostras estudadas. Os resultados obtidos, assim como o valor do SrSnO₃, encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Análise elementar das amostras, g-C₃N₄ e dos compósitos obtidos.

Amostra	Massa (mg)	C (%)	N (%)	H (%)
SrSnO ₃	2,07	0,53	n.d.	n.d.
SSO1	2,036	0,67	0,03	0,02
SSO2	2,363	1,53	1,55	0,11
SSO3	2,563	17,87	31,17	1,07
SSO4	2,508	23,89	40,87	1,31
g-C ₃ N ₄	2,255	33,77	57,94	1,66

*n.d. – Não detectado

Para o g-C₃N₄, os valores estão próximos ao encontrado na literatura indicando que houve a policondensação e formação da estrutura grafitica do material^{73,87}. A amostra SSO3 possui 50,11% da massa do material correspondente à C, N e H, já amostra SSO4 possui 66,07% da massa em C, N e H – o que concorda com os dados de FTIR e indica a formação das heteroestruturas. De forma similar, as amostras SSO1 e SSO2 apresentaram valores muito baixos de C, N e H, indicando que nessas amostras há praticamente apenas o SrSnO₃ – concordando também com os dados de FTIR. A Figura 19 apresenta os difratogramas de raio X obtidos para as amostras g-C₃N₄, SrSnO₃ e os compósitos.

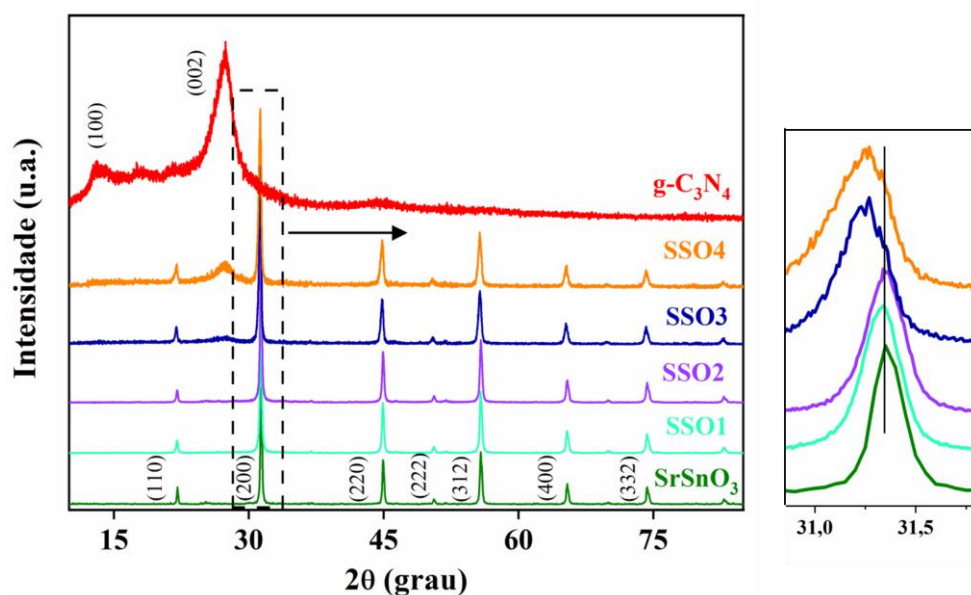


Figura 19: Difratogramas das amostras SrSnO₃; SSO1, SSO2, SSO3, SSO4 e g-C₃N₄.

O difratograma do g-C₃N₄ apresenta o pico mais intenso em $2\theta=27,38^\circ$ que está associado ao plano (002), referente ao empilhamento dos anéis aromáticos^{58,87,106}. O outro pico, em $2\theta=13,1^\circ$, corresponde ao plano (001) associado ao arranjo das estruturas heptazínicas nas folhas do material, estando de acordo com descrito na literatura^{58,87,106}. Com o aumento do grau de polimerização do material há um aumento no comprimento das ligações sp² C-N^{64,67}. Os picos observados referentes ao SrSnO₃ mostram parâmetros típicos de perovskitas ortorrômbica segundo a ficha cristalográfica JCPDS 77-1798.

Observou-se que não houve modificação das fases cristalinas do SrSnO₃ e do g-C₃N₄ após a formação das heteroestruturas. Nas amostras com maior teor de ureia (SSO3 e SSO4) é possível observar a coexistência dos picos do SrSnO₃ e do g-C₃N₄. Constatou-se ainda um deslocamento dos picos (200) do SrSnO₃ e (002) do g-C₃N₄ para menores valores e maiores valores de 2θ , respectivamente. Nas amostras SSO3 e SSO4, o pico (002) do g-C₃N₄ foi deslocado de $27,38^\circ$ para $27,50^\circ$ e $27,49^\circ$ em SSO3 e SSO4, respectivamente. O pico (200) do SrSnO₃ também foi deslocado de $31,35^\circ$ para $31,26^\circ$ e $31,23^\circ$ em SSO3 e SSO4, respectivamente. Esses deslocamentos indicam a existência de

uma interação entre as redes de SrSnO₃ e do g-C₃N₄. Os parâmetros de rede (a, b, c) e o volume da célula unitária (V) das amostras de SrSnO₃, SSO1, SSO2, SSO3 e SSO4 são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros de rede e volume da célula unitária das amostras de SrSnO₃, SSO1, SSO2, SSO3 e SSO4

Amostra	Parâmetros de Rede (Å)			Volume (Å ³)	β (200)	TC
	a	b	c	V	---	
SrSnO ₃	5,707	5,707	8,064	262,64	0,22	7,4
SSO1	5,706	5,707	8,062	262,53	0,25	6,4
SSO2	5,705	5,075	8,063	262,42	0,25	6,5
SSO3	5,712	5,717	8,090	264,18	0,31	5,2
SSO4	5,712	5,709	8,121	264,82	0,37	4,4

Para os sistemas SrSnO₃, SSO1 e SSO2 foram observados valores dos parâmetros de rede (a, b, c) e o volume da célula unitária bem próximos aos valores referente ao SrSnO₃ conforme descrito na literatura³³, não havendo mudança significativa a longo alcance na estrutura. Observa-se um aumento do volume de célula e diminuição do tamanho de cristalito com o aumento da quantidade de g-C₃N₄ para os compósitos.

Os espectros de absorção UV-Vis são mostrados na Figura 20 (A). Esses espectros foram usados para o cálculo do *band gap*. As amostras com menor teor de ureia (SSO1 e SSO2) apresentaram a curva bastante semelhante à do SrSnO₃, corroborando os dados de DRX, FTIR e CHN. A Figura 20 (B) mostra a primeira derivada correspondente à

Reflectância (R) em relação ao comprimento de onda λ , isto é, $dR/d\lambda$, onde os picos de ~ 433 nm a ~ 300 nm são atribuídos à absorção das amostras. O g-C₃N₄ apresenta uma banda de adsorção em ~ 433 nm devido à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^{*65}$ e o SrSnO₃ em ~ 300 nm, referente às transições de transferência de carga ligante-metal $O^{2-} \rightarrow Sn^{4+}$ com os íons em um ambiente octaédrico^{33,107}. Essa absorção na região do UV é atribuída às transições constituídas principalmente pelo orbital 2p do O e pelo orbital 5s do Sn. Em princípio, um *band gap* menor junto com uma maior absortividade, deve melhorar o desempenho fotocatalítico das amostras¹⁰⁸. O SrSnO₃ é um semicondutor de banda larga que absorve comprimentos de onda inferiores a 300 nm. Por outro lado, o g-C₃N₄ é capaz de absorver na região azul. A capacidade de absorção na faixa visível é mantida nos compósitos SSO3 e SSO4, o que os tornam adequados para serem ativados pela luz solar. A partir desses dados a energia do *band gap* dos catalisadores foram calculados e são mostrados na Tabela 4.

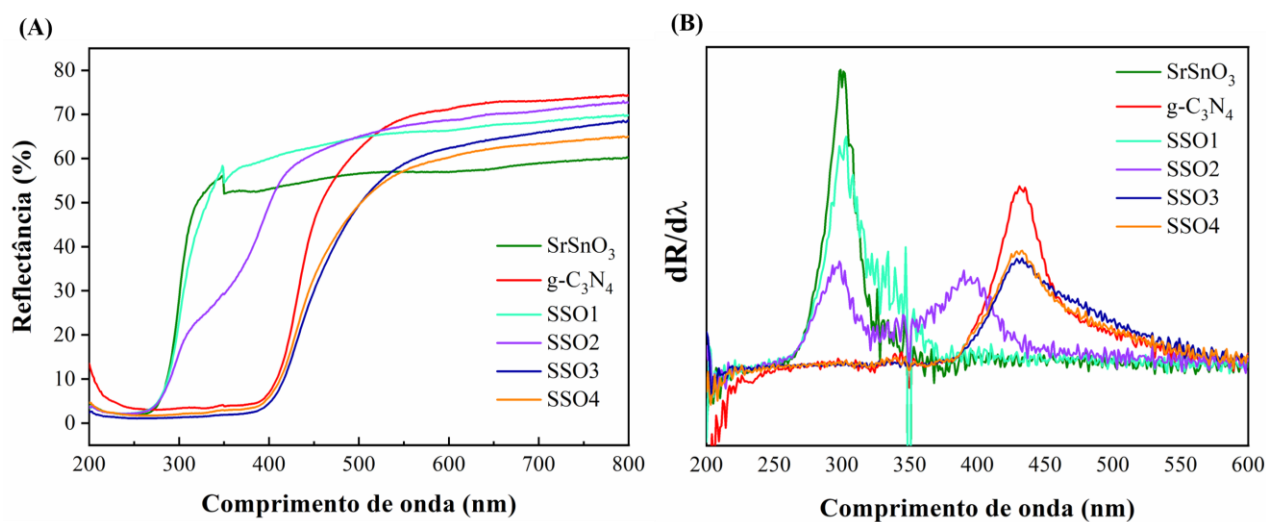


Figura 20: (A) Espectros UV-vis das amostras: SrSnO₃, SSO1, SSO2, SSO3 SSO4 e g-C₃N₄ e (B) Primeira derivada dos espectros.

Tabela 4: Energias de *band gap* das amostras SrSnO₃; SSO1; SSO2; SSO3 e SSO4 e g-C₃N₄.

Amostra	Band gap (eV)
SrSnO ₃	4,2
SSO1	4,2
SSO2	4,2
SSO3	2,9
SSO4	2,9
g-C ₃ N ₄	2,8

Como esperado, as amostras SSO1 e SSO2 apresentaram valores muito próximos ao SrSnO₃ puro, sugerindo atividade fotocatalítica somente na região do UV. As amostras SSO3 e SSO4 apresentaram valores de *band gap* muito próximos ao g-C₃N₄, mostrando que nessas amostras o g-C₃N₄ controla o *band gap*. As amostras g-C₃N₄, SSO3 e SSO4 devem apresentar atividade sob luz solar. Praus *et al.*⁶⁹ compararam os valores de *band gap* para as amostras SnO₂, g-C₃N₄ e os compósitos em diferentes proporções de SnO₂ e observaram uma redução dos valores de *band gap* e um aumento na magnitude da absorvância com aumento da quantidade de g-C₃N₄.

A área superficial específica das amostras foi determinada pelo método BET usando isotermas de adsorção de N₂. A Tabela 5 apresenta os valores de área superficial específica para o SrSnO₃, o g-C₃N₄ e os compósitos. Além disso são apresentadas as isotermas obtidas para cada amostra no Apêndice (Figura AI)

Tabela 5: Área superficial específica utilizando o método BET para as amostras: SrSnO₃, SSO1, SSO2, SSO3, SSO4 e g-C₃N₄

Amostra	Área superficial específica (m²g⁻¹)
SrSnO ₃	2,8
SSO1	4,0
SSO2	6,9
SSO3	20,8
SSO4	31,2
g-C ₃ N ₄	47,9

A área superficial específica encontrada para o SrSnO₃ é similar ao encontrado na literatura para amostras preparadas pela reação no estado sólido⁵¹. Para os compósitos, principalmente o SSO3 e SSO4, nota-se uma tendência a aumento da área superficial, guiada pelo g-C₃N₄. Nas amostras SSO1 e SSO2 os valores se assemelham ao SrSnO₃. A importância da área superficial específica em fotocatalise se deve à maior disponibilidade de sítios ativos⁶⁶.

Para determinar a composição e as mudanças químicas na superfície da amostra (SSO3) e confirmar a presença de formação do compósito, foi realizado uma análise por XPS e seu espectro é mostrado na Figura 21

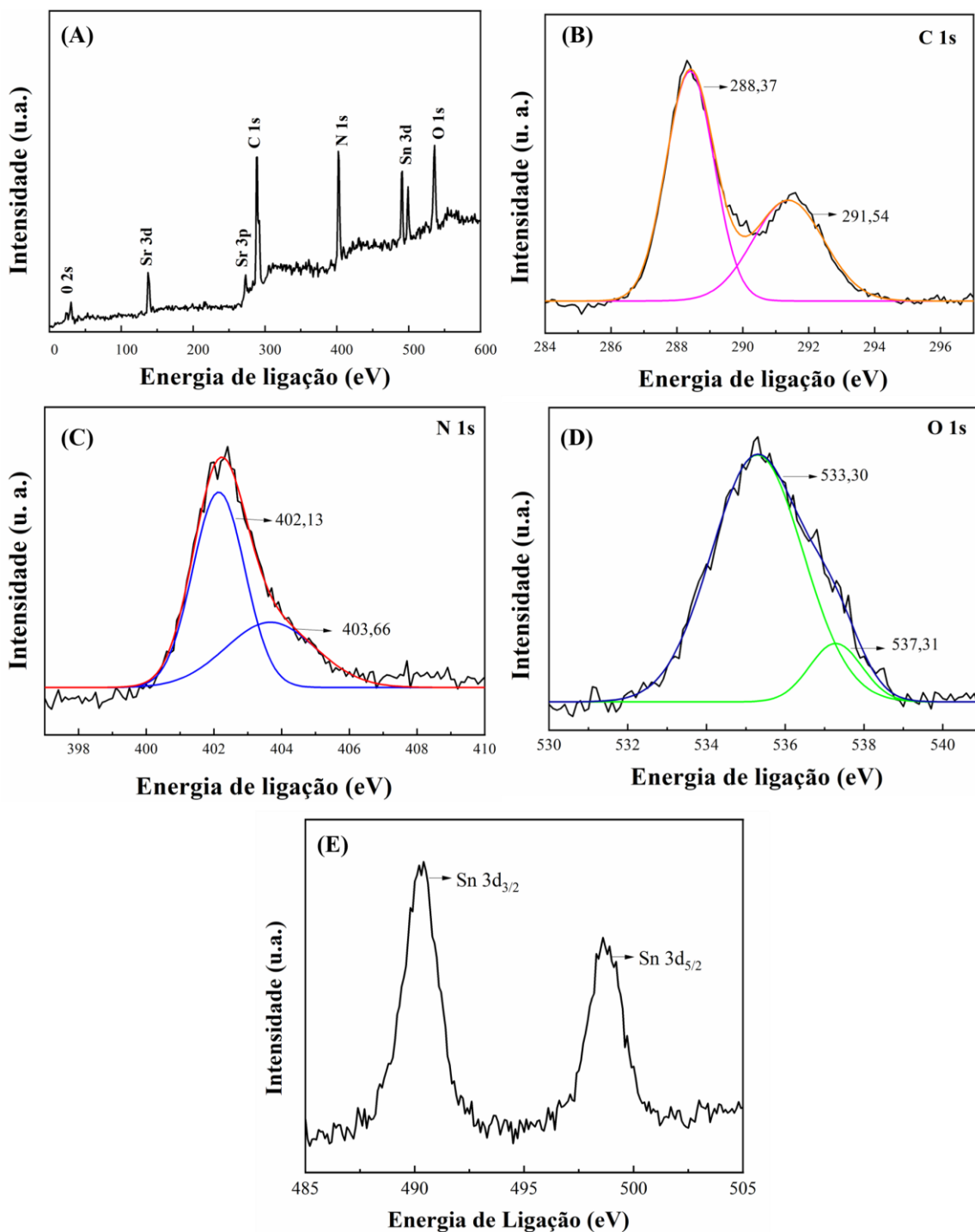


Figura 21: Espectro de XPS da amostra SSO3 (A) Espectro geral e espectros dos elementos individuais para (B) C 1s, (C) N 1s, (D) O 1s e (E) Sn3d.

Vale ressaltar que só foi realizada a análise para a amostra SSO3, pois essa apresentou os melhores resultados frente aos ensaios de fotocatalise (que serão discutido

posteriormente). De acordo com os resultados de XPS, o compósito SSO3 apresenta uma superfície composta especialmente pelos elementos, Sr, Sn, C, N e O, indicando que a composição alvo foi obtida. Como pode ser observado para o C 1s (Figura 21 B) duas bandas em 288,37 e 291,54 eV são atribuídos às ligações C-C e N-C = N referente aos átomos de carbono presentes na estrutura do g-C₃N₄, respectivamente^{15,109}. Para o espectro do N1s (Figura 21C), observa-se duas bandas, em 402,13 e 403,66 eV, que correspondem à C-N = C e N-O, respectivamente^{58,110,111}. O espectro de O1s (Fig. 21D) também mostra duas bandas, em 533,30 e 537,31 eV, que correspondem a Sn-O e O-H, respectivamente¹⁵. Além disso, vale ressaltar que o espectro de XPS (Figura 21E) apresenta os valores para o Sn 3d_{3/2} e Sn 3d_{5/2} em 490,3 e 498,6 eV, respectivamente, havendo um deslocamento para maiores valores de energia de ligação quando comparado com o Sn3d puro, estando de acordo com o observado na literatura para os óxidos quando formam heterojunções com o g-C₃N₄^{58,73,98,112,113}. Tal tendência sugere um deslocamento na densidade de elétrons da fase SrSnO₃ para a fase g-C₃N₄, formando ligações Sr-O-N ou Sn-O-N na interface entre o SrSnO₃ e g-C₃N₄^{58,114}, corroborando os resultados de FTIR e DRX.

As medidas de fotoluminescência foram realizadas buscando compreender as propriedades ópticas do g-C₃N₄ e dos compósitos. Apesar de existirem trabalhos na literatura que discutem as propriedades ópticas desses materiais^{64,115}, o mecanismo de emissão dos nitretos ainda não é bem estabelecido. O nível policondensação do material tem muita influência nesse processo. A Figura 22 apresenta um dos mecanismos propostos na literatura⁶⁷.

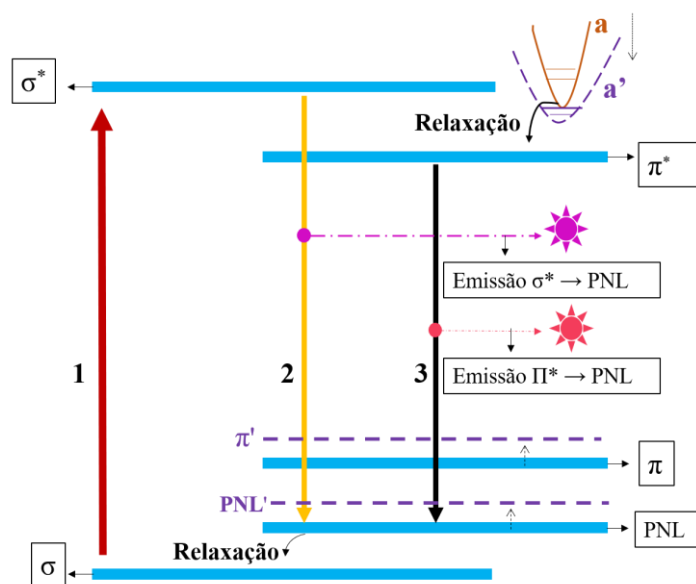


Figura 22: Diagrama esquemático dos níveis de energia da emissão fotoluminescente dos g-C₃N₄, (PNL – Par não ligande).

Os g-C₃N₄ apresentam em seu espectro de emissão uma banda larga, relacionada à transição eletrônica entre os estados associados à banda de valência. Primeiramente, os elétrons que estão no estado fundamental σ são excitados a banda de condução σ^* , como mostra o processo 1 (Figura 22). A emissão dos g-C₃N₄ é basicamente por dois parâmetros: o tamanho dos clusters C-N e a presença do par de elétrons não ligados do nitrogênio da estrutura heptazínica, localizado próximo da banda de valência, que leva à formação do estado PNL e PNL'^{64,67,116}. O espectro de emissão dos g-C₃N₄ pode apresentar duas bandas, em aproximadamente 400 e 480 nm, correspondendo aos decaimentos representados pelos processos 2 e 3, respectivamente. O aumento da extensão da conjugação π na estrutura do g-C₃N₄ leva a uma maior aproximação dos estados a' e π^* diminuindo a probabilidade de transição representada pelo processo 2. Isso também leva os estados π e PNL a se aproximarem dos estados π^* , diminuindo o valor do *band gap* do material⁴⁷. Portanto, uma sobreposição mais forte acontece e a está mais próxima do estado π^* , assim como a' . Dessa forma, a probabilidade de os elétrons

excitados localizados em σ^* relaxarem para o π^* é aumentada e, conseqüentemente, a emissão de $\pi^* \rightarrow \text{PNL}$ é o principal mecanismo de emissão do g-C₃N₄. A temperatura utilizada para a síntese dos g-C₃N₄ aumenta o sistema π -conjugado devido a um maior grau de condensação térmica, como foi descrito por Zhang *et al.*⁶⁷ Portanto, a conjugação aumenta e o empacotamento do g-C₃N₄ torna-se mais denso. Assim sendo, ocorre um estreitamento do *band gap* (apenas indicado pelos estados π e PNL que moverão continuamente até a localização de π' e PNL', respectivamente) e a distância entre o estado PNL e o σ^* ou π^* diminui^{63,64,67}.

A Figura 23 apresenta os espectros de fotoluminescência para as amostras g-C₃N₄ e SSO3 e SSO4. As demais amostras não apresentaram emissão quando excitadas em $\lambda = 380$ nm. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente. De acordo com o perfil das curvas de FL, uma banda larga de emissão é observada, típica de um processo multifônon, em que defeitos criam estados de energias dentro do *band gap*. Isso indica que o material possui níveis permitidos entre a BV e a BC, criando caminhos com menor energia para transição eletrônica^{63,105}.

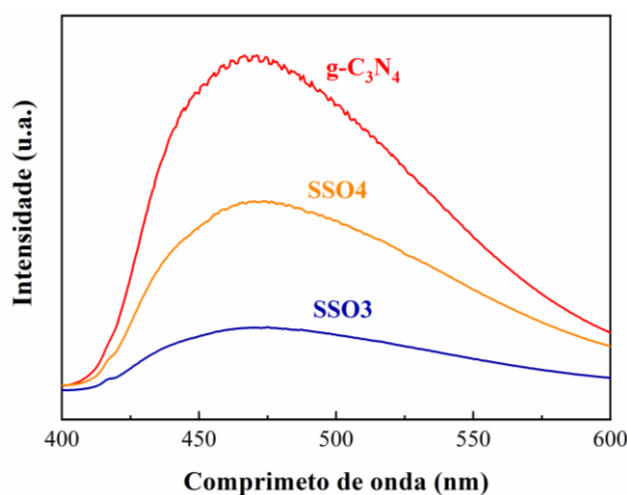


Figura 23: Espectro de emissão das amostras g-C₃N₄, SSO4 e SSO3.

A FL e a atividade fotocatalítica de materiais semicondutores podem ser relacionadas considerando comportamentos dinâmicos dos portadores de cargas fotoinduzidos. A literatura reporta que a redução da intensidade do espectro de PL, seja para as transições banda-banda ou transições excitônica, pode estar relacionada com aumento da atividade fotocatalítica^{108,117,118}. A transição banda-banda está diretamente relacionada com a separação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ com excitação da BV diretamente para a BC, sendo que, quanto menor a taxa de recombinação, menor o sinal FL. Conseqüentemente, há um aumento na geração de espécies radicalares, melhorando a eficiência do processo fotocatalítico¹¹⁸. A transição excitônica é atribuída aos elétrons fotoinduzidos que podem se ligar às vacâncias de oxigênio e aos defeitos dos materiais semicondutores¹¹⁸. Assim sendo, a principal explicação para a redução na intensidade da emissão dos compósitos em relação ao g-C₃N₄ (Figura 23) é relacionada à redução da taxa de recombinação dos portadores de cargas fotogerados, e_{BC}^-/h_{BV}^+ ^{108,110,113,117}.

Para uma melhor compreensão dos espectros de emissão das amostras apresentadas na Figura 23, as curvas de FL foram deconvoluídas (usando o *software PeakFit*), para discutir os supostos defeitos rasos e profundos nesses materiais. Adotou-se o procedimento proposto por Longo et al.¹¹⁹, que analisa seis componentes de cor nos espectros de fotoluminescência chamadas de: *Violeta* – componente na região abaixo de 438 nm; *Azul* – componente na região entre 439 e 488 nm; *Verde* – componente na região entre 489 e 561 nm; *Amarelo* – componente na região entre 562 e 623 nm; *Laranja* – componente na região entre 624 e 625 nm e *Vermelho* – componente na região entre 626 e 740 nm, referindo-se à região de máximo valor das componentes de cor com relação aos espectro de emissão. Os autores associam emissões na faixa do violeta e azul a defeitos rasos no *band gap*, enquanto emissões entre verde e vermelho se relacionam defeitos profundos no *band gap*. Os defeitos rasos são favorecidos em estruturas mais

ordenadas e os profundos a estruturas com maior grau de desordem a médio alcance. A Figura 24 mostra o percentual de cada tipo de defeito obtido a partir da deconvolução dos espectros de FL das amostras.

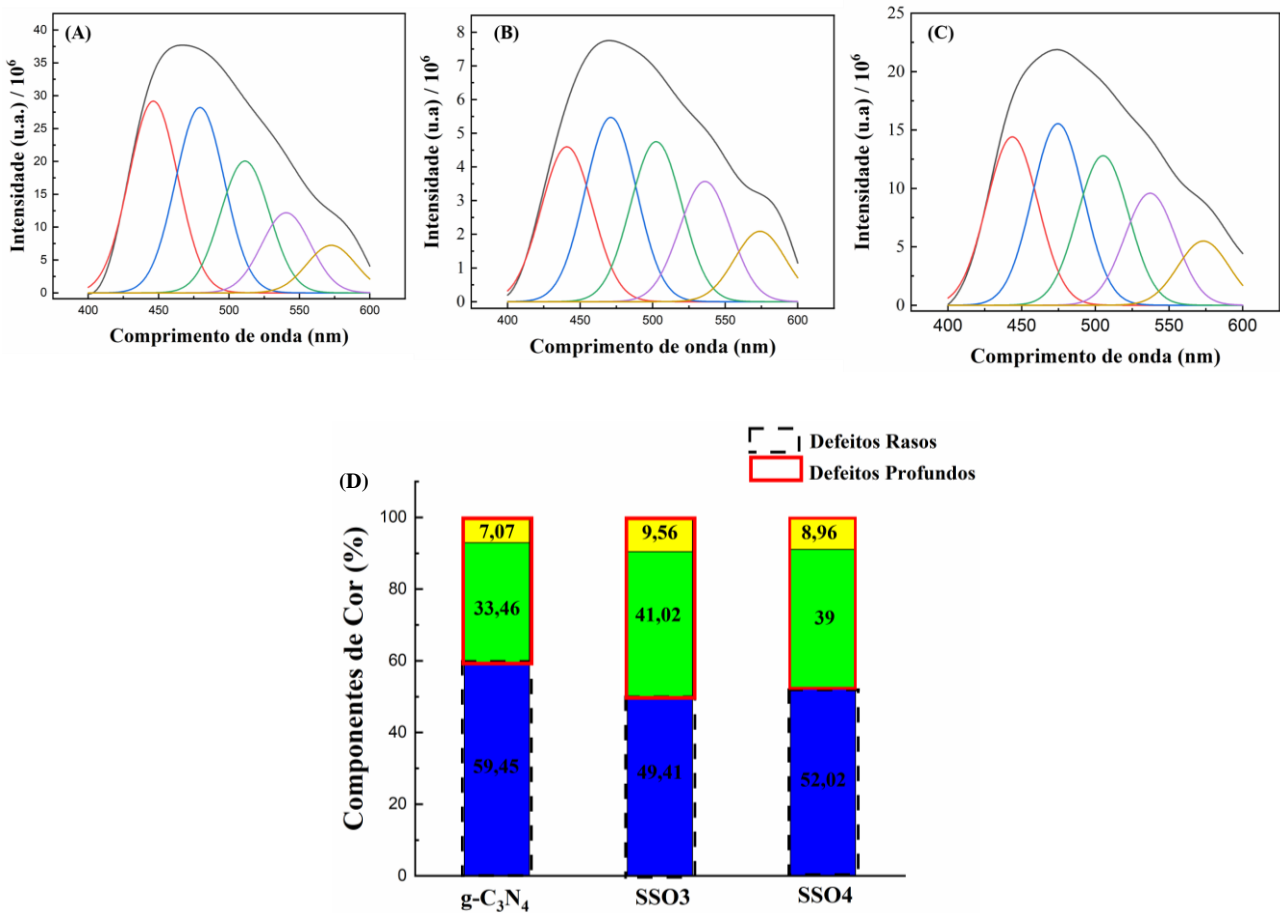


Figura 24: Deconvolução das bandas de FL, (A) g-C₃N₄, (B) SSO3 e (C)SSO4; (D) Representação em % dos tipos de defeitos obtidos a partir das deconvoluções por Gaussianas dos espectros de emissão de FL das amostras g-C₃N₄, SSO3 e SSO4.

Analisando a Figura 24, pode-se inferir que a amostras SSO3 e SSO4 apresentaram um aumento nos defeitos profundos em relação ao g-C₃N₄. Este aumento está associado à redução da intensidade da emissão nos espectros de FL, pois dificulta a recombinação dos pares fotogerados e_{BC}^-/h_{BV}^+ ^{120,121}. Se ocorrer efetivamente a redução

na taxa de recombinação, espera-se um aumento na eficácia de geração das espécies radicalares, principais agentes do processo de degradação de moléculas orgânicas. Estes resultados serão discutidos posteriormente junto com os resultados dos ensaios de fotocatalise. Vale ressaltar que as amostras SSO1 e SSO2 não serão mais usadas a partir desse momento, pois não apresentam os requisitos necessários para as aplicações desejadas.

5.2. Espécies Reativas de Oxigênio (ERO) utilizando o ATF

As amostras SSO3 e SSO4, assim como os materiais puros g-C₃N₄ e SrSnO₃ podem atuar como fotossensibilizadores para a geração de espécies reativas de oxigênio (ERO), que incluem OH•, O₂^{-•}, H₂O₂. Os pares e_{BC}⁻/h_{BV}⁺ gerados podem se recombinar ou podem migrar para a superfície, onde reagem com O₂ dissolvido, formando ERO¹⁴. Essa reação pode ocorrer por um mecanismo envolvendo três etapas (Equações 27 a 29) ou por mecanismo com dois elétrons (Equação 30).



Para avaliar o potencial de geração de ERO, alguns experimentos foram realizados. De acordo com Ishibashi *et al*¹²² a intensidade de fluorescência em 425 nm, resultante da excitação do ácido 2-hidroxiteftálico que foi gerado no meio reacional, é diretamente proporcional à formação dessas espécies radicalares. Os ensaios de detecção das EROs foram realizados irradiando as amostras com radiação UV (lâmpada de vapor de mercúrio $\lambda = 254$ nm), conforme apresentado na Figura 25. Além das 4 amostras

selecionadas, realizou-se também um ensaio sem o uso de nenhum fotocatalisador, denominado de fotólise, para efeito de comparação.

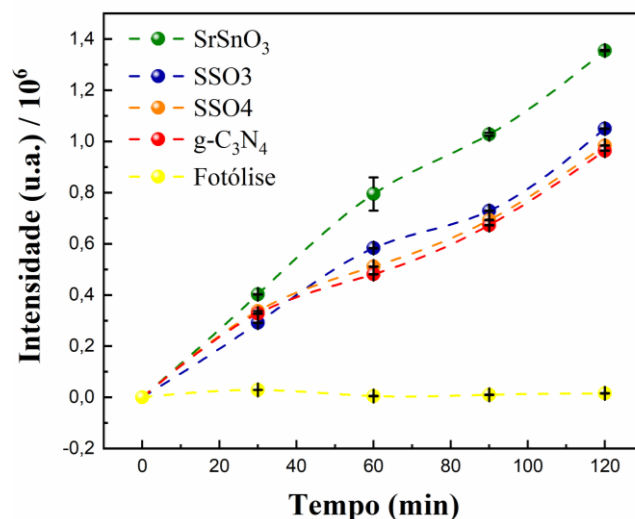


Figura 25: Intensidade da emissão do ácido 2 hidroxitereftálico em 425 nm mediante irradiação em $\lambda = 254$ nm.

Como pode ser observado na Figura 25, todos os fotocatalisadores estudados promovem a geração de ERO na presença de luz UV. É perceptível que a amostra SrSnO₃ tem a maior taxa de formação de ácido 2 hidroxitereftálico, sendo 1,4 e 1,3 vezes mais eficiente que as amostras g-C₃N₄ e SSO₃ respectivamente. Esse resultado está de acordo com o valor de *band gap* (4,2 eV) do SrSnO₃, e evidencia que este fotocatalisador deve apresentar a maior atividade fotocatalítica quando a excitação ocorre na região do UV.

Contudo, o interesse deste trabalho está focado na obtenção de fotocatalisadores ativos no visível. Portanto, o ensaio de avaliação de geração de ERO foi repetido, porém, utilizando como fonte de radiação a luz solar (exposição entre 11 às 15 horas). Os resultados são apresentados na Figura 26.

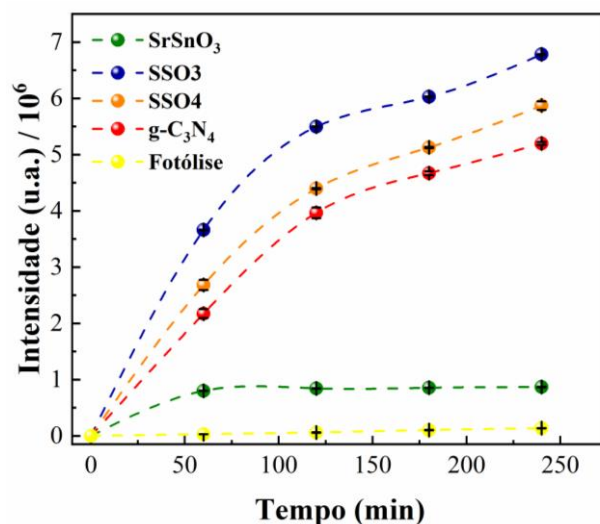


Figura 26: Intensidade da emissão do ácido 2 hidroxitereftálico em 425 nm mediante irradiação a luz solar (entre 11 e 15h).

Observa-se na figura 26 que todos os fotocatalisadores também levaram à geração de ERO na presença de luz solar, contudo, como esperado, o SrSnO₃ apresentou uma eficiência baixíssima (em função do baixo percentual de luz UV - proximadamente 5% - contido no espectro solar)¹⁷. A amostra SSO₃ apresentou a maior taxa de formação de ácido 2 hidroxitereftálico, sendo, aproximadamente, 1,2, 1,5 e 6,5 vezes mais eficiente que as amostras SSO₄, g-C₃N₄ e SrSnO₃, respectivamente. Percebe-se, portanto, um efeito sinérgico entre o SrSnO₃ e g-C₃N₄, nas amostras SSO₃ e SSO₄, que contribui para o aumento da atividade na luz visível.

Além disso, vale ressaltar que a amostra SSO₃ apresentou uma taxa de formação de ERO 6,5 maior quando irradiada com luz solar comparada a irradiação com luz UV, no mesmo intervalo de tempo (120 minutos) de irradiação. A figura 27 apresenta o comparativo das intensidades máximas para as amostras irradiadas com luz solar e luz UV por 60 e 120 minutos, utilizando o catalisador SSO₃.

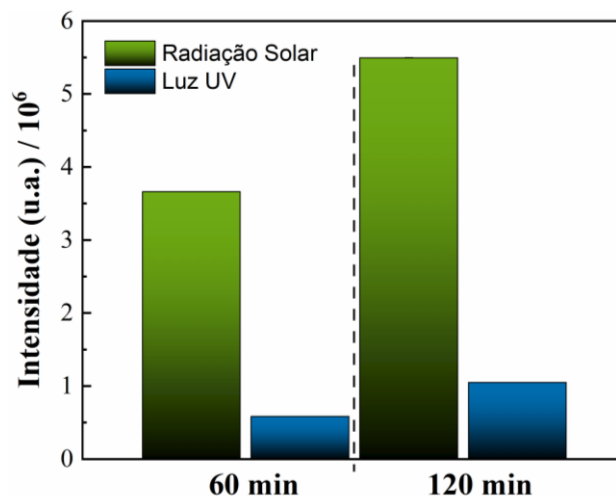


Figura 27: Comparativo da intensidade de emissão em 425 nm do ácido 2-hidroxitereftálico após 60 e 120 minutos com irradiação solar e UV utilizando o catalisador SSO3.

Baseado nos resultados de caracterizações e geração de ERO apresentados até o momento, escolheu-se o SSO3 como melhor candidato para as aplicações como fotocatalisador. Os resultados da degradação dos corantes rodamina B (RhB) e azul de metileno (AM), bem como de esgoto doméstico bruto serão apresentados a seguir.

5.3. Fotodegradação da RhB

Primeiramente foram realizados testes de adsorção utilizando as amostras SrSnO₃, g-C₃N₄, e o SSO3, para elucidação de qual mecanismo ocorria para degradação da RhB, direto ou indireto. Os resultados são apresentados na Figura 28. Todos os experimentos foram realizados utilizando 0,1 g de catalisador e 100 mL de solução (5 mg L⁻¹). Após 30 min de agitação ao abrigo de luz, não se observou uma adsorção significativa do corante na superfície dos materiais. As análises de UV-Vis foram realizadas somente do sobrenadante.

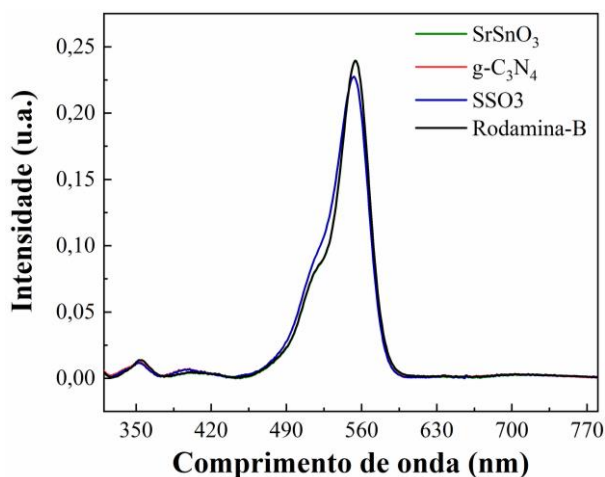


Figura 28: Absorbância da solução de RhB (5 mg L^{-1}) utilizando como adsorvente SrSnO_3 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, SSO_3 .

Ainda como teste preliminar, foi realizada a avaliação da fotodegradação da RhB, em 6 concentrações diferentes do corante ($5, 10, 20, 30, 40$, e 50 mg L^{-1}). As amostras foram irradiadas com luz solar por um período de 240 min na presença de SSO_3 . Os resultados são apresentados na Figura 29.

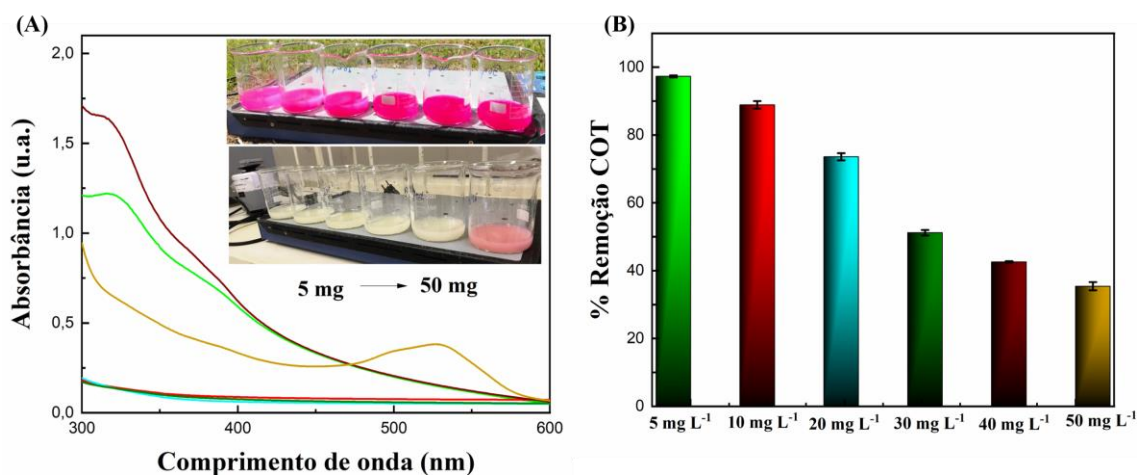


Figura 29: (A) Descoloração das soluções de RhB ($5, 10, 20, 30, 40$ e 50 mg L^{-1}) utilizando o catalisador SSO_3 irradiado com luz solar por 4 horas) (Insert – antes e após a exposição à radiação solar); (B) Análise da remoção do COT nas diferentes concentrações após 4 h de exposição.

Como mostrado na Figura 29(A) – Inset, todas soluções apresentaram uma descoloração completa para a solução de RhB, exceto a concentração de 50 mg L⁻¹. A forte descoloração observada, associada a não adsorção do corante na superfície do material, sugere que o mecanismo indireto é o principal caminho para degradação do corante RhB. A redução do COT após 240 min de exposição à radiação solar, foram: 97,3 ± 0,3%, 89 ± 1%, 73,6 ± 1,07%, 51 ± 0,8% 43 ± 0,3% e 35,4 ± 1,2 %, respectivamente da menor concentração (5 mg L⁻¹) para maior concentração (50 mg L⁻¹). Escolheu-se, portanto, para os ensaios posteriores a concentração de 5 mg L⁻¹ por apresentarem os melhores resultados de remoção do COT.

Uma vez escolhida a concentração de 5 mg L⁻¹ para a solução de RhB, foi avaliada a cinética de degradação fotocatalítica utilizando SrSnO₃, g-C₃N₄, SSO3 e SSO4 como fotocatalisadores. Também foi realizada fotólise para comparação. Todos os experimentos foram irradiados com luz solar. A Figura 30 apresenta esses resultados.

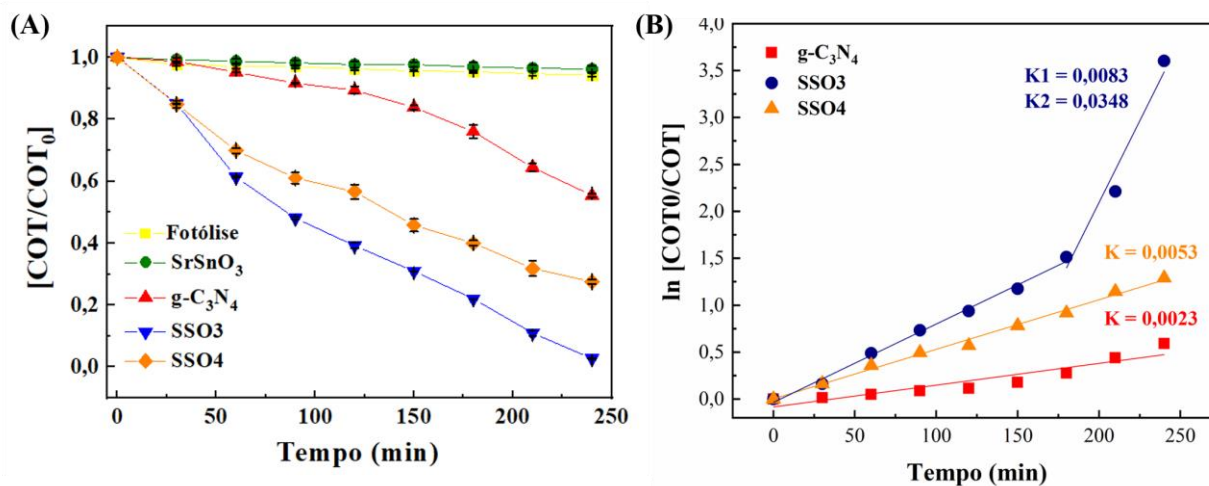


Figura 30: (A) Teor relativo de COT em função do tempo de irradiação com luz solar e (B) $\ln (COT_0/COT)$ em função do tempo e as constantes cinéticas estimadas, k (min⁻¹).

Como esperado, sob luz solar, nem a fotólise e nem o SrSnO_3 promoveram degradação significativa, atingindo apenas $4 \pm 0,6$ e $5,6 \pm 0,9$ % para a redução do COT, respectivamente. O $\text{g-C}_3\text{N}_4$ apresentou uma eficiência intermediária na fotodegradação da solução de RhB obtendo uma porcentagem de $45 \pm 0,04\%$ de remoção do COT. Os compósitos SSO3 e SSO4 apresentaram os melhores resultados com $97,3 \pm 0,3\%$ e $72,4 \pm 0,03$ % de redução de COT, respectivamente.

Esses resultados corroboram o que já foi apresentado e discutido nos espectros de FL (Figura 23), defeitos rasos e profundo (Figura 24) e com a formação de ERO (Figura 26). O melhor resultado observado para o compósito SSO3 está associado com redução da taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ como pode ser observado na redução do espectro de emissão (Figura 23). Essa redução está diretamente relacionada com o aumento na geração de radicais e consequente melhoria na eficiência do processo fotocatalítico. O resultado de geração de ERO corrobora o discutido para PL, uma vez que esse material foi o que mais produziu as espécies radicalares. Todo o processo é induzido pela heterojunção formada nos limites dos materiais, o que deslocaliza os pares fotogerados aumentando assim o seu tempo de vida útil^{108,112,113,123}.

O estudo da cinética mostrou que todos os materiais, $\text{g-C}_3\text{N}_4$, SSO3 e SSO4, apresentam uma cinética de pseudo-primeira ordem (Figura 30 B). O compósito SSO3 mostra um perfil em duas etapas diferentes, com uma taxa de degradação mais alta no final da curva. Muito provavelmente, as moléculas RhB sofrem inicialmente uma etapa de de-etilação, posteriormente uma ruptura das ligações duplas de carbono e finalmente, uma clivagem da estrutura do anel cromóforo¹²⁴⁻¹²⁸. Em resumo, o RhB se decompõe em moléculas menores no primeiro passo e, no segundo passo, essas moléculas menores são degradadas. A confirmação e o mecanismo proposto para a degradação da RhB serão

discutidos e apresentados a seguir com os resultados de Espectrometria de Massas e luminescência *in-situ*.

5.3.1. Espectrometria de Massa

Apesar dos excelentes resultados obtidos na fotocatalise (Figura 30) usando o composto SSO3, cerca de 2,7% do COT permanece como subproduto. Assim, a espectrometria de massa foi realizada com o intuito de identificar os subprodutos da degradação de RhB. Foram identificados alguns compostos principais: ácido propanoico – $C_3H_6O_2$ ($m.z^{-1} = 74$), benzaldeido – C_6H_5CHO ($m.z^{-1} = 106$), ácido succínico – $C_4H_6O_4$ ($m.z^{-1} = 118$), ácido benzóico – C_6H_5COOH ($m.z^{-1} = 122$), ácido 3-hidroxibenzóico – $C_7H_6O_3$ ($m.z^{-1} = 138$), ácido pentanodióico - $C_5H_{10}O_2$ ($m.z^{-1} = 132,9$), ácido adípico – $C_6H_{10}O_4$ ($m.z^{-1} = 146$). Nenhum composto altamente tóxico ou recalcitrante foi identificado, corroborando a eficiência da degradação usando o composto SSO3. A Figura 31 apresenta o espectro de massas obtido para a solução de RhB ($5mg L^{-1}$) após 240 min de irradiação solar.

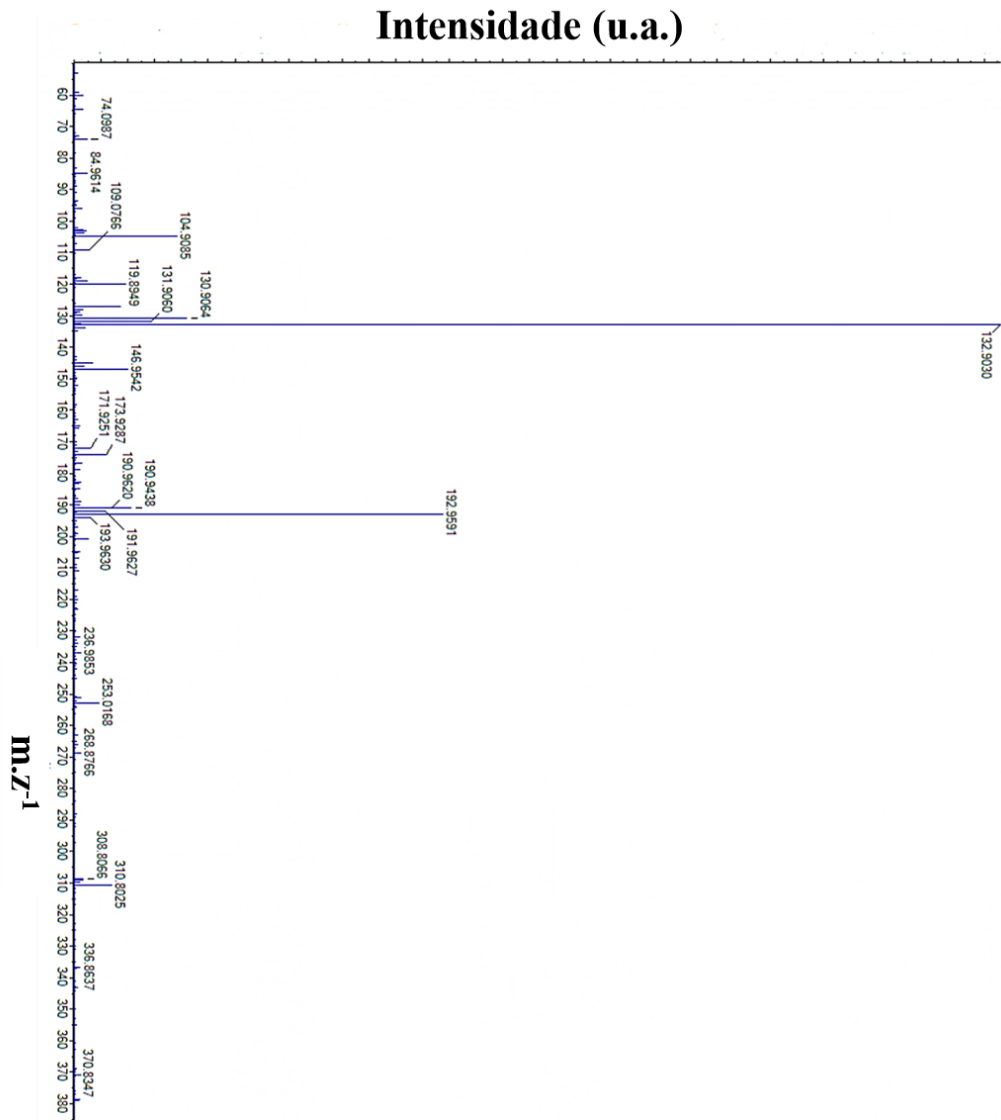


Figura 31: Espectro de massas dos os subprodutos de degradação da RhB.

Com base nos produtos de degradação encontrados, fez-se uma proposta de mecanismo para fotodegradação da solução de RhB. A Figura 32 apresenta essa proposta.

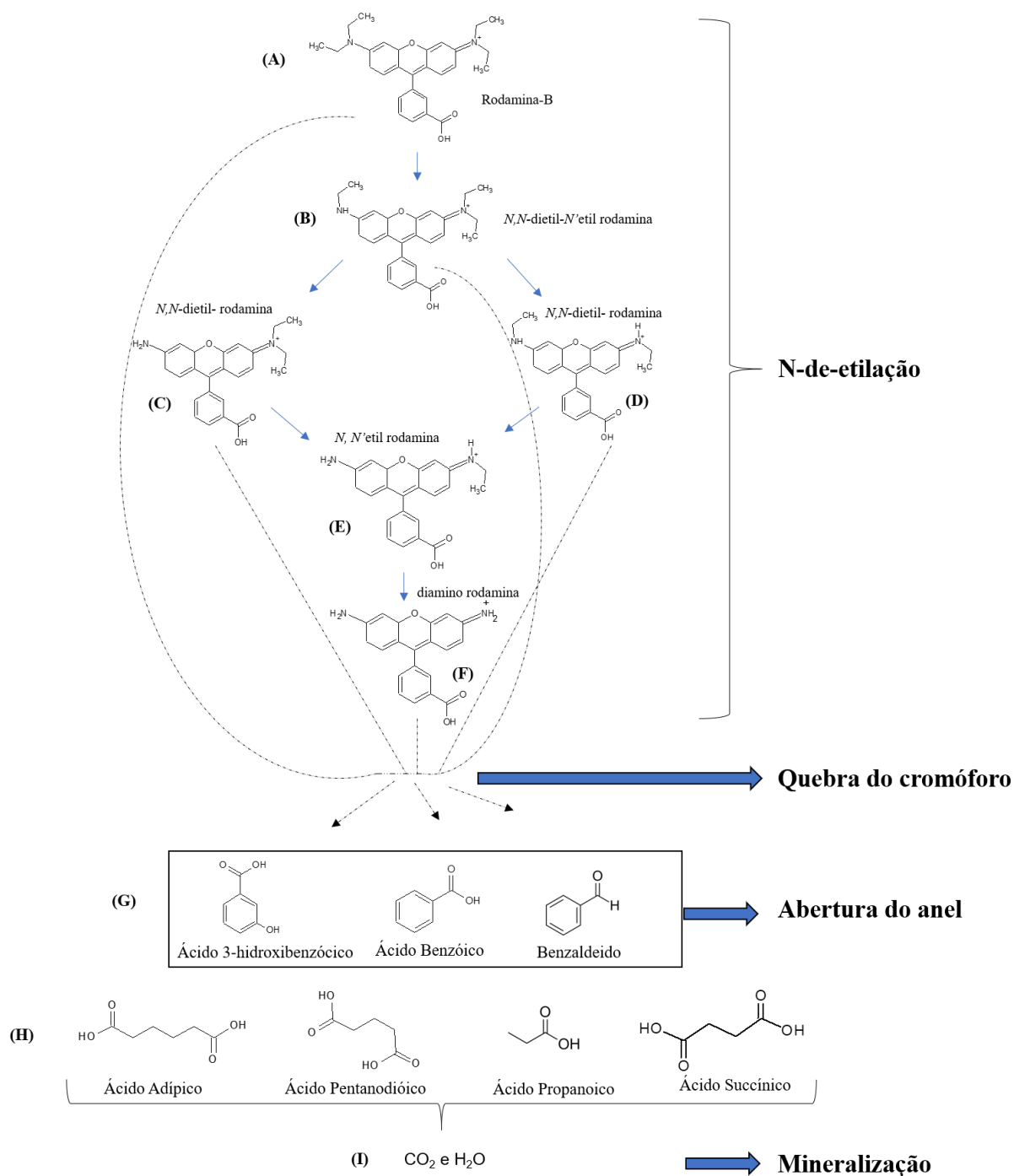


Figura 32: Mecanismo proposto de degradação fotocatalítica da RhB utilizando o catalisador SSO₃ irradiado com luz solar.

O mecanismo proposto apresentado na Figura 32 indica que os intermediários das macromoléculas, (B) à (F), são eventualmente degradados em pequenas moléculas. Esse resultado está de acordo com a cinética de fotodegradação em duas etapas (Figura 30 B). Isso sugere que a reação de N-de-etilação ocorre primeiramente para gerar N, N'-di-*N*-etil rodamina (B) depois os intermediários (C), (D) e posteriormente o N, N'-etil rodamina (E), esse último sofre mais um processo de N-de-etilação formando a diamino rodamina (F). Em seguida, ocorre a clivagem dos cromóforos (G) levando a formação de ácido 3-hidroxibenzoico, ácido benzoico e benzaldeído, adiante (H) ocorre a abertura dos anéis dessas espécies e a formação dos compostos: ácido adípico, ácido petanodióico, ácido propanoico e ácido succínico e por último ocorre a mineralização e formação de CO₂ e H₂O¹²⁴⁻¹²⁸. Infere-se que as moléculas de RhB podem ser completamente degradadas uma vez que não houve a identificação do pico (Figura 31) referente a esta molécula ($mz^{-1} = 443$), mas os intermediários oriundos do cromóforo (G) e da abertura do anel (H) não são completamente mineralizados em CO₂ e H₂O após a reação, uma vez que há um remanesce que corresponde a 2,7% do COT (Figura 30).

5.3.2. Luminescência *in-situ*

A Figura 33 mostra os espectros de luminescência *in situ*, variação do pH e condutividade elétrica em função do tempo, registrados durante a degradação fotocatalítica de RhB pelas amostras SrSnO₃, g-C₃N₄ e SSO₃. Vale ressaltar que não foram realizados experimentos utilizando a amostra SSO₄ pois resultados anteriores de fotocatalise (Figura 30) mostraram que o compósito SSO₃ é o mais eficiente. As amostras puras, SrSnO₃ e g-C₃N₄, foram utilizadas para avaliar a eficiência de cada um e precisar o quanto melhora com a formação da heterojunção.

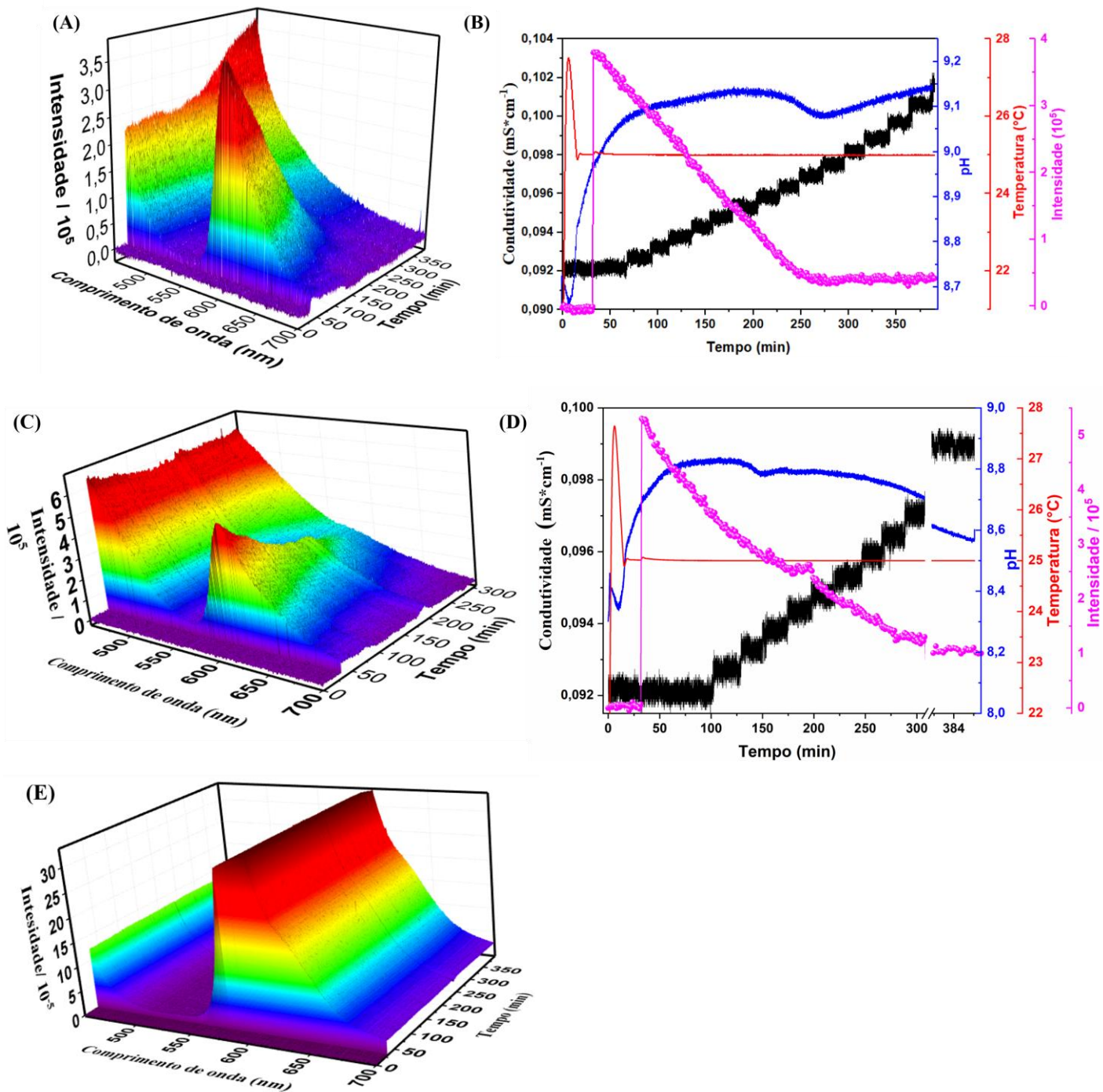


Figura 33: Intensidade de emissão da RhB dependente do tempo de reação durante degradação fotocatalítica mediada por SSO₃ (A), g-C₃N₄ (C) e SrSnO₃ (E), sob irradiação com $\lambda = 395$ nm; Dependência temporal da intensidade de emissão de RhB (curva rosa), condutividade iônica in situ (curva preta), pH in situ (curva azul) em relação ao reator contendo solução RhB utilizando os catalisadores SSO₃ (B) e g-C₃N₄ (D).

Os espectros de luminescência *in situ* apresentam bandas centradas em ~ 585 nm, o que é atribuído às transições $\pi-\pi^*$ dos elétrons- π deslocalizados das moléculas de RhB¹²⁹. Após a irradiação com luz LED ($\lambda = 395$ nm), observa-se uma redução dessa banda, ao utilizar o compósito SSO3 (Figura 33 A e B). Verifica-se uma redução de $86,8 \pm 0,7\%$ - uma redução 1,7 vezes maior que aquela observada com g-C₃N₄ puro (Figura 33 C e D), que proporciona uma redução de $51,05 \pm 1,02\%$. Para SrSnO₃ puro (Figura 33 E) não houve redução na intensidade de emissão da RhB indicando que não ocorreu degradação - portanto, não foi realizado o monitoramento da variação do pH e condutividade elétrica com o tempo.

Na presença de SSO3, os valores de pH diminuem, entre 200 a 275 min, devido à degradação de RhB e aumentam após o equilíbrio ser alcançado (Figura 33 B). O ligeiro aumento no valor do pH após atingir o equilíbrio da intensidade da luminescência pode estar associado à degradação dos ácidos orgânicos formados, como confirmado nos resultados por espectrometria de massa (Figuras 31 e 32). Esses ácidos são produzidos após a RhB e seus intermediários serem degradados mais rapidamente¹²⁶. Analisando a condutividade iônica, ela cresce durante todo o tempo do experimento, estando de acordo com a formação de cátions radicais que precede a maior parte da N-de-etilação oxidativa¹³⁰. Essa alta na condutividade está relacionada à degradação da matéria orgânica, aumentando, conseqüentemente, a concentração de íons presentes na solução^{130,131}, e corrobora o mecanismo proposto para degradação das moléculas de RhB (Figura 32). Em contraste, na presença de g-C₃N₄ (Figura 33 D), observou-se uma diminuição contínua nos valores de pH associados a um aumento semelhante na condutividade iônica. Esses resultados sugerem diferentes mecanismos ou uma cinética mais lenta de degradação de RhB que leve até a formação dos ácidos orgânicos na presença de g-C₃N₄.

A Figura 34 apresenta a comparação da intensidade de luminescência com tempo para as amostras SSO3, g-C₃N₄ e SrSnO₃.

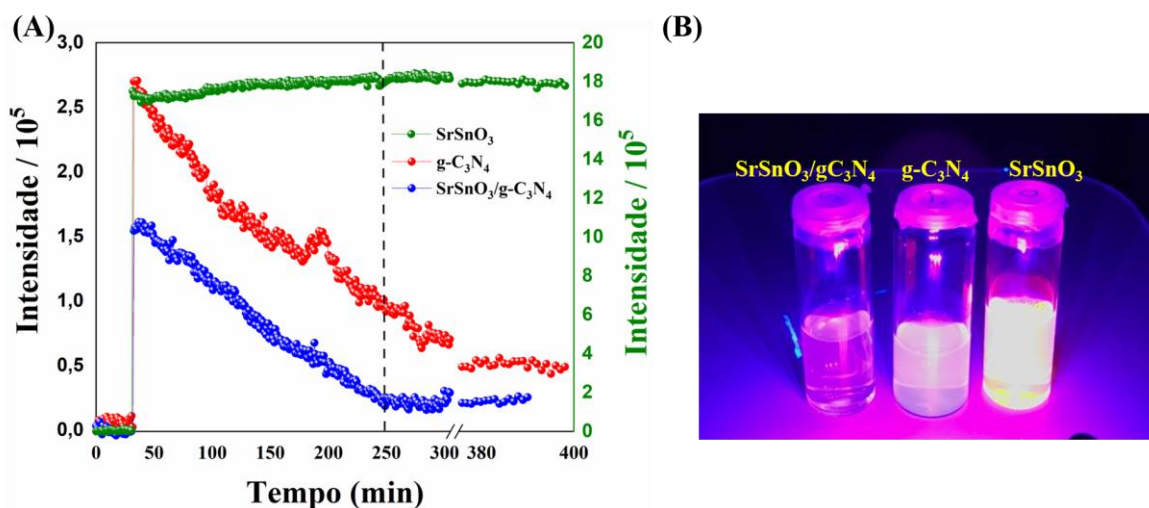


Figura 34: A) Intensidade de luminescência da RhB monitorada em 600 nm em função do tempo, (B) amostras após 400 min de exposição à luz LED ($\lambda = 395$ nm) depois do processo fotocatalítico, demonstrando a emissão de RhB restante.

Como pode ser observado na Figura 34 (A) ao ligar o LED a solução SSO₃+RhB apresentou menor intensidade quando comparada aos outros materiais, mesmo a concentração inicial da RhB sendo a mesma para as 3 soluções, isso pode ser justificado através da adsorção da radiação pelo SSO₃ ser significativamente maior que os materiais puros. Para o compósito SSO₃, após a solução ter sido irradiada por 250 min, foi observada um completo desaparecimento da emissão do cromóforo, atingindo o equilíbrio, o que é um forte indicativo da degradação bem-sucedida das moléculas de RhB. Além disso, para os experimentos com g-C₃N₄ puro, a degradação fotocatalítica de RhB alcançou o equilíbrio após 300 minutos, quando a intensidade de emissão se tornou constante. Vale destacar que mesmo atingindo o equilíbrio em tempos próximos, o g-

C₃N₄ ainda apresentava uma intensidade de emissão considerável, diferentemente do apresentado para o SSO3 (Figura 34 B), reforçando a ideia de que o compósito SSO3 é mais eficiente que os materiais puros.

5.3.3. Mecanismo de degradação

A investigação do mecanismo de degradação da RhB e geração das espécies radicalares que acontecem na superfície do compósito SSO3 sob a luz solar foi realizada usando KBrO₃, t-BuOH e Na₂C₂O₄, que agem como, eliminadores de e_{BC}^- , OH• e h_{BV}^+ , respectivamente⁹⁸. A adição de KBrO₃ resultou em uma redução significativa na remoção do COT (de $97,3 \pm 0,03\%$ para $78,6 \pm 0,8\%$). A adição de t-BuOH reduziu a remoção do COT para $84 \pm 1\%$ e o Na₂C₂O₄ quase não afetou a remoção de COT ($91,3 \pm 0,7\%$). Portanto, o mecanismo de degradação de RhB parece ser controlado por e_{BC}^- e radicais, como $O_2^-•$. Os radicais OH•, igualmente, desempenham um papel no processo, mas o h_{BV}^+ não contribui diretamente para o processo de fotodegradação, uma vez que a molécula RhB não adsorve na superfície do fotocatalisador. Isso confirma a hipótese de que a degradação de RhB mediada por SSO3 sob irradiação solar é controlada principalmente por mecanismo indireto. Os resultados estão de acordo com a literatura sobre compósitos usando óxidos semicondutores e g-C₃N₄⁹⁸. Assim, os h_{BV}^+ gerados reagem com as moléculas de H₂O formando OH•, que juntamente com o $O_2^-•$ atacam as moléculas RhB. O mecanismo proposto para a reação de fotodegradação da RhB é mostrado na Figura 35 (B)^{98,128}. A posição da BC e BV do g-C₃N₄ e SrSnO₃ foi fixada conforme descrito na literatura^{14,17}. Devido ao alto valor do gap, o SrSnO₃ não é ativado pela luz solar, mas como a posição da base da BC é um pouco menos energética que a BC do g-C₃N₄, ela atua como uma armadilha para elétrons fotogerados, aumentando assim a vida útil dos

e^-_{BC}/h^+_{BV} . A reduzida taxa de recombinação de pares fotogerados justifica que a heteroestrutura SSO3 tenha uma atividade fotocatalítica mais alta que o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro.

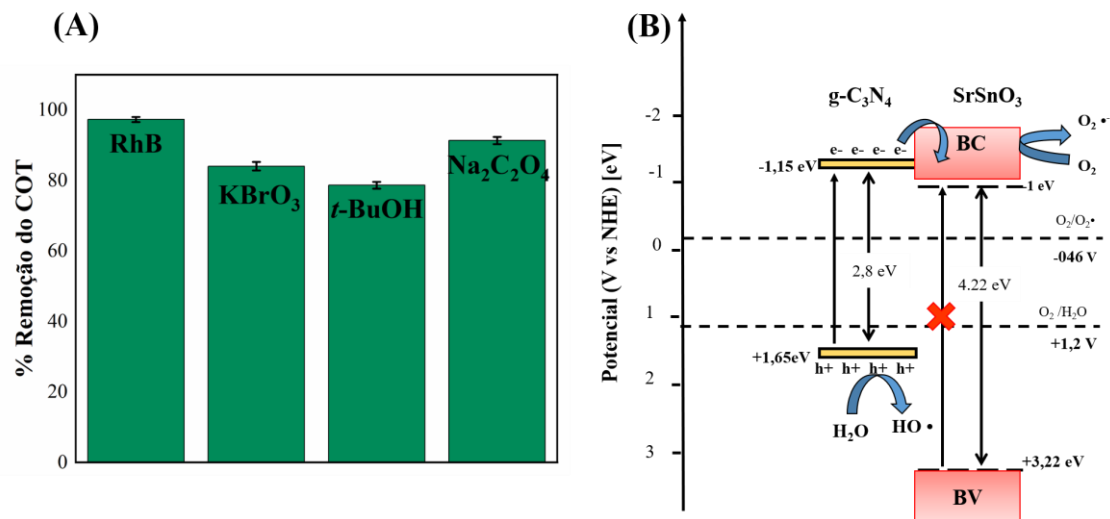


Figura 35: (A) % Remoção de COT utilizando diferentes captadores de espécies reativas para degradação da RhB; (B) mecanismo proposto para degradação de RhB mediada pelo fotocatalisador SSO3.

5.3.4. Reciclos

Além da alta eficiência dos fotocatalisadores, a reutilização do material também é um fator crucial para aplicações práticas. Assim, a estabilidade do SSO3 foi examinada após reações de fotocatalise consecutivas. A degradação do RhB variou de $97,3 \pm 0,03\%$ a $85,3 \pm 2\%$ após 5 ciclos consecutivos (Figura 36). Apesar da pequena perda de eficiência fotocatalítica, foi observada excelente reutilização fotocatalítica da amostra SSO3.

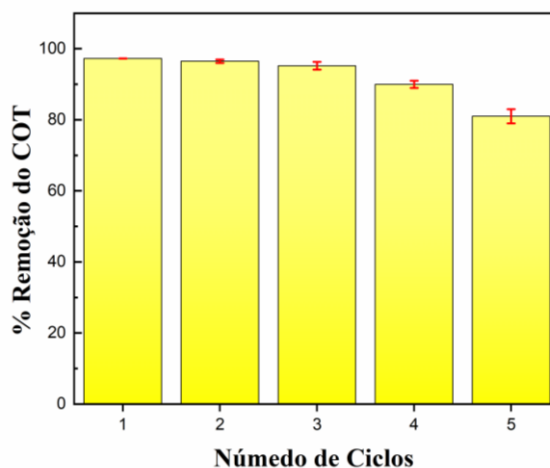


Figura 36: Estudo da reutilização do SSO3 para degradação da RhB (5 mg L⁻¹) normalizada pela massa de catalisador.

Nenhuma alteração na estrutura do fotocatalisador foi observada após 5 ciclos de reuso (Figura 37). Assim, sugere-se que o catalisador SSO3 seja fotoestável, sem degradação estrutural durante o processo fotocatalítico. A diminuição da eficiência fotocatalítica é atribuída à inativação dos locais catalíticos, possivelmente causada pela adsorção de moléculas intermediárias, geradas com a degradação de RhB, uma vez que perda de massa foi desprezível.

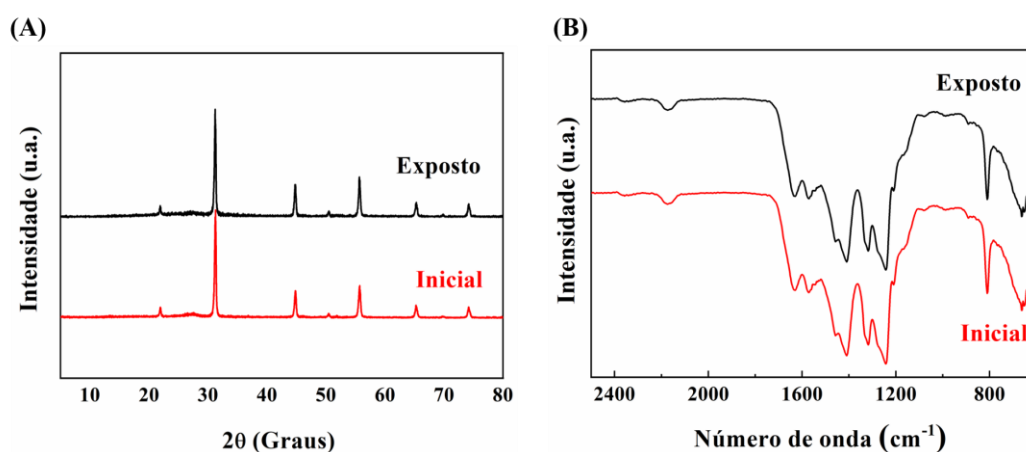


Figura 37: (A) Padrão de difração de raios X e (B) IV da amostra SSO3 inicial e após 5 ciclos de reação fotocatalítica.

5.3.5. Estudo de toxicidade

Em estudos de processos fotocatalíticos, a avaliação da toxicidade é muito importante, uma vez que produtos de degradação podem, em alguns casos, apresentar toxicidade mais elevada que o produto inicial. A solução de RhB (5 mg L^{-1}) foi avaliada quanto a sua toxicidade antes e após ser submetida à degradação fotocatalítica utilizando o catalisador SSO_3 , exposto ao sol por 240 min. Todos os testes de toxicidade foram realizados utilizando peixes da espécie peixe-zebra (*Danio Rerio*).

O desenvolvimento embriológico do peixe-zebra pode ser acompanhado continuamente em indivíduos vivos devido à transparência do córion (membrana externa-embrionária), e é bastante sensível à exposição química, especialmente durante os estágios iniciais. Isso torna o teste de embriotoxicidade do peixe-zebra ideal para a pesquisa em toxicologia, identificando facilmente os efeitos adversos dos compostos químicos.¹³² Vale ressaltar que a fotocatalise da RhB (5 mg L^{-1}) após 4 horas de tratamento obteve uma taxa de remoção de 97,3% do COT e 100% da remoção da cor da solução. Na tabela 6 estão representados os resultados da taxa de eclosão realizados com as soluções, RhB (5 mg L^{-1}), tratada por fotocatalise e o grupo controle.

Tabela 6: Efeitos na porcentagem de eclosão de embriões peixe zebra expostos à solução inicial de RhB, tratada e controle (valores médios \pm desvio padrão)

Ensaio	48 h (%)	72 h (%)
Controle	0	98 \pm 0,028
Tratado	1,6 \pm 0,028	98 \pm 0,028
RhB	35 \pm 0,05*	88 \pm 0,028*

*Estatisticamente diferente do grupo controle, One Way ANOVA, Teste Dunnet $p < 0,05$

Observa-se na Tabela 6 que a solução RhB provoca uma antecipação da eclosão nas primeiras 24h. Entretanto, ao final de 72h, a solução RhB apresenta uma taxa de eclosão final menor que os dois demais grupos. Por outro lado, não houve diferença estatisticamente significativa entre a amostra tratada com SSO3 irradiada com luz solar e o grupo controle. Além disso, nenhuma mal formação foi observada para os grupos RhB e tratado. Com relação aos parâmetros de desenvolvimento, foram observados problemas no córion e o acúmulo do corante no saco vitelino em todos os embriões expostos à solução de RhB, como pode ser observado na Figura 38.

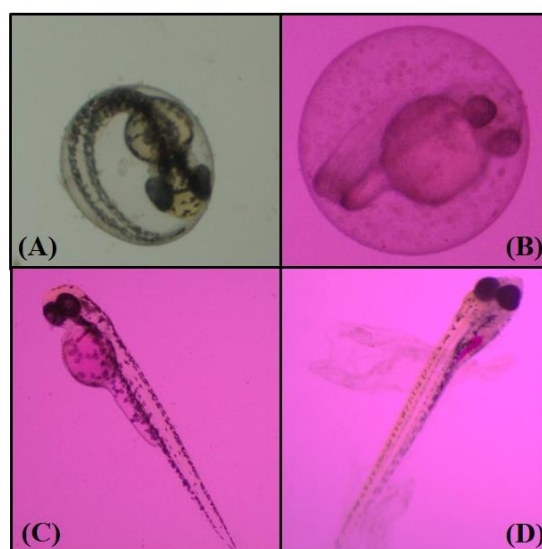


Figura 38: Evolução das alterações nos embriões larvas de peixe-zebra observadas durante o FET: (A) Embrião grupo controle após 48 horas; (B) Embrião exposto à solução RhB (5 mg L^{-1}); (C) Larva, exposta à solução RhB (5 mgL^{-1}) após 48 horas de exposição e (D) Larva exposta a solução RhB (5 mg L^{-1}) após 168 horas de exposição.

Verifica-se na figura 38B que o córion está cheio de manchas, diferentemente do córion do grupo controle (Figura 38A). Além disso, a presença da RhB no saco vitelino

foi associada à antecipação da eclosão (figura 38C e D). A Figura 39 apresenta a taxa de mortalidade para os embriões após 168 horas de exposição.

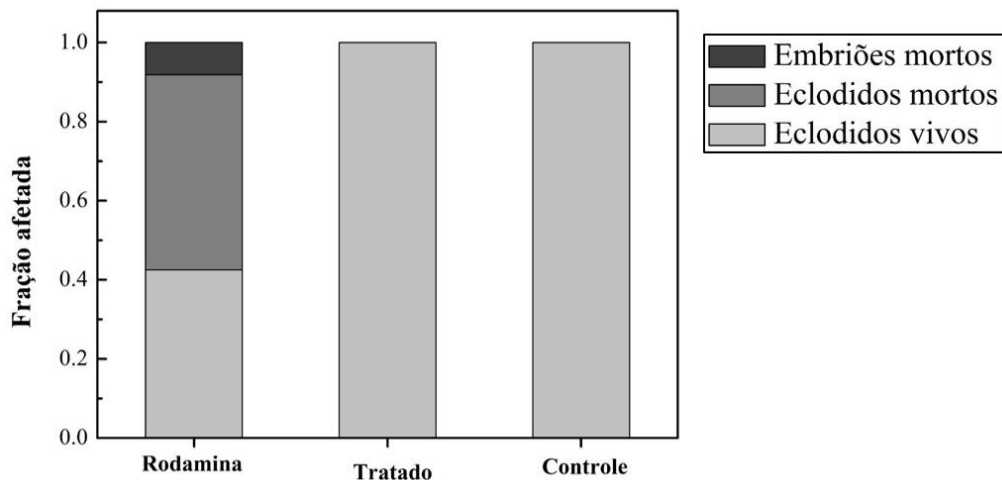


Figura 39: Mortalidade para os embriões de peixe zebra expostos por 168 horas à solução RhB (5 mg L^{-1}), à solução tratada por fotocatalise utilizando luz solar e o grupo controle.

Constatou-se que houve $57,5 \pm 1,3\%$ na mortalidade de embriões expostos à solução RhB (5 mg L^{-1}) e nenhuma mortalidade nos embriões expostos à solução tratada. Estudos realizados por Aiube et al.¹³³ mostraram que não havia toxicidade significativa para embriões expostos à solução inicial de RhB ($2,5 \text{ mg L}^{-1}$). No entanto, os autores observaram adsorção de RhB no corion e no saco vitelino, de acordo com o observado nesse estudo. Esse resultado reforça fortemente uma alta eficiência do SSO3 não apenas para eliminar a carga orgânica, mas também na eliminação do efeito tóxico da solução inicial.

5.4. Estudo da Adsorção do AM

Além dos estudos conduzidos com a RhB, foram realizados estudos com o azul de metileno (AM), o qual apresenta uma estrutura catiônica. A diferença estrutural entre a RhB e AM sugere que o processo de degradação fotocatalítica pode ocorrer por vias distintas.

A Figura 40 apresenta os espectros de absorção entre 400 e 800 nm, da solução aquosa do AM (5 mg L^{-1}) após ter ocorrido o processo de adsorção durante 30 min, ao abrigo da luz. Observou-se que as amostras SSO1 e SSO2, cujas propriedades são ditadas pelo SrSnO_3 , não apresentaram adsorção do AM. Por outro lado, os compósitos SSO3 e SSO4 apresentaram as maiores taxas de adsorção. Em especial, o compósito SSO3 apresentou uma adsorção de praticamente todo o AM presente no meio. Os melhores desempenhos dos compósitos SSO3 e SSO4, quando comparado ao $\text{g-C}_3\text{N}_4$, sugerem que não se trata apenas de um efeito da área superficial, a distribuição de cargas na superfície destes compósitos deve desempenhar um papel relevante. O processo de adsorção é muito importante em procedimentos para a remoção de poluentes em matrizes aquáticas. Retirá-los do meio aquático muitas vezes facilita o seu manuseio, tratamento e eliminação. Além disso, a adsorção é uma etapa extremamente importante para processos fotocatalíticos heterogêneos, governados por mecanismos direto^{4,19,28}.

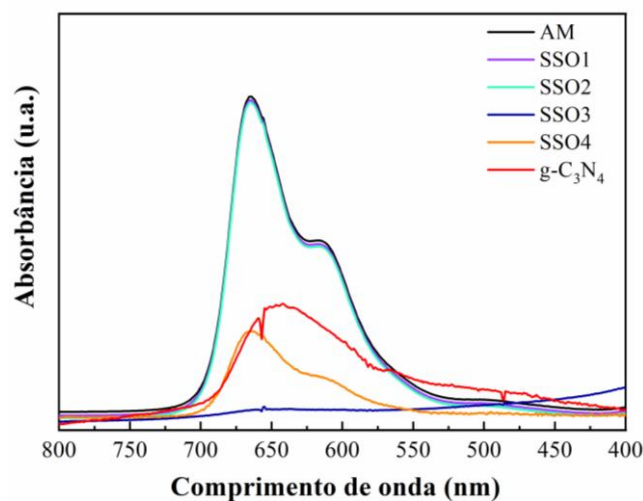


Figura 40: Espectros UV-Vis de solução AM (5mg L^{-1}) após adsorção em SSO1, SSO2, SSO3, SSO4 e $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

A carga da superfície de um material está diretamente relacionada com a sua capacidade de adsorção¹⁰⁴. Portanto, foi medido o PCZ das amostras SSO3, SSO4 e $\text{g-C}_3\text{N}_4$, a fim de melhor compreender o processo de adsorção na superfície desses materiais. Os estudos de PCZ são apresentados na Figura 41.

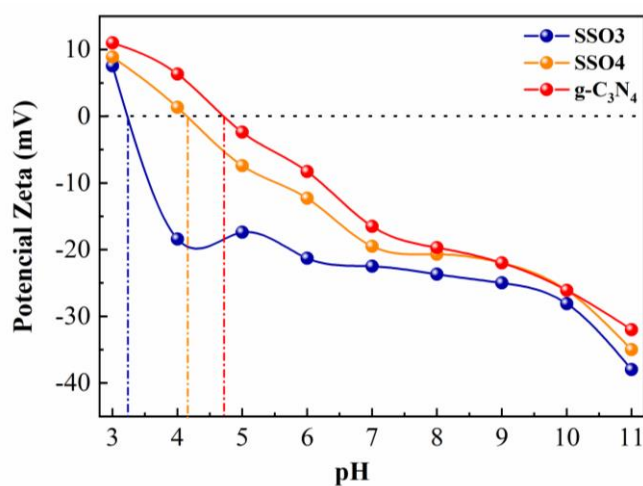
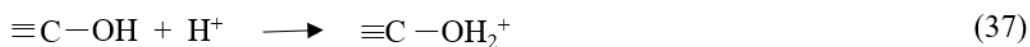
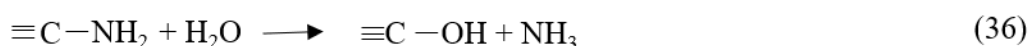
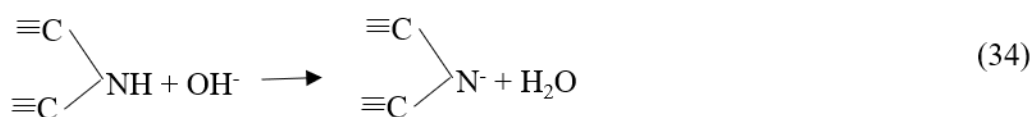
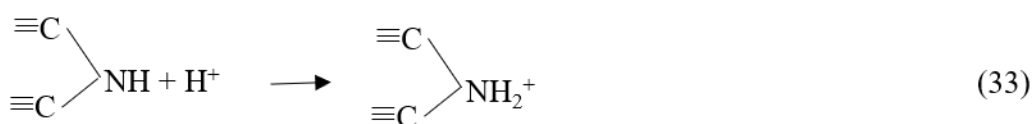
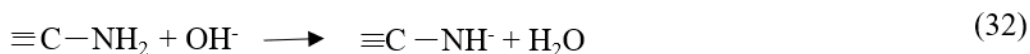


Figura 41: Curvas do PCZ em função do pH para SSO3, SSO4 e $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

O pH inicial da solução de AM era aproximadamente 6. Esse valor está abaixo do ponto isoelétrico (pH(I)) como observado na Figura 41. Isso permite concluir que há uma interação entre adsorvente e adsorbato, uma vez que, o AM é um corante catiônico e em pH=6 a superfície encontra-se carregada negativamente, facilitando a adsorção.

Como pode ser observado na Figuras 41, o compósito SSO3 mostra um perfil distinto em comparação com g-C₃N₄ e SSO4. A diferença pode ser explicada de acordo com os grupos aminas (primárias (-CNH₂), secundárias (-C₂NH) e terciárias (-C₃N)) presentes na superfície das amostras, conforme expresso nas equações 31-35. Grupos amina atuam como base de Lewis e adquirem cargas superficiais positivas. Por outro lado, aminas primárias e secundárias podem reagir com íons hidroxila, tornando-os carregados negativamente¹³⁴. Além disso, íons hidroxilas podem ser gerados e subsequentemente participar das reações, conforme equações 36-38.



SSO3 possui o valor de $\text{pH(I)}=3,28$, enquanto SSO4 e $g\text{-C}_3\text{N}_4$ apresentam os valores de 4,14 e 4,72, respectivamente. Portanto, pode-se concluir que SSO3, por apresentar o menor valor de pH(I) , possui em sua superfície maior número de aminas primárias e/ou secundárias. Ou seja, o ponto isoelétrico dessa amostra ocorre em condições mais ácidas porque é necessária uma concentração maior de íons hidrônios para contrabalancear a carga dos ânions gerados na superfície, conforme mostrado na Equações 31 a 34. Por ter uma superfície mais carregada negativamente, SSO3 apresenta uma maior capacidade de adsorção do corante catiônico AM, conforme visto na Figura 38. Vale ressaltar que não houve adsorção da RhB na superfície do SSO3 como mostrado nos resultados anteriores (Figura 28) contrariando o que se espera de um corante catiônico frente a uma superfície de um catalisador carregada negativamente¹³⁵. Isso pode ser justificado porque em pH acima de 4,2, as moléculas de RhB não apresentam uma carga positiva em qualquer um dos nitrogênios (Figura 12, ver item 4.5.2.), também há um aumento na carga negativa do grupo carboxílico nas ionizações das moléculas de RhB (COO^-). Assim sendo, há uma redução na carga positiva líquida das moléculas de RhB, portanto, a adsorção é desfavorecida¹³⁵.

Realizou-se uma avaliação da capacidade adsorção do azul de metileno no equilíbrio (Q_e) após 30 min de agitação do AM (5 mg L^{-1}) na presença de SSO3. Seis concentrações SSO3 foram avaliadas: $0,1 \text{ g L}^{-1}$, $0,25 \text{ g L}^{-1}$, $0,5 \text{ g L}^{-1}$, $1,0 \text{ g L}^{-1}$, $2,5 \text{ g L}^{-1}$ e $5,0 \text{ g L}^{-1}$. Os ensaios foram realizados ao abrigo de luz. Os resultados são apresentados na Figura 42.

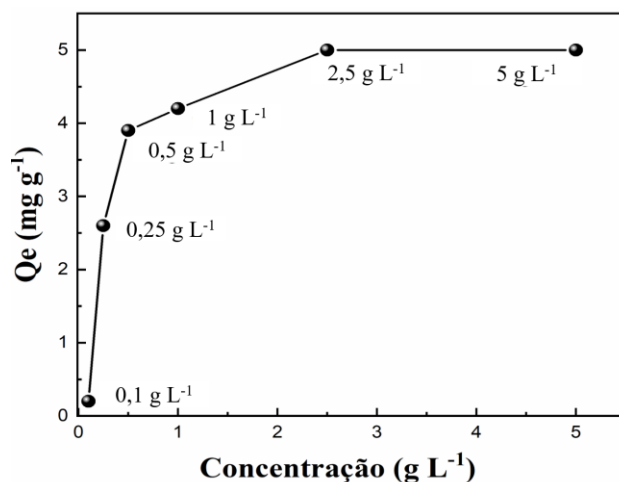


Figura 42: Quantidade adsorvida (Q_e) do Azul de Metileno (5 mg L^{-1}) utilizando o SSO3 após agitação por 30 min ao abrigo da luz.

A Q_e do AM aumentou com o aumento da quantidade de catalisador, obtendo uma remoção praticamente total da solução com concentrações acima de 1 g L^{-1} . Escolheu-se, portanto, a concentração 1 g L^{-1} como concentração ótima avaliando-se a relação custo-benefício.

Fixando-se a concentração do compósito SSO3 em 1 g L^{-1} , realizou-se testes de adsorção com diferentes concentrações do AM. Seis concentrações foram utilizadas: 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg L^{-1} . A Figura 43 apresenta o estudo da eficiência de adsorção para as 6 diferentes concentrações de AM.

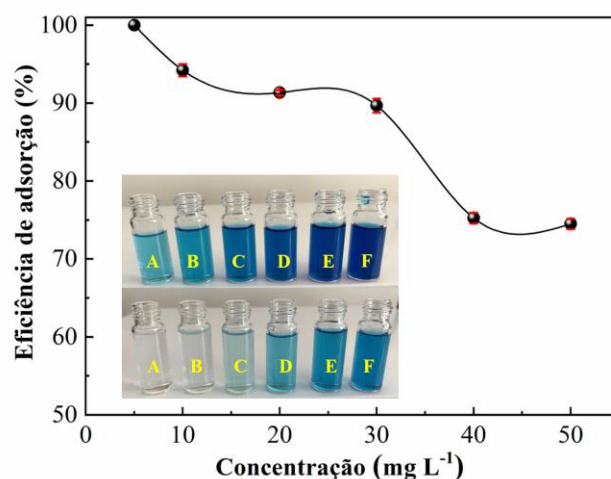


Figura 43: Eficiência de adsorção do AM em diferentes concentrações utilizando SSO3 sob agitação por 30 min; *Insert* – Imagem das soluções (A) 5 mg L⁻¹, (B) 10 mg L⁻¹, (C) 20 mg L⁻¹, (D) 30 mg L⁻¹, (E) 40 mg L⁻¹ e (F) 50 mg L⁻¹, antes e depois da adsorção.

Observa-se na Figura 43 que as concentrações de 5 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹ obtiveram excelentes resultados de adsorção, atingindo 100 % e 94,2 ± 0,8 %, respectivamente. Além disso, é possível usar o material para adsorver AM em concentrações de até 30 mg L⁻¹, com taxa de remoção de 89,7 ± 0,9 %. Para concentrações mais altas (40 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹), ocorre saturação na superfície do adsorvente, por isso notou-se a redução da eficiência de adsorção, obtendo 75,2 ± 0,7 e 74,5 ± 0,9, respectivamente. Para as próximas etapas, foi escolhida a concentração de 10 mg L⁻¹.

Para completar o estudo de adsorção, foi avaliada a cinética de adsorção do AM em SSO3. O estudo da cinética de adsorção é importante no tratamento de efluentes aquosos, uma vez que fornece informações valiosas sobre o mecanismo de adsorção do processo. A Figura 44A mostra os espectros UV-Vis, da solução aquosa do AM em função do tempo de adsorção, em temperatura ambiente.

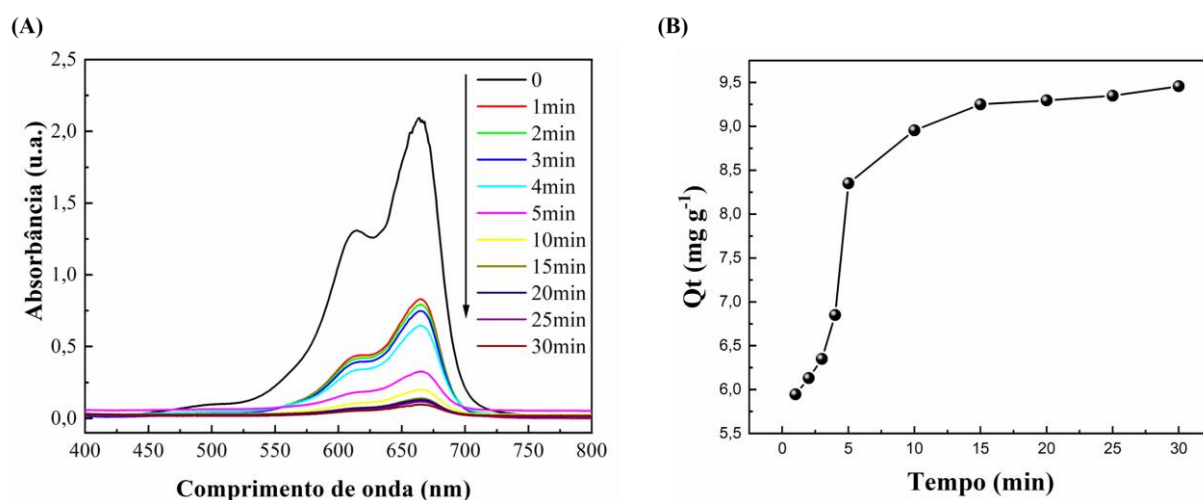


Figura 44: (A) Espectro na região do visível para o AM (10 mg L^{-1}) em função do tempo de adsorção em SSO3, em temperatura ambiente. (B) Capacidade adsortiva em função do tempo de contato.

A Figura 44B indica que houve maior remoção do corante AM nos primeiros minutos de contato. A porcentagem de remoção de corante pelo adsorvente foi rápida no início e diminuiu gradualmente com o tempo até alcançar o equilíbrio aos 30 min. Ao final do processo houve remoção de cerca de $92,96 \pm 0,72\%$ do AM. A remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo indicam que o adsorvente é eficiente¹³⁶. A capacidade de adsorção de equilíbrio obtida no experimento (Figura 44B) foi $Q_e = 9,29 \text{ mg g}^{-1}$.

O comportamento do processo de adsorção foi analisado utilizando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, os quais são apresentados na Figura 45. A equação cinética da pseudo-primeira ordem é largamente utilizada para prever a cinética de adsorção de corantes¹³⁷, a expressão é dada por Lagergren para um sistema líquido-sólido baseada na capacidade de adsorção do sólido¹³⁸. A equação cinética de Lagergren é a mais usada para a adsorção de um

adsorbato de uma solução aquosa¹³⁸. O modelo de adsorção de pseudo-segunda ordem foi desenvolvido por Ho et al⁹⁰. A velocidade da adsorção é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio, esse modelo descreve processos de quimissorção. Outro modelo importante para adsorção sólido-líquido é o modelo da difusão intrapartícula⁹¹. De acordo com este modelo, se a difusão intrapartícula for um fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo.

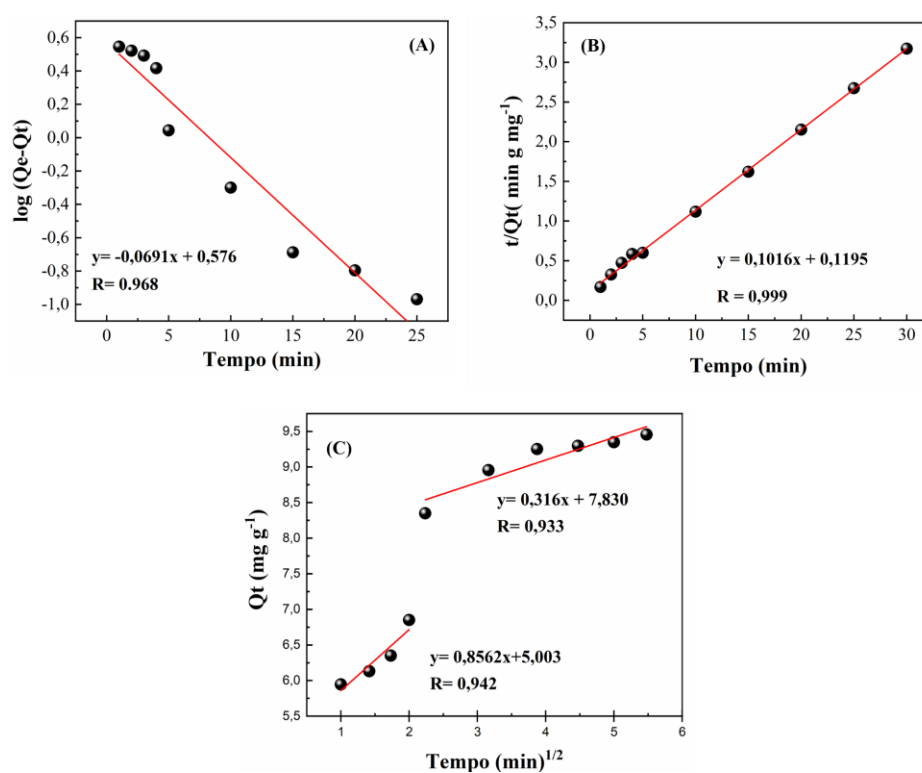


Figura 45: Modelos cinéticos da adsorção do AM (10 mg L^{-1}) sobre SSO3: (A) pseudo-primeira ordem; (B) pseudo-segunda ordem e (C) difusão intrapartícula.

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correção linear (R) e os Q_e calculados vs Q_e obtidos experimentalmente para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. A Figura 45C mostra que as linhas do gráfico Q_t vs $t^{1/2}$ não passam pela origem, indicando que o mecanismo de

difusão intrapartículas não é a etapa limitante do processo de adsorção e que outros mecanismos de interação devem estar atuando simultaneamente. O primeiro representa adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa e o segundo estágio de adsorção gradual por difusão intrapartículas¹³⁹. Os estudos cinéticos revelaram que a equação de pseudo-segunda ordem proporcionou os melhores ajustes dos dados experimentais (Tabela 7). Esse modelo descreve bem os processos de adsorção química, envolvendo troca ou doação de elétrons entre o adsorvente e o adsorvido, como forças covalente e de troca iônica⁹⁰. A Tabela 7 mostra os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do AM pelo compósito SSO3, que foram obtidos por regressões lineares das curvas de cada modelo (Figura 45).

Tabela 7: Parâmetros cinéticos para remoção do AM (10 mg L⁻¹).

Pseudo-primeira ordem	K (min ⁻¹)	0,0691
	R	0,968
	Q _e cal	3,77
	Q _e exp	9,29
Pseudo-segunda ordem	K ₂ (g mg ⁻¹ min)	0,101
	R	0,999
	Q _e cal	9,10
	Q _e exp	9,29
Difusão Intrapartícula	C (mg g ⁻¹)	5,00
	K _{di} ¹	0,856
	R _{di} ¹	0,942
	K _{di} ²	0,316
	R _{di} ²	0,933

Os modelos isotérmicos de adsorção são fundamentais para descrever como o adsorvido interage com o adsorvente, para que, entendendo a natureza da interação, seja possível fazer melhor uso do adsorvente. As isotermas foram obtidas através da relação entre Q_e (mg g⁻¹) e concentração de AM no equilíbrio C_e (mg L⁻¹). Utilizou-se as

concentrações 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 mg L⁻¹ sob agitação por 30 min utilizando o SSO3 como adsorvente. Diferentes modelos foram propostos para descrever os processos de adsorção, entre eles os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich com 1 ou 2 sítios de sorção. A isoterma de Langmuir é usada para processos de adsorção em monocamada em superfícies homogêneas, nas quais a adsorção ocorre em locais específicos do adsorvente¹⁴⁰. A isoterma de Freundlich descreve processos de adsorção em superfícies heterogêneas; considera-se que os locais de adsorção possuem diferentes energias de adsorção, que variam de acordo com a cobertura da superfície¹⁴¹. O modelo empírico híbrido combina as equações de Langmuir e Freundlich, ele é efetivamente reduzido à isoterma de Freundlich em baixas concentrações de adsorbato, enquanto em altas concentrações de adsorbato prediz uma capacidade de adsorção de monocamada característica da isoterma de Langmuir. No modelo híbrido de um sítio, prevê que eles são energeticamente homogêneos, já para o modelo de 2 sítios indica que eles são energeticamente heterogêneos. As isotermas de adsorção são mostradas na Figura 46 e os dados do modelo são mostrados na Tabela 8.

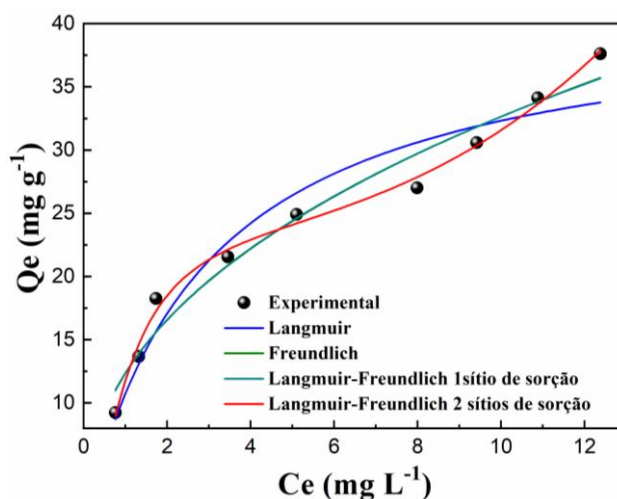


Figura 46: Isotermas de adsorção das moléculas de AM sobre SSO3.

Tabela 8: Parâmetros isotérmicos previstos a partir da adsorção de AM no SSO3 usando diferentes modelos matemáticos

Langmuir			Freundlich							
$Q_e = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e}$			$Q_e = K_F C_e^{1/n}$							
K_L	b	R	K_F	n	R					
0,35	41,6	0,935	12,38	2,37	0,968					
Langmuir-Freundlich para 1 sítio de sorção				Langmuir-Freundlich para 2 sítios de sorção						
$Q_e = \frac{b_1(K_1 C_e)^{n_1}}{1 + (K_1 C_e)^{n_1}}$				$Q_e = \frac{b_1(K_1 C_e)^{n_1}}{1 + (K_1 C_e)^{n_1}} + \frac{b_2(K_2 C_e)^{n_2}}{1 + (K_2 C_e)^{n_2}}$						
K_1	b_1	n_1	R	K_1	b_1	n_1	K_2	b_2	n_2	R
4×10^{-6}	2441	0,425	0,956	0,093	15,44	7	0,84	27	1,5	0,999

Nota: Q_e é a quantidade de AM por grama de adsorvente; C_e é a concentração de equilíbrio da solução (mg); K_L é a constante de sorção de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$); K_F é a constante de Freundlich relacionada à capacidade de sorção (mg g^{-1}) ($L \text{ g}^{-1}$); n é a constante relacionada à intensidade de sorção ou grau de sorção; n_1 e n_2 são fatores de heterogeneidade; b é constante em relação à capacidade máxima de sorção (mg g^{-1}) e K , da equação de Langmuir-Freundlich, representa afinidades sorbato-sorvente.

A isoterma obtida experimentalmente (Figura 46 - Experimental) apresentou um formato do tipo 3H, caracterizado pela alta afinidade do adsorbato pelo adsorvente e que possivelmente acontece em multicamadas¹⁴². Como observado na Tabela 8, o melhor ajuste foi obtido pelo modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios de sorção com coeficientes de determinação de $R = 0,999$. Esse modelo sugere a presença de dois sítios de adsorção. A diferença dos valores entre K_1 e K_2 também demonstra a presença de um sítio com maior afinidade. Os sítios de maior e menor afinidade podem ser atribuídos aos pares de elétrons não ligantes de N e ao sistema π -conjugado, respectivamente, ambos presentes no g-C₃N₄. A capacidade teórica máxima de adsorção de AM sobre SSO3 foi

de 37,42 mg g⁻¹ valor próximo ao predito pelo modelo (Tabela 8, b₁ + b₂), sendo 42,44 mg g⁻¹.

5.4.1. Estudo da termodinâmica de adsorção do AM

Primeiramente, foi determinado os valores de K_d, calculado a partir da razão entre a quantidade de AM adsorvido, Q_t, e a concentração de AM em equilíbrio, C_e, em diferentes temperaturas – 283K, 293K, 303K, 313K, 323K e 333K. Os ensaios termodinâmicos foram realizados em uma concentração de 30 mg L⁻¹ de AM. A escolha dessa concentração é justificada devido a necessidade de uma concentração relativamente alta e que não adsorvesse completamente como em 5 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹, quando aquecido acima de 40 °C. Os valores de ΔH° e ΔS° foram calculados determinando-se o intercepto e a inclinação da reto obtida por meio da regressão linear de ln K_d vs 1/T^{93,94}. O gráfico de ln K_d vs 1/T é apresentado na Figura 47.

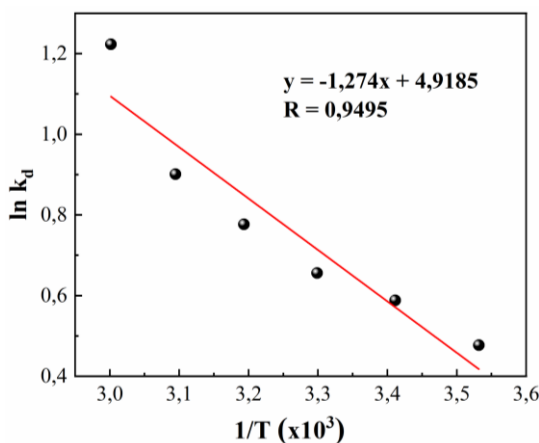


Figura 47: Gráfico de ln K_d vs 1/T utilizado para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção.

Tabela 9: Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do AM

K_d mL mg⁻¹	1,67	1,82	1,93	2,01	2,46	3,40	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔS (J mol⁻¹ k⁻¹)
Temperatura	283 K	293 K	303 K	313 K	323 K	333 K	10,59	40,90
Qe (mg g⁻¹)	18,51	19,30	19,75	20,55	21,33	23,18		
ΔG (KJ mol⁻¹)	-11,57	-11,98	-12,40	-12,80	-13,20	-21,61		

O valor da constante de distribuição, K_d , aumentou com a elevação da temperatura de 283 k (10 °C) para 333 k (60 °C), podendo ser observada através do aumento de Q_e de 18,51 para 23,18. Os parâmetros termodinâmicos, variação na energia livre de Gibbs padrão (ΔG°), entalpia padrão (ΔH°) e entropia padrão (ΔS°), obtidos a partir das Equações 21 e 22 (ver seção 4.4.1.), também são mostrados na Tabela 9.

De acordo com a Tabela 9, a adsorção de AM no SSO3 é termodinamicamente espontânea, porque foram observados valores negativos de ΔG° na faixa de temperatura estudada. Os valores de ΔG° tornam-se mais negativos com o aumento da temperatura, demonstrando que temperaturas mais altas favorecem a adsorção de moléculas AM na superfície do SSO3 e sugere que as formas adsorvidas formam estruturas estáveis¹⁴³. O valor de ΔH° é positivo confirmando, assim como verificado para os valores de K_d , que a adsorção do AM é um fenômeno endotérmico em que a espontaneidade é favorecida com o aumento da temperatura.

Antes de ocorrer a adsorção, as moléculas de AM encontram-se solvatadas por moléculas de água^{144,145}. Além disso, as moléculas do AM têm uma tendência de auto associação em solução aquosa¹⁴⁶, conseqüentemente, pode haver a formação de dímeros. Portanto, durante a adsorção, as moléculas de AM deslocam algumas moléculas de água e rompem esses dímeros. A energia necessária para esse processo excede a energia

liberada na adsorção na superfície do compósito, resultando em um processo de adsorção endotérmico¹⁴⁷, o que explica o valor de $\Delta H^\circ > 0$. A espontaneidade da adsorção é, portanto, guiada pela entropia¹⁴⁸⁻¹⁵⁰.

5.5. Ensaio Fotocatalítico

A adsorção provou ser uma metodologia eficiente para remoção de AM da solução. A combinação do processo de adsorção com a fotocatalise pode representar uma via bastante interessante para a eliminação de carga orgânica da solução. Além disso, existem relatos na literatura afirmando que substâncias a qual adsorvem mais fortemente se degradam mais rapidamente¹⁵¹⁻¹⁵³. Isso se dá pelo mecanismo direto de fotodegradação. Posto isso, foi estudada a fotodegradação do AM mediada por SSO3 tanto em solução (forma convencional), quanto em estado sólido após a adsorção. A principal vantagem da fotocatalise em estado sólido, também chamada de via seca, é o reduzido volume a ser manipulado.

A primeira etapa deste estudo foi a otimização da concentração de AM. Foram avaliadas 6 concentrações diferentes (5,10, 20, 30, 40, e 50 mg L⁻¹) do AM e a concentração do fotocatalisador foi fixada em 1 g L⁻¹. As suspensões foram expostas à luz solar por um período de 240 min. Os resultados são apresentados na Figura 48.

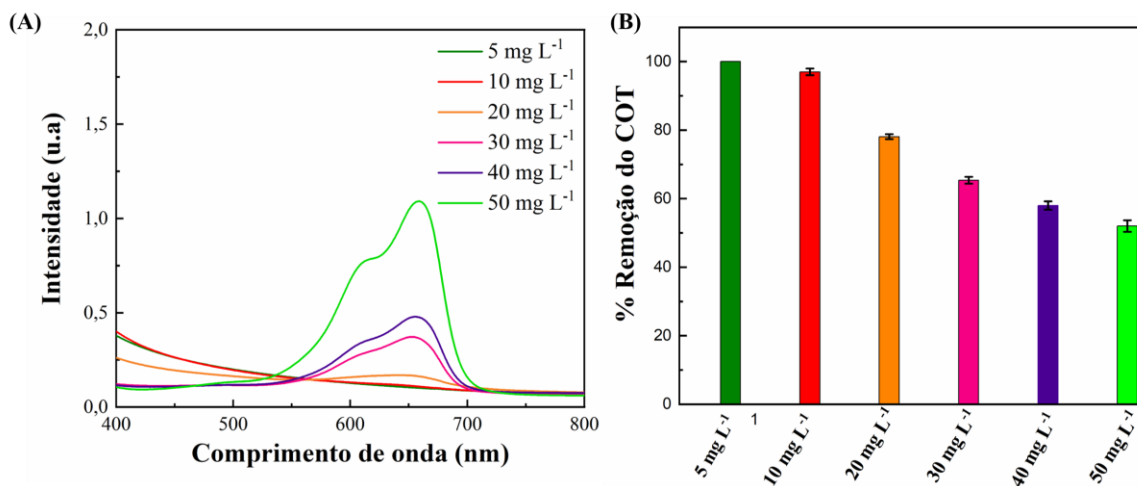


Figura 48: (A) Descoloração das soluções de AM utilizando o catalisador SSO₃ irradiado com luz solar por 240 min; (B) percentual da remoção do COT para as diferentes concentrações de AM após 240 min de exposição.

Como mostrado na Figura 48 (A) as concentrações 5, 10 e 20 mg L⁻¹ apresentaram uma excelente descoloração para a solução de AM. Para as demais concentrações houve uma redução de 93,76 ± 1,2%, 94,11 ± 0,89 % e 86,78 ± 0,95% para 30, 40 e 50 mg L⁻¹, respectivamente. Realizou-se também a quantificação de COT para todas as soluções após 240 min de exposição à radiação solar. Os resultados obtidos foram: 100 %, 97 ± 0,95 %, 78,1 ± 0,7%, 65,4 ± 1% 58 ± 1,2% e 52 ± 1,7 % respectivamente da menor concentração (5 mg L⁻¹) para maior concentração (50 mg L⁻¹). A concentração de 10 mg L⁻¹ foi escolhida para os estudos posteriores de fotocatalise por apresentar resultados satisfatórios para descoloração e remoção de COT (Figura 48).

Uma vez escolhida a concentração de AM, foram realizados os ensaios de fotodegradação. Contudo, antes da fotodegradação, as amostras foram mantidas sob agitação por 30 min a 40 °C, ao abrigo da luz, para favorecer a adsorção. A fim de comparar a eficiência frente aos materiais obtidos nesse trabalho os ensaios foram realizados utilizando as amostras SSO₃, SSO₄ e g-C₃N₄. Vale ressaltar que as

porcentagens de adsorção observadas nas condições citadas foram de 100%, 85,2% e 78,5% para as amostras SSO3, SSO4 e g-C₃N₄, respectivamente. Após a adsorção do AM, as amostras foram centrifugadas a 2000 rpm por 15 minutos, secas (80°C por 1 hora) e expostas ao sol para avaliar a atividade fotocatalítica por via seca. Paralelamente, foi realizada a degradação por via úmida, a qual consiste na irradiação direta das suspensões de AM contendo o catalisador. Para determinar o COT das amostras por via úmida, foi analisado a parte líquida e a parte sólida, somando os valores do COT das duas partes. Em ambos os ensaios, via seca e úmida, as amostras foram expostas ao sol por 240 minutos. A Figura 49 (A) mostra a comparação de processos por via seca e úmida. A Figura 49 (B) mostra AM adsorvido no catalisador SSO3 e a Figura 49 (C) a amostra após exposição à luz solar.

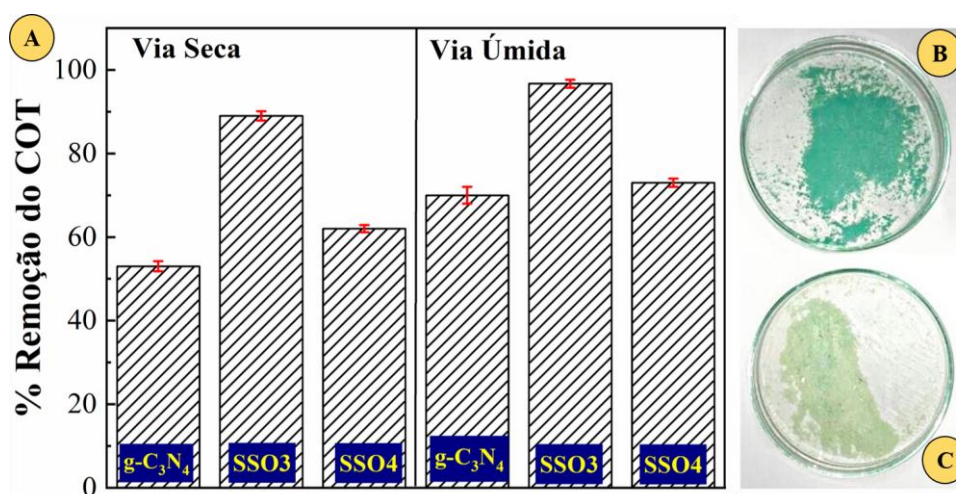


Figura 49: (A) Percentual de remoção de COT, em via seca e via úmida, após fotodegradação de AM (10 mg L⁻¹) usando os catalisadores g-C₃N₄, SSO3 e SSO4; (B) SSO3 + AM após agitação durante 30 min no escuro a 40 °C; (C) SSO3 + AM após exposição à luz solar por 240 min.

Para a fotocatalise por via seca, as amostras de g-C₃N₄, SSO3 e SSO4 promoveram uma porcentagem de remoção de COT de 53±1,2, 88,97±1,09 e 62,1±0,9%, respectivamente. Enfatizando que foi considerado, na fotocatalise por via seca, somente a concentração de AM que estava adsorvido. Por via úmida, a remoção de COT foi de 70±2, 97±1 e 73±1% para as amostras de g-C₃N₄, SSO3 e SSO4, respectivamente. Vale ressaltar que em ambos os casos, a amostra SSO3 apresentou os melhores resultados, em concordância com resultados observados na fotodegradação da RhB (ver item 5.3.). Os bons resultados obtidos para o SSO3 em comparação aos outros materiais estudados são atribuídos à redução na taxa de recombinação de pares foto gerados e_{BC}^-/h_{BV}^+ , como já discutidos nos resultados de caracterizações dos materiais (ver item 5.1.). Isso gera um número maior das espécies radicalares ($O_2^-•$, $OH•$), para o processo por via úmida, conseqüentemente aumento a eficiência fotocatalítica.

Somente 2 trabalhos foram encontrados na literatura sobre a fotocatalise por via seca. Jones *et al.*¹⁵⁴ relataram o uso do TiO₂ na degradação do composto 2,4,6-triclorofenol obtendo uma remoção de 80% após 24 horas de exposição sob luz UV; Nascimento *et al.*¹⁵⁵ relataram 100% de remoção da cor de uma solução de AM (20 mg L⁻¹) utilizando CdS suportado em biosfílica, o qual foram irradiados com luz solar, por 4 horas.

Os bons resultados obtidos tanto por via seca quanto por úmida decorrem do mecanismo direto que ocorre no AM (diferente da RhB). No mecanismo direto há a transferência direta de cargas da superfície do catalisador para a espécie adsorvida que leva à formação de espécies excitadas mediante a exposição à luz e culmina com a oxidação das espécies^{4,30}. Apesar disso, a fotocatalise por via úmida apresentou a maior porcentagem de remoção do COT (Figura 48). Isso é justificado pela contribuição dos radicais hidroxila gerados pelas moléculas de água presentes na solução, como mostrado

nas equações (39) e (40), contribuindo para o aumento da fotodegradação do AM. Ou seja, apesar do mecanismo direto dominar a fotodegradação do AM mediada por SSO₃, há também a contribuição do mecanismo indireto, conduzido via espécies radicalares.



Os resultados mostraram que o compósito SSO₃ pode ser utilizado eficientemente para remoção e degradação do AM de corpos aquáticos com resultados satisfatórios, possibilitando ampliar a sua utilização para outras moléculas orgânicas.

5.5.1. Mecanismo de degradação

A investigação do mecanismo de fotodegradação do AM mediada por SSO₃ e luz solar foi realizada usando KBrO₃, t-BuOH e Na₂C₂O₄, como descrito para a RhB (seção 5.3.3.). Como já mencionado o KBrO₃, t-BuOH e Na₂C₂O₄ agem como eliminadores de e_{BC}^- , OH \bullet e h_{BV}^+ , respectivamente⁹⁸. O estudo foi realizado utilizando o processo de fotocatalise por via úmida. A adição de KBrO₃ resultou em uma redução significativa na remoção de COT (de 96,92 ± 0,95% para 81,02 ± 1,03%). Com a adição de t-BuOH houve uma redução pouco significativa da remoção de COT (95,04 ± 0,85%) e com Na₂C₂O₄ houve uma redução mais significativa (78,50 ± 0,5%). Portanto, o mecanismo de degradação do AM é controlado pelos h_{BV}^+ , uma vez que a molécula do AM adsorve na superfície do fotocatalisador, resultados mostrados na Figura 50(A). Os e_{BC}^- e o radical $\bullet O_2^-$ também desempenham um papel importante nessa reação. Os radicais $\bullet OH$ apresentam menor participação no processo de fotodegradação, e este papel secundário dos radicais $\bullet OH$ ajudam a compreender os bons resultados observados no processo por via seca (Figura

49). Além disso, comprova-se a hipótese de que o mecanismo direto seja o mais importante. O mecanismo proposto para a reação de fotodegradação AM é mostrado na Figura 50(B). Vale destacar que a degradação via espécies radicais (mecanismo indireto) e a degradação das moléculas de AM adsorvidas (mecanismo direto) provavelmente acontece paralelamente. Além disso, após a degradação pelo mecanismo direto, há a dessorção das espécies oxidadas do AM. Isto pode ser percebido na possibilidade de reutilizar o catalisador com eficiência, o que será discutido e apresentado posteriormente. As posições da BV e BC do g-C₃N₄ e do SrSnO₃ foram fixadas conforme descrito na literatura^{14,17}.

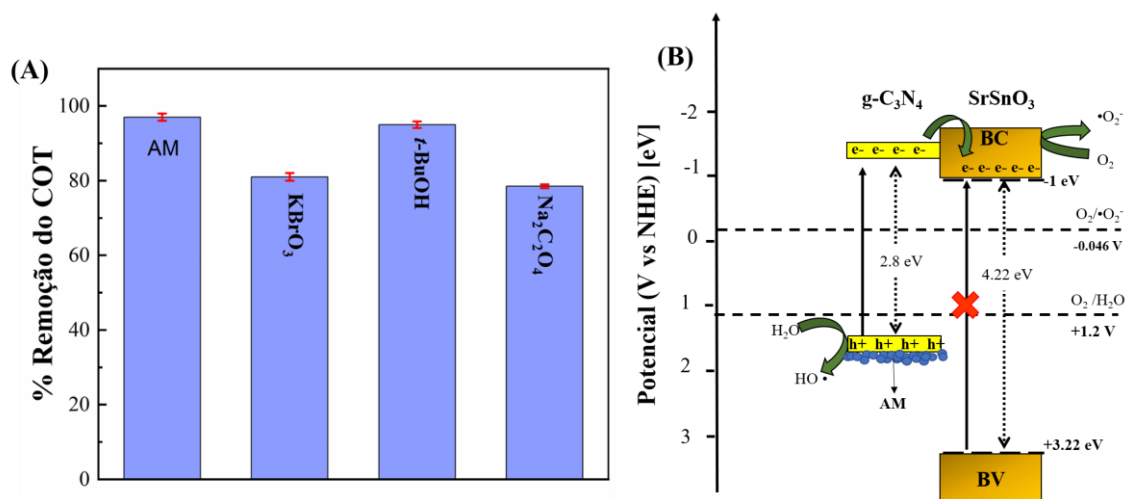


Figura 50: (A) Percentual de remoção de COT utilizando diferentes armadilhas para as espécies reativas na degradação do AM; (B) Mecanismo proposto para degradação de AM na superfície do fotocatalisador SSO3.

5.5.2. Reciclos

Além da eficiência fotocatalítica, a estabilidade do fotocatalisador também é muito importante para as aplicações práticas. Para avaliar a estabilidade do SSO3, foram realizados ensaios sequenciais usando o processo de fotocatalise por via seca do AM (10

mg L⁻¹) e a concentração do catalisador de 1 g L⁻¹. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 51. Vale ressaltar que a etapa de adsorção ocorreu por 30 min a 40 °C.

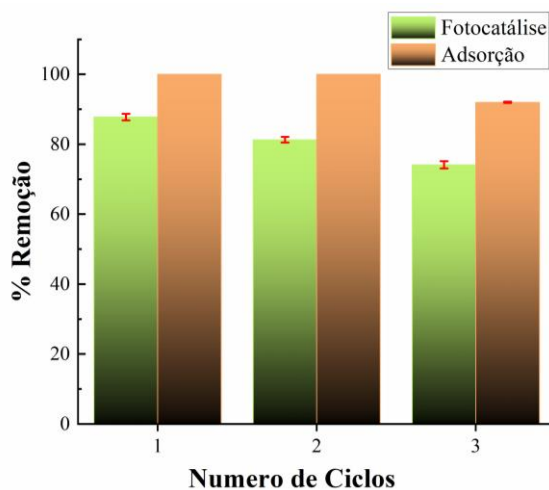


Figura 51: Eficiência de adsorção e fotocatalítica por via seca do catalisador SSO3 após 3 ciclos de reuso, irradiado com luz solar por 240 min cada ciclo.

Como mostrado na Figura 51, a eficiência de degradação fotocatalítica do AM para os 3 ciclos foi considerada satisfatória, obtendo $87,8 \pm 0,9$, $81 \pm 0,8$, 74 ± 1 % respectivamente para cada ciclo sob radiação solar, reduzindo 13,67% em relação ao primeiro reciclo. Além disso, a eficiência de adsorção também foi mantida, observando-se, 100, 100 e $92 \pm 0,2\%$ de remoção do AM, respectivamente para cada ciclo - com uma redução de 8% no 3 ciclo em relação ao primeiro. Essas reduções sugerem que ocorra uma inativação e saturação do sistema devido à possível formação de moléculas intermediárias geradas durante o processo de fotodegradação do AM. Os resultados demonstraram que o SSO3 poderia não apenas apresentar desempenho fotocatalítico ou de adsorção, mas manteve estabilidade superior a 70% de degradação e 90% de adsorção em comparação aos percentuais obtidos no ciclo inicial. Vale destacar que nenhum

tratamento prévio foi realizado entre os ciclos, somente a lavagem e a secagem do material.

5.5.3. Estudo da Toxicidade

Para a avaliação da toxicidade da solução de AM escolheu-se o ensaio de fitotoxicidade com sementes de alface, visto que o AM não é tóxico para o peixe zebra. Em verdade, o AM é utilizado como controle para fungos na criação do peixe zebra. O ensaio fitotoxicológico se baseia no protocolo 850.4230 da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos¹⁰¹, com sementes comerciais de *Lactuca Sativa* (Alface) sem tratamento prévio de nenhum tipo de herbicida ou inibidores de crescimento. Os ensaios com *Lactuca Sativa* são utilizados para avaliar a toxicidade de subprodutos da degradação em plantas vasculares^{76,100,156}. As principais vantagens desse teste são a simplicidade, a reprodutibilidade, a germinação rápida, a ausência de sazonalidade e os custos mínimos de manutenção.

Foi utilizado água de torneira como grupo controle e em cada experimento utilizou 15 sementes por placa de Petri, e 3 placas de Petri por teste (triplicata). Os resultados mostraram que o Índice de Crescimento Relativo (ICR) do grupo controle foi igual a 1,00, valor esperado para o grupo controle^{76,100,156}. Para a solução inicial (10 mg L⁻¹) e solução tratada de AM, o ICR foi, respectivamente, igual a 0,44±0,02 e 0,91±0,01. O Índice de Germinação (IG) do grupo controle foi de 100%. Para a solução inicial e tratada os valores de IG foram iguais a 37,74 ± 1,12% e 91,74 ± 0,78%, respectivamente. Comparando o ICR das amostras, controle, inicial e solução após tratamento fotocatalítico, utilizando o teste de Dunnett, observou-se uma diferença significativa (p <0,05) entre o controle e a solução inicial, mas não houve diferença significativa entre a amostra tratada e o grupo controle. Esses resultados evidenciam uma redução significativa da fitotoxicidade, uma vez que o IG acima de 80% é considerado satisfatório¹⁰¹. Esse resultado sugere fortemente

uma alta eficiência do SSO3 para eliminar a carga orgânica e o efeito tóxico da solução inicial de AM. A Figura 52 apresenta as sementes de alface após a exposição à solução inicial de AM (A) e à solução tratada (B).

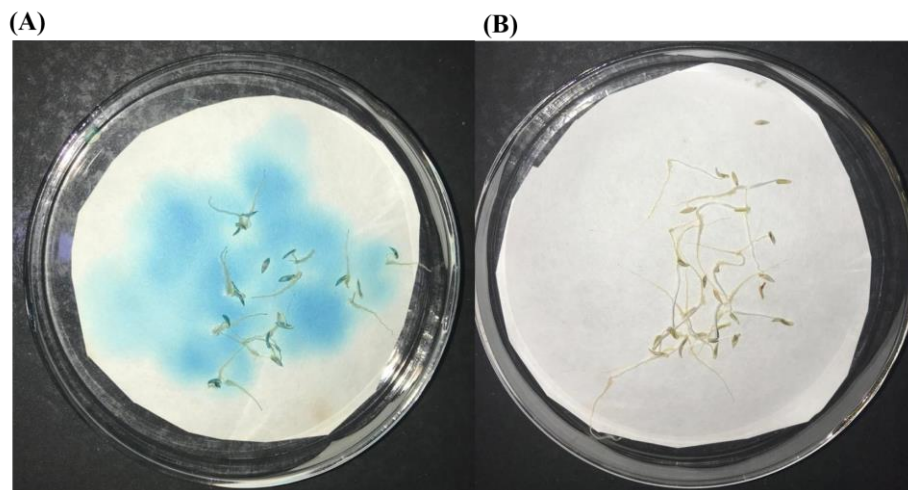


Figura 52: (A) Sementes após exposição à solução de AM (10 mg L^{-1}); (B) Sementes após exposição à solução tratada.

5.6. Tratamento do esgoto

Vários trabalhos na literatura relatam a síntese de novos materiais com aplicações fotocatalítica, os quais tem a sua eficiência avaliada utilizando moléculas modelos, tais como corantes^{6,98,107,110,127,155,157,158}. Porém, é extremamente interessante avaliar a eficiência desses novos materiais frente a uma matriz real, complexa e uma extensa variedade de compostos. O intuito de se obter esses materiais é aplicá-los em situações reais, no tratamento de efluentes, no reuso de água e de forma mais ampla na proteção do meio ambiente. Sendo assim, foi avaliada a capacidade de remoção do COT e a desinfecção para o esgoto doméstico bruto, utilizando o SSO3.

A escolha do esgoto como solução real deve-se a facilidade de obtenção, associada a elevada carga orgânica e composição bastante complexa. Mas além disso, foi motivada porque ainda há restrição quanto ao tratamento esgoto em regiões isoladas e comunidades

rurais¹⁵⁹. Dessa forma, testou-se o uso da fotocatalise por luz solar com o uso de SSO3 (Tabela 10 e Figura 54), visando a possibilidade de aplicação desse tratamento para remoção da matéria orgânica, desinfecção do esgoto e, possivelmente, a reutilização da água para uso doméstico ou atividades agrícolas em comunidades isoladas e sem acesso a redes de tratamento de esgoto.

O esgoto doméstico bruto, coletado em 17 de dezembro de 2019 na Estação de Tratamento de Esgoto Norte – Brasília, apresentava um odor intenso e uma coloração escura. O espectro UV-Vis (Figura 53), para o esgoto bruto, mostra uma banda larga centrada em 265 nm. Essa banda associada ao forte odor corresponde a uma gama de compostos, principalmente substâncias orgânicas que absorvem nessa região¹⁶⁰. Além disso a Figura 53 mostra o espectro de adsorção para o esgoto após tratamento fotocatalítico utilizando o SSO3 (item 4.10.1), observa-se que houve redução significativa da banda e um deslocamento para o vermelho, banda centrada em aproximadamente em 273 nm e um forte indício para degradação dos compostos orgânicos presentes inicialmente. Também foi realizado o estudo da fotólise, a fim de comparação com o SSO3 (Tabela 10 e Figura 54). Além disso, foi observado uma alta concentração de sólidos em suspensão, o que resulta em alta turbidez. O pH inicial da amostra foi de 7,35. Esses resultados são apresentados na Tabela 10.

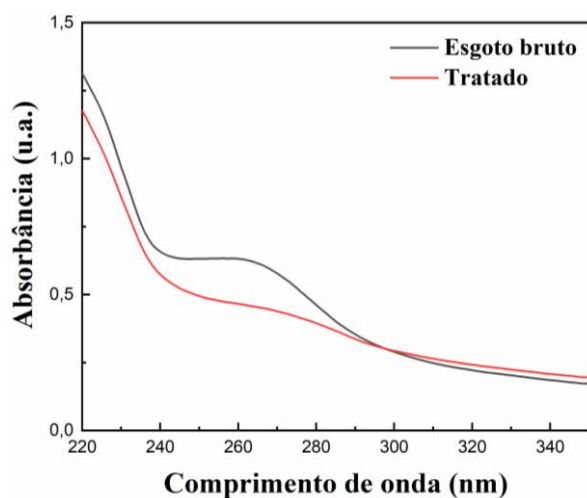


Figura 53: Espectro de UV-Vis para o esgoto bruto e após tratamento fotocatalítico por 240 min utilizando o SSO3.

Tabela 10: Parâmetros do esgoto doméstico bruto e após tratamento com a fotólise e usando o SSO3

Parametros	Amostra inicial	Fotólise	SSO3
pH	7,35±0.1	7,4±0.2	6,8±0.1
COT (mg L ⁻¹)	164±3	127,6 ± 0,9	72,44 ± 0,6
NT (mg L ⁻¹)	38,3±1,2	38±0,7	19,6±0,5
DQO (mg L ⁻¹)	291±1	289±1	173±2
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	180±2	180±1	90±1
Turbidez (NTU)	37,5	26,2 ± 0,7	4,8 ± 0,8
STD (mg L ⁻¹)	564±2	564±4	370±7
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	22±1	18±1,3	9,8±0,4
Máximo de absorção UV-Vis(nm)	265	265	273

Após o tratamento fotocatalítico, o pH diminuiu um pouco, o que pode estar relacionado à oxidação dos compostos orgânicos o que pode levar à formação de ácidos orgânicos¹²⁶. Os resultados de alcalinidade mostraram uma concentração relativamente baixa, sabe-se que concentrações maior do que 150 mg L⁻¹ podem atuar como armadilhas para espécies fotogeradas, levando a uma redução na eficiência fotocatalítica¹⁶¹. Após o tratamento fotocatalítico, houve redução da alcalinidade, corroborando com ligeira redução do valor do pH. Houve uma redução de 30% para Sólidos Totais Dissolvidos (STD). A redução dos STD afeta significativamente para redução da turbidez, que teve o seu valor reduzido cerca de 87% (em comparação aos 30% de redução na turbidez por meio da fotólise). Corroborando com o descrito na literatura, que após tratamento fotocatalítico as águas residuais reduzem significativamente a turbidez. *Desa et. al.*¹⁶² atingiu 100% de remoção da turbidez para águas residuais de industriais têxteis usando ZnO quando irradiadas com luz UV. *Lam et. al.*¹⁶³ alcançou 65,2% de remoção de turbidez para águas residuais de um hotel, contendo restos de alimentos, usando WO₃/ZnO/Zn quando irradiado pela luz solar. *Barakat et. al.*¹⁶⁴ obteve uma remoção de turbidez de 75% para águas residuais de laticínios usando Ni(OH)₂/óxido de grafeno/TiO₂ irradiado pela luz solar. Valores mais baixos de turbidez são extremamente interessantes, pois permitem que a radiação solar penetre mais facilmente e também contribuem para um aumento na oxigenação de corpos aquáticos¹⁶⁵. Por outro lado, turbidez excessiva pode indicar o desenvolvimento de patógenos em corpos d'água¹⁶⁶. De acordo com as recomendações da Organização Mundial da Saúde (OMS), a turbidez deve ser menor que 5 NTU para que a água possa ser considerada adequadamente higienizada¹⁶⁷. Após o tratamento fotocatalítico, o valor ficou abaixo do sugerido pela OMS.

Em seguida, foi avaliada a remoção do COT utilizando o SSO3 e a fotólise (Figura 54). Vale ressaltar, que foi utilizado somente o SSO3 devido aos resultados anteriores mostrarem que esse material foi o que apresentou melhores atividades fotocatalíticas em comparação aos demais materiais sintetizados nesse trabalho.

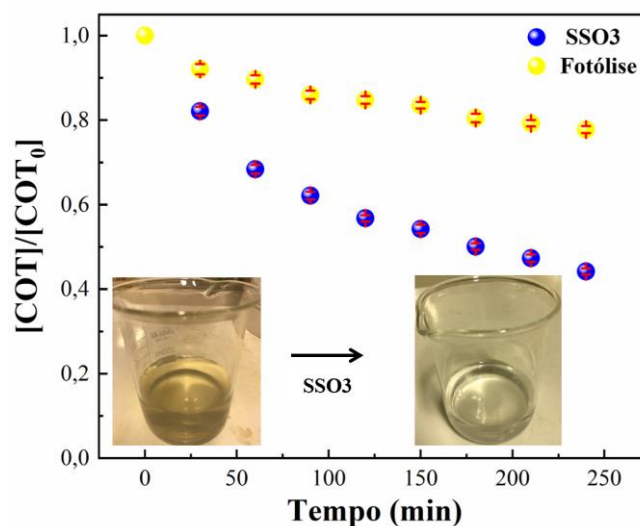


Figura 54: Variação do teor de COT do esgoto bruto após tratamento por 240 min sob radiação solar usando o SSO3 e a fotólise.

Como esperado, sob a luz solar, a fotólise promoveu uma degradação relativamente baixa, reduzindo apenas $22,0 \pm 0,9\%$ de COT. O uso de SSO3 levou a um melhor resultado, com $56 \pm 0,6\%$ de redução de COT. Observa-se também uma redução nos valores de DQO e DBO₅ (Tabela 10) de aproximadamente 40% e 50%, respectivamente, após o tratamento com SSO3. Esses resultados estão mais uma vez de acordo com os resultados discutidos anteriormente na FL (Figura 23), bem como na formação de ERO (Figura 26), mostrando que a baixa taxa de recombinação favorece a geração de espécies radiculares, as quais degradam grande parte da matéria orgânica. Resultados semelhantes foram encontrados para o tratamento de esgoto por Bu *et. al.*¹⁶⁸ usando TiO₂/quantum dots de grafeno dopado com N irradiado com luz solar (30 min).

Os autores relataram 84,6% de mineralização. Márquez *et. al.*¹⁶⁹ aplicaram o sistema O₃/TiO₂ com radiação solar por 300 min, os resultados revelaram 40% de mineralização. Os métodos convencionais de tratamento de esgoto podem remover entre 90-95% do COT, porém é necessário um tempo médio de 11 horas de tratamento^{170,171}. Nos resultados obtidos também houve uma redução de 48,55 % no TN (Tabela 10), conferindo ao processo uma etapa de desnitrificação, além da remoção de matéria orgânica. O processo de desnitrificação dos sistemas anóxicos está diretamente relacionado ao aumento da quantidade de oxigênio dissolvido e é extremamente benéfico para os sistemas aquáticos¹⁷².

A Agência de Proteção Ambiental norte americana (EPA) recomenda que a concentração de COT geralmente não exceda 2 mg L⁻¹ para que a água seja considerada potável¹⁷³. Embora os resultados após o tratamento com SSO₃ sejam satisfatórios, os valores de COT ainda são altos e não se pode considerar que o tratamento tenha tornado potável, no entanto, sua reutilização pode ser aplicada para fins agrícolas e domésticos além da eliminação do potencial nocivo para os corpos aquáticos^{159,167}.

É importante relatar que, para fins agrícolas, estudos relatam a reutilização de esgoto tratado com o conteúdo de COT na faixa de 22-77,8 mg L⁻¹¹⁷⁴⁻¹⁷⁸. Assim, o tratamento de esgoto usando SSO₃ pode fornecer água adequada para uso na agricultura. O efluente tratado pode ser usado para irrigação como uma alternativa viável para suprir o fornecimento de água e, em grande parte, as necessidades nutricionais das plantas¹⁷⁹. Além de recuperar o efluente, reduzir a poluição ambiental e promover a formação de matéria húmica¹⁸⁰, possibilitando a atividade agrícola e a sustentabilidade humana.

A Figura 55 mostra o ajuste da cinética por uma reação de pseudo-primeira ordem ($\ln [COT_0]/[COT] \times t$), bem como pseudo-segunda ordem ($1/[COT] \times t$).

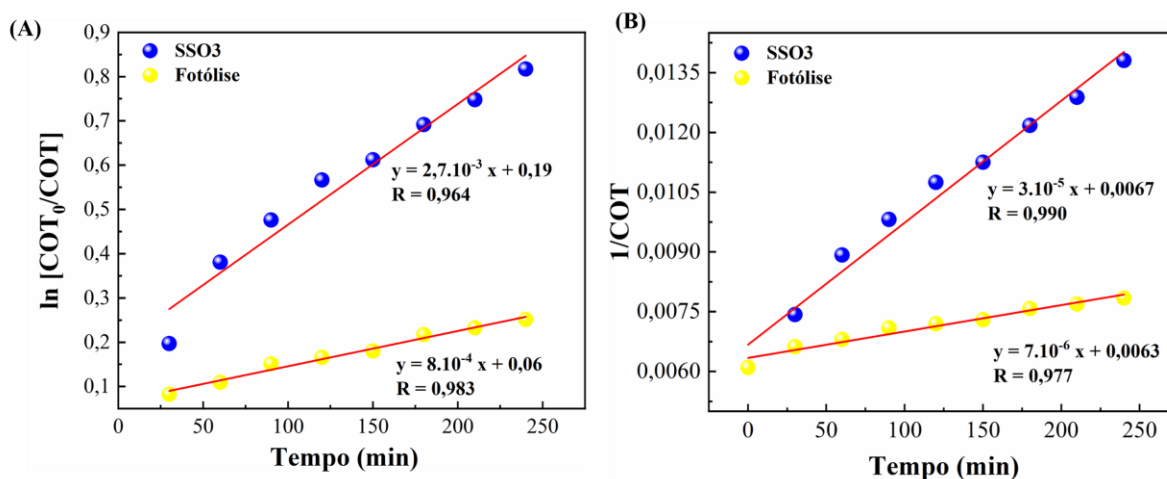


Figura 55: (A) Ajuste da cinética da reação como pseudo-primeira ordem ($\ln [COT_0/COT]$ vs t); (B) ajuste da cinética da reação como pseudo-segunda ordem ($1/[COT]$ vs t). Constantes cinéticas $k^1 = 8 \cdot 10^{-4}$ e $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $k^2 = 7 \cdot 10^{-6}$ e $3 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para fotólise e SSO3, respectivamente.

Avaliando os ajustes das retas obtidas, verificou-se que a degradação utilizando o SSO3 apresentou uma cinética de pseudo-segunda ordem ($R=0,99$, Figura 55). Pode-se inferir com isso que há outra variável, além da concentração inicial de poluentes orgânicos, que influencia na cinética da reação fotocatalítica. Essa variável pode estar relacionada à formação de produtos de degradação e a um maior número de radicais fotogerados¹⁸¹.

O reaproveitamento do fotocatalisador é um fator crucial para aplicações práticas. Assim, a estabilidade de SSO3 foi examinada após a reciclagem. O tratamento fotocatalítico do esgoto variou de $55 \pm 0,7\%$ a $48 \pm 1,3\%$ após 3 ciclos consecutivos (Figura 56). Apesar da pequena perda de eficiência fotocatalítica, foi observada excelente reutilização fotocatalítica da amostra.

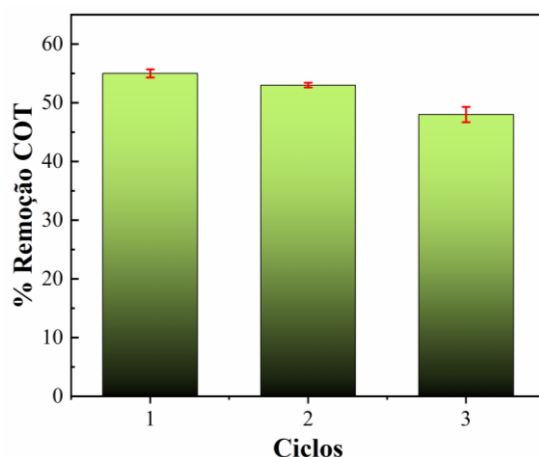


Figura 56. Ciclos sequenciais sob irradiação de luz solar por 240 min normalizados pela massa das amostras utilizadas durante cada ciclo.

5.6.1. Análise microbiológica

Visando avaliar se o tratamento fotocatalítico foi eficiente para descontaminação bacteriana do esgoto, foram realizados testes de crescimento de bactérias aeróbias mesófilas. A Figura 57 mostra a inativação bacteriana após tratamento fotocatalítico usando a compósito SSO3. Quando a fotólise foi aplicada isoladamente, houve leve inibição do crescimento bacteriano. No entanto, na presença do fotocatalisador houve eliminação de 100% de bactérias.

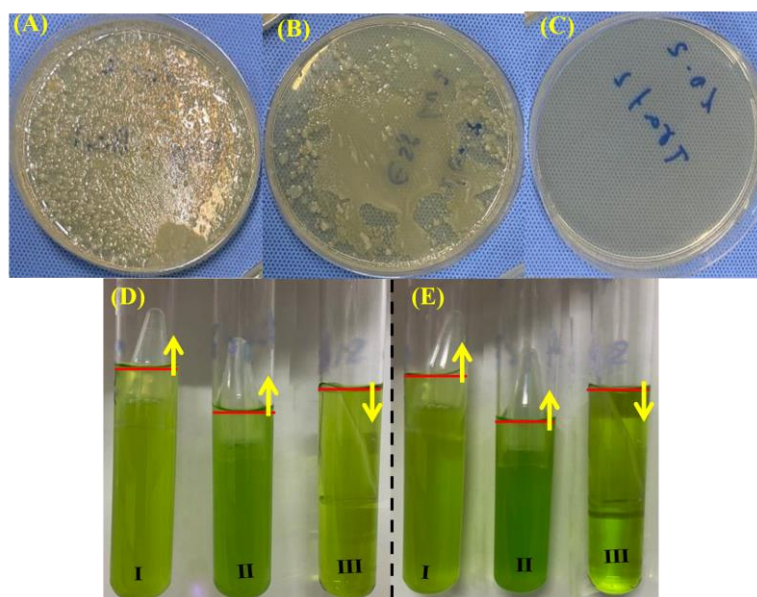


Figura 57: Cultivo de bactérias aeróbias mesófilas para contagem em esgoto doméstico bruto (A), tratado por fotólise (B) e utilizando o SSSO3 (C) teste confirmatório coliformes totais (D) e fecais (E), onde (I) esgoto bruto, (II) fotólise e (III) SSO3.

No esgoto bruto, a contagem de colônias bacterianas foi de $1,8 \times 10^7$ UFC mL⁻¹ (Figura 57 A). Na amostra tratada por fotólise, foram observadas contagens de $9,3 \times 10^6$ UFC mL⁻¹, resultando em uma redução de 48,33% (Figura 57 B). Na amostra tratada por fotocatalise, no entanto, (Figura 57 B) não foi identificado o crescimento de nenhuma colônia bacteriana. O número de coliformes totais para o esgoto bruto foi superior a $1,1 \times 10^5$ NMP mL⁻¹. Para a amostra tratada por fotólise, não foi observada redução no NMP para os coliformes totais. Por outro lado, na amostra tratada com SSO3 não foi detectada a presença de coliformes fecais. No esgoto doméstico bruto, é extremamente frequente a presença de coliformes, como *Escherichia coli*, que provém exclusivamente de origem fecal¹⁸². Tanto o esgoto bruto como as amostras tratadas com fotólise mostraram a formação de gás no tubo invertido, o que indica a presença de coliformes

fecais (Figura 57F I e II). As amostras tratadas com SSO3 não apresentaram coliformes fecais.

Os processos de desinfecção podem estar associados a danos oxidativos às bactérias. A irradiação do fotocatalisador estudado produz uma grande quantidade de EROs, que é sabido atuarem na eliminação de bactérias^{182,183}. A irradiação do SSO3 com a luz solar promove a criação dos pares e_{BC}^- e h_{BV}^+ como discutido anteriormente. O e_{BC}^- reage com o O_2 produzindo $O_2^- \cdot$. O radical gerado pode reagir com h_{BV}^+ para produzir oxigênio singlete, que tem importante significado biológico, porque causa danos à parede celular e ao próprio citoplasma, uma vez que o potencial de oxidação positivo (1,65 eV a pH neutro) está abaixo do potencial redox da camada externa da membrana^{182,184-187}. O h_{BV}^+ também pode criar danos oxidativos às próprias membranas bacterianas^{182,184-187}. No final do processo usando o SSO3, o tratamento pode ser comparado ao processo de tratamento terciário de uma estação de tratamento de águas residuais¹⁸⁸. Além disso, vale ressaltar que após o tratamento fotocatalítico de acordo com a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 20/1986¹⁸⁹ a amostra se enquadra na classe I, pois não houve presença de coliformes totais e o valor limite estipulado para essa classe é de 200 NMP/100 mL. A classe I engloba águas que podem ser destinadas ao abastecimento doméstico, à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas e para uso na irrigação. Finalmente, o renascimento das bactérias foi eliminado quando o tratamento foi realizado por 240 minutos com inativação total. Isso significa que os efluentes tratados são microbiologicamente seguros.

6. CONCLUSÃO

Esse trabalho teve por objetivo a síntese de um catalisador com atividade fotocatalítica na região do visível, apto a utilizar a luz solar como fonte de radiação para a remoção de poluentes orgânicos em matrizes aquáticas. Primeiramente, estudou-se diferentes rotas sintéticas para obtenção do $\text{SrSnO}_3\text{:N}$, porém, nenhuma delas levou ao resultado desejado. Baseado nisso, realizou-se um estudo da formação do compósito $\text{SrSnO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Os melhores resultados para a síntese do compósito foram obtidos por 4 horas a $550\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando uma estratégia de síntese *in situ* no estado sólido. As caracterizações realizadas mostraram que houve a formação do compósito, e o valor do *band gap* reduziu significativamente com o aumento da quantidade de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nos compósitos, e duas composições 1:1 (SSO3) e 1:2 (SSO4), razão massa/massa, se mostraram adequadas para aplicação fotocatalítica mediada por luz solar. Essas amostras se mostram aptas a gerar ERO em grande quantidade. Por exemplo, o SSO3 mostrou ser aproximadamente 6,5 vezes mais eficiente que SrSnO_3 e 1,5 vezes mais eficiente que $\text{g-C}_3\text{N}_4$ na geração de ERO. É importantíssimo destacar que a formação da heterojunção ($\text{SrSnO}_3/\text{gC}_3\text{N}_4$) levou a redução da taxa de recombinação dos pares e^-_{BC}/h^+_{BV} característica fundamental para aumento da eficiência fotocatalítica.

Uma vez obtido os materiais com as características desejadas, foram estudadas as suas propriedades fotocatalíticas. Primeiramente foi avaliada a atividade fotocatalítica do material na degradação do corante RhB. O compósito SSO3 apresentou o melhor desempenho fotocatalítico sob luz solar, promovendo $97,3 \pm 0,3\%$ de redução de COT após 240 min de exposição ao sol, sendo a degradação controlada pelo mecanismo indireto. Além disso, a espectroscopia de luminescência *in situ* e os ensaios de fotocatalise foram utilizados para investigar o mecanismo de degradação de RhB e a cinética das reações. Para os compósitos estudados foram observadas cinéticas de pseudo-primeira

ordem, e o SSO3 apresentou um perfil de duas fases diferentes. O mecanismo proposto para a degradação da RhB ocorre em 4 etapas principais: N-de-etilação, quebra do cromóforo, abertura do anel e mineralização. Finalmente, os ensaios de ecotoxicidade mostraram que a solução RhB tratada com SSO3 não exibe toxicidade ou alteração no desenvolvimento embrionário do peixe zebra, quando comparada ao grupo controle.

Além da eficiência para remoção do RhB, foi também avaliada a atividade fotocatalítica para degradação do AM. O compósito SSO3 apresentou o melhor desempenho fotocatalítico sob luz solar, promovendo uma remoção do COT de aproximadamente 1,7 e 1,4 vezes maior que a obtida com g-C₃N₄ e SSO4 por via seca e 1,4 e 1,3 vezes por via úmida, respectivamente. O mecanismo direto é o principal processo de fotodegradação do AM. O mecanismo direto associado à alta adsorção de AM na superfície do compósito ($\Delta G^\circ < 0$) também permitiu obter uma degradação fotocatalítica bem-sucedida de AM na fase seca ($88,97 \pm 1,09\%$). As principais vantagens de se realizar a etapa fotocatalítica na fase seca é reduzir drasticamente o volume de material a ser tratado. O processo foi bem descrito pelo modelo de Langmuir-Freundlich de 2 sítios, o que pode estar relacionado ao mecanismo direto, envolvendo e_{BC}^- e h_{BV}^+ . A cinética de adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo que a etapa limitante é a quimisorção. Além disso, estudos de reuso mostraram que foi possível usar o material três vezes seguidas. Os resultados de fitotoxicidade mostraram que o processo de fotocatalise elimina os efeitos da toxicidade do AM.

Por último, foi aplicado SSO3 para tratamento do esgoto bruto doméstico. Observou-se a redução de $56,1 \pm 0,6\%$ para o COT após 240 minutos de exposição solar, além disso, melhorou significativamente a qualidade da água, reduzindo 87% da turbidez e eliminando bactérias como coliformes (totais e fecais). Observou-se uma cinética de pseudo-segunda ordem. O esgoto tratado pode ser classificado como água de classe 1

segundo as normas CONAMA nº 20/1986, e, portanto, é adequado para uso doméstico e de irrigação, além do descarte em curso d'água. Esse resultado sugere que, por exemplo, é possível usar a fotocatalise solar com SSO_3 para tratamento de esgoto em áreas rurais e comunidades isoladas, sem acesso ao tratamento de esgoto convencional.

Em resumo, o processo fotocatalítico usando SSO_3 e luz solar mostrou-se bastante eficiente e uma alternativa para remoção de compostos orgânicos. Esse estudo sobre a obtenção do $\text{SrSnO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ por reação de estado sólido direto não apenas forneceu informações úteis para o desenvolvimento de novos sistemas fotocatalíticos baseados em compósitos de *band gap* estreito e largo (heterojunção), mas também pode ser significativo para atender às demandas ambientais e abrir uma alternativa para materiais autolimpantes.

7. PERSPECTIVAS

Para melhor interpretação dos resultados apresentados nessa tese é interessante realizar estudos complementares, das quais sugere-se:

- Desenvolvimento e otimização da síntese do $\text{SrSnO}_3\text{:N}$;
- Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras sintetizadas;
- Estudar um número maior de ciclos para degradação e adsorção do AM;
- Realizar análise de XPS para o material após degradação da RhB e do AM;
- Estudar a cinética de degradação para os processos por via seca e úmida do AM;
- Avaliar os subprodutos de degradação do AM por espectrometria de massa e propor um caminho para o mecanismo de degradação;
- Caracterizar o fotocatalisador após os ensaios na degradação do AM;
- Estudar a adsorção e degradação da RhB e AM em diferentes valores de pH;
- Identificar os compostos do esgoto antes e após tratamento fotocatalítico;
- Aplicar o material sintetizado na degradação de outras moléculas orgânicas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Verlicchi, P.; Galletti, A.; Petrovic, M.; Barceló, D. Hospital Effluents as a Source of Emerging Pollutants: An Overview of Micropollutants and Sustainable Treatment Options. *J. Hydrol.* **2010**, 389 (3–4), 416–428. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.06.005>.
- (2) Ministério do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução N° 430, de 13 de Maio de 2011. *Diário Of. da União* **2011**.
- (3) Antoci, A.; Galeotti, M.; Sordi, S. PT US CR. *Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul.* **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2017.06.016>.
- (4) Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* **1993**, 93 (2), 671–698. <https://doi.org/10.1021/cr00018a003>.
- (5) Byrne, C.; Subramanian, G.; Pillai, S. C. Recent Advances in Photocatalysis for Environmental Applications. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, No. November 2016, 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.080>.
- (6) Yang, G.; Jiang, Z.; Shi, H.; Xiao, T.; Yan, Z. Preparation of Highly Visible-Light Active N-Doped TiO₂ Photocatalyst. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20 (25), 5301. <https://doi.org/10.1039/c0jm00376j>.
- (7) Janczarek, M.; Zielińska-Jurek, A.; Markowska, I.; Hupka, J. Transparent Thin Films of Cu-TiO₂ with Visible Light Photocatalytic Activity. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2015**, 14 (3), 591–596. <https://doi.org/10.1039/c4pp00271g>.
- (8) Bhattacharyya, K.; Majeed, J.; Dey, K. K.; Ayyub, P.; Tyagi, A. K.; Bharadwaj, S. R. Effect of Mo-Incorporation in the TiO₂ Lattice: A Mechanistic Basis for Photocatalytic Dye Degradation. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (29), 15946–15962. <https://doi.org/10.1021/jp5054666>.
- (9) Liu, W. J.; Qian, T. T.; Jiang, H. Bimetallic Fe Nanoparticles: Recent Advances in Synthesis and Application in Catalytic Elimination of Environmental Pollutants. *Chem. Eng. J.* **2014**, 236, 448–463. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.062>.
- (10) Lobo, T. M.; Lebullenger, R.; Bouquet, V.; Guilloux-viry, M.; Maria, I.; Santos,

- G.; Ingrid, T. SrSnO₃:N - Nitridation and Evaluation of Photocatalytic Activity. **2015**, *649*, 491–494. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.203>.
- (11) Bayati, M. R.; Moshfegh, A. Z.; Golestani-Fard, F. Micro-Arc Oxidized S-TiO₂ Nanoporous Layers: Cationic or Anionic Doping? *Mater. Lett.* **2010**, *64* (20), 2215–2218. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.07.010>.
- (12) Samsudin, E. M.; Abd Hamid, S. B. Effect of Band Gap Engineering in Anionic-Doped TiO₂ Photocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *391*, 326–336. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.007>.
- (13) Phattalung, S. N.; Limpijumnong, S.; Yu, J. Passivated Co-Doping Approach to Bandgap Narrowing of Titanium. *Applied Catal. B, Environ.* **2016**. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.054>.
- (14) Ong, W. J.; Tan, L. L.; Ng, Y. H.; Yong, S. T.; Chai, S. P. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability? *Chem. Rev.* **2016**, *116* (12), 7159–7329. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>.
- (15) Tang, H.; Chang, S.; Jiang, L.; Tang, G.; Liang, W. Novel Spindle-Shaped Nanoporous TiO₂ Coupled Graphitic g-C₃N₄ Nanosheets with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Ceram. Int.* **2016**, *42* (16), 18443–18452. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.179>.
- (16) Fan, T.; Chen, C.; Tang, Z.; Ni, Y.; Lu, C. Synthesis and Characterization of g-C₃N₄/BiFeO₃ composites with an Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *40*, 439–445. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.06.054>.
- (17) Singh, D. J.; Xu, Q.; Ong, K. P. Strain Effects on the Band Gap and Optical Properties of Perovskite SrSnO₃ and BaSnO₃. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104* (1), 011910. <https://doi.org/10.1063/1.4861838>.
- (18) Okamoto, K.; Yamamoto, Y.; Tanaka, H.; Tanaka, M.; Itaya, A. Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂ Powder. *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 1985, pp 2015–2022. <https://doi.org/10.1246/bcsj.58.2015>.

- (19) Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e Sua Aplicação Ambiental. *Quim. Nova* **1998**, *21* (1), 69–72. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000100011>.
- (20) Li, C. I.; Wang, S.; Ji, F.; Zhang, J. J.; Wang, I. C. Thermodynamics of Cu²⁺ Adsorption on Soil Humin. *Int. J. Environ. Res.* **2015**, *9* (1), 43–52.
- (21) Deng, Y.; Zhao, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr. Pollut. Reports* **2015**, *1* (3), 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>.
- (22) Dewil, R.; Mantzavinos, D.; Poulios, I.; Rodrigo, M. A. New Perspectives for Advanced Oxidation Processes. *J. Environ. Manage.* **2017**, *195*, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>.
- (23) Ohno, T.; Akiyoshi, M.; Umebayashi, T.; Asai, K.; Mitsui, T.; Matsumura, M. Preparation of S-Doped TiO₂ Photocatalysts and Their Photocatalytic Activities under Visible Light. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *265* (1), 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.007>.
- (24) Georgekutty, R.; Seery, M. K.; Pillai, S. C. A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (35), 13563–13570. <https://doi.org/10.1021/jp802729a>.
- (25) Kim, J.; Choi, W. Response to Comment on “Platinized WO₃ as an Environmental Photocatalyst That Generates OH Radicals under Visible Light.” *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (7), 3183–3184. <https://doi.org/10.1021/es200551x>.
- (26) Kato, H.; Kudo, A. Visible-Light-Response and Photocatalytic Activities of TiO₂ and SrTiO₃ Photocatalysts Codoped with Antimony and Chromium. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5029–5034.
- (27) Bellal, B.; Hadjarab, B.; Bouguelia, A.; Trari, M. Visible Light Photocatalytic Reduction of Water Using SrSnO₃ Sensitized by CuFeO₂. *Theor. Exp. Chem.* **2009**, *45* (3), 172–179. <https://doi.org/10.1007/s11237-009-9080-y>.
- (28) Tejuca, L. G.; Fierro, J. L. G.; Tascón, J. M. D. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. *Adv. Catal.* **1989**, *36* (C), 237–328. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60019-X](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60019-X).

- (29) Leontiou, A. A.; Ladavos, A. K.; Pomonis, P. J. Catalytic NO Reduction with CO on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+})\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskite-type mixed oxides ($x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.40, 0.60, 0.70, 0.80$ and 0.90). *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *241* (1), 133–141. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00457-X](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00457-X).
- (30) Sales, H. B.; Bouquet, V.; Députier, S.; Ollivier, S.; Gouttefangeas, F.; Guilloux-Viry, M.; Dorcet, V.; Weber, I. T.; De Souza, A. G.; Dos Santos, I. M. G. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ system Applied in the Photocatalytic Discoloration of an Azo-Dye. *Solid State Sci.* **2014**, *28*, 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.12.007>.
- (31) Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (7), 1981–2017. <https://doi.org/10.1021/cr980129f>.
- (32) Akama, S.; Kobayashi, W.; Niwa, H.; Uchiyama, T.; Moritomo, Y. Local Distortion around the Guest Ion in Perovskite Oxides. *Appl. Phys. Express* **2017**, *10* (5), 2–5. <https://doi.org/10.7567/APEX.10.051101>.
- (33) Zhang, W. F.; Tang, J.; Ye, J. Photoluminescence and Photocatalytic Properties of SrSnO_3 perovskite. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *418* (1–3), 174–178. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.10.122>.
- (34) Zhang, L.; Liu, X.; Li, J.; McKechnie, S. Interactions between Molecules and Perovskites in Halide Perovskite Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2018**, *175* (September 2017), 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.09.038>.
- (35) Shimizu, Y. Humidity-Sensitive Characteristics of La^{3+} -Doped and Undoped SrSnO_3 . *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136* (4), 1206. <https://doi.org/10.1149/1.2096854>.
- (36) Marozau, I.; Shkabko, A.; Dinescu, G.; Döbeli, M.; Lippert, T.; Logvinovich, D.; Mallepell, M.; Schneider, C. W.; Weidenkaff, A.; Wokaun, A. Pulsed Laser Deposition and Characterization of Nitrogen-Substituted SrTiO_3 Thin Films. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255* (10), 5252–5255. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.159>.
- (37) Johnsson, M.; Lemmens, P. Perovskites and Thin Films - Crystallography and Chemistry. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20* (26). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/26/264001>.

- (38) Giannakas, A. E.; Ladavos, A. K.; Pomonis, P. J. Preparation, Characterization and Investigation of Catalytic Activity for NO + CO Reaction of LaMnO₃ and LaFeO₃ perovskites Prepared via Microemulsion Method. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *49* (3), 147–148. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.12.002>.
- (39) Maneerung, T.; Hidajat, K.; Kawi, S. LaNiO₃ perovskite Catalyst Precursor for Rapid Decomposition of Methane: Influence of Temperature and Presence of H₂ in Feed Stream. *Catal. Today* **2011**, *171* (1), 24–35. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.080>.
- (40) Junploy, P.; Thongtem, S.; Thongtem, T. Photoabsorption and Photocatalysis of SrSnO₃ produced by a Cyclic Microwave Radiation. *Superlattices Microstruct.* **2013**, *57*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.01.008>.
- (41) Qu, Z.; Wang, J.; Tang, J.; Shu, X.; Liu, X.; Zhang, Z.; Wang, J. Carbon Quantum Dots/KNbO₃ hybrid Composites with Enhanced Visible-Light Driven Photocatalytic Activity toward Dye Waste-Water Degradation and Hydrogen Production. *Mol. Catal.* **2018**, *445*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.11.002>.
- (42) Bohnemann, J.; Libanori, R.; Moreira, M. L.; Longo, E. High-Efficient Microwave Synthesis and Characterisation of SrSnO₃. *Chem. Eng. J.* **2009**, *155* (3), 905–909. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.004>.
- (43) Azad, A. M.; Pang, T. Y.; Alim, M. A. Ultra-Low Temperature Coefficient of Capacitance (TCC) of the SrSnO₃-Based Electrical Components. *Act. Passiv. Electron. Components* **2003**, *26* (3), 151–166. <https://doi.org/10.1080/1042015031000073814>.
- (44) Hu, X.; Tang, Y.; Xiao, T.; Jiang, J.; Jia, Z.; Li, D.; Li, B.; Luo, L. Rapid Synthesis of Single-Crystalline SrSn(OH)₆ Nanowires and the Performance of SrSnO₃ Nanorods Used as Anode Materials for Li-Ion Battery. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (2), 947–952. <https://doi.org/10.1021/jp909903k>.
- (45) Ishihara, T.; Fujita, H.; Nishiguchi, H.; Takita, Y. SrSnO₃-WO₃ as Capacitive-Type Nitrogen Oxide Sensor for Monitoring at High Temperature. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2000**, *65* (1–3), 319–324. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00416-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00416-5).

- (46) Lee, C. W.; Kim, D. W.; Cho, I. S.; Park, S.; Shin, S. S.; Seo, S. W.; Hong, K. S. Simple Synthesis and Characterization of SrSnO₃ nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Activity. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37* (14), 10557–10563. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.063>.
- (47) Chen, D.; Ye, J. SrSnO₃ Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (18), 4585–4591. <https://doi.org/10.1021/cm071321d>.
- (48) Wang, S.; Lu, M.; Zhou, G.; Zhou, Y.; Zhang, A.; Yang, Z. Systematic Investigations into SrSnO₃ nanocrystals (I) Synthesis by Using Combustion and Coprecipitation Methods. *J. Alloys Compd.* **2007**, *432* (1–2), 265–268. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.110>.
- (49) Azad, A.; Hashim, M.; Baptist, S.; Badri, A.; Haq, A. U. Phase Evolution and Microstructural Development in Sol-Gel Derived MSnO₃ (M = Ca, Sr and Ba). *J. Mater. Sci.* **2000**, *35* (21), 5475–5483. <https://doi.org/10.1023/A:1004825130403>.
- (50) Lucena, G. L.; Souza, J. J. N.; Maia, a S.; Soledade, L. E. B.; Longo, E.; Souza, a G.; Santos, I. M. G. New Methodology for a Faster Synthesis of SrSnO₃ by the Modified Pechini Method. *Cerâmica* **2013**, *59* (350), 249–253. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000200009>.
- (51) Hadjarab, B.; Bouguelia, A.; Trari, M. Synthesis, Physical and Photo Electrochemical Characterization of La-Doped SrSnO₃. *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68* (8), 1491–1499. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.03.013>.
- (52) Ohko, Y.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. Kinetics of Photocatalytic Reactions under Extremely Low-Intensity UV Illumination. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *5639* (97), 8057–8062.
- (53) Ikeda, S.; Sugiyama, N.; Pal, B.; Marci, G.; Palmisano, L.; Noguchi, H.; Uosaki, K.; Ohtani, B. Photocatalytic Activity of Transition-Metal-Loaded Titanium(IV) Oxide Powders Suspended in Aqueous Solutions: Correlation with Electron-Hole Recombination Kinetics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3* (2), 267–273. <https://doi.org/10.1039/b008028o>.
- (54) Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science* (80-.). **2001**, 293

- (5528), 269–271. <https://doi.org/10.1126/science.1061051>.
- (55) Tessier, F.; Maillard, P.; Cheviré, F.; Domen, K.; Kikkawa, S. Optical Properties of Oxynitride Powders. *J. Ceram. Soc. Japan* **2009**, *117* (1361), 1–5. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.117.1>.
- (56) 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. *Prog. Solid State Chem.* **2009**, *37* (2–3), 173–205. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2009.11.003>.
- (57) Yashima, M.; Lee, Y.; Domen, K. Crystal Structure and Electron Density of Tantalum Oxynitride, a Visible Light Responsive Photocatalyst. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (3), 588–593. <https://doi.org/10.1021/cm062586f>.
- (58) Ye, R.; Fang, H.; Zheng, Y. Z.; Li, N.; Wang, Y.; Tao, X. Fabrication of CoTiO₃/g-C₃N₄ Hybrid Photocatalysts with Enhanced H₂ Evolution: Z-Scheme Photocatalytic Mechanism Insight. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (22), 13879–13889. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01850>.
- (59) Siritanaratkul, B.; Maeda, K.; Hisatomi, T.; Domen, K. Synthesis and Photocatalytic Activity of Perovskite Niobium Oxynitrides with Wide Visible-Light Absorption Bands. *ChemSusChem* **2011**, *4* (1), 74–78. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000207>.
- (60) Zou, 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* (68), 8514. <https://doi.org/10.1039/c2cc33797e>.
- (61) Bakar, S. A.; Byzynski, G.; Ribeiro, C. Synergistic Effect on the Photocatalytic Activity of N-Doped TiO₂ nanorods Synthesised by Novel Route with Exposed (110) Facet. *J. Alloys Compd.* **2016**, *666* (May), 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.112>.
- (62) Silva, I. M. P.; Byzynski, G.; Ribeiro, C.; Longo, E. Different Dye Degradation Mechanisms for ZnO and ZnO Doped with N (ZnO:N). *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *417*, 89–100. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.02.027>.

- (63) Ye, S.; Wang, R.; Wu, M. Z.; Yuan, Y. P. A Review on g-C₃N₄ for Photocatalytic Water Splitting and CO₂ reduction. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *358*, 15–27. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.173>.
- (64) Thomas, A.; Fischer, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M.; Müller, J.-O.; Schlögl, R.; Carlsson, J. M. Graphitic Carbon Nitride Materials: Variation of Structure and Morphology and Their Use as Metal-Free Catalysts. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (41), 4893. <https://doi.org/10.1039/b800274f>.
- (65) Dong, G.; Zhang, Y.; Pan, Q.; Qiu, J. A Fantastic Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) Material: Electronic Structure, Photocatalytic and Photoelectronic Properties. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2014**, *20* (1), 33–50. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2014.04.002>.
- (66) Liu, J.; Wang, H.; Antonietti, M. Graphitic Carbon Nitride “Reloaded”: Emerging Applications beyond (Photo)Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (8), 2308–2326. <https://doi.org/10.1039/C5CS00767D>.
- (67) Zhang, Y.; Pan, Q.; Chai, G.; Liang, M.; Dong, G.; Zhang, Q.; Qiu, J. Synthesis and Luminescence Mechanism of Multicolor-Emitting g-C₃N₄ Nanopowders by Low Temperature Thermal Condensation of Melamine. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep01943>.
- (68) Liu, J.; Zhang, T.; Wang, Z.; Dawson, G.; Chen, W. Simple Pyrolysis of Urea into Graphitic Carbon Nitride with Recyclable Adsorption and Photocatalytic Activity. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (38), 14398. <https://doi.org/10.1039/c1jm12620b>.
- (69) Wang, H.; Zhang, L.; Chen, Z.; Hu, J.; Li, S.; Wang, Z.; Liu, J.; Wang, X. Semiconductor Heterojunction Photocatalysts: Design, Construction, and Photocatalytic Performances. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (15), 5234–5244. <https://doi.org/10.1039/c4cs00126e>.
- (70) Wang, Y.; Wang, Q.; Zhan, X.; Wang, F.; Safdar, M.; He, J. Visible Light Driven Type II Heterostructures and Their Enhanced Photocatalysis Properties: A Review. *Nanoscale* **2013**, *5* (18), 8326–8339. <https://doi.org/10.1039/c3nr01577g>.
- (71) Marschall, R. Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (17), 2421–2440. <https://doi.org/10.1002/adfm.201303214>.

- (72) Zhang, J.; Wang, Y.; Hu, S. Simulated Solar Light Responsive Carbon Nitride/TiO₂ Nanofiber Heterojunction Photocatalyst: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Performance. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2015**, *36* (1), 333–339. <https://doi.org/10.1002/bkcs.10088>.
- (73) Zhang, Z.; Jiang, D.; Li, D.; He, M.; Chen, M. Construction of SnNb₂O₆ nanosheet/g-C₃N₄ nanosheet Two-Dimensional Heterostructures with Improved Photocatalytic Activity: Synergistic Effect and Mechanism Insight. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *183*, 113–123. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.10.022>.
- (74) Ocampo-Pérez, R.; Sánchez-Polo, M.; Rivera-Utrilla, J.; Leyva-Ramos, R. Degradation of Antineoplastic Cytarabine in Aqueous Phase by Advanced Oxidation Processes Based on Ultraviolet Radiation. *Chem. Eng. J.* **2010**, *165* (2), 581–588. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.076>.
- (75) Karci, A. Degradation of Chlorophenols and Alkylphenol Ethoxylates, Two Representative Textile Chemicals, in Water by Advanced Oxidation Processes: The State of the Art on Transformation Products and Toxicity. *Chemosphere* **2014**, *99*, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.034>.
- (76) Almeida, E. Estudo de Biorremediação Dos Azo Corantes Têxteis Acid Blue 161 e Procion Red MX-5B Por Fungos Filamentosos Em Solução Simples e Solução Binária Associado a Testes de Toxicidade Com Lactuca Sativa e Artemia Salina, Unesp, 2013.
- (77) Scholz, S.; Fischer, S.; Gündel, U.; Küster, E.; Luckenbach, T.; Voelker, D. The Zebrafish Embryo Model in Environmental Risk Assessment - Applications beyond Acute Toxicity Testing. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2008**, *15* (5), 394–404. <https://doi.org/10.1007/s11356-008-0018-z>.
- (78) De Esch, C.; Slieker, R.; Wolterbeek, A.; Woutersen, R.; de Groot, D. Zebrafish as Potential Model for Developmental Neurotoxicity Testing. A Mini Review. *Neurotoxicol. Teratol.* **2012**, *34* (6), 545–553. <https://doi.org/10.1016/j.ntt.2012.08.006>.
- (79) OECD. Test No. 236: Fish Embryo Acute Toxicity (FET) Test. **2013**, No. July, 1–22. <https://doi.org/10.1787/9789264203709-en>.
- (80) Wilke, B. M.; Riepert, F.; Koch, C.; Kühne, T. Ecotoxicological Characterization

- of Hazardous Wastes. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2008**, *70* (2), 283–293. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.10.003>.
- (81) Peduto, T. A. G.; Jesus, T. A. de; Kohatsu, M. Y. Sensibilidade de Diferentes Sementes Em Ensaio de Fitotoxicidade. *Rev. Bras. Ciência, Tecnol. e Inovação* **2019**, *4* (2), 200. <https://doi.org/10.18554/rbcti.v4i2.3698>.
- (82) Gryczak, M.; Kilipper, J. T.; Costa, P. D. De; Maccari, A. Sementes de *Lactuca Sativa* Como Bioindicador de Toxicidade Em Resíduos de Construção Civil. *Rev. Technol. e Ambient.* **2018**, 233–242.
- (83) Almeida, E. J. R.; Corso, C. R. Chemosphere Comparative Study of Toxicity of Azo Dye Procion Red MX-5B Following Biosorption and Biodegradation Treatments with the Fungi *Aspergillus Niger* and *Aspergillus Terreus*. *Chemosphere* **2014**, *112*, 317–322. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.060>.
- (84) Guari, E. B.; Janaina, É.; Almeida, R. De; Jesus, M. De; Martiarena, S.; Yamagami, N. S.; Corso, C. R. Azo Dye Acid Blue 29 : Biosorption and Phytotoxicity Test. **2015**. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2611-3>.
- (85) Marcionilio, S. M. L. de O. Instituto de Química Programa de Pós-Graduação Em Tecnologias Química e Biológica Tratamento de Cloreto De 1-butil-3-metilimidazólio; Suzana Maria Loures DE Oliveira Marcionilio; Orientador : Prof . Dr . José Joaquin Linares León LINHA DE PESQUISA : Monitor, Universidade de Brasília, 2017.
- (86) Chen, X.; Low, Y.; Samia, A. C. S.; Burda, C.; Gole, J. L. Formation of Oxynitride as the Photocatalytic Enhancing Site in Nitrogen-Doped Titania Nanocatalysts: Comparison to a Commercial Nanopowder. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (1), 41–49. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400184>.
- (87) Papailias, I.; Giannakopoulou, T.; Todorova, N.; Demotikali, D.; Vaimakis, T.; Trapalis, C. Effect of Processing Temperature on Structure and Photocatalytic Properties of g-C₃N₄. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *358* (August), 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.097>.
- (88) Tauc, J. Optical Properties of Amorphous Semiconductors. *Amorph. Liq. Semicond.* **1974**, 159–220. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8705-7_4.

- (89) Tyborski, T.; Merschjann, C.; Orthmann, S.; Yang, F.; Lux-Steiner, M. C.; Schedel-Niedrig, T. Tunable Optical Transition in Polymeric Carbon Nitrides Synthesized via Bulk Thermal Condensation. *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24* (16). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/16/162201>.
- (90) Ho, Y. S.; McKay, G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochem.* **1999**, *34* (5), 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- (91) Mahmoud, M.; El-Latif, A.; Ibrahim, A. M.; Showman, M. S.; Hamide, R. R. A. Alumina/Iron Oxide Nano Composite for Cadmium Ions Removal from Aqueous Solutions. *Int. J. Nonferrous Metall.* **2013**, *2* (April), 47–62. <https://doi.org/10.4236/ijnm.2013.22007>.
- (92) Dizge, N.; Aydiner, C.; Demirbas, E.; Kobya, M.; Kara, S. Adsorption of Reactive Dyes from Aqueous Solutions by Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *150* (3), 737–746. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.027>.
- (93) Tabaraki, R.; Nateghi, A. Multimetal Biosorption Modeling of Zn²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ by Sargassum Illicifolium. *Ecol. Eng.* **2014**, *71*, 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.07.031>.
- (94) Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Royer, B.; Bach, M. V.; Dotto, G. L.; Pinto, L. A. A.; Calvete, T. Comparison of Spirulina Platensis Microalgae and Commercial Activated Carbon as Adsorbents for the Removal of Reactive Red 120 Dye from Aqueous Effluents. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *241–242*, 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.026>.
- (95) Pienack, N.; Arana, L. R.; Bensch, W.; Terraschke, H. In Situ Studies on Phase Transitions of Tris(Acetylacetonato)-Aluminum(III) Al(Acac)₃. *Crystals* **2016**, *6* (157), 1–14. <https://doi.org/10.3390/cryst6120157>.
- (96) Terraschke, H.; Rothe, M.; Tsrigoni, A. M.; Lindenberg, P.; Ruiz Arana, L.; Heidenreich, N.; Bertram, F.; Etter, M. In Situ Luminescence Analysis: A New Light on Monitoring Calcium Phosphate Phase Transitions. *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4* (7), 1157–1165. <https://doi.org/10.1039/c7qi00172j>.
- (97) Polzin, P.; Eliani, I. V.; Ströh, J.; Braun, M.; Ruser, N.; Heidenreich, N.; Rönfeldt,

- P.; Bertram, F.; Näther, C.; Wöhlbrandt, S.; Suta, M.; Terraschke, H. From Ligand Exchange to Reaction Intermediates: What Does Really Happen during the Synthesis of Emissive Complexes? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (11), 7428–7437. <https://doi.org/10.1039/c7cp07142f>.
- (98) Carvalho, K. T. G.; Nogueira, A. E.; Lopes, O. F.; Byzinski, G.; Ribeiro, C. Synthesis of g-C₃N₄/Nb₂O₅ heterostructures and Their Application in the Removal of Organic Pollutants under Visible and Ultraviolet Irradiation. *Ceram. Int.* **2017**, *43* (4), 3521–3530. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.063>.
- (99) Yulin, J. The Use of Chemicals in Aquaculture in the People's Republic of China. **2000**, No. 2000, 155–184.
- (100) Young, B. J.; Riera, N. I.; Beily, M. E.; Alina, P.; Jonathan, B.; Crespo, D. C.; Ronco, A. E. Toxicity of the Effluent from an Anaerobic Bioreactor Treating Cereal Residues on *Lactuca Sativa*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2012**, *76*, 182–186. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.09.019>.
- (101) States, U.; Prevention, P. Ecological Effects Test Guidelines Early Seedling Growth Toxicity Test. **2012**, No. January.
- (102) American Public Health Association. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 16 th.; ALPHA, Ed.; Washington, 2012.
- (103) FUNASA. *Practical Water Analysis Manual*, 4th ed.; Brasília, 2013.
- (104) Zhu, B.; Xia, P.; Ho, W.; Yu, J. Isoelectric Point and Adsorption Activity of Porous g-C₃N₄. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *344*, 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.086>.
- (105) Wu, P.; Wang, J.; Zhao, J.; Guo, L.; Osterloh, F. E. Structure Defects in g-C₃N₄ Limit Visible Light Driven Hydrogen Evolution and Photovoltage. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (47), 20338–20344. <https://doi.org/10.1039/C4TA04100C>.
- (106) Patnaik, S.; Martha, S.; Parida, K. M. An Overview of the Structural, Textural and Morphological Modulations of g-C₃N₄ towards Photocatalytic Hydrogen Production. *RSC Adv.* **2016**, *6* (52), 46929–46951. <https://doi.org/10.1039/c5ra26702a>.
- (107) Moshtaghi, S.; Gholamrezaei, S.; Salavati, M. New Controllable Procedure for

- Preparation of SrSnO₃ Nanostructures : Photo-Degradation of Azo Dyes and Photovoltaic Measurement. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2015**. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3769-6>.
- (108) Bao, Y.; Chen, K. AgCl/Ag/g-C₃N₄ Hybrid Composites: Preparation, Visible Light-Driven Photocatalytic Activity and Mechanism. *Nano-Micro Lett.* **2016**, *8* (2), 182–192. <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0076-y>.
- (109) Liu, Q.; Dai, J.; Zhang, X.; Zhu, G.; Liu, Z.; Ding, G. Perovskite-Type Transparent and Conductive Oxide Films: Sb- and Nd-Doped SrSnO₃. *Thin Solid Films* **2011**, *519* (18), 6059–6063. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.03.038>.
- (110) Sureshkumar, T.; Thiripuranthagan, S.; Paskalis, S. M. K.; Kumaravel, S.; Kannan, K.; Devarajan, A. Synthesis, Characterization and Photodegradation Activity of Graphitic C₃N₄-SrTiO₃ nanocomposites. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2018**, *356*, 425–439. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.01.027>.
- (111) You, Y.; Wang, S.; Xiao, K.; Ma, T.; Zhang, Y.; Huang, H. Z-Scheme g-C₃N₄/Bi₄NbO₈Cl Heterojunction for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *acssuschemeng.8b03075*. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03075>.
- (112) Gu, W.; Lu, F.; Wang, C.; Kuga, S.; Wu, L.; Huang, Y.; Wu, M. Face-to-Face Interfacial Assembly of Ultrathin g-C₃N₄ and Anatase TiO₂ Nanosheets for Enhanced Solar Photocatalytic Activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (34), 28674–28684. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10010>.
- (113) Huang, L.; Li, Y.; Xu, H.; Xu, Y.; Xia, J.; Wang, K.; Li, H.; Cheng, X. Synthesis and Characterization of CeO₂/g-C₃N₄ Composites with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *RSC Adv.* **2013**, *3* (44), 22269. <https://doi.org/10.1039/c3ra42712a>.
- (114) Yu, W.; Xu, D.; Peng, T. Enhanced Photocatalytic Activity of g-C₃N₄ for Selective CO₂ Reduction to CH₃OH via Facilitate Coupling of ZnO: A Direct Z-Scheme Mechanism. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 1–12. <https://doi.org/10.1039/C5TA05503B>.
- (115) Iwano, Y.; Kittaka, T.; Tabuchi, H.; Soukawa, M.; Kunitsugu, S.; Takarabe, K.; Itoh, K. Study of Amorphous Carbon Nitride Films Aiming at White Light Emitting Devices. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47* (10 PART 1), 7842–7844.

<https://doi.org/10.1143/JJAP.47.7842>.

- (116) Wang, C.; Sahay, P. Breath Analysis Using Laser Spectroscopic Techniques: Breath Biomarkers, Spectral Fingerprints, and Detection Limits. *Sensors* **2009**, *9* (10), 8230–8262. <https://doi.org/10.3390/s91008230>.
- (117) Praus, P.; Svoboda, L.; Dvorský, R.; Reli, M. Nanocomposites of SnO₂ and g-C₃N₄: Preparation, Characterization and Photocatalysis under Visible LED Irradiation. *Ceram. Int.* **2017**, No. October, 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.170>.
- (118) Liqiang, J.; Yichun, Q.; Baiqi, W.; Shudan, L. Review of Photoluminescence Performance of Nano-Sized Semiconductor Materials and Its Relationships with Photocatalytic Activity. **2006**, *90*, 1773–1787. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.11.007>.
- (119) Longo, V. M.; Cavalcante, L. S.; Erlo, R.; Mastelaro, V. R. Strong Violet – Blue Light Photoluminescence Emission at Room Temperature in SrZrO₃: Joint Experimental and Theoretical Study. **2008**, *56*, 2191–2202. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.12.059>.
- (120) Kelly, J.; Souza, D. De. Avaliação Fotocatalítica de Niobatos Lamelares: Influência Dos Métodos de Síntese, Aspectos Teóricos e Experimentais. **2018**.
- (121) Honório, L. M. C. Propriedades Fotocatalíticas de SrSnO₃ e Derivados: Eficiência Na Degradação de Corantes, Otimização Nos Parâmetros de Reação e Avaliação Toxicológica, 2018.
- (122) Hashimoto, K. Detection of Active Oxidative Species in TiO₂ Photocatalysis Using the Fluorescence Technique. **2000**, *2*, 207–210.
- (123) Ye, R.; Fang, H.; Zheng, Y.-Z.; Li, N.; Wang, Y.; Tao, X. Fabrication of CoTiO₃/g-C₃N₄ Hybrid Photocatalysts with Enhanced H₂ Evolution: Z-Scheme Photocatalytic Mechanism Insight. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (22), 13879–13889. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01850>.
- (124) Watanabe, T.; Takizawa, T.; Honda, K. Photocatalysis through Excitation of Adsorbates. 1. Highly Efficient N-Deethylation of Rhodamine B Adsorbed to Cadmium Sulfide. *J. Phys. Chem.* **2005**, *81* (19), 1845–1851.

<https://doi.org/10.1021/j100534a012>.

- (125) Martínez-de la Cruz, A.; Pérez, U. M. G. Photocatalytic Properties of BiVO₄ Prepared by the Co-Precipitation Method: Degradation of Rhodamine B and Possible Reaction Mechanisms under Visible Irradiation. *Mater. Res. Bull.* **2010**, *45* (2), 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.09.029>.
- (126) He, Z.; Sun, C.; Yang, S.; Ding, Y.; He, H.; Wang, Z. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by Bi₂WO₆ with Electron Accepting Agent under Microwave Irradiation: Mechanism and Pathway. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162* (2–3), 1477–1486. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.047>.
- (127) Merka, O.; Yarovyi, V.; Bahnemann, D. W.; Wark, M. PH-Control of the Photocatalytic Degradation Mechanism of Rhodamine B over Pb₃Nb₄O₁₃. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (16), 8014–8023. <https://doi.org/10.1021/jp108637r>.
- (128) Sayed, F. N.; Grover, V.; Mandal, B. P.; Tyagi, A. K. Influence of La³⁺ Substitution on Electrical and Photocatalytic Behavior of Complex Bi₂Sn₂O₇ Oxides. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (21), 10929–10938. <https://doi.org/10.1021/jp400248j>.
- (129) Fikry, M.; Omar, M. M.; Ismail, L. Z. Effect of Host Medium on the Fluorescence Emission Intensity of Rhodamine B in Liquid and Solid Phase. *J. Fluoresc.* **2009**, *19* (4), 741–746. <https://doi.org/10.1007/s10895-009-0470-2>.
- (130) Wu, T.; Liu, G.; Zhao, J.; Serpone, N. Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous TiO₂ Dispersions. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (1), 5845–5851. [https://doi.org/S1089-5647\(98\)00922-5](https://doi.org/S1089-5647(98)00922-5).
- (131) Cañizares, P.; Lobato, J.; Paz, R.; Rodrigo, M. A.; Sáez, C. Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Olive-Oil Mills Wastewater. *Chemosphere* **2007**, *67* (4), 832–838. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.064>.
- (132) Hill, A. J.; Teraoka, H.; Heideman, W.; Peterson, R. E. Zebrafish as a Model Vertebrate for Investigating Chemical Toxicity. *Toxicol. Sci.* **2005**, *86* (1), 6–19. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfi110>.
- (133) Aiube, C. M.; Lobo, T. M.; Sousa-Moura, D.; Ferraz, I. B. M.; Osugi, M. E.; Grisolia, C. K.; Oliveira, R.; Weber, I. T. Study of YVO₄ as a Photocatalyst:

- Correlation between Synthetic Route and Ecotoxicity. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, 6 (2), 2846–2854. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.011>.
- (134) Singh, B. P.; Gaydardzhiev, S.; Ay, P. Stabilization of Aqueous Silicon Nitride Suspension with Dolapix A88. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2006**, 27 (1), 91–97. <https://doi.org/10.1081/DIS-200066756>.
- (135) Hii, S. L.; Yong, S. Y.; Wong, C. L. Removal of Rhodamine B from Aqueous Solution by Sorption on *Turbinaria Conoides* (Phaeophyta). *J. Appl. Phycol.* **2009**, 21 (5), 625–631. <https://doi.org/10.1007/s10811-009-9448-3>.
- (136) Mall, I. D.; Srivastava, V. C.; Agarwal, N. K. Removal of Orange-G and Methyl Violet Dyes by Adsorption onto Bagasse Fly Ash - Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analyses. *Dye. Pigment.* **2006**, 69 (3), 210–223. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.03.013>.
- (137) Vadivelan, V.; Vasanth Kumar, K. Equilibrium, Kinetics, Mechanism, and Process Design for the Sorption of Methylene Blue onto Rice Husk. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 286 (1), 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.007>.
- (138) Ho, Y. S.; McKay, G. The Kinetics of Sorption of Basic Dyes from Aqueous Solution by Sphagnum Moss Peat. *Can. J. Chem. Eng.* **1998**, 76 (4), 822–827. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450760419>.
- (139) Bhattacharya, K. G.; Sharma, A. Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption on Neem (*Azadirachta Indica*) Leaf Powder. *Dye. Pigment.* **2005**, 65 (1), 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.06.016>.
- (140) Hall, K. R.; Eagleton, L. C.; Acrivos, A.; Vermeulen, T. Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1966**, 5 (2), 212–223. <https://doi.org/10.1021/i160018a011>.
- (141) Raven, K. P.; Jain, A.; Loeppert, R. H. Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Kinetics, Equilibrium, and Adsorption Envelopes. **1998**, 32 (3), 344–349.
- (142) Zhao, X.; Xiao, B.; Fletcher, A. J.; Thomas, K. M.; Bradshaw, D.; Rosseinsky, M. J. Hysteretic Adsorption and Desorption of Hydrogen by Nanoporous Metal-Organic Frameworks. **2004**, 306 (November), 1012–1016.

- (143) Munagapati, V. S.; Kim, D. S. Equilibrium Isotherms, Kinetics, and Thermodynamics Studies for Congo Red Adsorption Using Calcium Alginate Beads Impregnated with Nano-Goethite. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2017**, *141* (March), 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.03.036>.
- (144) Walker, G. M.; Weatherley, L. R. Adsorption of Dyes from Aqueous Solution - The Effect of Adsorbent Pore Size Distribution and Dye Aggregation. *Chem. Eng. J.* **2001**, *83* (3), 201–206. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00257-6](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00257-6).
- (145) Coates, E. Aggregation of Dyes in Aqueous Solutions. *J. Soc. Dye. Colour.* **1969**, *89* (4), 355–368. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1973.tb03138.x>.
- (146) Dakiky, M.; Nemcova, I. Aggregation of o,O'- Dihydroxy Azo Dyes III. Effect of Cationic, Anionic and Non-Ionic Surfactants on the Electronic Spectra of 2-Hydroxy-5-Nitrophenylazo-4-[3-Methyl-1-(4"-Sulfohenyl)-5-Pyrazolone]. *Dye. Pigment.* **2000**, *44* (3), 181–193. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(99\)00086-8](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(99)00086-8).
- (147) Khalili, F.; Al-Banna, G. Adsorption of Uranium(VI) and Thorium(IV) by Insolubilized Humic Acid from Ajloun Soil - Jordan. *J. Environ. Radioact.* **2015**, *146*, 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.03.035>.
- (148) Bayazit, Ş. S.; Kerkez, Ö. Hexavalent Chromium Adsorption on Superparamagnetic Multi-Wall Carbon Nanotubes and Activated Carbon Composites. *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, *92* (11), 2725–2733. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.02.007>.
- (149) Kuo, C. Y.; Wu, C. H.; Wu, J. Y. Adsorption of Direct Dyes from Aqueous Solutions by Carbon Nanotubes: Determination of Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Parameters. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *327* (2), 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.08.038>.
- (150) Silva, J. P.; Sousa, S.; Rodrigues, J.; Antunes, H.; Porter, J. J.; Gonçalves, I.; Ferreira-Dias, S. Adsorption of Acid Orange 7 Dye in Aqueous Solutions by Spent Brewery Grains. *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *40* (3), 309–315. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.03.010>.
- (151) Bhatkhande, D. S.; Pangarkar, V. G.; Beenackers, A. A. C. M. Photocatalytic Degradation for Environmental Applications – a Review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, *77*, 102–116. <https://doi.org/10.1002/jctb.532>.

- (152) Tunesi, S.; Anderson, M. Influence of Chemisorption on the Photodecomposition of Salicylic Acid and Related Compounds Using Suspended TiO₂ Ceramic Membranes. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3399–3405. <https://doi.org/10.1021/j100161a078>.
- (153) Tanaka, K.; Padermpole, K.; Hisanaga, T. Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dyes. *Water Res.* **2000**, *34* (1), 327–333.
- (154) Jones, B. A. P.; Z, R. J. W. Dry Phase Titanium Dioxide-Mediated Photocatalysis : Basis for in Situ Surface Destruction of Hazardous Chemicals. **1997**, No. TiO 2, 974–981. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1997\)123:10\(974\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1997)123:10(974)).
- (155) Nascimento, C. C.; Andrade, G. R. S.; Santos, O. S.; Neto, E. T.; Costa, S. S. L.; Gimenez, I. F. Biosilica from Diatomaceous Earth as Support to CdS-Mediated Photocatalysis in Dry and Aqueous Phase. *Mater. Des.* **2017**, *127*, 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.070>.
- (156) Cecilia, M.; Ronco, A. Ensayo de Toxicidad Aguda Con Semillas de Lechuga Lactuca Sativa L . **2004**, 55–68.
- (157) Teixeira, A. R. F. A.; de Meireles Neris, A.; Longo, E.; de Carvalho Filho, J. R.; Hakki, A.; Macphee, D.; dos Santos, I. M. G. SrSnO₃ Perovskite Obtained by the Modified Pechini Method—Insights about Its Photocatalytic Activity. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2019**, *369* (October 2018), 181–188. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.028>.
- (158) Li, X.; Ye, J. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over Pb₃Nb₄O₁₃/Fumed SiO₂ Composite under Visible Ligth Irradiation. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13109–13116.
- (159) WHO; UNICEF. *Progress on Drinking Water and Sanitation*; 2014.
- (160) Candia-Onfray, C.; Espinoza, N.; Sabino da Silva, E. B.; Toledo-Neira, C.; Espinoza, L. C.; Santander, R.; García, V.; Salazar, R. Treatment of Winery Wastewater by Anodic Oxidation Using BDD Electrode. *Chemosphere* **2018**, *206*, 709–717. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.175>.
- (161) Adams, C. D.; Scanlan, P. A.; Secrist, N. D. Oxidation and Biodegradability Enhancement of 1,4-Dioxane Using Hydrogen Peroxide and Ozone. *Environ. Sci.*

- Technol.* **1994**, 28 (11), 1812–1818. <https://doi.org/10.1021/es00060a010>.
- (162) Desa, A. L.; Hairom, N. H. H.; Sidik, D. A. B.; Misdan, N.; Yusof, N.; Ahmad, M. K.; Mohammad, A. W. A Comparative Study of ZnO-PVP and ZnO-PEG Nanoparticles Activity in Membrane Photocatalytic Reactor (MPR) for Industrial Dye Wastewater Treatment under Different Membranes. *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, 7 (3), 103143. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103143>.
- (163) Lam, S. M.; Sin, J. C.; Lin, H.; Li, H.; Lim, J. W.; Zeng, H. A Z-Scheme WO₃ Loaded-Hexagonal Rod-like ZnO/Zn Photocatalytic Fuel Cell for Chemical Energy Recuperation from Food Wastewater Treatment. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 514 (February), 145945. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145945>.
- (164) Barakat, M. A.; Anjum, M.; Kumar, R.; Alafif, Z. O.; Oves, M.; Ansari, M. O. Design of Ternary Ni(OH)₂/Graphene Oxide/TiO₂ Nanocomposite for Enhanced Photocatalytic Degradation of Organic, Microbial Contaminants, and Aerobic Digestion of Dairy Wastewater. *J. Clean. Prod.* **2020**, 258. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120588>.
- (165) Aboubaraka, A. E.; Aboelfetoh, E. F.; Ebeid, E. M. Coagulation Effectiveness of Graphene Oxide for the Removal of Turbidity from Raw Surface Water. *Chemosphere* **2017**, 181, 738–746. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.137>.
- (166) Giannakis, S.; Voumard, M.; Grandjean, D.; Magnet, A.; De Alencastro, L. F.; Pulgarin, C. Micropollutant Degradation, Bacterial Inactivation and Regrowth Risk in Wastewater Effluents: Influence of the Secondary (Pre)Treatment on the Efficiency of Advanced Oxidation Processes. *Water Res.* **2016**, 102, 505–515. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.06.066>.
- (167) WHO. *Water Quality and Health - Review of Turbidity: Information for Regulators and Water Suppliers*; 2017.
- (168) Bu, X.; Yang, S.; Bu, Y.; He, P.; Yang, Y.; Wang, G.; Li, H.; Wang, P.; Wang, X.; Ding, G.; Yang, J.; Xie, X. Highly Active Black TiO₂/N-Doped Graphene Quantum Dots Nanocomposites for Sunlight Driven Photocatalytic Sewage Treatment. *ChemistrySelect* **2018**, 3 (1), 201–206. <https://doi.org/10.1002/slct.201702309>.

- (169) Márquez, G.; Rodríguez, E. M.; Beltrán, F. J.; Álvarez, P. M. Solar Photocatalytic Ozonation of a Mixture of Pharmaceutical Compounds in Water. *Chemosphere* **2014**, *113*, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.093>.
- (170) Law, Y.; Jacobsen, G. E.; Smith, A. M.; Yuan, Z.; Lant, P. Fossil Organic Carbon in Wastewater and Its Fate in Treatment Plants. *Water Res.* **2013**, *47* (14), 5270–5281. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.002>.
- (171) Dignac, M. F.; Ginestet, P.; Rybacki, D.; Bruchet, A.; Urbain, V.; Scribe, P. Fate of Wastewater Organic Pollution during Activated Sludge Treatment: Nature of Residual Organic Matter. *Water Res.* **2000**, *34* (17), 4185–4194. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00195-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00195-0).
- (172) Razaviarani, V.; Zazo, J. A.; Casas, J. A.; Jaffé, P. R. Coupled Fenton-Denitrification Process for the Removal of Organic Matter and Total Nitrogen from Coke Plant Wastewater. *Chemosphere* **2019**, *224*, 653–657. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.178>.
- (173) US Environmental Protection Agency. *Guidelines for Water Reuse*; 2012; Vol. 26. <https://doi.org/EPA16251R-921004>.
- (174) Toze, S. Reuse of Effluent Water - Benefits and Risks. *Agric. Water Manag.* **2006**, *80* (1-3 SPEC. ISS.), 147–159. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2005.07.010>.
- (175) Da Fonseca, A. F.; Herpin, U.; De Paula, A. M.; Victória, R. L.; Melfi, A. J. Agricultural Use of Treated Sewage Effluents: Agronomic and Environmental Implications and Perspectives for Brazil. *Sci. Agric.* **2007**, *64* (2), 194–209. <https://doi.org/10.1590/s0103-90162007000200014>.
- (176) da Fonseca, A. F.; Melfi, A. J.; Monteiro, F. A.; Montes, C. R.; Almeida, V. V. de; Herpin, U. Treated Sewage Effluent as a Source of Water and Nitrogen for Tifton 85 Bermudagrass. *Agric. Water Manag.* **2007**, *87* (3), 328–336. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2006.08.004>.
- (177) Oron, G.; Campos, C.; Gillerman, L.; Salgot, M. Wastewater Treatment, Renovation and Reuse for Agricultural Irrigation in Small Communities. *Agric. Water Manag.* **1999**, *38* (3), 223–234. [https://doi.org/10.1016/S0378-3774\(98\)00066-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3774(98)00066-3).

- (178) Zou, L.; Zhu, B. Enhancing the Reuse of Treated Effluent by Photocatalytic Process. *J. Adv. Oxid. Technol.* **2007**, *10* (2), 273–281. <https://doi.org/10.1515/jaots-2007-0208>.
- (179) WHO. Health Guidelines for the Use of Wastewater in Agriculture and Aquaculture. 1989.
- (180) Kathijotes, N.; Panayiotou, C. Wastewater Reuse for Irrigation and Seawater Intrusion: Evaluation of Salinity Effects on Soils in Cyprus. *J. Water Reuse Desalin.* **2014**, *3* (4), 392–401. <https://doi.org/10.2166/wrd.2013.072>.
- (181) de Sousa Filho, I. A.; Lobo, T. M.; Grisolia, C. K.; Weber, I. T.; Osugi, M. E. Toxicological Study of the Degradation Products of Antineoplastic Agent Etoposide in Commercial Formulation Treated by Heterogeneous Photocatalysis Using SrSnO₃. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *2018* (Inca), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1524-2>.
- (182) Rengifo-Herrera, J. A.; Pierzchała, K.; Sienkiewicz, A.; Forró, L.; Kiwi, J.; Pulgarin, C. Abatement of Organics and Escherichia Coli by N, S Co-Doped TiO₂ under UV and Visible Light. Implications of the Formation of Singlet Oxygen (¹O₂) under Visible Light. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *88* (3–4), 398–406. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.10.025>.
- (183) Rengifo-Herrera, J. A.; Kiwi, J.; Pulgarin, C. N, S Co-Doped and N-Doped Degussa P-25 Powders with Visible Light Response Prepared by Mechanical Mixing of Thiourea and Urea. Reactivity towards E. Coli Inactivation and Phenol Oxidation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2009**, *205* (2–3), 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.04.015>.
- (184) Synnott, D. W.; Seery, M. K.; Hinder, S. J.; Michlits, G.; Pillai, S. C. Anti-Bacterial Activity of Indoor-Light Activated Photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *130–131*, 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.10.020>.
- (185) Podporska-Carroll, J.; Panaitescu, E.; Quilty, B.; Wang, L.; Menon, L.; Pillai, S. C. Antimicrobial Properties of Highly Efficient Photocatalytic TiO₂ Nanotubes. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *176–177*, 70–75. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.029>.
- (186) Rengifo-Herrera, J. A.; Mielczarski, E.; Mielczarski, J.; Castillo, N. C.; Kiwi, J.;

- Pulgarin, C. Escherichia Coli Inactivation by N, S Co-Doped Commercial TiO₂ Powders under UV and Visible Light. *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *84* (3–4), 448–456. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.04.030>.
- (187) Rengifo-Herrera, J. A.; Pulgarin, C. Photocatalytic Activity of N, S Co-Doped and N-Doped Commercial Anatase TiO₂ Powders towards Phenol Oxidation and E. Coli Inactivation under Simulated Solar Light Irradiation. *Sol. Energy* **2010**, *84* (1), 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2009.09.008>.
- (188) Rizzo, L.; Manaia, C.; Merlin, C.; Schwartz, T.; Dagot, C.; Ploy, M. C.; Michael, I.; Fatta-Kassinos, D. Urban Wastewater Treatment Plants as Hotspots for Antibiotic Resistant Bacteria and Genes Spread into the Environment: A Review. *Sci. Total Environ.* **2013**, *447*, 345–360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.032>.
- (189) CONAMA. *CONAMA Resolution N° 20, 18th June, 1986*; 1986; pp 20–30.

9. APÊNDICE

Figura AI- Curvas de adsorção/dessorção de N₂ para determinação da área superficial específica pelo método BET: (A) SrSnO₃; (B) g-C₃N₄; (C) SSO1; (D) SSO2; (E) SSO3; (F) SSO4.

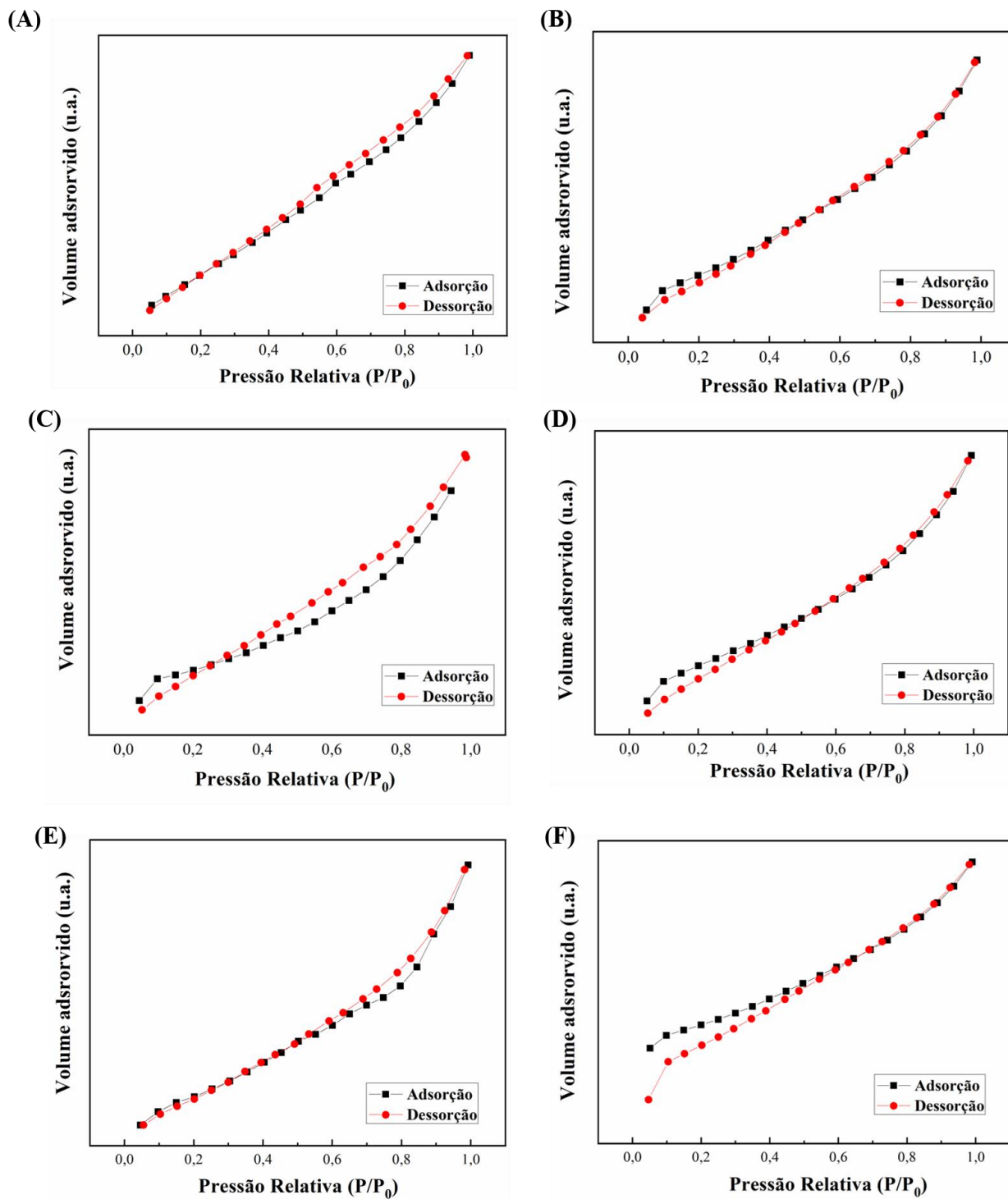


Figura AII- Espectros de emissão do ácido 2-hidroxitereftálico utilizando os diferentes catalisadores irradiados com lâmpada UV: (A) SrSnO₃, (B) g-C₃N₄ e (C) SSO₃ e irradiados por luz solar (A) SrSnO₃, (B) g-C₃N₄ e (C) SSO₃.

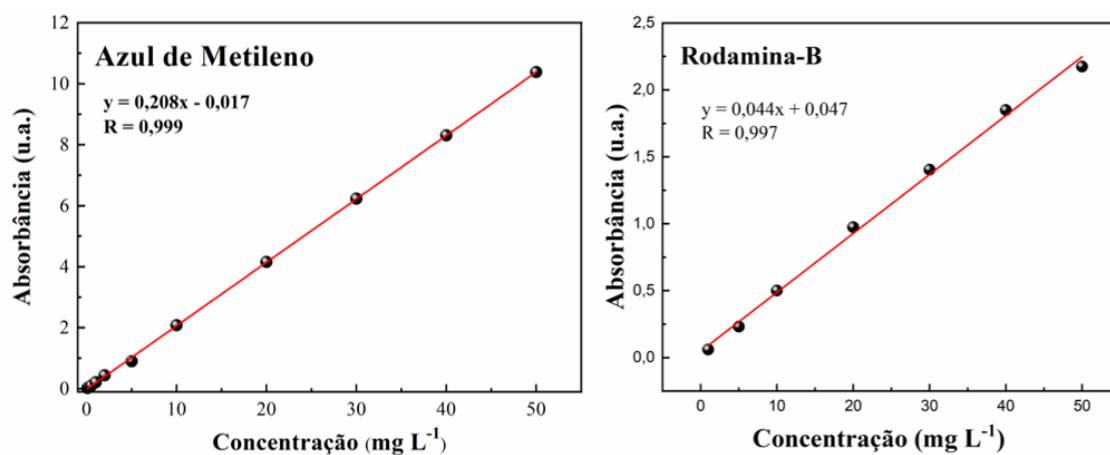
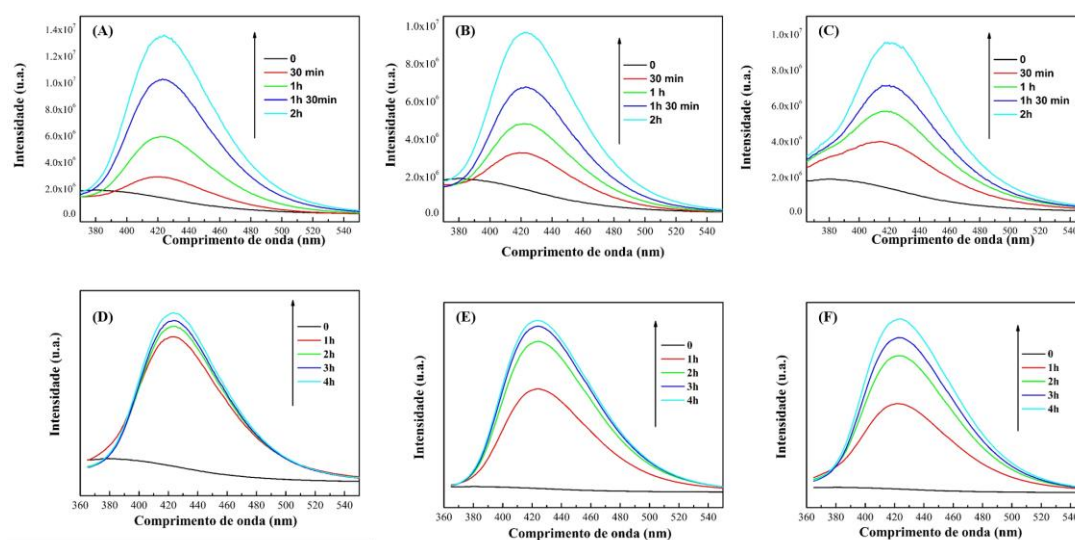
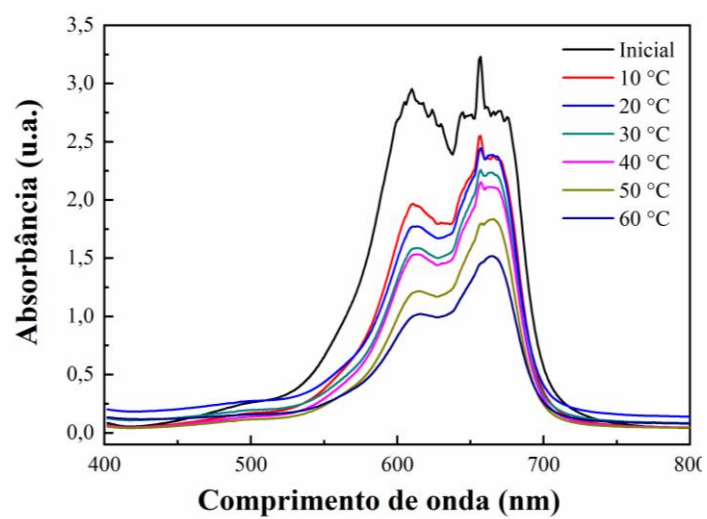


Figura AIII- Curvas de calibração UV-Vis.

Figura AIV- Adsorção do AM (30 mg L^{-1}) em diferentes temperaturas



10. ANEXO

Tabela I- NMP com limite de confiança de 95% para várias combinações de resultados positivos quando 5 tubos são usados para cada diluição (1:1, 1:10 e 1:100)

Combinação de positivos	NMP mL ⁻¹	Limites	
		Inferior	Superior
0-0-0	<2	-	-
0-0-1	2	1	10
0-1-0	2	1	10
0-2-0	4	1	13
1-0-0	2	1	11
1-0-1	4	1	15
1-1-0	4	1	15
1-1-1	6	2	18
1-2-0	6	2	18
2-0-0	4	1	17
2-0-1	7	2	20
2-1-0	7	2	21
2-1-1	9	3	24
2-2-0	9	3	25
2-3-0	12	5	29
3-0-0	8	3	24
3-0-1	11	4	29
3-1-0	11	4	29
3-1-1	14	6	35
3-2-0	14	6	35
3-2-1	17	7	40
4-0-0	13	5	38
4-0-1	17	7	45
4-1-0	17	7	46
4-1-1	21	9	55

4-1-2	22	12	63
4-2-0	26	9	56
4-2-1	26	12	65
4-3-0	27	12	67
4-3-1	33	15	77
4-4-0	34	16	80
5-0-0	23	9	86
5-0-1-	30	10	110
5-0-2	40	20	140
5-1-0	30	10	120
5-1-1	50	20	150
5-1-2	60	30	180
5-2-0	50	20	170
5-2-1	70	30	210
5-2-2	90	40	250
5-3-0	80	30	250
5-3-1	110	40	300
5-3-2	140	60	360
5-3-3	170	80	410
5-4-0	130	50	390
5-4-1	170	70	480
5-4-2	220	100	560
5-4-3	280	120	690
5-4-4	350	160	820
5-5-0	240	100	940
5-5-1	300	100	1300
5-5-2	500	200	2000
5-5-3	900	300	2900
5-5-4	1600	600	5300
5-5-5	≥1600	-	-

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE Mestrado OU TESE DE
DOUTORADO

Declaro que a presente tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifique e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 30 de dezembro de 2020.

Assinatura do/a discente: Idris Filho

Programa: PPGA

Nome completo: Idris Alves de Sousa Filho

Título do Trabalho: Banca por fotocatalisadores ativos no visível - Estudo dos sistemas $\text{SnSnO}_3:\text{N}$ e $\text{SnSnO}_3/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$

Nível: () Mestrado Doutorado

Orientador/a: Ingrid Jávora Weber