

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS
ESCOLA DE ENGENHARIA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGE3M
Laboratório de Corrosão, Recuperação e Reciclagem de Materiais (LACOR)

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO SÓLIDA DE $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ E
AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA HETEROJUNÇÃO TIPO II NA DEGRADAÇÃO
DA ERITROMICINA

Louidi Lauer Albornoz

Engenheiro Químico e Mestre em Engenharia, área de concentração: Ciência e Tecnologia
dos Materiais

Porto Alegre, maio 2021.

Louidi Lauer Alborno

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO SÓLIDA DE
 $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ E AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA
HETEROJUNÇÃO TIPO II NA DEGRADAÇÃO DA
ERITROMICINA

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia na área de Concentração: Ciência e Tecnologias dos Materiais

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Andréa Moura Bernardes – PPGE3M

Coorientador: Dr. Juan Pablo Raúl Bortolozzi - UNL

Porto Alegre, maio 2021.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões Mendes

Vice-Reitora: Patricia Helena Lucas Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretora: Carla Schwengber ten Caten

Vice-Diretor: Afonso Reguly

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

Coordenador: Afonso Reguly

Coordenadora substituta: Andréa Moura Bernardes

CIP - Catalogação na Publicação

Albornoz, Louidi Lauer

Síntese e caracterização da solução sólida de
Ti_{1-x}Sn_xO₂ e avaliação fotocatalítica da heterojunção
tipo II na degradação da eritromicina / Louidi Lauer
Albornoz. -- 2021.

177 f.

Orientadora: Andréa Moura Bernardes.

Coorientador: Juan Pablo Raúl Bortolozzi.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

1. Washcoating. 2. Heterojunção tipo II. 3. Solução
sólida de Ti_{1-x}Sn_xO₂. 4. Fotocatálise heterogênea. 5.
Eritromicina. I. Bernardes, Andréa Moura, orient. II.
Bortolozzi, Juan Pablo Raúl, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

LOUIDI LAUER ALBORNOZ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO SÓLIDA DE $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ E
AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA HETEROJUNÇÃO TIPO II NA
DEGRADAÇÃO DE ERITROMICINA**

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. Andréa Moura Bernardes

Coorientador: Dr. Juan Pablo Raúl Bortolozzi

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Ênio Leandro Machado – UNISC

Dr.^a. Maria Alicia Ulla – INCAPE – FIQ – UNL – CONICET

Dr.^a. Marla Azário Lansarin – DEQUI – UFRGS

Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva – IPH – UFRGS

Prof. Afonso Reguly

Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais (Christiane e Luís Anderson) por todo o amor incondicional ao longo de toda essa jornada.

Gostaria de agradecer também ao meu padrasto (Silvio), irmãos (Lorenzo e Eduardo), avós (Silvio & Elisabeth e Tânia & Newton), e todos familiares, que devido ao tamanho de todas famílias que possuo me impedem de citar todos aqui, que me proporcionaram a oportunidade de me dedicar aos estudos de forma integral e que, sem este apoio fundamental, nada disto teria acontecido.

Gostaria de agradecer a presença, paciência e amor da minha esposa Aline em todos os momentos difíceis e complicados nesses últimos anos. Que estes anos juntos sejam apenas uma pequena fração do que iremos percorrer na nossa jornada.

Agradeço a minha orientadora professora Dr^a. Andréa Moura Bernardes e ao coorientador Dr. Juan Pablo Raúl Bortolozzi pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pelas diversas reuniões de dúvidas e sugestões na condução desta tese e pelo reconhecimento em oportunidades importantes para minha carreira profissional.

Agradeço ao Dr. Ezequiel David Banús, professora Dr^a. Maria Alicia Ulla e professor Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva pelos sábios conselhos, ajuda durante os experimentos e momentos de descontração que aumentaram em muito a qualidade e tornaram muito mais fácil esse trabalho.

Agradeço a todos meus colegas do IPH, principalmente a Química Jéssica e ao Engenheiro Tiago Centurião, pelos conselhos, coletas, ajuda e imenso aprendizado.

Agradeço a banca examinadora pelos comentários extremamente pertinentes que agregaram muito valor a esta tese.

E finalmente agradeço à CAPES, CNPq, CITED e FAPERGS pelo apoio financeiro.

RESUMO

Essa tese de doutorado avaliou a produção, através da metodologia de *washcoating*, e a caracterização físico-química da superfície de 5 fotocatalisadores suportados, sendo um recoberto apenas com dióxido de titânio (TiO_2) e os outros quatro recobertos, por diferentes metodologias, com TiO_2 dopado com estanho (Sn), visando a obtenção de uma solução sólida de $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ e a formação da heterojunção tipo II. Os fotocatalisadores suportados foram avaliados cataliticamente através do tratamento de soluções contendo eritromicina (ERI) pelo processo de fotocatalise heterogênea (FH) sendo realizada a comparação entre os fotocatalisadores suportados produzidos e um fotocatalisador de composição de $\text{Ti}/\text{TiO}_2(70\%)\text{RuO}_2(30\%)$. A avaliação fotocatalítica foi realizada, para cada fotocatalisador, em um reator utilizando diferentes fontes de radiação e diferentes matrizes aquosas. Foram realizados ensaios de adsorção, fotólise direta (FD), FH com adição de sequestrantes de radicais e de fitotoxicidade aguda. Os resultados de caracterização superficial dos fotocatalisadores produzidos indicaram que o recobrimento apresentou elevada qualidade, distribuição homogênea e elevada aderência. A relação de Sn:Ti nos fotocatalisadores variaram entre 0,002-0,180. O fotocatalisador suportado produzido através da adição de oxalato de Sn apresentou aumento dos valores das constantes, volume da célula unitária e da distância interplanar indicando que ocorreu a substituição de Ti^{4+} por Sn^{4+} na rede cristalina do TiO_2 . Os resultados de avaliação catalítica mostraram que a FD não degrada e mineraliza efetivamente as soluções de ERI, devido à baixa absorção da radiação UV-A pela molécula de ERI. Os ensaios de FH mostraram que o fotocatalisador suportado produzido através da adição de oxalato de Sn apresentou os melhores resultados de estabilidade (98,2%), degradação (65%) e mineralização (47%), devido à maior formação de radicais HO^\bullet . A influência da fonte de radiação nos ensaios de FD e FH mostrou que, apesar dos maiores valores de degradação e mineralização obtidos com a lâmpada de 18 W, a eficiência fotônica é superior para a lâmpada de 9 W, sendo a lâmpada de 9 W 50% e 40% mais eficiente na degradação e mineralização, respectivamente, em relação à lâmpada de 18 W. A avaliação da matriz aquosa mostrou que a presença de compostos orgânicos e inorgânicos na água subterrânea ocasiona uma menor degradação e mineralização da ERI. As análises dos subprodutos indicaram a formação de compostos fenólicos, ftalatos e alcanos cíclicos após os testes de FH o que pode ter ocasionado a fitotoxicidade aguda constatada nos ensaios com *Allium cepa*. Considerando-se todos os resultados obtidos, pode-se afirmar que a metodologia *washcoating*, para a produção de fotocatalisadores suportados a base de Ti dopados com Sn, através da adição de oxalato de Sn, produziu catalisadores com atividade catalítica e estrutural que permanece após sucessivos ensaios de degradação, o que indica que os fotocatalisadores produzidos apresentam potencial para a utilização em escala piloto.

Palavras chave: *Washcoating*; heterojunção tipo II; solução sólida de $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$; fotocatalise heterogênea; eritromicina.

ABSTRACT

In this doctoral Thesis, the preparation by the “washcoating” method and the physicochemical characterization of 5 structured photocatalysts were performed. One mesh was covered only with titanium dioxide (TiO_2) and the other four were covered by different methodologies with Sn-doped TiO_2 , in order to obtain a solid solution of $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ and the formation of type II heterojunction. The structured photocatalysts were catalytically evaluated through the treatment of erythromycin (ERY) containing solutions by the heterogeneous photocatalysis (HP) process. Moreover, the five structured photocatalysts synthesized were compared with a $\text{Ti/TiO}_2(70\%)\text{RuO}_2(30\%)$ commercial one. For each photocatalyst, the photocatalytic evaluation was performed in a reactor with internal recirculation using different radiation sources and different aqueous matrices. Adsorption, direct photolysis (DP), HP with and without the addition of radical scavengers (SCAV) and acute phytotoxicity tests were performed. The results of surface characterization of the produced photocatalysts indicated that the coating showed high quality, homogeneous distribution and high adherence. The Sn: Ti ratio in the structured photocatalysts varied between 0.002-0.180. The structured photocatalyst produced by the addition of Sn oxalate presented an increase in the values of the constants, unit cell volume and interplanar distance indicating that the replacement of Ti^{4+} by Sn^{4+} occurred in the crystalline network of TiO_2 . On the other hand, the results of the catalytic evaluation showed that the DP does not effectively degrade and mineralize the ERY solutions, due to the low adsorption of UV-A radiation by the ERY molecule. The HP and SCAV tests showed that the structured photocatalyst produced by the addition of Sn oxalate presented the best stability (98.2%), degradation (65%) and mineralization (47%), due to a greater formation of HO^\bullet radicals. The influence of the radiation source in the DP and HP tests showed that, despite the higher degradation and mineralization values were obtained with the 18 W lamp, the photonic efficiency of the 9 W lamp is superior, being 50% and 40% more efficient in degradation and mineralization, respectively, compared to the 18 W lamp. The evaluation of the aqueous matrix showed that the presence of organic and inorganic compounds in underground water decreases the degradation and mineralization of the ERY. By-product's analysis indicated the formation of phenolic, phthalates compounds and cyclic alkanes compounds after the HP tests. These compounds may have caused the toxicity found in the tests with *Allium cepa*. Considering all the results obtained, it can be said that the supported photocatalysts based on Ti doped with Sn, through the addition of Sn oxalate, prepared by the “washcoating” method, present structure and catalytic activity, that remains unchanged after successive degradation tests, which indicates that the synthesized systems have potential for use on a pilot scale.

Keywords: Washcoating; type II heterojunction; solid solution of $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$; heterogeneous photocatalysis; erythromycin.

RESUMEN

En esta Tesis doctoral se estudió la preparación mediante el método de “washcoating” y se caracterizó mediante distintas técnicas una serie de 5 fotocatalizadores estructurados. Una malla se cubrió únicamente con dióxido de titanio (TiO_2) y las otras cuatro se recubrieron por diferentes metodologías con TiO_2 dopado con Sn, con el fin de obtener una solución sólida de $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ y la formación de una heterounión tipo II. Los fotocatalizadores estructurados se evaluaron catalíticamente en el tratamiento de soluciones que contienen eritromicina (ERI) mediante el proceso de fotocatalisis heterogénea (FH). Asimismo, los cinco fotocatalizadores estructurados sintetizados se compararon con un sistema comercial $\text{Ti/TiO}_2(70\%)\text{RuO}_2(30\%)$. Para cada fotocatalizador se realizó la evaluación fotocatalítica en un reactor con recirculación interna utilizando diferentes fuentes de radiación y diferentes matrices acuosas. Se realizaron ensayos de adsorción, fotólisis directa (FD), FH con y sin adición de captadores de radicales (SCAV) y fitotoxicidad aguda. Los resultados de caracterización de la superficie de los fotocatalizadores producidos indicaron que el recubrimiento presenta alta calidad, distribución homogénea y alta adherencia. La relación Sn: Ti en los fotocatalizadores varió entre 0,002-0,180. El fotocatalizador soportado sintetizado con adición de oxalato de Sn presentó aumento en valores constantes, volumen de celda unitaria y distancia interplanar indicando que el reemplazo de Ti^{4+} por Sn^{4+} ocurrió en la red cristalina de TiO_2 . Por su parte, los resultados de evaluación catalítica mostraron que la FD no degrada ni mineraliza eficazmente las soluciones de ERI, debido a la baja adsorción de la radiación UV-A por la molécula de ERI. Las pruebas de FH y SCAV mostraron que el fotocatalizador estructurado, sintetizado con adición de oxalato de Sn como fuente de estaño, presentó la mejor estabilidad (98,2%), degradación (67%) y mineralización (47%) debido a la mayor formación de radicales HO^\bullet . La influencia de la fuente de radiación en las pruebas de FD y FH mostró que, a pesar de que se obtuvieron valores más altos de degradación y mineralización con la lámpara de 18 W, la eficiencia fotónica de la lámpara de 9 W resulta superior, siendo ésta alrededor 50% y 40 % más eficiente en degradación y mineralización, respectivamente, en comparación con la lámpara de 18 W. La evaluación de la matriz acuosa mostró que la presencia de compuestos orgánicos e inorgánicos en el agua subterránea disminuye la degradación y mineralización de ERI. Además, los análisis de los subproductos indicaron la formación de compuestos fenólicos, ftalatos y alcanos cíclicos después de las pruebas de FH. Estos compuestos pueden haber causado la toxicidad encontrada en las pruebas con *Allium cepa*. Considerando todos los resultados obtenidos, se puede concluir que los fotocatalizadores soportados a base de Ti dopado con Sn, mediante la adición de oxalato de Sn, preparados por “washcoating”, presentan una estructura y actividad catalítica que permanece sin modificaciones tras sucesivas pruebas de degradación, lo que indica que los sistemas sintetizados tienen potencial de uso a escala piloto.

Palabras claves: Washcoating; heterounión tipo II; solución sólida de $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$; fotocatalisis heterogénea; eritromicina.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1: Número de CPE identificados globalmente em águas superficiais, potáveis e de abastecimento, sendo os países em laranja escuro os que mais detectaram e os países em amarelo os que menos detectaram CPE. Adaptado de Aus der Beek et al. (2016)..... 26
- Figura 3.2: Esquema simplificado da poluição ambiental de diversos produtos farmacêuticos até a contaminação das fontes de água (em verde) e os sistemas de tratamento (em azul). Adaptado de Patel et al. (2019)..... 28
- Figura 3.3: Estrutura química e massas moleculares da ERI A, a ERI B possui –H no local do –OH demonstrado no círculo vermelho, e seus subprodutos de degradação após a fotólise direta com radiação UV-C. Adaptado de Batchu et al. (2014). 32
- Figura 3.4: Diferentes tipos de PAO, com base nos diferentes modos de geração das espécies oxidantes. Células em branco – uso em escala industrial; Células em cinza – escala piloto e de laboratório; Células em preto – escala de laboratório. Onde: PDS – Peroxidissulfato ($S_2O_8^{2-}$); BDD – Diamante dopado com boro (*boron-doped diamond*); Adaptado de Miklos et al. (2018). 38
- Figura 3.5: Comparação entre os diferentes tipos de materiais condutores (a), semicondutores (b) e isolantes (c), em relação a energia de BG. Adaptado de Baccaro; Gutz (2017). 40
- Figura 3.6: Esquema das reações que ocorrem durante a FH de uma superfície do TiO_2 irradiada com uma radiação com energia superior a 3,2 eV. Adaptado de Babic et al. (2017). 45
- Figura 3.7: Esquema de três tipos de heterojunção que podem ocorrer em soluções sólidas mostrando a localização das BV e BC, sendo a do tipo I a esquerda, tipo II ao centro e tipo III a direita. Adaptado de Moniz et al. (2015). 49
- Figura 3.8: Esquema de transferência de e^-_{bc} e de h^+_{bv} que ocorre na heterojunção tipo II formada entre os semicondutores TiO_2 e SnO_2 . Adaptado de Moniz et al. (2015). 51
- Figura 4.1: Fotocatalisadores utilizados no trabalho onde em vermelho os fotocatalisadores suportados preparados e em verde o fotocatalisador comercial..... 54
- Figura 4.2: (a) Malha de aço pequena antes do tratamento térmico, com dimensões de 4 cm x 6 cm. (b) Malha de aço pequena após o tratamento térmico, com dimensões de 4 cm x 6 cm.

(c) Malhas grandes, com dimensões de 6 cm x 16 cm, antes do tratamento térmico, sendo moldadas para o formato cilíndrico, com o detalhe dos fios de aço para manter o formato. ...57

Figura 4.3: Representação de um ciclo de recobrimento superficial da malha de aço para obtenção dos fotocatalisadores suportados iniciando na imersão, sopragem, secagem e calcinação, sendo ^a 2 imersões para cada calcinação e ^b 1 secagem para cada lado da malha. ...58

Figura 4.4: Esquema de preparo dos fotocatalisadores suportados de M1 a M5, indicando os valores de cada reagente utilizado no preparo de cada suspensão (A–D), e as diferentes metodologias de dopagem com Sn.61

Figura 4.5: (a) Esquema do sistema de avaliação fotocatalítica utilizado onde o (1) é o reator cilíndrico; (2) é a bomba peristáltica; (3) é o reservatório com volume de 1 L. (b) Imagem do sistema real utilizando como fonte de radiação a lâmpada de 9W.64

Figura 4.6: Fotografia do fotocatalisador suportado (M4) fixado com fio de aço, para manter a forma necessária, (a) após o uso e (b) sem uso e sem a fixação com o fio de aço.65

Figura 4.7: Esquema dos ensaios realizados para cada fotocatalisador e indicação dos materiais utilizados em cada processo. Onde: Cat – catalisador; rad – radiação UV-A; SEQ – sequestrante; TBA - Álcool terc-butílico; BQ – 1,4 Benzoquinona; EDTA – Etilenodiamino tetra-acético; ERI - Eritromicina.68

Figura 4.8: Imagens do preparo das amostras de *Allium cepa* para análise de fitotoxicidade aguda, com detalhe das cebolas em contato com a matriz aquosa.76

Figura 5.1: Imagens obtidas por microscopia ótica da superfície do fotocatalisador suportado M1. Fotocatalisador (a) sem revestimento; (b) 1° calcinação; (c) 2° calcinação; (d) 3° calcinação; (e) 4° calcinação; (f) 5° calcinação e com detalhe da fratura existente; (g) 6° calcinação.78

Figura 5.2: Imagens do microscópio ótico das superfícies dos fotocatalisadores suportados (a) M2, após a realização de 6 calcinações; (b) M3, após a realização de 7 calcinações; (c) M4, após a realização de 5 calcinações; (d) M5, após a realização de 5 calcinações.79

Figura 5.3: Evolução dos valores de carga específica, em mg cm^{-2} , em relação ao número de imersões na suspensão para cada fotocatalisador suportado.81

Figura 5.4: Evolução dos valores de carga específica, em mg cm^{-2} , em relação ao número de calcinações para cada fotocatalisador suportado.	82
Figura 5.5: Valores de % de aderência em relação ao tempo, em min, em banho de ultrassom para cada fotocatalisador suportado preparado e o detalhamento em uma escala de 90 a 100% em relação ao tempo, em min, em banho de ultrassom.	83
Figura 5.6: Resultados de deslocamento obtidos por espectroscopia Raman em relação à intensidade mostrando os picos característicos da forma anatase dos fotocatalisadores suportados sem (M1) e com a dopagem com Sn (M2–M5) e do TiO_2 P25 e do pico do rutênio no fotocatalisador MC. Símbolos: TiO_2 anatase (\blacktriangle), rutilo (\blacksquare) e rutênio (Θ).	90
Figura 5.7: Difractogramas dos fotocatalisadores suportados sem (M1) e com a dopagem com Sn (M2–M5), SnO_2 preparado através da calcinação do oxalato de Sn, fotocatalisador MC e do P25 TiO_2 . Símbolos: \blacksquare TiO_2 – Rutilo, \blacktriangle TiO_2 – Anatase, \bullet ZrO_2 – Tetragonal, \blacklozenge SnO_2 , \blacktriangleleft γ -Fe, \blacktriangleright α -Fe.	91
Figura 5.8: Valores de BE em relação a intensidade obtidos nos espectros de XPS: (a) do Ti $2p_{1/2}$ e Ti $2p_{3/2}$; (b) Zr $3d_{3/2}$ e Zr $3d_{5/2}$; (c) Sn $3d_{3/2}$ e Zr $3d_{5/2}$ e (d) de O_V e O_L para todos fotocatalisadores suportados preparados dopados com Sn (M2–M5).	97
Figura 5.9: Valores de adsorção em relação ao tempo, em min, obtidos durante o ensaio de ADS para cada fotocatalisador suportado preparado (M1–M5) e do fotocatalisador MC. ...	101
Figura 5.10: Valores de (a) degradação e (b) mineralização durante o ensaio de FH, para cada fotocatalisador suportado preparado (M1–M5) e do fotocatalisador MC, e da FD de soluções de ERI de 50 mg L^{-1} dissolvida em AOR e utilizando como fonte de radiação a lâmpada de 9 W.	103
Figura 5.11: Valores de % de degradação, em azul, e mineralização, em preto, em relação ao tempo, em min, durante os ensaios de FH de longa duração para o fotocatalisador M3, sendo os 2 primeiros realizados antes dos ensaios com SEQ e os 2 últimos realizados após a limpeza com solução de HNO_3 10% em massa.	109
Figura 5.12: Valores de (a) degradação e (b) mineralização para os ensaios de ADS (em preto), FD (em azul) e de FH, utilizando a lâmpada UV-A de 9 W, do fotocatalisador M3 sem uso (em vermelho), após 400 h de uso (em roxo) e após o procedimento de limpeza com solução de HNO_3 10% em massa (em rosa)	111

Figura 5.13: Valores de (a) degradação e (b) mineralização para os ensaios de ADS (em preto), FD (em azul) e de FH, utilizando a lâmpada UV-A de 18 W, do fotocatalisador M3 sem uso (em vermelho), após 400 h de uso (em roxo) e após o procedimento de limpeza com solução de HNO ₃ 10% em massa (em rosa).....	113
Figura 5.14: Proporção dos ácidos fórmico (vinho), acético e oxálico (preto), propiônico, (azul), tartárico, (vermelho), e isovalérico, (laranja), em relação ao tempo, em min, durante a FH para os fotocatalisadores suportados (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4, (e) M5 e (f) MC. 116	116
Figura 5.15: Valores de proporção dos ácidos propiônico (vermelho), tartárico (verde), oxálico (rosa), isovalérico (laranja), acético (magenta) e fórmico (azul) em relação ao tempo, em min, durante os 14 ensaios de FH para o fotocatalisador M3. Destaque para os 2 últimos ensaios realizados após a limpeza do fotocatalisador com solução de HNO ₃ 10% em massa.	117
Figura 5.16: Valores de mineralização, em %, para os fotocatalisadores (a) M1, (b) M2 e (c) M3 encontrados durante os ensaios de FH+SEQ durante a FH (em verde) e com ERI+EDTA (h ⁺ _{bv} , em azul), TBA+ERI (HO [•] , em vermelho) e BQ+ERI (O ₂ ^{•-} , em preto).....	119
Figura 5.17: Valores de mineralização, em %, para os fotocatalisadores (a) M4, (b) M5 e (c) MC encontrados durante os ensaios de FH+SEQ durante a FH (em verde) e com ERI+EDTA (h ⁺ _{bv} , em azul), TBA+ERI (HO [•] , em vermelho) e BQ+ERI (O ₂ ^{•-} , em preto).....	120
Figura 5.18: Valores de (a) degradação e (b) mineralização após a FH da solução de ERI (50 mg L ⁻¹ , em preto) dissolvida em AOR, água subterrânea decantada + 50 mg L ⁻¹ de ERI (em vermelho) e água subterrânea filtrada + 50 mg L ⁻¹ de ERI (em azul) utilizando a lâmpada UV-A de 9 W e fotocatalisador M3.....	123
Figura 5.19: Valores de (a) degradação e (b) mineralização após a FH da solução aquosa de ERI (50 mg L ⁻¹ , em preto) dissolvida em AOR, água subterrânea decantada + 50 mg L ⁻¹ de ERI (em vermelho) e água subterrânea filtrada + 50 mg L ⁻¹ de ERI (em azul) utilizando a lâmpada UV-A de 18 W e fotocatalisador M3.....	124
Figura 5.20: Comportamento da superfície resposta para o Φ da mineralização durante a (a) FD usando AOR+ERI; (b) FH usando AOR+ERI; (c) FD usando ASD+ERI; (d) FH usando ASD+ERI; (e) FD usando ASF+ERI; e (f) FH usando ASF+ERI.	130

Figura 5.21: Comportamento da superfície resposta para o Φ da degradação durante a (a) FD usando AOR+ERI; (b) FH usando AOR+ERI; (c) FD usando ASD+ERI; (d) FH usando ASD+ERI; (e) FD usando ASF+ERI; e (f) FH usando ASF+ERI.....	131
Figura 5.22: Comportamento da superfície resposta para a mineralização durante a (a) FD usando AOR+ERI; (b) FH usando AOR+ERI; (c) FD usando ASD+ERI; (d) FH usando ASD+ERI; (e) FD usando ASF+ERI; e (f) FH usando ASF+ERI.....	133
Figura 5.23: Comportamento da superfície resposta para a degradação durante a (a) FD usando AOR+ERI; (b) FH usando AOR+ERI; (c) FD usando ASD+ERI; (d) FH usando ASD+ERI; (e) FD usando ASF+ERI; e (f) FH usando ASF+ERI.....	134
Figura 5.24: Possível rota de degradação da ERI e os subprodutos detectados por GC-MS após a FH utilizando os fotocatalisadores M1, M2 e MC.....	142
Figura 5.25: Possível rota de degradação da ERI e os subprodutos detectados por GC-MS após a FH utilizando os fotocatalisadores M3, M4 e M5.	143
Figura A.1: (a) Imagem de MEV da superfície do fotocatalisador suportado M1 após as etapas de revestimento. (b) Mapeamento elementar da superfície do M1 realizada por EDS mostrando a localização do Ti em rosa e do Zr em verde (c) Imagem ampliada da superfície da M1 obtida através de MEV.	170
Figura A.2: (a) Imagem de MEV da superfície do fotocatalisador suportado M2 após as etapas de revestimento. (b) Mapeamento elementar da superfície do M2 realizada por EDS mostrando a localização do Sn, em laranja, e oxigênio em azul. (c) Imagem ampliada da superfície do M2 obtida através do MEV.	171
Figura A.3: (a) Imagem de MEV da superfície do fotocatalisador suportado M3 após as etapas de revestimento. (b) Mapeamento elementar da superfície do M3 realizada por EDS mostrando a localização do Sn, em laranja. (c) Imagem ampliada da superfície do M3 obtida através de MEV.....	172
Figura A.4: (a) Imagem de MEV da superfície do fotocatalisador suportado M4 após as etapas de revestimento. (b) Mapeamento elementar da superfície do M4 realizada por EDS mostrando a localização do Sn, em laranja. (c) Imagem ampliada da superfície do M4 obtida através de MEV.	173

Figura A.5: (a) Imagem de MEV da superfície do fotocatalisador suportado M5 após as etapas de revestimento. (b) Mapeamento elementar da superfície da M5 realizada por EDS. (c) Imagem ampliada da superfície da M5 obtida através de MEV.	174
Figura A.6: Valores de (a) degradação e (b) mineralização para os testes de ADS, FH e ADSFH utilizando as lâmpadas UV-A de 9W e 18W para o fotocatalisador M3.	176
Figura A.7: Espectro de irradiância relativa, em %, em relação ao comprimento de onda (λ) das lâmpadas de UV-A Osram Dulux S 9 W/78 e Osram Dulux L 18 W/71.	177

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Valores de potencial de redução (V), em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), dos principais agentes oxidantes. Adaptado de Oh, Dong, Lim (2016).	35
Tabela 3.2: Valores de melhor proporção e de degradação de diversos contaminantes utilizando fotocatalisadores de TiO ₂ dopados com SnO ₂ e suas respectivas referências.	52
Tabela 4.1: Valores de concentração, obtidos por Romero et al. (2020), e unidades dos parâmetros analisados para a caracterização da água subterrânea utilizada nesse trabalho. ...	67
Tabela 5.1: Valores de concentração, em % de massa, de O, Zr, Ti e Sn e a razão molar de Zr/Ti e Sn/Ti em cada fotocatalisador suportado preparado obtidos na análise de MEV/EDS.	84
Tabela 5.2: (a) Imagem ampliada da superfície dos fotocatalisadores obtida após a MEV; (b) Imagem da superfície dos fotocatalisadores obtida através da MEV e (c) mapeamento elementar após a análise por EDS após as etapas de revestimento.....	86
Tabela 5.3: Mapeamento da distribuição de O, Zr, Ti e Sn na superfície de todos fotocatalisadores suportados preparados após a análise de MEV/EDS.	88
Tabela 5.4: Constantes do crista, volume da célula unitária, distância interplanar e tamanho de cristal para todos fotocatalisadores suportados (M1-M5) obtidos através dos difratogramas de DRX e dos cristais de TiO ₂ anatase e SnO ₂ cassiterita puros.	94
Tabela 5.5: Picos dos espectros de Ti 2p _{3/2} , Zr 3d _{5/2} , Sn 3d _{5/2} e Sn 3d e relação Sn:Ti e O _V :O _L obtidos através da análise de XPS da superfície dos fotocatalisadores preparados dopados com Sn (M2–M5).....	95
Tabela 5.6: Valores de Φ , em %, para cada para fotocatalisador suportado preparado (M1–M5) e do fotocatalisador MC no tratamento da solução de 50 mg L ⁻¹ de ERI em AOR utilizando a lâmpada UV-A de 9 W após o processo de FH.....	126
Tabela 5.7: Valores de radiação (W/m ²), fluxo fotônico (s ⁻¹) e Φ para cada fonte de radiação, 9 W e 18 W, e matriz aquosa utilizada contaminada com 50 mg L ⁻¹ de ERI e fotocatalisador M3.	127

Tabela 5.8: Resultados de F, P e $F_{\text{crítico}}$ para o teste de ANOVA de cada par de experimento para os resultados de mineralização ou degradação.	128
Tabela 5.9: Subprodutos de degradação da ERI detectados após o processo de FH em todos fotocatalisadores preparados (M1–M5) e do fotocatalisador MC identificados através da análise GC-MS.	136
Tabela 5.10: Subprodutos de degradação da ERI detectados após o processo de FH em alguns fotocatalisadores preparados (M1–M5) e do fotocatalisador MC identificados através da análise GC-MS.	137
Tabela 5.11: Valores de medição do CR das raízes de <i>A. cepa</i> , para a amostra tratada pura e diluída em 50 %, para todos os fotocatalisadores preparados (M1–M5) e fotocatalisador MC e para as matrizes aquosas AOR e AS, após os ensaios de FD e FH e da amostra controle.....	145
Tabela A.1: Valores de degradação e mineralização, em %, intervalo de tempo, em min, durante os testes de FH e ADSFH para as duas lâmpadas de UV-A utilizadas, 9 W e 18 W.	175

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- Δ BE – Diferença de energia de ligação, do inglês *Δ binding energies*
- AOR – Água deionizada produzida por osmose reversa
- AS – Água subterrânea
- ASD – Água subterrânea decantada
- ASF – Água subterrânea filtrada
- BC – Banda de condução
- BDD – Diamante dopado com Boro, do inglês *boron-doped diamond*
- BG – Gap de energia – *Bandgap*
- BQ – 1,4-benzoquinona
- BV – Banda de valência
- COT – Carbono orgânico total
- CPE – Contaminantes de preocupação emergente
- DRX – Difração por raio X
- EDTA – Etilenodiamino tetra-acético dissódico
- EPA – Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América
- EPH – Eletrodo padrão de hidrogênio
- ERI – Eritromicina
- ETA – Estações de tratamento de água
- ETE – Estações de tratamento de efluentes
- FAT – Taxa de transmissão fixa, do inglês *Fixed Analyzer Transmission*
- FH – Fotocatálise heterogênea
- h^+ – Lacunas
- HO^{\bullet} – Radical hidroxila

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês *High performance liquid chromatography*

INCAPE – Instituto de Pesquisa em Catálise e Petroquímica, do espanhol *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica*

JCPDS – Comitê conjunto de padrões de difração de pó, do inglês *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

MC – Fotocatalisador comercial

MEV/EDS – Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de raios X por dispersão em energia, do inglês *Scanning electron microscopy coupled to energy dispersive X-ray spectroscopy*

NORMAN – Rede de laboratórios de referência, centros de pesquisa e organizações relacionadas para monitoramento de substâncias ambientais emergentes, do inglês *Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances*

NPOC – Carbono orgânico não purgável, do inglês *Non-Purgeable Organic Carbon*

O₂^{•-} – Superóxidos

OMM – Óxido de metais mistos

PDS – Peroxidissulfato (S₂O₈²⁻)

PAO – Processos avançados de oxidação

PVA – Álcool polivinílico

SPE – Extração em fase sólida, do inglês *Solid-phase extraction*

TBA – Álcool terc-butílico

UV – Ultravioleta

VIS – Visível

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*

SUMÁRIO

1	Introdução	22
2	Objetivos	25
2.1	<i>Objetivo geral</i>	25
2.2	<i>Objetivos específicos</i>	25
3	Revisão Bibliográfica.....	26
3.1	<i>Contaminantes de preocupação emergente</i>	26
3.1.1	Compostos farmacêuticos	27
3.1.2	Macrolídeos e eritromicina	30
3.2	<i>Processos convencionais de tratamento de águas e efluentes na remoção dos CPE</i>	33
3.3	<i>Processos avançados de oxidação</i>	34
3.4	<i>Catálise homogênea e heterogênea</i>	39
3.5	<i>Fotocatálise heterogênea</i>	39
3.6	<i>Catalisadores suportados</i>	44
3.6.1	Dióxido de titânio	44
3.6.2	Revestimento por washcoating	46
3.6.3	Dopagem com estanho	49
4	Materiais e Métodos.....	53
4.1	<i>Fotocatalisadores suportados em malha de aço</i>	55
4.1.1	Material suporte	55
4.1.2	Limpeza e tratamento térmico do material suporte	56
4.1.3	Revestimento do suporte com os catalisadores TiO ₂ e TiO ₂ /SnO ₂	57
4.1.4	Reagentes para revestimento	59
4.1.5	Concentração de estanho para dopagem	59

4.1.6	Fotocatalisadores suportados.....	60
4.2	<i>Caracterização físico-química e superficial dos fotocatalisadores suportados</i>	61
4.2.1	Microscopia ótica	61
4.2.2	Teste de aderência	62
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS)	62
4.2.4	Espectroscopia Raman	62
4.2.5	Difração de raio X (DRX).....	63
4.2.6	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	63
4.3	<i>Avaliação da atividade fotocatalítica</i>	63
4.3.1	Sistema experimental para avaliação da atividade fotocatalítica.....	63
4.3.2	Reagentes utilizados na avaliação fotocatalítica.....	66
4.3.3	Matriz aquosa.....	66
4.3.4	Avaliação da atividade fotocatalítica e da seletividade para geração de radicais.....	67
4.3.5	Fluxo fotônico e quantum yield	69
4.3.6	Análise de variância (ANOVA) e modelagem de superfície resposta.....	70
4.3.7	Análises.....	70
4.3.8	Teste de fitotoxicidade aguda	74
5	Resultados	77
5.1	<i>Avaliação do revestimento por microscopia ótica</i>	77
5.2	<i>Caracterização da superfície</i>	80
5.2.1	Carga específica por fotocatalisador suportado	80
5.2.2	Teste de aderência.....	82
5.2.3	Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS)	84

5.2.4	Análise de espectroscopia Raman	89
5.2.5	Difração de raio X (DRX)	90
5.2.6	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	95
5.3	<i>Avaliação da atividade fotocatalítica</i>	100
5.3.1	Ensaio de adsorção	100
5.3.2	Ensaio de fotocatalise heterogênea e fotólise direta com lâmpada UV-A de 9 W ...	102
5.3.3	Ensaio de durabilidade/estabilidade dos fotocatalisadores	108
5.3.4	Ensaio de fotocatalise heterogênea e fotólise direta com lâmpada UV-A de 18 W .	112
5.3.5	Avaliação da formação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular	114
5.3.6	Ensaio de fotocatalise heterogênea com adição de sequestrantes de radicais.....	118
5.3.7	Ensaio de fotocatalise heterogênea e fotólise direta em água subterrânea	122
5.3.8	Fluxo fotônico e quantum yield	125
5.3.9	Análise de variância (ANOVA) e superfície resposta	127
5.3.10	Avaliação dos subprodutos de degradação.....	135
5.3.11	Análise de fitotoxicidade aguda	144
6	Considerações finais	146
7	Conclusões	150
8	Trabalhos Futuros	152
9	Referências.....	153
A	Anexos.....	169
A.1.1	Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS).....	169
A1.2	Influência da adsorção na fotocatalise heterogênea	175
A.1.3	Espectro de irradiação das lâmpadas de UV-A.....	177

1 INTRODUÇÃO

Técnicas convencionais de tratamento de água e efluentes utilizam Operações Unitárias que tem como objetivo a remoção de matéria orgânica, inorgânica, desinfecção e remoção parcial de metais pesados e nutrientes (VON SPERLING, 2012). Entretanto, a crescente descoberta e/ou a melhora na capacidade dos equipamentos analíticos, onde valores de concentração cada vez menores podem ser detectados, levou à determinação, em água e efluentes, de compostos cujos efeitos no ecossistema e, conseqüentemente, na saúde humana, não são conhecidos ou bem compreendidos e que não são removidos por técnicas convencionais (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017; GOGOI et al., 2018). Estes compostos são chamados de contaminantes de preocupação emergente (CPE) e foram detectados, com concentrações variando entre mg L^{-1} e ng L^{-1} , em águas naturais, estações de tratamento de água (ETA), estações de tratamento de efluentes (ETE) industriais, hospitalares e domésticos e em águas subterrâneas. Devido a sua difícil degradabilidade ou contínuo lançamento, esses se tornam persistentes no meio ambiente (GEISSEN et al., 2015; ARCHER et al., 2017; GOGOI et al., 2018).

Visando compreender os efeitos desses compostos no meio ambiente e fornecer argumentos técnicos para as autoridades responsáveis pela qualidade dos recursos hídricos através de um monitoramento de compostos, bem como seus subprodutos, os CPE foram definidos e apresentados em relatórios da *Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances* (NORMAN). Nesses documentos a comunidade científica da União Europeia apresenta os compostos que necessitam de maior atenção e monitoramento devido a sua periculosidade, frequência de detecção e valores de concentração (GEISSEN et al., 2015). Mais de 850 CPE foram indicados no último relatório, atualizado em fevereiro de 2016, e incluem produtos de cuidado pessoal, aditivos de gasolina, retardantes de chamas, pesticidas, perturbadores do sistema endócrino, fármacos entre outros (GEISSEN et al., 2015; SUI et al., 2015; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017; GOGOI et al., 2018).

Os fármacos, como antibióticos, analgésicos, antitérmicos, anticoagulantes, esteroides e etc. (ARCHER et al., 2017), são considerados compostos prioritários pela NORMAN e são utilizados, tanto para consumo humano quanto veterinário. A presença de fármacos e seus

subprodutos de degradação na natureza pode ocasionar a bioacumulação, magnificação trófica e desenvolvimento de bactérias com elevada resistência (GUO; YUAN; YANG, 2015).

Os antibióticos têm como objetivo a prevenção e tratamento de infecções bacterianas (SCHAFHAUSER et al., 2018; PATEL et al., 2019). A classe dos macrolídeos pertence ao grupo dos antibióticos e seu principal representante é a eritromicina (ERI), que é utilizada por pessoas que possuem alergia a penicilina e pode permanecer na natureza por até 1 ano, mantendo sua atividade antibiótica (YAN et al., 2015; PATEL et al., 2019). A ERI foi detectada em água de abastecimento (WESTERHOFF et al., 2005), naturais (WANG et al., 2015; WU et al., 2015a) e subterrâneas (LIN et al., 2015), afluentes de ETE (HAPESHI et al., 2015) e efluente de ETE (RÜHMLAND et al., 2015). Como os outros CPE, ela não é degradada durante processos convencionais de tratamento e, portanto, deve ser removida através de processos específicos de remoção de poluentes mais complexos.

Aliado a não degradação de CPE pelos processos convencionais de tratamento observa-se a carência de legislações ambientais, tanto no âmbito estadual (nesse caso do Estado do Rio Grande do Sul) quanto no âmbito nacional, que dispõem sobre os padrões de concentração limite de CPE, principalmente da ERI, em água potável (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2017), lançamento de efluentes (CONSEMA, 2017; CONAMA, 2005; CONAMA, 2011), água de reúso (CONSEMA, 2020) e de enquadramento de água superficial (CONAMA, 2005; CONAMA, 2008b) e água subterrânea (CONAMA, 2008a). Esses dois problemas, não degradação por processos convencionais e ausência de legislações, levam a uma diminuição da qualidade da água superficial, subterrânea e potável que ocasionou mais de 230 mil internações e 2.180 óbitos por doença de veiculação hídrica no Brasil em 2018, segundo série dados do DataSUS (DATASUS, 2018).

Nos Processos avançados de oxidação (PAO) a degradação ocorre devido à formação de espécies com alto poder de oxidação, como os radicais hidroxila (HO^\bullet), superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) dentre outros, que realizam a oxidação a compostos mais simples, podendo levar assim à mineralização dos contaminantes (ANDREOZZI, 1999; KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018). Dentre os PAO a fotocatalise heterogênea utiliza um semicondutor como catalisador, sendo o dióxido de titânio (TiO_2) o mais utilizado. Esse quando irradiado com energia superior ao seu *bandgap*, leva à formação de espécies oxidantes (HO^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$) ou

redutoras (lacunas, h^+). Essas espécies podem conduzir à oxidação dos contaminantes levando à mineralização (ANDREOZZI, 1999; KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018a).

Entretanto, o TiO_2 possui como desvantagem a rápida recombinação interna, entre as h^+ e os e^- gerados durante o processo, levando à diminuição da atividade catalítica (SHEN et al., 2018). Esta recombinação pode ser diminuída através da dopagem do TiO_2 com semicondutores como RuO_2 , WO_3 , CeO_2 . Entretanto esses materiais são considerados elementos críticos, devido a sua alta demanda mundial aliada a uma baixa disponibilidade, o que exige o desenvolvimento e utilização de materiais sem o uso de elementos críticos na dopagem do TiO_2 , como o elemento químico estanho (Sn) (EUROPEAN COMMISSION, 2017).

Para que o Sn possa ser utilizado como dopante de um catalisador a base de TiO_2 , é necessário o desenvolvimento de uma solução sólida $Ti_{1-x}Sn_xO_2$, promovendo a formação de uma heterojunção tipo II, que permite a diminuição da recombinação interna (KUSIOR et al., 2019). A diminuição da recombinação ocorre devido a fluência das cargas, geradas durante o processo de irradiação, entre um semicondutor para o outro semicondutor, permitindo que as espécies catalíticas permaneçam ativas por um período maior e, por consequência, conduzindo a degradação de contaminantes complexos aumentando a eficiência do processo além de diminuir o consumo energético (KUSIOR et al., 2019).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar fotocatalisadores de $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ suportados em malhas de aço inoxidável AISI 304 e avaliar suas atividades fotocatalíticas na degradação da ERI.

2.2 Objetivos específicos

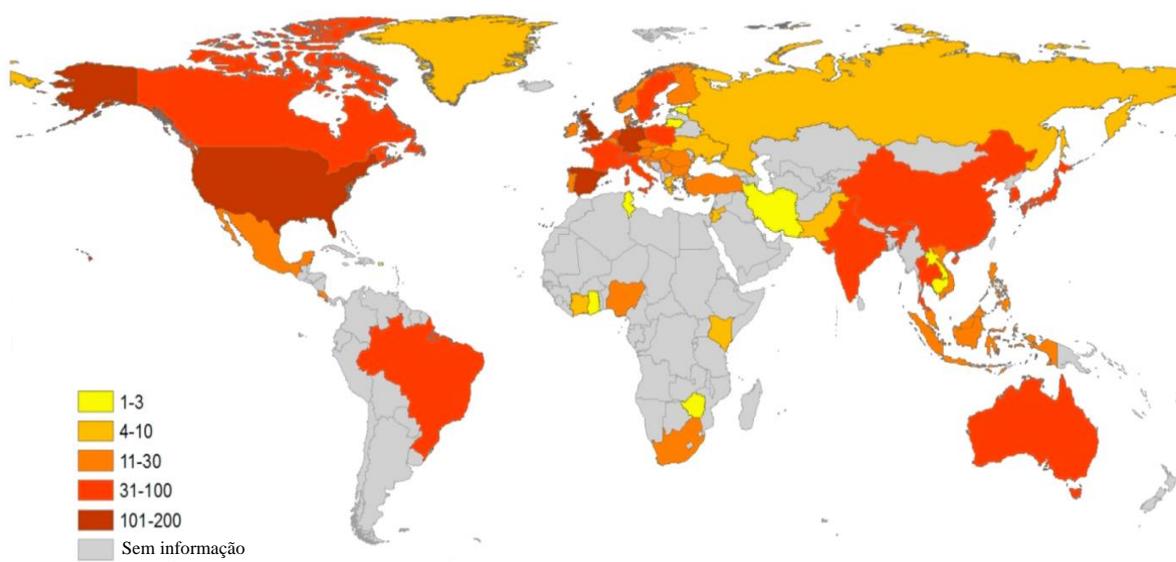
- Sintetizar um fotocatalisador de TiO_2 suportado em malha de aço AISI 304 visando a formação da heterojunção de tipo II;
- Avaliar diferentes metodologias de síntese de fotocatalisadores de $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ suportados em malhas de aço AISI304;
- Avaliar a morfologia e as características físico-químicas dos fotocatalisadores suportados;
- Usando a ERI como molécula modelo, avaliar a atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados suportados e compará-las a atividade de um fotocatalisador comercial;
- Avaliar a seletividade dos fotocatalisadores para a geração das espécies HO^\bullet , $O_2^{\bullet-}$ e h^+ na presença de ERI;
- Avaliar a influência da matriz aquosa e da fonte de radiação na degradação da ERI;
- Avaliar a fitotoxicidade aguda das soluções de ERI pré e pós avaliação da atividade fotocatalítica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Contaminantes de preocupação emergente

Os CPE são compostos químicos ou biológicos que são detectados em baixas concentrações, valores em $\mu\text{g L}^{-1}$, ng L^{-1} e/ou pg L^{-1} , que não estão regulamentados pelas legislações nacionais e internacionais e cujos efeitos em vegetais e animais, principalmente em humanos que sofrem exposição durante largos períodos, não são perfeitamente compreendidos pela comunidade científica (GOGOI et al., 2018; PATEL et al., 2019; USEPA, 2019; WQA, 2019). Com o advento de novas técnicas analíticas, que permitem a detecção destes compostos em concentrações cada vez menores, diversas pesquisas estão sendo realizadas a fim de sanar as dúvidas e preocupações relativas à presença destes CPE no meio ambiente.

Figura 3.1: Número de CPE identificados globalmente em águas superficiais, potáveis e de abastecimento, sendo os países em laranja escuro os que mais detectaram e os países em amarelo os que menos detectaram CPE. Adaptado de Aus der Beek et al. (2016).



Os fármacos, produtos de higiene pessoal e perturbadores do sistema endócrino são os principais grupos de CPE e estão presentes na água, alimentos e animais de todos os continentes, conforme visto na Figura 3.1 (FURLONG et al., 2017; BAI et al., 2018; BARRIOS-ESTRADA et al., 2018; FAIRBAIRN et al., 2018; CHRISTOU et al., 2019; PICO et al., 2019; SERNA-GALVIS et al., 2019a). Além dos compostos principais, devem ser levados em conta também os subprodutos gerados durante o seu uso, degradação natural ou durante os processos de tratamento de água e efluente, que podem ser mais tóxicos que os compostos originais (PATEL et al., 2019). Outros grupos de CPE são os retardantes de chama (HEBERLE et al., 2017), cianotoxinas (CHAE et al., 2019), surfactantes (DA SILVA et al., 2015; RIVA et al., 2019) e etc.

3.1.1 Compostos farmacêuticos

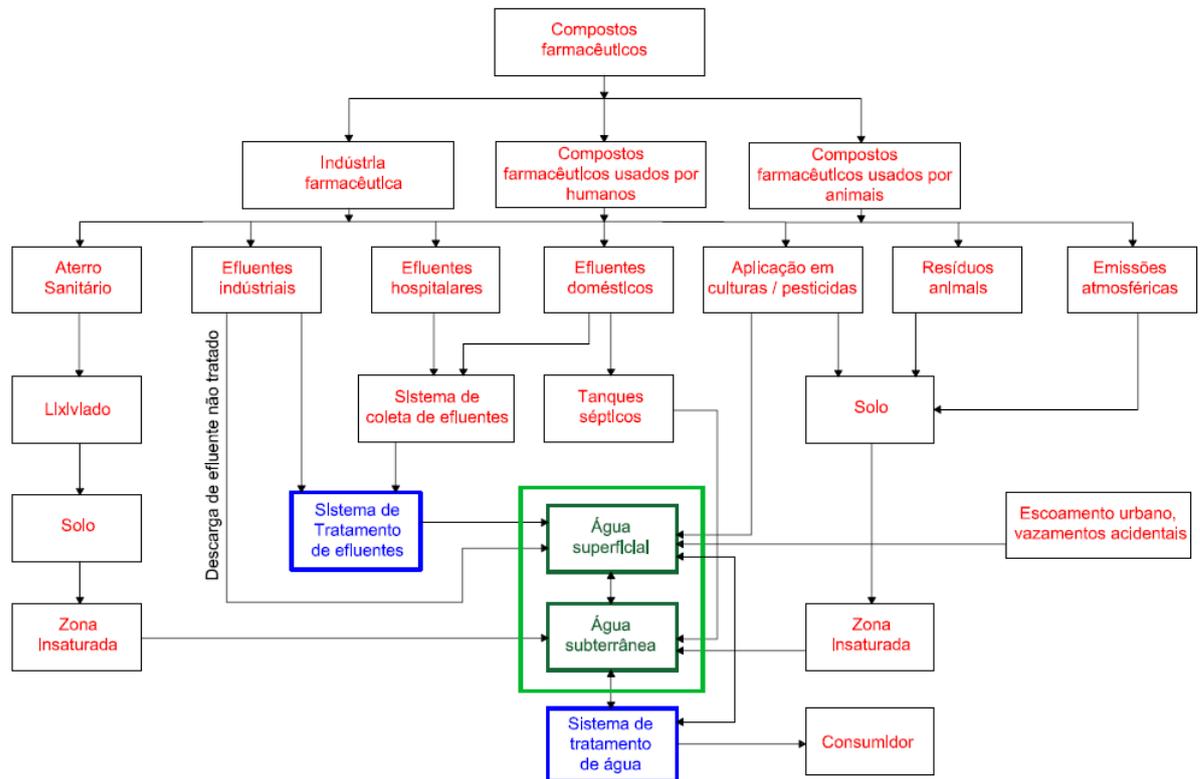
Efluentes domésticos e hospitalares são as maiores fontes de contaminação por produtos farmacêuticos (Figura 3.2), sendo que o efluente hospitalar apresenta maiores concentrações e tipos de fármacos (AUS DER BEEK et al., 2016; COMBER et al., 2018; SERNA-GALVIS et al., 2019b). A pecuária através da excreção de fezes e urina contendo fármacos e seus metabólitos é responsável pela 3^o maior fonte de poluição. A indústria farmacêutica, a aquicultura e a irrigação também possuem uma importante parcela de contaminação dos sistemas aquáticos (AUS DER BEEK et al., 2016; VARELA; NUNES; MANAIA, 2016).

Após serem administrados, os produtos farmacêuticos podem ou não sofrer transformações metabólicas por microrganismos ou por enzimas específicas presentes no organismo antes da sua excreção, através da urina ou por fezes (MAMO et al., 2018; MANOLI et al., 2019). Os produtos farmacêuticos, e seus subprodutos, são transportados ao ambiente por meio de descarga das toaletes, ralos ou por resíduos sólidos domésticos por uma parcela da população, quando os produtos estão fora de validade (DAUGHTON; TERNES, 1999; MAMO et al., 2018; MANOLI et al., 2019). Fármacos descartados através dos resíduos sólidos são enviados a aterros sanitários ou para lixões, o local depende da existência do primeiro na cidade ou região metropolitana próxima. Com o passar do tempo o lixiviado

chega ao lençol freático e fontes de águas subterrâneas, se o aterro não possuir uma impermeabilização adequada (MANOLI et al., 2019).

Figura 3.2: Esquema simplificado da poluição ambiental de diversos produtos farmacêuticos até a contaminação das fontes de água (em verde) e os sistemas de tratamento (em azul).

Adaptado de Patel et al. (2019).



Os fármacos que possuem característica apolar ou pouco polar podem ser adsorvidos nos sólidos durante o processo de tratamento na ETE e, por consequência, removidos juntamente com o lodo de excesso. Esse lodo estabilizado, se utilizado na agricultura como aporte de nutriente, pode contaminar tanto águas superficiais quanto subterrâneas, devido à lixiviação ou percolação, respectivamente (JONES; LESTER; VOULVOULIS, 2005).

Hormônios e antibióticos de uso veterinário foram encontrados em lagoas de estabilização de resíduos animais e em efluentes de áreas agrícolas, em que os resíduos animais foram utilizados. Com o uso contínuo, ocorre uma acumulação no solo e pode ocorrer a contaminação de águas subterrâneas ou superficiais por lixiviação destes fármacos (HU;

ZHOU; LUO, 2010; WATANABE et al., 2010; BARTELT-HUNT et al., 2011; KIM et al., 2011; ANTIC' et al., 2020).

Antifúngicos, anestésicos, anti-inflamatórios, hormônios, antibióticos, sedativos e antiparasitários são alguns dos tipos de fármacos utilizados com fins veterinários em animais. Os mesmos podem chegar ao meio ambiente de diversas formas: excreção, disposição inadequada de fármacos ou através da ração animal com adição de fármacos, quando não consumida, que é solubilizada em períodos chuvosos e percola pelo solo. A maior fonte de contaminação do meio ambiente com esses produtos é devida à produção intensiva de animais como, por exemplo, bovinos ou aves (BÁRTÍKOVÁ; PODLIPNÁ; SKÁLOVÁ, 2016).

Quando efluentes tratados, parcialmente tratados ou lodos estabilizados provenientes de ETE são utilizados na agricultura pode ser que ocorra a transferência de fármacos e outros CPE para as culturas, que por sua vez serão consumidos pela população ou animais de produção (WU et al., 2015b; CAO et al., 2019; KIBUYE et al., 2019; ALYGIZAKIS et al., 2020). Diversos tipos de fármacos, muitas vezes na forma de coquetel, são utilizados na aquicultura onde são adicionados nas rações dos peixes. Os fármacos, e metabólitos, consumidos e descartados pelos peixes, são acumulados tanto nos sedimentos presentes no fundo dos tanques quanto dissolvidos no meio líquido, tornando-se assim pontos de contaminação com altas concentrações de fármacos que devem sofrer um tratamento adequado (MO et al., 2017; XIE et al., 2019).

Próximos a indústrias farmacêuticas, observa-se pontos de contaminação localizada, devido ao lançamento de efluentes com alta concentração de fármacos, principalmente em países em desenvolvimento onde a fiscalização e/ou a legislação ainda apresentam muitas dificuldades em seu cumprimento (REHMAN et al., 2015; WANG et al., 2018). Os efluentes destas indústrias podem apresentar concentrações de fármacos de 10-1000 vezes superiores a outros efluentes, mostrando a importância de se realizar o devido tratamento destes efluentes para minimizar o seu impacto ambiental (COMBER et al., 2018; PATEL et al., 2019).

Os fármacos podem ser reunidos em 8 principais grupos: (1) anti-inflamatórios e analgésicos (diclofenaco, ibuprofeno, paracetamol e ácido acetilsalicílico); (2) antibióticos (tetraciclina, sulfonamidas, β -lactâmicos (penicilinas), macrolídeos, imidazóis, quinolonas e fluoroquinolonas); (3) Antiepilépticos (Benzodiazepínicos, carboxamidas e barbitúricos); (4) antidepressivos (benzodiazepinas); (5) bloqueadores de gordura (fibratos); (6) anti-

histamínicos (famotidina, ranitidina); (7) β -bloqueadores ou bloqueadores beta-adrenérgicos (atenolol, metoprolol, propranolol); (8) outros (barbitúricos, narcóticos, antissépticos e meios de contraste). Os antibióticos são os compostos farmacêuticos mais detectados em geral, seguido pelos analgésicos. Porém os resultados podem variar por país, região, época do ano e proximidade a indústrias farmacêuticas (GRABE, 2010; RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

O consumo mundial de antibióticos foi entre 100.000 – 200.000 toneladas no ano de 2002, sendo que este valor atualmente é, possivelmente, muito superior (IMS, 2013). De acordo com *Intercontinental Medical Statistics* (IMS, 2015) o consumo global de fármacos será de aproximadamente 4,5 trilhões de doses no ano de 2020. Apenas o consumo mundial de antibióticos em 2015 foi de 34,8 bilhões de doses diárias (dose diária média de um medicamento na sua indicação principal - bula), valor 65% superior ao apresentado no ano de 2000 (21,1 bilhões de doses diárias). Aproximadamente 75% deste aumento é relacionado à Índia, China, Rússia, África do Sul, Brasil e Indonésia, devido a suas elevadas populações. Estima-se também que no ano de 2020 mais de 50% da população mundial consuma mais de 1 dose diária/pessoa/dia (IMS, 2015; KLEIN et al., 2018).

Em humanos os antibióticos mais utilizados são os do grupo beta-lactâmicos como, por exemplo, penicilina e cefalosporina, que correspondem a 50-70% dos totais de antibióticos utilizados, porém sua presença em efluentes é dificilmente detectada devido a sua rápida hidrólise (QUOC TUC et al., 2017; ECDC, 2010). As pessoas que possuem alergia aos antibióticos derivados da penicilina fazem o uso de medicamentos como sulfonamidas (sulfadiazina e sulfametoxazol), macrolídeos (ERI e derivados) e fluoroquinolonas (ciprofloxacina), sendo que esses todos correspondem a 15 % do consumo total e não são facilmente removidos por processos convencionais, permanecendo no efluente ou no lodo de excesso da ETE (QUOC TUC et al., 2017; ALYGIZAKIS et al., 2020).

3.1.2 *Macrolídeos e eritromicina*

A ERI (Figura 3.3) foi descoberta no ano de 1952 e pertence ao grupo dos macrolídeos, ou seja, compostos que têm um anel de lactona de 14 a 16 membros, com diferentes tipos de moléculas de açúcar ligadas glicosidicamente, tais como desosamina ou

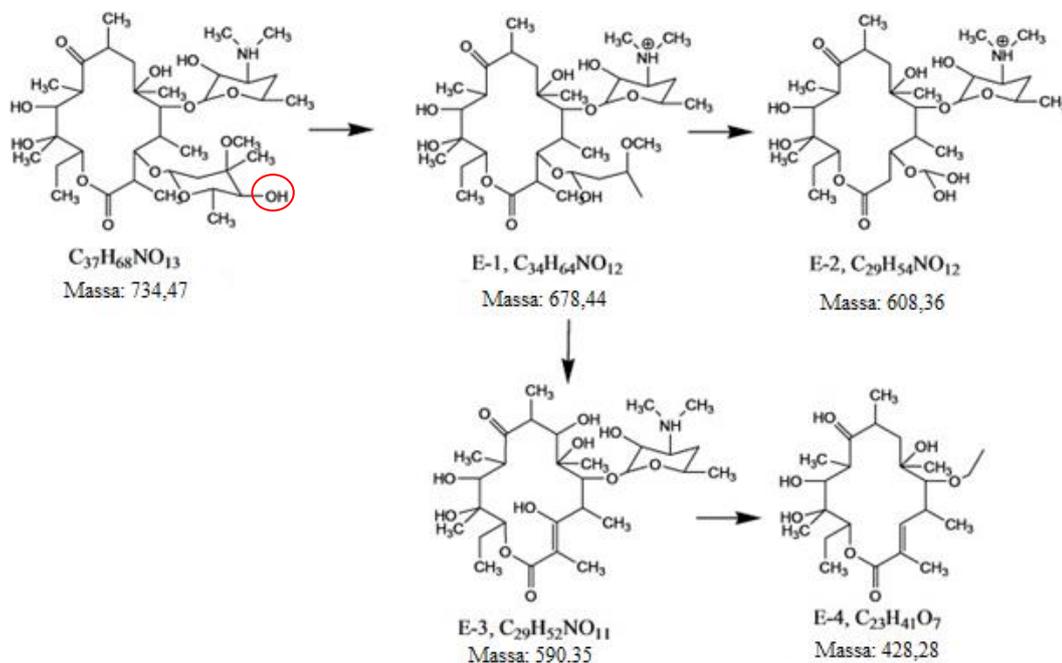
cladinose (VOIGT; JAEGER, 2017). A ERI possui um espectro de ação similar ou até um pouco maior que o da penicilina e seus derivados (VOIGT; JAEGER, 2017). Seus principais usos antibióticos são no trato superior e/ou inferior das vias aéreas, infecções na epiderme, doença inflamatória pélvica, eritrasma e infecções em geral (LAI et al., 2018; SCHAFHAUSER et al., 2018). A ação antibiótica da ERI é devida à inibição da translocação do peptidil tRNA do sítio A para o sítio P no ribossomo através da ligação do RNA 23S da subunidade 50S, o que acarreta a inibição da síntese proteica das bactérias (LIU et al., 2014; SCHAFHAUSER et al., 2018). Entretanto, devido ao seu alto uso em hospitais e pela população em geral, diversas bactérias desenvolveram resistência, como os *staphylococci*, *streptococci* e *pneumococci* (gram-positivas) e *enterobactéria* e *Haemophilus influenzae* (gram-negativas). Após a sua administração a metabolização no interior do corpo humano ocorre via trato biliar e renal, sendo o primeiro a principal rota de excreção, porém mais de 60 % da ERI, assim como outros macrolídeos, é excretada em sua forma inalterada (BABIC et al., 2017).

Bactérias com resistência a ERI também foram detectadas em estações de tratamento de efluentes que utilizam lodos ativados como sistema de tratamento. Guo, Yuan, Yang (2015) mostraram que, para concentrações de ERI acima de 32 mg L^{-1} , ocorre um aumento significativo da predominância de bactérias heterotróficas resistentes, principalmente Proteobacteria e Bacteroidetes, levando a um aumento de 9,6 % para 21,8 % na composição do número de bactérias presentes nos lodos ativados.

A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América (EPA) em 2009 incluiu a ERI na sua lista *Contaminant Candidate List 3* (CCL 3). A União Europeia através da sua Decisão 2015/495/EU incluiu a ERI como uma substância prioritária de alto risco. Segundo Li et al. (2014), em um *ranking* desenvolvido na China a ERI foi identificada como um fármaco com uma alta prioridade de controle ambiental, devido a sua recorrente detecção em efluentes de ETE e em de águas de abastecimento com concentrações acima de 150 ng L^{-1} .

Segundo Schafhauser et al. (2018), a maioria dos trabalhos publicados em relação à detecção de ERI em efluentes de ETE são da Europa (83 trabalhos), Ásia (57 trabalhos) e América do Norte (30 trabalhos), enquanto a Oceania e África apresentaram 3 trabalhos e a América do Sul registrou apenas 1 trabalho publicado neste tema (BERETTA et al., 2014).

Figura 3.3: Estrutura química e massas moleculares da ERI A, a ERI B possui –H no local do –OH demonstrado no círculo vermelho, e seus subprodutos de degradação após a fotólise direta com radiação UV-C. Adaptado de Batchu et al. (2014).



Diversos trabalhos mostraram a detecção de ERI em água superficiais com concentrações de $75,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (LIN; TSAI, 2009), em água potável com 136 ng L^{-1} (TABE et al., 2010), sistema marinho com $1,9 \mu\text{g L}^{-1}$ (MINH et al., 2009) e efluentes hospitalares com $27 \mu\text{g L}^{-1}$ (OHLSEN et al., 2003). Outros trabalhos mostraram a detecção de ERI em águas subterrâneas nos mais diversos países, como Estados Unidos (BARTELT-HUNT et al., 2011), Espanha (CABEZA et al., 2012; ESTÉVEZ et al., 2012; LÓPEZ-SERNA et al., 2013), China (TONG et al., 2014; MA et al., 2015; YAO et al., 2015, 2017), Taiwan e Vietnã (LIN et al., 2015). As concentrações de ERI encontradas em águas subterrâneas variaram de $41,3 \text{ ng L}^{-1}$ de ERI (LÓPEZ-SERNA et al., 2013) até $2,3 \mu\text{g L}^{-1}$ (BARTELT-HUNT et al., 2011).

3.2 Processos convencionais de tratamento de águas e efluentes na remoção dos CPE

Em ETA convencionais as operações unitárias se baseiam na remoção de compostos orgânicos facilmente sedimentáveis, compostos inorgânicos (sais de ferro e manganês, carbonatos e bicarbonatos de sódio ou potássio, etc.) e organismos patogênicos. A remoção desses contaminantes é realizada através de uma série de operações unitárias amplamente conhecidas. No tratamento de água um sistema tradicional apresenta as seguintes operações: coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção, fluoretação e correção de acidez (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; RICHTER, 2011). A remoção de CPE pode ocorrer em etapas das ETA como na coagulação e desinfecção (PATEL et al., 2019). No trabalho de Stackelberg et al. (2007) foi mostrado que na etapa de coagulação, onde foi utilizado o cloreto férrico como coagulante, ocorre a remoção de aproximadamente 25 % da concentração de paracetamol, sulfametoxazol e nifedipina. Westerhoff et al. (2005) mostraram que utilizando o sulfato de alumínio como coagulante ocorre a remoção de apenas 6 % da concentração de cafeína, estradiol, estrogênio, progesterona e androstenediona. Na etapa de desinfecção, devido à utilização de espécies oxidantes como o Cl_2 e o hipoclorito, ocorre uma maior remoção de CPE, principalmente compostos aromáticos (sulfonamidas, fluoroquinolonas, beta-lactâmicos e macrolídeos). Entretanto, pode ocorrer a formação de subprodutos tóxicos (cloraminas e trihalometanos) que permanecem na água distribuída à população (BEDNER; MACCREHAN, 2006; PATEL et al., 2019).

No tratamento de efluentes, devido a maior complexidade da matriz aquosa, diversas operações unitárias são utilizadas, porém um sistema convencional de tratamento consiste no tratamento preliminar para remoção de sólidos grosseiros como areia, madeira, plásticos (gradeamento e desarenação); tratamento primário para remoção de sólidos sedimentáveis ou flotáveis como óleos, graxas (decantação, sedimentação e flotação); tratamento secundário ou tratamento biológico que visa a remoção de matéria orgânica dissolvida ou em suspensão (carboidratos, proteínas e lipídeos) e parcialmente a remoção de nutrientes e microrganismos patogênicos por meio da ação de microrganismos (lagoas de estabilização, lodos ativados, filtros biológicos, reatores anaeróbios, lagoas facultativas, dentre outros); tratamento do lodo de excesso do tratamento primário e secundário (digestores e secagem). Em ETE mais

complexas ocorre o tratamento terciário que visa a remoção de poluentes específicos como nutrientes (fósforo e nitrogênio), patogênicos (bactérias, vírus, fungos, helmintos, protozoários, algas, etc.), compostos recalcitrantes, CPE, metais pesados, dentre outros (MARA, 2012; METCALF; EDDY, 2003; VAN HAANDEL; MARAIS, 1999; VON SPERLING, 2012).

ETE não foram projetadas para a remoção de CPE em concentrações entre $\mu\text{g L}^{-1}$ a pg L^{-1} , e sim, projetadas para a remoção de matéria orgânica de fácil ou moderada degradação na ordem de concentração de mg L^{-1} . Resultados de remoções inferiores a 10 % foram encontrados para diversos fármacos como, por exemplo, ácido acetilsalicílico, propranolol, carbamazepina, diclofenaco, atenolol, ácido mefenâmico, cloridrato de lincomicina e ácido clofibrico (JONES; LESTER; VOULVOULIS, 2005; FURLONG et al., 2017; PUGAJEVA et al., 2017; YANG et al., 2017; PATEL et al., 2019).

Com base nas informações apresentadas acima, a remoção de CPE, tanto em ETA quanto em ETE, não ocorre de maneira efetiva, permitindo a distribuição de água com CPE dissolvidos para a população abastecida, no caso de uma ETA, ou do lançamento de efluentes com CPE ou seus subprodutos para a natureza, no caso de uma ETE. Assim, o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento, em que ocorra uma efetiva degradação e remoção destes compostos, como os PAO, deve ser estudado.

3.3 Processos avançados de oxidação

Os PAO são caracterizados pela geração de agentes oxidantes fortes como HO^{\bullet} , $\text{O}_2^{\bullet-}$ e etc., que podem promover a oxidação de compostos complexos em produtos biodegradáveis, como ácidos orgânicos, H_2O , CO_2 e íons inorgânicos, possivelmente, menos tóxicos que os compostos originais levando assim a uma mineralização total ou parcial dos contaminantes. Em alguns casos, pode ocorrer a formação de compostos intermediários com maior potencial de fitotoxicidade aguda e/ou menor biodegradabilidade em relação aos compostos originais (ALMOMANI et al., 2016; HUANG et al., 2020). Além da avaliação da fitotoxicidade aguda da matriz tratada por PAO, outros fatores devem ser levados em consideração para escolha do melhor PAO como, por exemplo, os custos operacionais (consumo energético e produtos

químicos) e a sustentabilidade do processo (reúso, pegada de carbono e análise do ciclo de vida) (MIKLOS et al., 2018).

O radical HO[•] formado durante o processo é uma espécie altamente oxidante, conforme visto na Tabela 3.1, não seletivo e capaz de realizar diretamente a oxidação de compostos complexos em compostos mais simples, podendo alcançar taxas de reação na ordem de 10⁹ mol L⁻¹ s⁻¹ na degradação do n-butanol (ANDREOZZI, 1999), levando a oxidação total ou parcial dos mesmos.

Tabela 3.1: Valores de potencial de redução (V), em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), dos principais agentes oxidantes. Adaptado de Oh, Dong, Lim (2016).

Agente oxidante	Potencial padrão de redução, E° (V) vs EPH
Flúor (F ₂)	2,87
Radical hidroxila (HO [•])	2,80
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Hipoclorito (ClO ⁻)	1,43
Radical Peridroxil (HO ₂ [•])	1,42
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio (O ₂)	1,23
Superóxido (O ₂ ^{-•})	-2,40

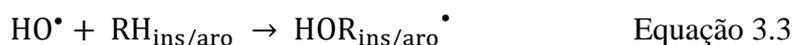
O mecanismo de oxidação por HO[•] pode se dar por abstração de hidrogênio (das ligações C-H, N-H ou O-H) do composto que sofre a oxidação (RH), gerando um radical orgânico (R[•]) e água (Equação 3.1). Essa reação ocorre geralmente em hidrocarbonetos alifáticos (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).



A partir da reação acima (Equação 3.1), outras reações que também realizam a oxidação de compostos orgânicos ocorrem em cadeia. O radical R[•] reage com o oxigênio presente na solução levando à formação do radical RO₂[•] (Equação 3.2).



Paralelamente à oxidação por abstração de hidrogênio (Equação 3.1), pode ocorrer a oxidação do composto RH por adição eletrofílica (Equação 3.3), em hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos, devido à presença de ligações π (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).



Quando as reações de adição eletrofílica ou a abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como na oxidação de hidrocarbonetos que contém halogênios em sua composição (RX) (MARTINS, 2011), ocorre a transferência direta de elétrons do composto RX para o radical HO[•] e transferência de um próton que dá origem a um radical RX^{•+} (Equação 3.4) que reage com o oxigênio conforme a Equação 3.2, dando prosseguimento à oxidação (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).

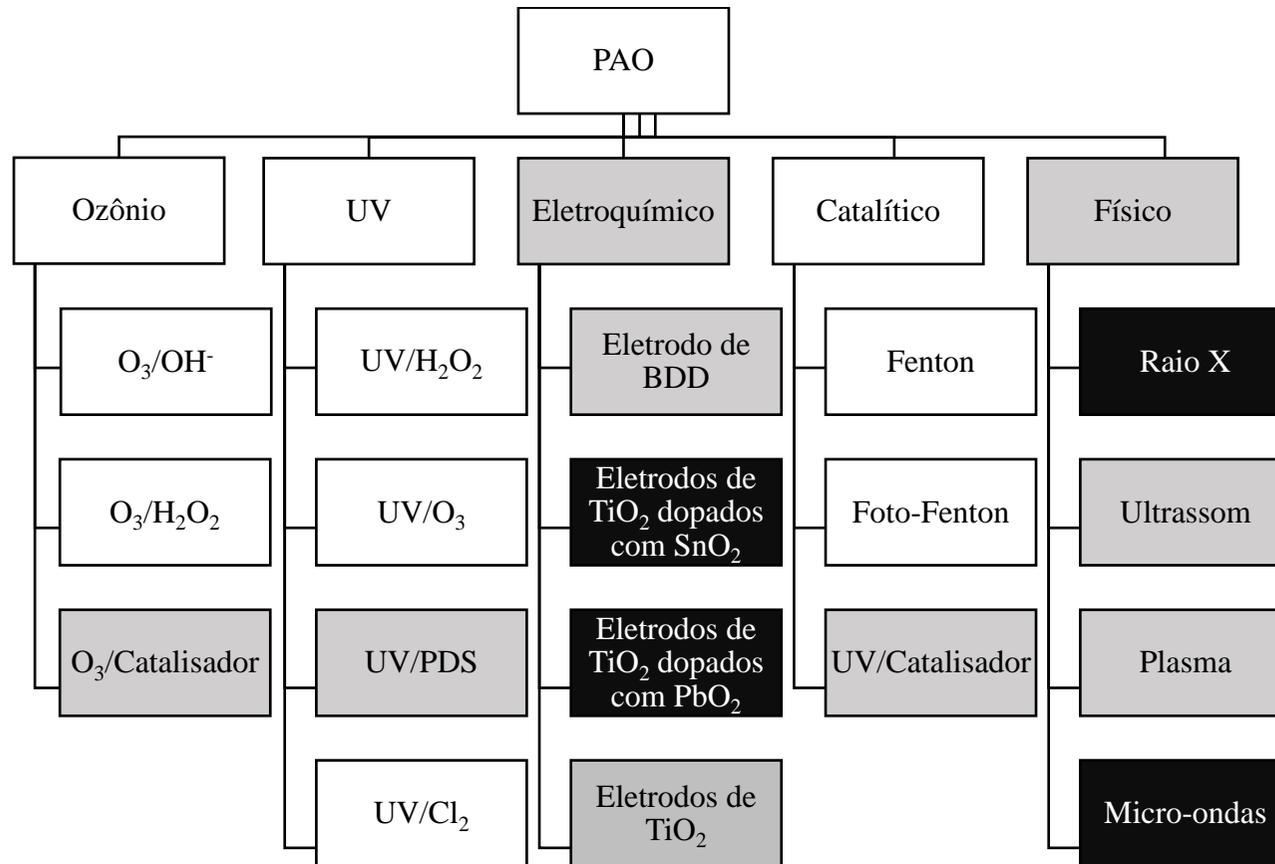


A geração do HO[•] varia de processo para processo, podendo ser gerado através da combinação de produtos químicos (Fe³⁺, Fe²⁺, H₂O₂, O₃ e etc.), radiação (ultravioleta, visível dentre outros), na superfície de catalisadores (condutores ou semicondutores) ou na combinação destas categorias (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018; MIKLOS et al., 2018). Na Figura 3.4 temos um esquema de vários tipos de PAO que possuem aplicação em larga escala (em branco), de processos que já possuem estudos em escala piloto (em cinza)

e processos que apenas apresentam estudos em escala de laboratório (em preto) (MIKLOS et al., 2018).

Visando a degradação da ERI diversos PAO foram utilizados como ozônio (KIM; TANAKA, 2010), radicais $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (ZHANG et al., 2019), fotocatalise heterogênea (ALBORNOZ et al., 2020), oxidação eletroquímica (FRANZEN RAMOS et al., 2020), fotoeletrooxidação (FRANZEN RAMOS et al., 2020) e fotoeletro-Fenton (PÉREZ et al., 2017). Os trabalhos utilizando PAO mostram que, apesar da ERI ser uma molécula complexa e sem a presença de ligações π - π , o que facilitaria o ataque do radical HO^\bullet , conforme Equação 3.3, ocorre a degradação total da ERI, porém a mineralização alcançada não é profunda, pois observa-se uma intensa formação de subprodutos (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).

Figura 3.4: Diferentes tipos de PAO, com base nos diferentes modos de geração das espécies oxidantes. Células em branco – uso em escala industrial; Células em cinza – escala piloto e de laboratório; Células em preto – escala de laboratório. Onde: PDS – Peroxidissulfato ($S_2O_8^{2-}$); BDD – Diamante dopado com boro (*boron-doped diamond*); Adaptado de Miklos et al. (2018).



3.4 Catálise homogênea e heterogênea

Os processos catalíticos podem ocorrer em um meio homogêneo, com uma fase apenas, ou heterogêneo, com duas ou mais fases. Em geral, reações catalíticas que ocorrem em processos homogêneos apresentam, em relação a reações que ocorrem em processos heterogêneos, algumas vantagens (SHRIVER, ATKINS, 2009):

- Alta seletividade e atividade catalítica – devido a um maior número de centros ativos, pois todos os átomos de catalisador estão disponíveis a reações;
- Melhor distribuição de calor – em processos exotérmicos ocorre uma melhor dissipação da energia.

Entretanto, os processos homogêneos possuem desvantagens em relação aos processos heterogêneos como:

- Necessidade de recuperação do catalisador – deve ser realizada após o final de cada reação sem promover a degradação ou inativação do mesmo;
- Perda do catalisador – ocorre no processo de separação, levando assim ao um maior consumo de catalisador.

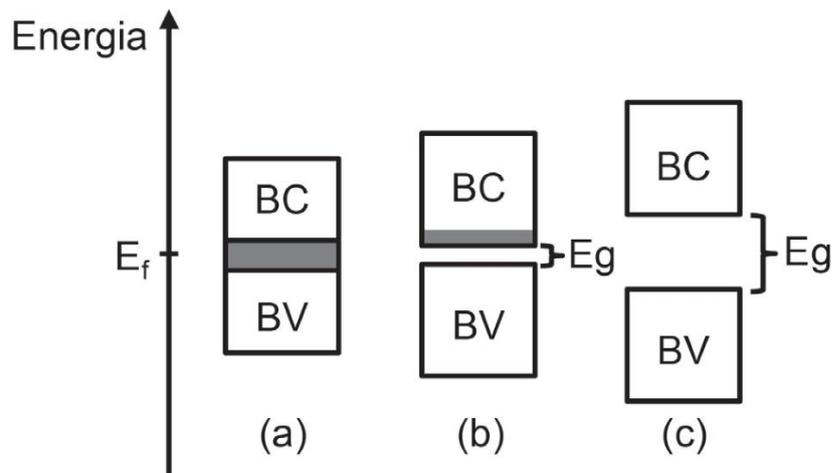
O processo de catálise heterogênea é o processo mais utilizado industrialmente e as etapas de difusão, adsorção e dessorção possuem um papel crítico na velocidade de reação, pois catalisadores que possuam centros ativos com elevada adsorção não permitem uma completa dessorção e vice-versa. A difusão é severamente afetada se o tamanho do poro é igual ou menor tamanho em relação à molécula de contaminante, ocasionando assim um impedimento estérico (HAGEN, 2015; RICHARDSON, 1989).

3.5 Fotocatálise heterogênea

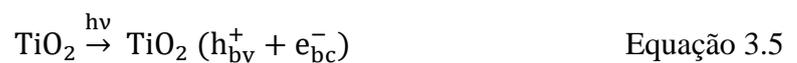
A fotocatálise heterogênea (FH) consiste na fotoexcitação da superfície de um catalisador, geralmente um semicondutor, que conduz uma série de reações fotocatalíticas que ocasionam a degradação de contaminantes. Os materiais semicondutores são os mais utilizados no processo de FH, pois apresentam um *gap* de energia (*bandgap*, BG) que pode ser vencido por um elétron que é fotoexcitado, ocorrendo a promoção do mesmo da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), conforme Figura 3.5.

Materiais que possuem um BG com elevados valores de energia são considerados isolantes, onde apenas e^- com altas energias podem alcançar a BC, enquanto materiais que não apresentam BG e apresentam uma sobreposição entre as duas bandas são classificados como condutores (VIGNESH; RAJARAJAN; SUGANTHI, 2014; VOIGT; JAEGER, 2017).

Figura 3.5: Comparação entre os diferentes tipos de materiais condutores (a), semicondutores (b) e isolantes (c), em relação a energia de BG. Adaptado de Baccaro; Gutz (2017).



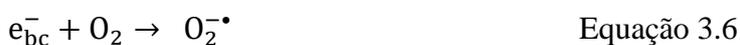
Durante o processo de irradiação da superfície do catalisador semiconductor por radiação ultravioleta (UV) ou visível (VIS) pode ocorrer a absorção de energia pelo elétron (e^-) da BV, que possui menor energia e não permite a mobilidade do e^- , promovendo este e^- para a BC, que possui maior energia e permite a mobilidade. Na promoção dos elétrons da BV para a BC ocorre a formação de uma lacuna (h^+_{bv}) na superfície da BV. Na Equação 3.5 está exemplificado a formação do par e^-_{bc}/h^+_{bv} após a excitação com radiação ($h\nu$) de um semiconductor de dióxido de titânio (TiO_2) (VIGNESH; RAJARAJAN; SUGANTHI, 2014; VOIGT; JAEGER, 2017).



Após a formação do par e^-_{bc}/h^+_{bv} podem ocorrer dois processos: (1) a recombinação interna que ocasiona a volta do e^- da BC para a BV liberando energia térmica e/ou

luminescência, ocorrendo assim a volta do catalisador à condição original; (2) ou com o sistema excitado, diversas reações de oxidação e redução podem ocorrer na BV e na BC, respectivamente (VIGNESH; RAJARAJAN; SUGANTHI, 2014; VOIGT; JAEGER, 2017).

Na BC ocorre a formação do radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$) através da redução do oxigênio dissolvido (O_2) pelo e_{bc}^- (Equação 3.6). O radical $O_2^{\cdot-}$ reage com o íon hidrogênio (H^+) levando à formação do radical peróxil (HO_2^{\cdot}) (Equação 3.7). A reação de dois radicais HO_2^{\cdot} leva à formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e O_2 (Equação 3.8). O H_2O_2 reage com e_{bc}^- formando o radical HO^{\cdot} com o catalisador voltando ao seu estado não excitado (Equação 3.9) (VIGNESH; RAJARAJAN; SUGANTHI, 2014; VOIGT; JAEGER, 2017).



Na BV ocorre a reação de oxidação das moléculas que estão adsorvidas na superfície do catalisador através da transferência de e^- destas moléculas para a lacuna (h_{bv}^+). Devido à utilização de soluções com baixas concentrações de matéria orgânica ($mg L^{-1}$, $\mu g L^{-1}$, $ng L^{-1}$), as principais reações de oxidação que ocorrem na superfície do catalisador são de moléculas de água ou ânions hidróxido adsorvidos (H_2O_{ads} e OH_{ads}^- , respectivamente) levando a formação de radicais HO^{\cdot} , que é o principal agente oxidante de compostos orgânicos em PAO (Equações 3.10 e 3.11).



Entretanto, a reação de oxidação direta da matéria orgânica (M_{ads}), ou contaminante, através da transferência de elétrons, também pode ocorrer na superfície do catalisador (Equação 3.12), fornecendo outra rota para geração de HO^{\cdot} (VIGNESH; RAJARAJAN; SUGANTHI, 2014; VOIGT; JAEGER, 2017).



Quando utilizado o catalisador a base de TiO₂, cada forma cristalina tem a capacidade de gerar radicais HO[•] com características diferenciadas. Quando ocorre a irradiação e adsorção na superfície do TiO₂ ocorre a formação de h_{bv}^+ , conforme Equação 3.5. Essa h_{bv}^+ reage através de um ataque nucleofílico concertado com H₂O ou OH⁻, conforme Equações 3.10 e 3.11, o que resulta na formação da espécie TiHO[•], chamado de titanol (VIGNESH; RAJARAJAN; SUGANTHI, 2014; VOIGT; JAEGER, 2017). Após a formação da espécie TiHO[•] ocorre a diferenciação entre as formas anatase e rutilo.

Na forma cristalina anatase ocorre a formação de radicais HO[•] ligados física ou quimicamente a superfície do catalisador de Ti, nessa tese nomeado de HO[•]_{sup}, e uma fração de radicais HO[•], aproximadamente 5 % (KONDRAKOV et al., 2016), são liberados na solução, nessa tese nomeado HO[•]_{livre} (ZHANG; NOSAKA, 2015; NOSAKA; NOSAKA, 2016). O radical HO[•]_{sup} reage, principalmente, com substratos (contaminantes) adsorvidos, via transferência direta de elétrons, e parcialmente com os intermediários no processo de dessorção, o que ocasiona uma mineralização de menor proporção (KIM et al., 2014; NOSAKA; NOSAKA, 2016). Entretanto, o radical HO[•]_{livre}, devido à alta mobilidade em solução, pode reagir com substratos e subprodutos adsorvidos e não adsorvidos, a distâncias de μm, na superfície do catalisador, o que proporciona uma mineralização mais profunda através de reações de adição de HO[•] ou abstração de hidrogênio na solução (KIM et al., 2014; NOSAKA; NOSAKA, 2016).

Na forma cristalina rutilo, quando um segundo h_{bv}^+ é gerado na BV ocorre a migração do mesmo para combinar com o primeiro h_{bv}^+ existente para formar espécies de peroxo (Ti-O-O-Ti) (NOSAKA; NOSAKA, 2016). O peroxo, através de diversas reações catalíticas posteriores, leva à formação apenas de radicais HO[•]_{sup} e, mesmo que tal característica não seja bem compreendida até o momento, alguns autores indicam que pode ser devido a diferença de distância entre os átomos de Ti na rede cristalina do rutilo em relação à anatase (NOSAKA; NOSAKA, 2016) e/ou ao fato de a superfície do rutilo ser considerada ativa, o que significa que apresenta forte interação entre o radical HO[•] gerado durante a FH e a superfície do catalisador (DOS SANTOS; AFONSO; DUTRA, 2011).

Na BC do TiO₂ também pode ocorrer a formação dos radicais HO• através de reações de transferência de elétrons a partir do O₂^{-•}, conforme Equações 3.7 – 3.9 (VIGNESH; RAJARAJAN; SUGANTHI, 2014; VOIGT; JAEGER, 2017). Devido à BC do rutilo se posicionar 0,1 – 0,2 eV acima da BC da anatase ocorre uma maior formação de O₂^{-•} (≈ 57 % maior) na fase rutilo, o que poderia levar a uma maior formação de radicais HO•_{livre}, porém, devido a sequência de três reações de transferência de e⁻ que devem ocorrer para a formação do radical HO•_{livre}, a eficiência desse processo é severamente afetada, principalmente pela recombinação interna (KIM et al., 2014; WANG et al., 2019).

Em ensaios realizados utilizando isótopos de O (¹⁸O₂), como traçadores, foi comprovado que a maior parcela de HO•_{livre} formado, na forma cristalina anatase, é obtida somente através da reação de H₂O e/ou OH⁻ adsorvidos na superfície do TiO₂ com as h_{bv}⁺ formadas (KONDRAKOV et al., 2016).

Para avaliar a influência dos radicais formados durante a FH são realizados ensaios com sequestrantes de radicais em que ocorre a supressão, separadamente, dos radicais formados durante a FH utilizando as mesmas condições experimentais utilizadas nos ensaios de FH.

A avaliação da influência dos radicais HO•_{livre} formados é realizado através da adição de álcoois de cadeia curta. Esses álcoois de cadeia curta possuem baixa adsorção na superfície de catalisadores de TiO₂ e são oxidados pelos HO•_{livre} gerados durante a FH e, portanto, devido à rápida oxidação desses álcoois de cadeia curta pelos radicais HO•_{livre}, em relação a moléculas poluentes mais complexas, a degradação e mineralização desses compostos poluentes, conforme Equações 3.10 e 3.11, é afetada de maneira significativa (KIM et al., 2014; ABRAMOVIC et al., 2015). Metanol, etanol, isopropanol e álcool terc-butílico são álcoois geralmente utilizados em ensaios como sequestrantes de radicais HO•_{livre} formados (ABRAMOVIC et al., 2015; ZHOU et al., 2016; DUAN et al., 2018; HASSAN; AHMED; MANNAA, 2019; HUY et al., 2019).

Compostos que possuem características de doadoras de elétrons e/ou com tamanhos moleculares ou iônicos elevados se adsorvem nas h_{bv}⁺ formadas e ocasionam a diminuição da ação da oxidação direta da matéria orgânica pelas h_{bv}⁺ devido ao impedimento estérico ou diminuição da superfície ativa, conforme Equação 3.12 (ABRAMOVIC et al., 2015). Etilenodiamino tetra-acético dissódico (EDTA), iodeto de potássio e matéria orgânica em

geral são alguns dos compostos que são utilizados em testes com sequestrantes de h_{bv}^+ (ABRAMOVIC et al., 2015; ZHOU et al., 2016; DUAN et al., 2018; HASSAN; AHMED; MANNAA, 2019; HUY et al., 2019).

Durante a FH, a separação de cargas leva à formação de h_{bv}^+ na BV e de e_{bc}^- na BC. Em ensaios de sequestrantes de e_{bc}^- , são utilizados compostos que apresentam características de receptores de e^- . Devido ao sequestro desses e_{bc}^- , a formação de radicais $O_2^{\cdot-}$ através da reação do O_2 adsorvido na superfície do catalisador é severamente afetada, conforme Equação 3.6 e 3.9, o que pode ocasionar uma diminuição na degradação e mineralização dos compostos orgânicos durante a FH (ABRAMOVIC et al., 2015). A 1,4-benzoquinona (BQ) e compostos químicos com nitrato, dicromato, bromato, sulfato e com halogênios em sua composição, como o tetracloreto de carbono, são utilizados como sequestrantes de e_{bc}^- (ABRAMOVIC et al., 2015; ZHOU et al., 2016; DUAN et al., 2018; JIA; CHEN; YANG, 2018; HASSAN; AHMED; MANNAA, 2019; HUY et al., 2019).

3.6 Catalisadores suportados

Catalisadores suportados podem ser feitos com óxidos metálicos ou metais nobres. Os catalisadores de metais nobres possuem uma maior atividade catalítica, porém apresentam elevado custo e baixa resistência ao envenenamento ou à desativação (IBHADON; FITZPATRICK, 2013). Assim, dentre os óxidos metálicos utilizados estão o RuO_2 , WO_3 , SnO_2 , ZrO_2 , ZnO , CeO_2 onde cada óxido apresenta vantagens e desvantagens frente a outros óxidos (ZHOU et al., 2016; SOLÍS-CASADOS et al., 2017). Entretanto, o TiO_2 é o semicondutor mais utilizado em processos de FH devido à sua alta estabilidade, ser atóxico e possuir alta eficiência fotocatalítica (BABÍĆ et al., 2017; AHMED; HAIDER, 2018).

3.6.1 Dióxido de titânio

O TiO_2 possui 3 formas polimórficas: anatase, rutilo e broquita (BABÍĆ et al., 2017). A anatase, forma que possui a maior atividade fotocatalítica devido a maior formação de radicais HO^{\cdot} livre e menor recombinação interna (ZHANG; NOSAKA, 2015; NOSAKA; NOSAKA, 2016), possui um BG de 3,2 eV, o que exige que uma radiação com valores de

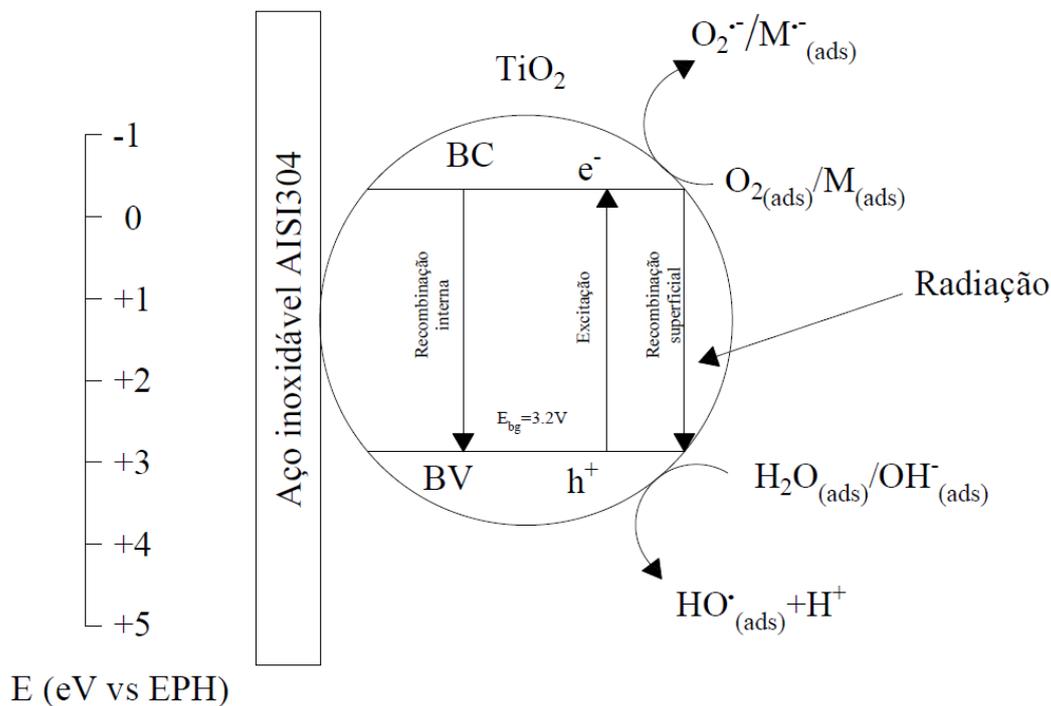
comprimento de onda menores que 387 nm sejam utilizados para promover a excitação dos e^- da BV para BC, permitindo que a formação do par e^-_{bc}/h^+_{bv} se estabeleça e o processo de FH se inicie (Equação 3.5) (BABÍĆ et al., 2017). O rutilo possui um BG de 3,0 eV, exigindo comprimento de onda inferiores a 410 nm, o que facilita a formação do par e^-_{bc}/h^+_{bv} em comprimentos de onda do visível (BABÍĆ et al., 2017).

Entretanto, os e^-_{bc} do rutilo possuem um potencial de oxidação menor que os e^-_{bc} formados pela forma anatase o que diminui a sua atividade catalítica. Outros fatores que influenciam a melhor atividade fotocatalítica da anatase são uma maior área superficial, devido ao tamanho médio de partícula de 11 nm frente ao tamanho médio de partícula do rutilo de 35 nm, maior tempo de vida dos e^- em relação aos e^- formados na forma rutilo e maior formação dos radicais HO^*_{livre} (KIM et al., 2014; LUTTRELL et al., 2015; NOSAKA; NOSAKA, 2016). O AEROXIDE® TiO₂ P25 é o TiO₂ mais utilizado em processos de fotocatalise, pois possui alta atividade catalítica devido a sua composição de 80 % de anatase e 20 % de rutilo (RUI et al., 2014).

Esta mistura de formas permite que ocorra uma transferência de e^-_{bc} fotoexcitados e de h^+_{bv} de uma fase para a outra, o que promove um aumento da separação de cargas e uma menor recombinação interna (HURUM et al., 2003; WANG et al., 2016). Na Figura 3.6 apresenta-se os mecanismos que ocorrem quando a superfície de um semiconductor é irradiada com uma energia superior ao valor de energia do BG.

O TiO₂, apesar de ser o semiconductor mais utilizado em processos de FH, apresenta uma elevada taxa de recombinação e^-_{bc}/h^+_{bv} , o que, além de diminuir a eficiência de oxidação dos contaminantes, ocasiona uma perda elevada de energia (PESCI et al., 2013; SHEN et al., 2018). A dopagem com compostos metálicos (Ni, Co, Zn, Fe, Ag, Cu, W, Nb, Pd, Sn, Sb, B entre outros), não metais (C, N e C) ou outros semicondutores (RuO₂, WO₃, CeO₂, etc.) provoca, além de uma diminuição do BG, um escoamento das cargas geradas no TiO₂ durante a irradiação para estes compostos, aumentando o tempo de vida destas cargas, conduzindo a uma maior eficiência de oxidação dos contaminantes (CHOI; TERMIN; HOFFMANN, 1994; ZHOU et al., 2016; SOLÍS-CASADOS et al., 2017).

Figura 3.6: Esquema das reações que ocorrem durante a FH de uma superfície do TiO₂ irradiada com uma radiação com energia superior a 3,2 eV. Adaptado de Babic et al. (2017).



Entretanto, diversos materiais que são utilizados como fotocatalisadores ou como dopantes de fotocatalisadores como, por exemplo, Ru, W, Nb e Ce, são classificados como materiais críticos pela União Europeia (EUROPEAN COMMISSION, 2017). Esses materiais possuem alto interesse comercial, pois são matéria prima para a geração de outros materiais tradicionais ou no desenvolvimento de materiais inovadores, possuindo baixa disponibilidade ao mercado, devido aos custos de produção elevados e/ou pelos baixos estoques naturais (EUROPEAN COMMISSION, 2017). Portanto, o desenvolvimento de catalisadores sem o uso de materiais que são classificados como críticos para realizar a dopagem do TiO_2 , como o Sn, possui um grande interesse, tanto científico quanto econômico.

3.6.2 Revestimento por washcoating

O revestimento através de *washcoating* é um dos métodos mais utilizados para a deposição de um catalisador em um substrato devido a sua facilidade de preparação e

produção de catalisadores homogêneos (TANG et al., 2020). Os principais substratos utilizados no método de *washcoating* são monolitos de cordierita, que são feitos com blocos de cerâmica (KAUR SIDHU; ROY, 2019; TANG et al., 2020), e materiais metálicos, como aço inoxidável AISI 304 e AISI 314 (BORTOLOZZI et al., 2010; DA TRINDADE et al., 2018) que são utilizados em diversos processos como a oxidação catalítica de metano, produção de hidrogênio, purificação de exaustão de gás do motor, oxidação parcial de metanol, oxidação total de hidrocarbonetos, reforma de CO₂ e degradação de CPE (GUIOTTO et al., 2015; DA SILVA et al., 2016a; KAUR SIDHU; ROY, 2019; ALBORNOZ et al., 2020, 2021; MUN et al., 2020; TANG et al., 2020).

A utilização de substratos metálicos apresenta como principais vantagens em relação aos monolitos de cordierita a simplicidade de produção de catalisadores com diferentes estruturas e geometrias e melhores coeficientes de transferência de calor e massa (GIANI; GROPPPI; TRONCONI, 2005).

Entretanto, previamente ao processo de revestimento por *washcoating* deve ser realizada a limpeza do substrato metálico visando a remoção de material orgânico presente na superfície e aumento da eficiência do processo realizado posteriormente, o tratamento térmico (DA TRINDADE et al., 2018).

O tratamento térmico tem como função a formação de uma camada de óxido, rico em cromo, na superfície do material suporte, sendo esse processo conhecido como passivação. Tal procedimento tem como objetivo aumentar a aderência do catalisador através da formação de uma superfície com maior rugosidade (BORTOLOZZI et al., 2010; DA SILVA et al., 2016a).

Após finalizados os processos de limpeza e tratamento térmico o substrato metálico está pronto para a deposição do catalisador através do método de *washcoating*. A deposição do catalisador consiste em uma série de ciclos de imersão do substrato em uma suspensão que contém os semicondutores, como TiO₂, RuO₂, SnO₂ dentre outros, seguido de um processo de sopragem, secagem e calcinação (BORTOLOZZI et al., 2010; DA TRINDADE et al., 2018).

O método de *washcoating*, apesar da facilidade de preparação, apresenta problemas de qualidade de recobrimento quando se utiliza material metálicos como suporte, como malhas de aço, devido à diferença de coeficiente de expansão térmica entre o filme, gerado durante o processo de recobrimento, e o metal utilizado como suporte. Se a diferença entre os dois

materiais for elevada, pode ocorrer a formação de rachaduras na superfície do fotocatalisador durante o processo de calcinação ou resfriamento. A presença de rachaduras na superfície é prejudicial, pois durante o uso do fotocatalisador suportado nos ensaios de avaliação da atividade fotocatalítica pode ocorrer o desprendimento do recobrimento, afetando de maneira significativa do rendimento e da vida útil do mesmo (DA TRINDADE et al., 2018).

A adição de outros semicondutores ou aditivos orgânicos modifica as propriedades do sistema e permite a formação de um recobrimento por *washcoating* com elevada qualidade. No preparo de catalisadores a base de TiO_2 é utilizado o dióxido de zircônio (ZrO_2), que além de preencher os espaços intersticiais do cristal de TiO_2 , provoca a diminuição da aglomeração de suspensão nas intersecções do material suporte, devido à formação de uma suspensão mais uniforme, o que leva a uma menor formação de fraturas superficiais e contribui para a aderência das partículas de TiO_2 às paredes do substrato e sua coesão, atuando como agente aglutinante (BABIARCZUK et al., 2016; DA TRINDADE et al., 2018).

A adição de álcool polivinílico (PVA), que atua como aditivo orgânico, ocasiona um aumento, tanto da viscosidade, quanto da tensão superficial da suspensão, devido à presença de grupos OH^- em sua estrutura, o que promove a fixação polimérica entre o TiO_2 e a superfície metálica, levando a uma melhor aderência do recobrimento (REN; FRIMMEL; ABBT-BRAUN, 2015; DA TRINDADE et al., 2018).

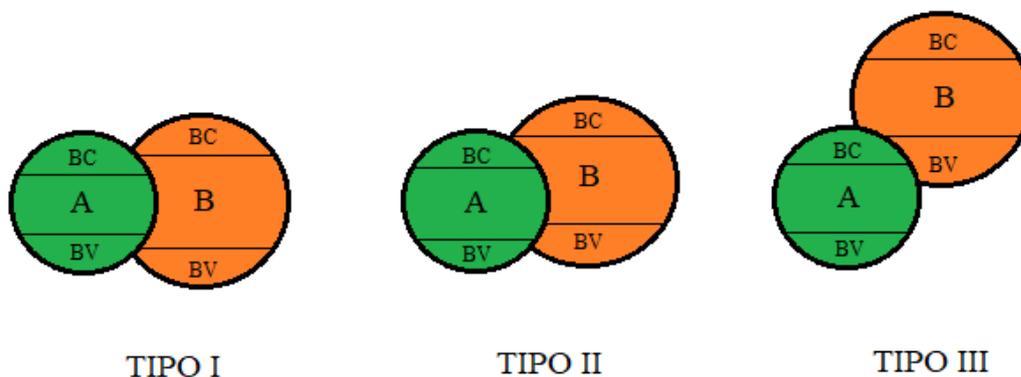
3.6.3 Dopagem com estanho

A dopagem do TiO_2 com Sn, conforme descrito anteriormente, tem como objetivo diminuir a recombinação do par e^-_{bc}/h^+_{bv} formado, permitindo assim uma maior degradação de contaminantes (PESCI et al., 2013; KUSIOR et al., 2019).

A dopagem ocorre com a substituição de um átomo de Ti por um átomo de Sn ou a inserção de um átomo de Sn em um espaço intersticial vazio na célula unitária do TiO_2 , sendo ambos processos facilitados devido à similaridade de tamanho de raio atômico (1,45 Å para o Ti e 1,41 Å para o Sn), valência eletrônica (+4) e mesma estrutura cristalina de ambos átomos, formando assim uma solução sólida de composição $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ (CAO et al., 2009; XU et al., 2012; KUSIOR et al., 2019).

As propriedades fotocatalíticas de uma solução sólida dependem do tipo de heterojunção formada durante a etapa de preparo do catalisador. Na Figura 3.7 estão apresentados três tipos tradicionais de heterojunção mostrando as localizações das BV e BC (MONIZ et al., 2015; AHMED; HAIDER, 2018; KUSIOR et al., 2019).

Figura 3.7: Esquema de três tipos de heterojunção que podem ocorrer em soluções sólidas mostrando a localização das BV e BC, sendo a do tipo I a esquerda, tipo II ao centro e tipo III a direita. Adaptado de Moniz et al. (2015).



A heterojunção tipo I consiste na junção de dois semicondutores onde a BC do componente B possui maior energia que a BC do componente A. Em relação a BV ocorre

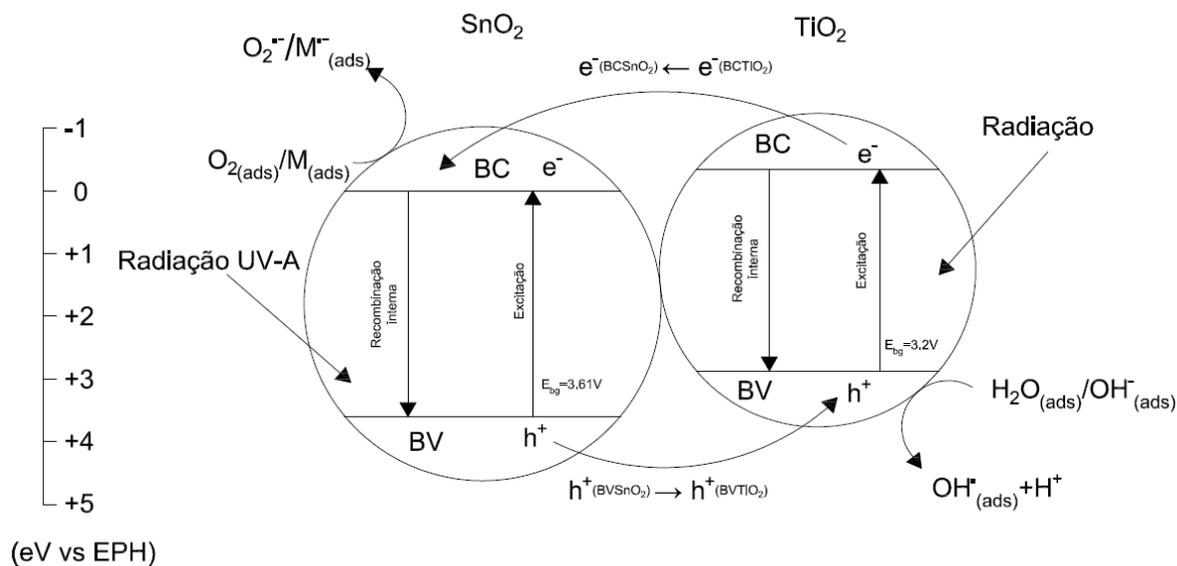
justamente o contrário, onde se observa que a BV do componente B possui menor energia que a BV do componente A. Portanto, quando um sistema formado por uma heterojunção tipo I é irradiada com energia suficiente para superar o BG irá ocorrer a transferência de e^-_{bc} e de h^+_{bv} do componente B para o A (MONIZ et al., 2015; ANGEL; DURÁN-ÁLVAREZ; ZANELLA, 2018). Devido ao acúmulo de e^-_{bc} e de h^+_{bv} no mesmo componente, neste caso o componente A, a taxa de recombinação não diminui de maneira efetiva. Outro fator negativo é que o acúmulo de e^-_{bc} e de h^+_{bv} ocorrem no componente que possui um menor potencial redox o que diminui de maneira significativa a formação de HO^* durante a FH (LOW et al., 2017).

A heterojunção tipo II consiste na junção de dois semicondutores onde tanto a BV quanto à BC do componente A estão localizadas em um nível energia inferior as BV e da BC do componente B. Tal situação leva a transferência de e^-_{bc} da BC do componente B para o componente A e a transferência de h^+_{bv} , na direção oposta, fluindo do componente A para o componente B (MONIZ et al., 2015; KUSIOR et al., 2019).

Apesar do potencial redox ser afetado negativamente nesta heterojunção, pois ocorre o acúmulo de e^-_{bc} na BC com menor potencial de redução e de h^+_{bv} na BV com menor potencial de oxidação a efetiva separação das cargas geradas, garantindo assim aumento do tempo de vida destas espécies o que sobrepõe à diminuição do potencial redox do sistema (LOW et al., 2017; KUSIOR et al., 2019). Na Figura 3.8 está apresentado um esquema de transferência de carga na heterojunção tipo II que ocorre na solução sólida $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ (LOW et al., 2017; KUSIOR et al., 2019).

A heterojunção tipo III ocorre quando dois semicondutores não apresentam BC e BV com valores de energias próximos, não permitindo assim uma transferência de cargas entre os dois semicondutores (ANGEL; DURÁN-ÁLVAREZ; ZANELLA, 2018). Essa heterojunção ocorre quando na construção de esquema Z (ANGEL; DURÁN-ÁLVAREZ; ZANELLA, 2018).

Figura 3.8: Esquema de transferência de e^-_{bc} e de h^+_{bv} que ocorre na heterojunção tipo II formada entre os semicondutores TiO_2 e SnO_2 . Adaptado de Moniz et al. (2015).



A concentração de Sn em relação a concentração de Ti é o principal parâmetro a ser avaliado antes e após o processo de preparo dos catalisadores. Diversos autores indicam que as concentrações de Sn devem ser entre 2,5 – 7% em relação a concentração de Ti, conforme Tabela 3.2.

Considerando-se que nenhum trabalho de degradação da ERI, seja em água de permeado de osmose reversa quanto em subterrânea, através de FH utilizando TiO_2 dopado com SnO_2 preparado através do método de *washcoating* foi encontrado na literatura, torna-se necessário o estudo envolvendo a aplicação de novos materiais e processos visando a remoção da ERI.

Tabela 3.2: Valores de melhor proporção e de degradação de diversos contaminantes utilizando fotocatalisadores de TiO₂ dopados com SnO₂ e suas respectivas referências.

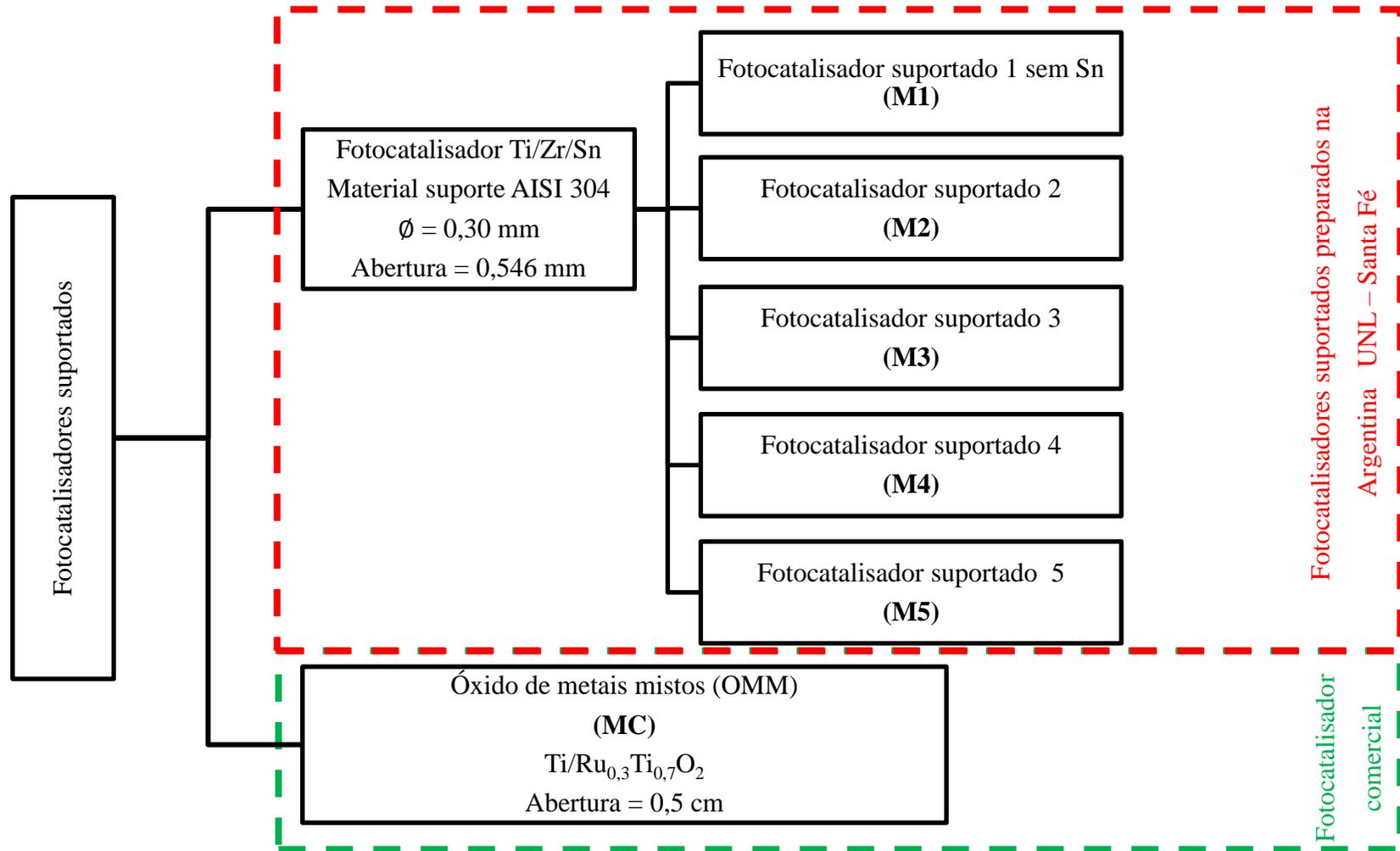
Artigo	Melhor proporção (%)	Degradação	Contaminante	Outras proporções (%)	Referência
Preparation and photocatalytic activity of nanoglued Sn-doped TiO ₂	3 %	3 % Sn = 60 % 0 % Sn = 43 %	Penicilina	1; 2; 4; 5	Li, Xiong, Wei (2009)
Effects of Sn dopant on the photoinduced charge property and photocatalytic activity of TiO ₂ nanoparticles	3 %	3 % Sn = 35 % 0 % Sn = 18 %	Fenol	1; 2; 4; 5	Liqiang et al. (2006)
Solvothermal preparation of Sn ⁴⁺ doped anatase TiO ₂ nanocrystals from peroxo-metal-complex and their photocatalytic activity	3 %	3 % Sn = 38,3 % 0 % Sn = 21,4 %	Fenol	5; 10	Zhao et al. (2011)
Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nano-sized Sn (IV)/TiO ₂ /AC photocatalyst	2,5 %	2,5 % Sn = 99,1 %	Orange G	1; 1,5; 2; 3	Sun et al. (2006)
Photocatalytic activity of Rutile TiSnO ₂ solid solutions	7 %	Somente estudos de propriedades	Acetona	2,5; 5; 10	Lin et al. (1999)
Surfactant-free synthesis uniform Ti _{1-x} Sn _x O ₂ nanocrystal colloids and their photocatalytic performance	3 %	84,9 %	Fenol	1; 4; 5; 6; 10	Zhao et al. (2010)
Synthesis of Ti _{1-x} Sn _x O ₂ nanosized photocatalysts in reverse microemulsions	7 %	Maior taxa de degradação	Tricloroetileno	1; 3; 5; 10	Fresno et al. (2009)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram sintetizados 5 diferentes fotocatalisadores os quais foram suportados em malhas de aço inoxidável AISI 304, nomeados de M1 a M5, conforme Figura 4.1. Esses fotocatalisadores suportados foram caracterizados físico-química e morfologicamente. A síntese e a caracterização foram realizadas durante o período de doutorado sanduiche no Instituto de *Investigaciones en Catálisis y Petroquímica* (INCAPE) da *Facultad de Ingeniería Química da Universidad Nacional del Litoral* (UNL) da Argentina.

A avaliação da atividade fotocatalítica dos catalisadores suportados preparados (M1-M5) foi realizada no LACOR da UFRGS. Testes de adsorção (ADS), fotólise direta (FD), fotocatalise heterogênea (FH) com e sem sequestrantes de radicais (SEQ) e ensaio de fitotoxicidade aguda foram realizados. O outro fotocatalisador, neste trabalho chamado de fotocatalisador comercial (MC), já foi utilizado em trabalhos anteriores no grupo de pesquisa do LACOR, é um óxido de metais mistos (OMM) e possui composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.

Figura 4.1: Fotocatalisadores utilizados no trabalho onde em vermelho os fotocatalisadores suportados preparados e em verde o fotocatalisador comercial.



4.1 Fotocatalisadores suportados em malha de aço

A síntese e imobilização dos catalisadores foram realizadas em uma série de etapas: corte das malhas de aço, limpeza das malhas, tratamento térmico, recobrimento e dopagem do TiO_2 com SnO_2 , sendo cada uma destas etapas descrita nas seções a seguir.

4.1.1 *Material suporte*

Como material de suporte para os fotocatalisadores foram utilizadas malhas de aço AISI 304 com abertura de 0,546 mm e diâmetro de fio de 0,30 mm. A escolha das malhas de aço AISI 304 foi devido à utilização em trabalhos futuros dos fotocatalisadores suportados em processos eletroquímicos, onde o suporte deve ser condutor de eletricidade para permitir a formação de espécies oxidantes.

Um conjunto de malhas com dimensões de 6 cm de altura x 16 cm de comprimento (chamadas de malhas grandes, com área total de 212,2 cm^2) e um conjunto de malhas de 6 cm de altura e 4 cm de comprimento (chamadas de malhas pequenas, com área total de 46,1 cm^2) foram cortadas em guilhotina industrial. A área das malhas foram calculadas através da contagem do número de fios de aço, horizontal e na vertical, para uma malha grande e para uma malha pequena. Com o número total de fios e com as informações do diâmetro (0,30 mm) e abertura (0,546 mm) de fio foi possível se obter a área total dessas malhas. Como todas malhas, grandes e pequenas, foram preparadas e cortadas juntas a área das outras de malhas são praticamente iguais.

Os conjuntos de malhas pequenas e grandes foram preparadas juntas para garantir a reprodutibilidade dos resultados. As malhas grandes foram utilizadas na avaliação da atividade fotocatalítica em ensaios com e sem sequestrantes e com diferentes matrizes aquosas.

As malhas pequenas foram utilizadas nos ensaios de caracterização de superfície como, por exemplo, teste de aderência, espectroscopia Raman, microscopia ótica e eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), difração por raios X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Como os

ensaios de caracterização superficiais são geralmente destrutivos, ou no preparo da amostra ou no ensaio em si, para cada análise foi utilizado um conjunto novo.

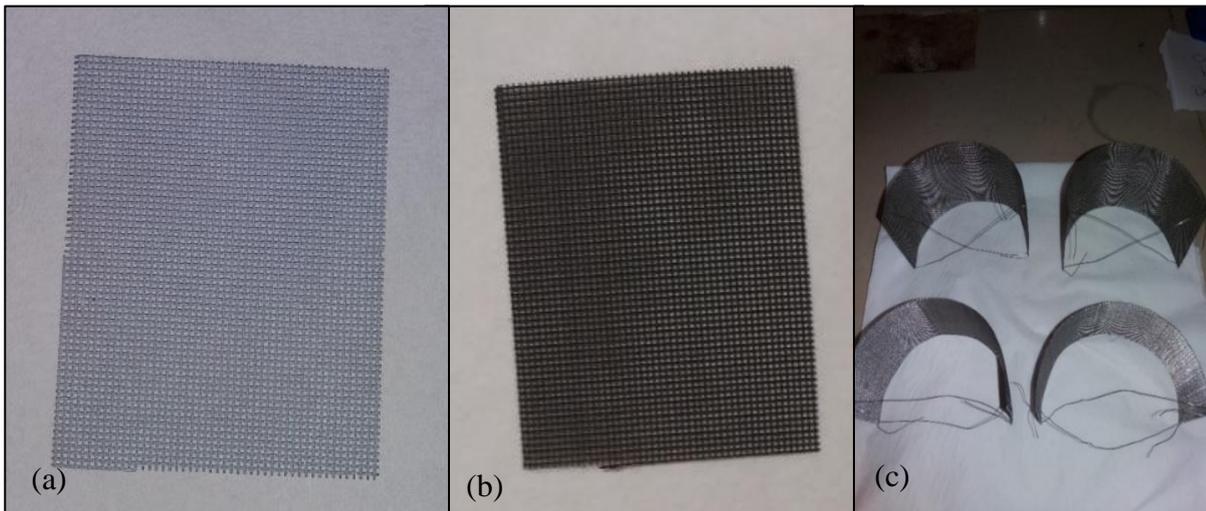
4.1.2 Limpeza e tratamento térmico do material suporte

A limpeza das malhas de aço AISI 304 consiste em dois banhos seguidos em ultrassom (Testlab TB04, 40 kHz e 160 W), conforme descrito por da Trindade et al. (2018): 1° – banho em água deionizada durante 30 min, seguido de um processo de secagem em estufa a 120 °C durante 1 h; 2° – banho em acetona durante 30 min, seguido de um processo de secagem em estufa a 120 °C durante 1 h.

A passivação ocorreu por meio de uma calcinação das malhas em mufla a uma temperatura de 900°C durante 2 h, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, e posterior resfriamento a temperatura ambiente. Na Figura 4.2 (a) e 4.2 (b) temos a malha de aço AISI 304 antes e após o tratamento térmico, respectivamente.

As malhas grandes foram moldadas em um formato cilíndrico (diâmetro = 10 cm), sendo fixadas com fios de aço durante o processo de passivação (Figura 4.2 (c)). Este formato é importante para que as mesmas sejam utilizadas no reator fotocatalítico.

Figura 4.2: (a) Malha de aço pequena antes do tratamento térmico, com dimensões de 4 cm x 6 cm. (b) Malha de aço pequena após o tratamento térmico, com dimensões de 4 cm x 6 cm. (c) Malhas grandes, com dimensões de 6 cm x 16 cm, antes do tratamento térmico, sendo moldadas para o formato cilíndrico, com o detalhe dos fios de aço para manter o formato.



4.1.3 Revestimento do suporte com os catalisadores TiO_2 e TiO_2/SnO_2

O método de *washcoating* ocorre em 4 etapas e tem como objetivo realizar o revestimento da superfície das malhas de aço AISI 304 com os catalisadores TiO_2 e SnO_2 , conforme da Trindade et al. (2018) e esquema mostrado para um ciclo na Figura 4.3:

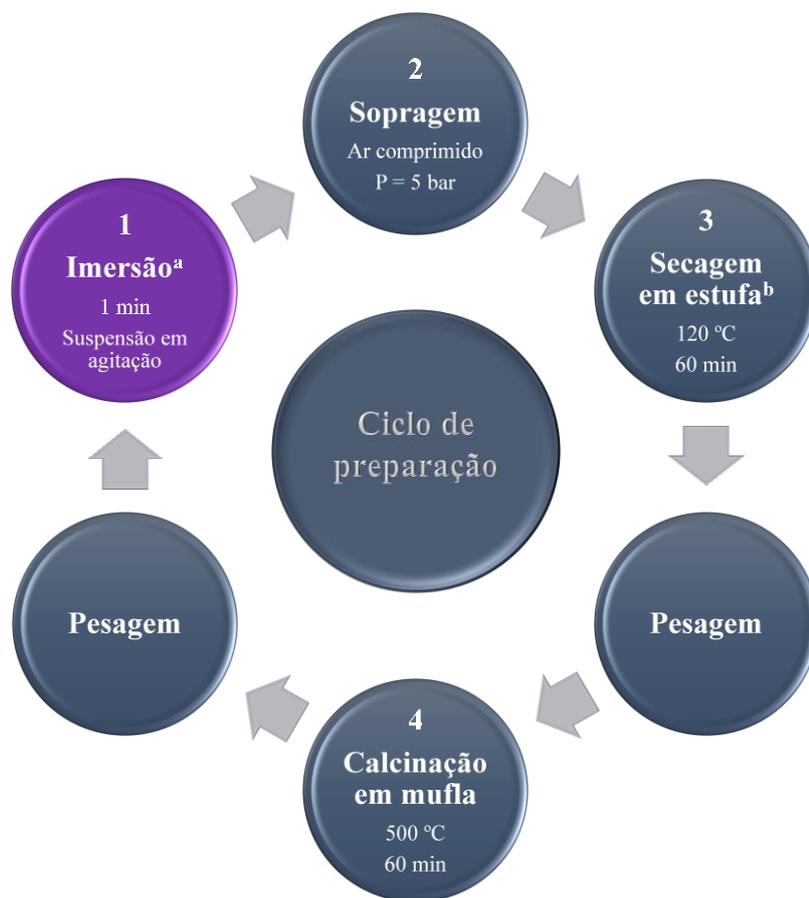
(1) Imersão (em roxo): a malha foi imersa verticalmente com auxílio de uma pinça na suspensão catalítica, que deve ser mantida sob agitação magnética, durante 1 minuto;

(2) Sopragem: o excesso de suspensão deve ser retirado da superfície da malha através da sopragem com ar comprimido a uma pressão de 5 bar;

(3) Secagem: após a sopragem a malha foi colocada na horizontal sob uma superfície e, posteriormente, colocada em estufa durante 60 min a 120 °C. Após finalizada a etapa (3) as etapas (1) e (2) são repetidas da mesma maneira, porém a etapa (3) foi realizada para o outro lado da malha, garantindo que os dois lados da malha tenham o mesmo procedimento.

(4) Calcinação: a calcinação foi realizada em uma mufla durante 60 min a 500 °C, com aquecimento de 1 °C min⁻¹. Os ciclos foram repetidos até o revestimento de toda superfície ocorrer de maneira satisfatória, sendo constatado por meio de análises da superfície por microscopia ótica. Após as etapas (3) e (4) era realizada a pesagem de todas as malhas.

Figura 4.3: Representação de um ciclo de recobrimento superficial da malha de aço para obtenção dos fotocatalisadores suportados iniciando na imersão, sopragem, secagem e calcinação, sendo ^a 2 imersões para cada calcinação e ^b 1 secagem para cada lado da malha.



Nanopartículas de ZrO₂ (BABIARCZUK et al., 2016; DA TRINDADE et al., 2018) e PVA (REN; FRIMMEL; ABBT-BRAUN, 2015; DA TRINDADE et al., 2018) foram adicionadas a suspensão de *washcoating* visando a formação de um recobrimento com elevada qualidade.

4.1.4 Reagentes para revestimento

Todos reagentes utilizados no preparo da suspensão e dopagem são reagentes de grau analítico. PVA da Sigma-Aldrich, ZrO₂ nanoparticulado da Nyacol[®] (Zircônia coloidal/ZrO₂ estabilizado com acetato, 20 % m, diâmetro de partícula (dp) = 100 nm) e AEROXIDE[®] TiO₂ P25 (Evonik, 50 m² g⁻¹, 80 % anatase e 20 % rutilo, dp = 21 nm) foram utilizados para o preparo da suspensão onde foram imersas as malhas de aço após o tratamento térmico. A suspensão utilizada no trabalho possui uma relação PVA/TiO₂ em massa de 0,37 e 2 % em massa de TiO₂.

O oxalato de Sn (Sigma Aldrich, pureza 98 %) foi utilizado como fonte primária de Sn para realizar a dopagem dos fotocatalisadores M2, M3 e M4. O mesmo é altamente insolúvel em água, aproximadamente 0,5 g L⁻¹, e através da sua calcinação em ambiente com excesso de oxigênio pode ser convertido em dióxido de Sn (SnO₂), conforme Equação 4.1.



4.1.5 Concentração de estanho para dopagem

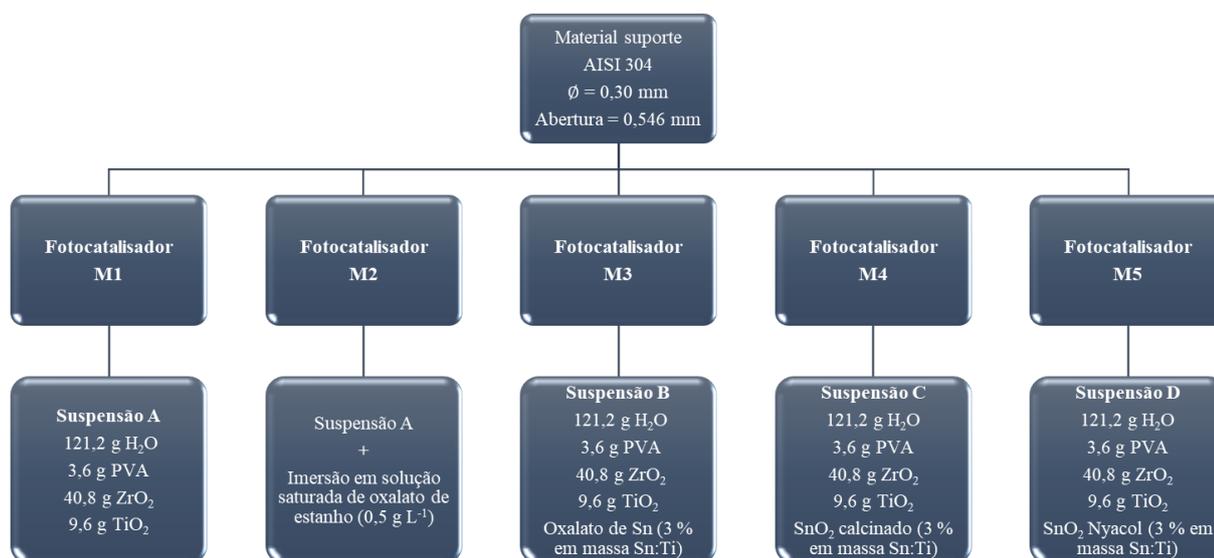
A concentração teórica de Sn escolhida para realizar a dopagem dos fotocatalisadores foi de 3% em relação ao Ti, em massa. Este valor de concentração foi selecionado devido aos resultados de trabalhos em que a dopagem de Sn, em catalisadores a base de TiO₂, apresentaram uma melhora na remoção de compostos químicos, como fenol (LIQIANG et al., 2006; ZHAO et al., 2011), acetona (LIN et al., 1999) ou penicilina (LI; XIONG; WEI, 2009).

4.1.6 *Fotocatalisadores suportados*

Foram preparados 5 fotocatalisadores suportados, sendo um fotocatalisador sem a presença de SnO₂ e 4 com a presença de SnO₂. A Figura 4.4 apresenta um esquema simplificado do preparo de cada fotocatalisador.

- Fotocatalisador suportado M1 – Considerado neste trabalho como branco, pois a suspensão A utilizada para o revestimento não possui SnO₂ em sua composição, conforme visto na Figura 4.4.
- Fotocatalisador suportado M2 – Foi preparado com o mesmo procedimento do fotocatalisador suportado M1, porém após a finalização dos ciclos de revestimento o conjunto de fotocatalisadores suportados (M2) foi imerso em solução saturada (0,5 g L⁻¹) de oxalato de Sn. Estas imersões eram realizadas conforme o ciclo descrito na Figura 4.3, até a relação de concentração de Sn/Ti ser alcançada, medida a partir do ganho de massa.
- Fotocatalisador suportado M3 – A suspensão B foi preparada com o mesmo procedimento da suspensão A, porém foi adicionado oxalato de Sn (3 % m/m de Sn/Ti) na suspensão catalítica.
- Fotocatalisador suportado M4 – Neste fotocatalisador suportado foi realizado a calcinação do oxalato de Sn, em mufla durante 240 min a 600 °C (com taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹), com objetivo de converter o oxalato de Sn em SnO₂, que então foi adicionado na suspensão catalítica (suspensão C) na concentração de 3% m/m de Sn/Ti.
- Fotocatalisador suportado M5 – Foi preparado através da adição de SnO₂ nanoparticulado da Nyacol na suspensão catalítica (suspensão D) na concentração de 3 % m/m de Sn/Ti.

Figura 4.4: Esquema de preparo dos fotocatalisadores suportados de M1 a M5, indicando os valores de cada reagente utilizado no preparo de cada suspensão (A–D), e as diferentes metodologias de dopagem com Sn.



4.2 Caracterização físico-química e superficial dos fotocatalisadores suportados

Para a caracterização físico-química e superficial dos fotocatalisadores suportados sintetizados, conforme descrito no item 4.1.6, foram realizados 6 diferentes ensaios descritos a seguir, com objetivo de se obter informações acerca da qualidade do revestimento e da atividade fotocatalítica dos mesmos.

4.2.1 Microscopia ótica

A microscopia ótica foi realizada em microscópio Leica S8 APO equipado com câmera digital Leica LC3 e *software* LAS EZ. A captura da imagem da superfície foi realizada no fotocatalisador após o tratamento térmico, após cada calcinação durante o processo de revestimento e depois de cada teste de aderência.

4.2.2 *Teste de aderência*

O teste tem como objetivo avaliar a aderência do revestimento na malha de aço e é realizado através da medida da perda de massa de cada fotocatalisador suportado em banho de ultrassom (Testlab TB04, 40 kHz e 160 W) em água destilada à temperatura ambiente. A cada 30 minutos de banho no ultrassom o fotocatalisador era colocado em estufa a 130°C durante 60 minutos, resfriado em temperatura ambiente, pesado em balança analítica e capturada imagem da superfície em microscópio ótico. No total foram realizados 10 banhos para cada fotocatalisador suportado preparado, totalizando 300 minutos, e a perda de massa foi plotada em gráficos em relação ao tempo de ultrassom.

4.2.3 *Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS)*

Para avaliar a qualidade e composição química do revestimento foi realizada a análise de MEV/EDS no equipamento Phenom world – PRO X. A voltagem de aceleração utilizada na análise foi de 15 kV.

4.2.4 *Espectroscopia Raman*

Para obter a informação química e estrutural das superfícies do fotocatalisadores suportados foram realizadas análises de espectroscopia Raman no equipamento Horiba-Jobin-Yvon. O espectro Raman foi realizado utilizando um detector CCD resfriado a -70 °C e acoplado a um microscópio confocal Olympus, com uma objetiva de 50 X. O comprimento de onda de excitação foi mantido em 532,13 nm com laser Spectra Physics com energia de 30 mW.

4.2.5 Difração de raio X (DRX)

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada nos fotocatalisadores suportados no equipamento Shimadzu XD-D1. As fases cristalinas foram identificadas usando radiação Cu K α a uma taxa de varredura de 2 ° min⁻¹, de 2 θ = 20° para 90°. O *software* do instrumento foi utilizado para identificação de fase dos difratogramas.

4.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

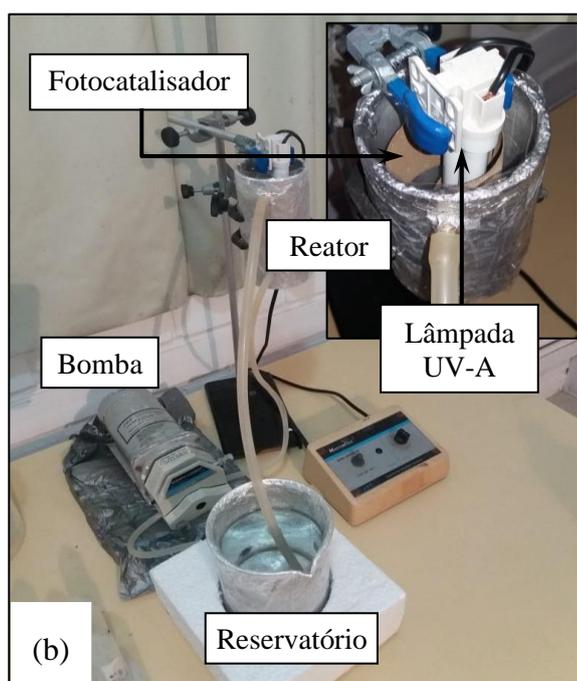
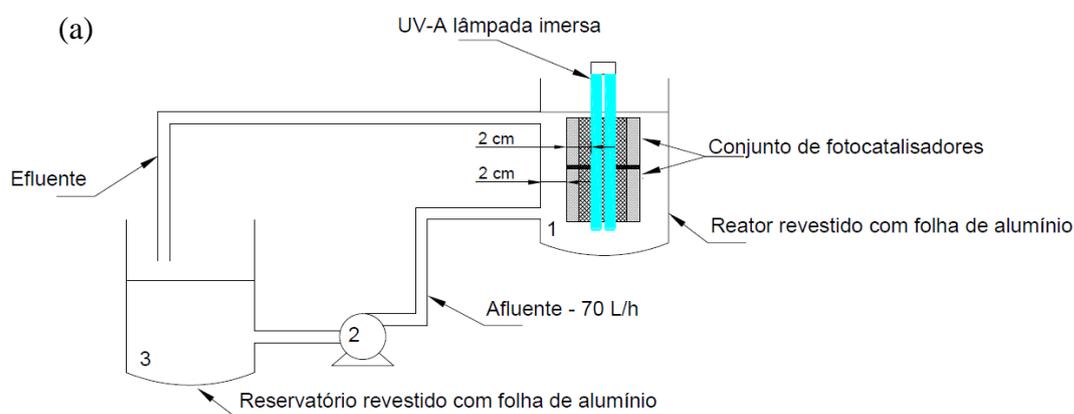
A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foi realizada para analisar a composição química da superfície dos fotocatalisadores. A medida foi realizada no equipamento SPECS com analisador hemisférico PHOIBOS 150 operado no modo FAT (*Fixed Analyzer Transmission*), onde a energia cinética final dos e⁻ é mantida constante. O espectro foi obtido com energia de 30 eV fornecido por uma fonte de raios X de Mg K α de 200 W. As amostras foram evacuadas com vácuo de mbar, temperatura de 200 °C durante 10 min. Após, as amostras foram evacuadas durante 120 min em ultra alto vácuo (UHV). A plotagem dos picos foi realizada no *software* CASAXPS usando C 1s a 284,6 eV como referência.

4.3 Avaliação da atividade fotocatalítica

4.3.1 Sistema experimental para avaliação da atividade fotocatalítica

A avaliação fotocatalítica dos fotocatalisadores suportados M1-M5 e do MC foi realizada em um reator cilíndrico (1) de 0,3 L de volume com recirculação de 70 L h⁻¹ realizada por uma bomba peristáltica (Masterflex[®] L/S[®] Easy-Load[®]) que succiona a solução de um reservatório de 1 L de volume não irradiado (3), conforme esquema mostrado na Figura 4.5.

Figura 4.5: (a) Esquema do sistema de avaliação fotocatalítica utilizado onde o (1) é o reator cilíndrico; (2) é a bomba peristáltica; (3) é o reservatório com volume de 1 L. (b) Imagem do sistema real utilizando como fonte de radiação a lâmpada de 9W.

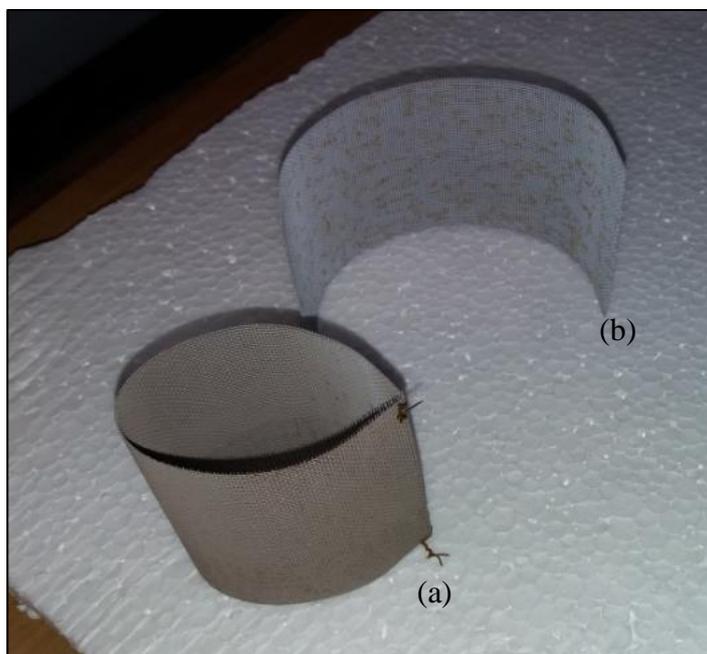


Como fonte de radiação foram utilizadas as lâmpadas monocromáticas de UV-A de 9 W (Osram Dulux S 9 W/78), e de 18 W (Osram Dulux L BL 18 W/71). Ambas as lâmpadas apresentam pico de radiação em 365 nm, conforme apresentado na Figura A.7 em anexo. Os valores de radiação foram obtidos com o radiômetro Instrutherm MRU-201.

Foram utilizadas nesse trabalho lâmpadas de UV-A devido a dois motivos: a formação do par e^-/h^+ durante a irradiação do TiO_2 ocorre somente com radiações com $\lambda < 400$ nm; e visando utilizar esses fotocatalisadores, em futuros trabalhos com radiação solar, que apresenta em seu espectro entre 3 – 5 % de radiação UV-A (WANG et al., 2013; ANGEL; DURÁN-ÁLVAREZ; ZANELLA, 2018; WEI et al., 2018).

Em cada teste realizado, a lâmpada era posicionada no centro do reator fotocatalítico onde foi disposto um conjunto de 2 fotocatalisadores suportados, sendo posicionado um acima do outro e presos por arames de aço, no seu entorno, para garantir o máximo de irradiação da superfície fotocatalítica, como visto na Figura 4.6. Todos os testes foram realizados com duração de 240 min, em duplicata, sendo que, se necessário, devido a resultados não consistentes, foi feito um ensaio a mais.

Figura 4.6: Fotografia do fotocatalisador suportado (M4) fixado com fio de aço, para manter a forma necessária, (a) após o uso e (b) sem uso e sem a fixação com o fio de aço.



4.3.2 Reagentes utilizados na avaliação fotocatalítica

Os reagentes utilizados nos ensaios de avaliação fotocatalítica e dos mecanismos de oxidação são de grau de pureza analítica. A solução de ERI possui concentração de 50 mg L^{-1} e foi preparada através da dissolução de estolato de ERI (obtido de uma farmácia de manipulação local e com pureza superior a 99 %) na matriz aquosa.

O valor de concentração de 50 mg L^{-1} é elevado em relação aos valores encontrados em águas naturais, porém para fins de estudo da degradação e facilidade de análise através dos métodos analíticos presentes no laboratório, valores mais elevados de concentração são preferíveis em relação a concentrações mais baixas.

4.3.3 Matriz aquosa

Todos os ensaios de avaliação fotocatalítica visando comparar a atividade dos fotocatalisadores preparados e o MC foram realizados utilizando água deionizada produzida por permeado de osmose reversa (AOR).

Para avaliar a influência de uma matriz aquosa mais complexa na degradação e mineralização da ERI através da FH foi utilizada uma amostra de água subterrânea (AS) proveniente de um poço tubular no Campus do Vale da UFRGS. A caracterização físico-química da AS do poço foi realizada por Romero et al. (2020) e as concentrações para 9 parâmetros estão apresentados na Tabela 4.1.

Na AS foi adicionado 50 mg L^{-1} de ERI para poder avaliar a influência de uma matriz mais complexa durante o processo de FD e FH. Essa concentração de ERI é muito superior às concentrações encontradas na natureza, conforme mencionado anteriormente. Entretanto, concentrações mais elevadas facilitam o processo de avaliação catalítica.

A amostra de AS foi testada decantada (ASD) ou filtrada (ASF), em testes separados, para eliminar a matéria orgânica, cor, turbidez e os sólidos suspensos, a fim de eliminar a influência negativa desses compostos durante a FD e a FH, como sequestrantes de radicais e de fótons (DUAN et al., 2018). O processo de decantação foi realizado durante 30 min e

utilizado o sobrenadante para os ensaios de FD e de FH. A filtração foi realizada com filtro qualitativo com 3 μm de tamanho de poro.

Tabela 4.1: Valores de concentração, obtidos por Romero et al. (2020), e unidades dos parâmetros analisados para a caracterização da água subterrânea utilizada nesse trabalho.

Parâmetro	Unidade	Concentração
Turbidez	UNT	$29,11 \pm 7,25$
pH	-	$7,34 \pm 0,50$
Alcalinidade	$\text{mg CaCO}_3 \text{L}^{-1}$	$103,16 \pm 16,48$
Fluoreto	$\text{mg L}^{-1} \text{F}^-$	$2,79 \pm 1,55$
Cloreto	$\text{mg L}^{-1} \text{Cl}^-$	$6,24 \pm 3,08$
Brometo	$\text{mg L}^{-1} \text{Br}^-$	$2,43 \pm 3,35$
Nitrito	$\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^-$	$4,62 \pm 3,47$
Nitrato	$\text{mg L}^{-1} \text{NO}_3^-$	$2,33 \pm 2,29$
Sulfato	$\text{mg L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$	$7,59 \pm 2,63$

4.3.4 Avaliação da atividade fotocatalítica e da seletividade para geração de radicais

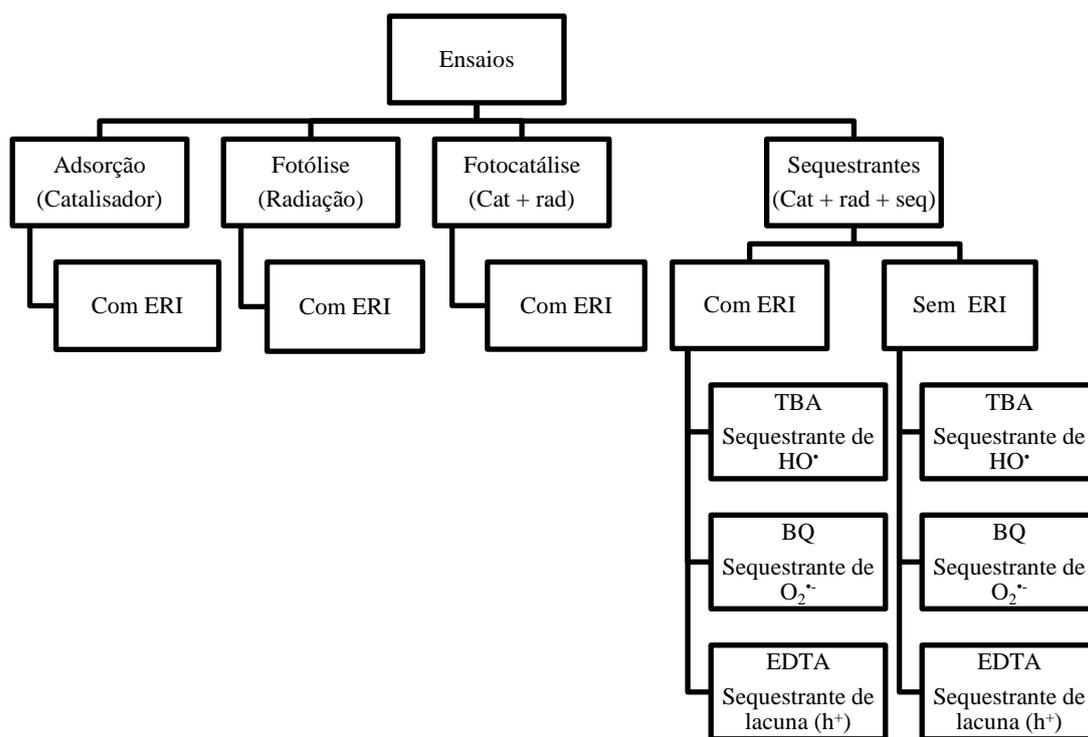
Para atingir o objetivo proposto por este trabalho, a remoção de ERI através da FH, foram realizados ensaios de ADS, FD e de FH, com e sem SEQ, a fim de avaliar as contribuições de cada processo ou oxidante na remoção de ERI. Os ensaios de FD e ADS tem como objetivo avaliar a fotodegradação da ERI através da radiação UV-A e a influência da adsorção da ERI na superfície do fotocatalisador suportado, respectivamente.

Para a avaliação da seletividade à formação de radicais foram usadas soluções de EDTA (Synth P.A.) com concentração de 2 mmol L^{-1} para captura das h_{bv}^+ formadas, álcool terc-butílico (TBA, Neon 99 % de pureza) com concentração de 2 mmol L^{-1} para captura dos HO^\bullet formados e BQ (Neon P.A.) com concentração de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ para a captura de

radicais $O_2^{\cdot-}$, sendo que cada reagente foi avaliado separadamente dos outros reagentes (ZHOU et al., 2016; ALI et al., 2017; JIA; CHEN; YANG, 2018).

Essas soluções foram preparadas juntamente com 50 mg L^{-1} de ERI para avaliar a influência dos sequestrantes na degradação da ERI, ou separadamente, para avaliar o seu comportamento no sistema de fotocatalise, ou seja, sem ERI em solução. Os ensaios realizados para a compreensão dos mecanismos de oxidação fotocatalítica durante a FH foram realizados conforme as condições experimentais descritas na seção 4.3. Na Figura 4.7 está apresentado um esquema dos ensaios realizados em todos fotocatalisadores suportados utilizados no trabalho.

Figura 4.7: Esquema dos ensaios realizados para cada fotocatalisador e indicação dos materiais utilizados em cada processo. Onde: Cat – catalisador; rad – radiação UV-A; SEQ – sequestrante; TBA - Álcool terc-butílico; BQ – 1,4 Benzoquinona; EDTA – Etilenodiamino tetra-acético; ERI - Eritromicina.



4.3.5 Fluxo fotônico e quantum yield

O fluxo fotônico e o *Quantum Yield* (Φ) são importantes parâmetros para a comparação da eficiência do tratamento por FH, o que permite a comparação de sistemas com diferentes condições experimentais (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004; DA SILVA et al., 2016b). O fluxo fotônico apresenta o número de fótons que são absorvidos na superfície do catalisador por unidade de tempo, enquanto o Φ é definido como o número de moléculas que reagem na superfície do fotocatalisador, por unidade de tempo, em relação ao número de fótons que são absorvidos na superfície do catalisador por unidade de tempo (DA SILVA et al., 2016b).

Para obter o valor de fluxo fotônico (E_F), para cada matriz aquosa e fonte de radiação utilizada nesse trabalho, uma série de cálculos deve ser realizada. A conversão da radiação (E) para o fluxo fotônico (E_F) ocorre através da equação de Planck (Equação 4.2). Onde o valor da medida da radiação UV-A incidente (E , em $W\ m^{-2}$), que chega na superfície dos fotocatalisadores que estão imersos na matriz aquosa, é obtida através de um radiômetro.

$$E_P = \frac{h_{\text{Planck}} \times c_{\text{luz}}}{\lambda} \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde c_{luz} é a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8\ m\ s^{-1}$), h_{Planck} é a constante de Planck ($6.626 \times 10^{-34}\ J\ s$), e λ é o comprimento de onda utilizado, no caso desse trabalho 365 nm. Com os valores de E_P , o número de fótons incidentes (N_F , em $m^2\ s^{-1}$) pode ser obtido através da Equação 4.3.

$$N_F = \frac{E}{E_P} \quad \text{Equação 4.3}$$

Com os valores do número de fótons incidentes (N_F em $mol\ m^2\ s^{-1}$), o fluxo fotônico (E_F em s^{-1}) é obtido através da Equação 4.4.

$$E_F = \frac{N_F}{N_A \times A_{SUP}} \quad \text{Equação 4.4}$$

Onde N_A é o número de Avogadro ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e A_{SUP} é o valor da área superficial onde ocorre a incidência da radiação UV-A (em m^2). O valor de *Quantum Yield* (Φ) então é obtido através da Equação 4.5, onde k' é a constante cinética de pseudo primeira ordem, em s^{-1} , obtido através do *software* Origin 2018 dos dados de FH utilizando a função *Analysis* → *Fitting* → *Nonlinear curve fitting* → função *exponential*.

$$\Phi_{\text{overall}} = \frac{k'}{E_{qf}} \quad \text{Equação 4.5}$$

4.3.6 Análise de variância (ANOVA) e modelagem de superfície resposta

Para avaliar a diferença nos valores de degradação e mineralização encontrados após os testes com diferentes matrizes aquosas (AOR, ASD e ASF) e diferentes potências da fonte de radiação (9 W e 18 W), a análise de variância (ANOVA) de duas variáveis, usando a correlação de Pearson $p < 0,05$, foi realizada usando o *software* Minitab 17 e a modelagem de superfície resposta, utilizando o experimento composto central, foi realizada usando o *software* Statistica 13.5.

4.3.7 Análises

As amostras foram coletadas antes, durante e após os ensaios de degradação nos tempos de 0, 5, 15, 30, 60, 120, 180 e 240 min para as análises de pH, carbono orgânico total (COT), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). Foram avaliadas também a fitotoxicidade aguda através do crescimento radicular das soluções de ERI tratadas por FD e FH.

A análise de pH foi realizada em um pHmetro digital (Digimed DM-22) calibrado com padrões de 4, 7 e 10. A análise de COT, necessária para a informação da mineralização, foi realizada no aparelho TOC-L CPH Shimadzu com o método Non-Purgeable Organic Carbon (NPOC), que realiza a medida do carbono orgânico não volátil presente na amostra. O comportamento da quantidade de COT durante os testes apresenta a mineralização. A mineralização que ocorre durante os ensaios informa a transformação de compostos orgânicos em compostos inorgânicos, sendo calculado através da Equação 4.6.

$$\text{Mineralização} = 1 - [\text{COT}(t)/\text{COT}_{t=0}] \quad \text{Equação 4.6}$$

Onde COT (t) é o valor de COT no tempo = t, em mg L⁻¹ e COT₀ é o valor de COT no tempo = 0 min, em mg L⁻¹.

A degradação da ERI e dos ácidos carboxílicos foi determinada através do HPLC Shimadzu LC20A, utilizando um detector UV-VIS de arranjo de diodos (*Diode Array Detector*, DAD) SPD-20AV e amostrador automático SIL-20A. A degradação encontrada durante os testes informam a transformação química da molécula de ERI ocorrida, através da determinação da concentração de ERI em mg L⁻¹. A degradação é calculada através da Equação 4.7.

$$\text{Degradação} = 1 - [C(t)/C_{t=0}] \quad \text{Equação 4.7}$$

Onde C (t) é o valor de C no tempo t, em mg L⁻¹ e C₀ é o valor de C no tempo = 0, em mg L⁻¹.

Para a separação da ERI foi utilizada uma coluna Shim-pack XR-ODS C18 (3,0 mm ID × 50 mm, Shimadzu). Como fase móvel A foi utilizado tampão fosfato 0,025 M (pH 2,5; 2,5 g NaH₂PO₄·2H₂O Merck P.A; 0,65 mL de H₃PO₄ Synth P.A. 85 %) e como fase móvel B foi utilizada acetonitrila (Merck, grau HPLC). A análise foi realizada no modo isocrático (40 % fase móvel A e 60 % fase móvel B) com vazão de 1 mL min⁻¹, volume de injeção 20 µL, detecção no DAD em λ = 210 nm, temperatura de 20 °C e tempo de retenção de 4,8 min. A

concentração da ERI foi determinada através da curva de calibração com padrões de 0,5 mg L⁻¹ – 50 mg L⁻¹ de ERI.

Os subprodutos gerados durante os testes de FH foram analisados através de HPLC e GC-MS. Os ácidos carboxílicos foram separados pela coluna de exclusão de tamanho Roa-Organic acid H⁺ (8 %, 100 × 4,6 mm, Rezex). Como fase móvel foi utilizada uma solução de 0,05 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (Merck, pureza 95-97 %) com vazão de 0,1 mL min⁻¹, volume de injeção 20 µL e detecção no DAD em $\lambda = 210$ nm.

Os ácidos separados e detectados foram: ácido oxálico (Synth, P.A.), ácido tartárico (Neon, pureza 99,96 %), ácido fórmico (Anidrol, pureza 85 %), ácido acético (Synth, glacial, P.A.), ácido propiônico (Merck, pureza > 99 %) e ácido isovalérico (Sigma-Aldrich, pureza 99 %) com tempos de retenção de 6,16; 7,78; 11,65; 12,65; 14,75 e 20,82 min, respectivamente. A concentração de cada ácido foi determinada através da curva de calibração com padrão composto de 0,5 mg L⁻¹ – 50 mg L⁻¹.

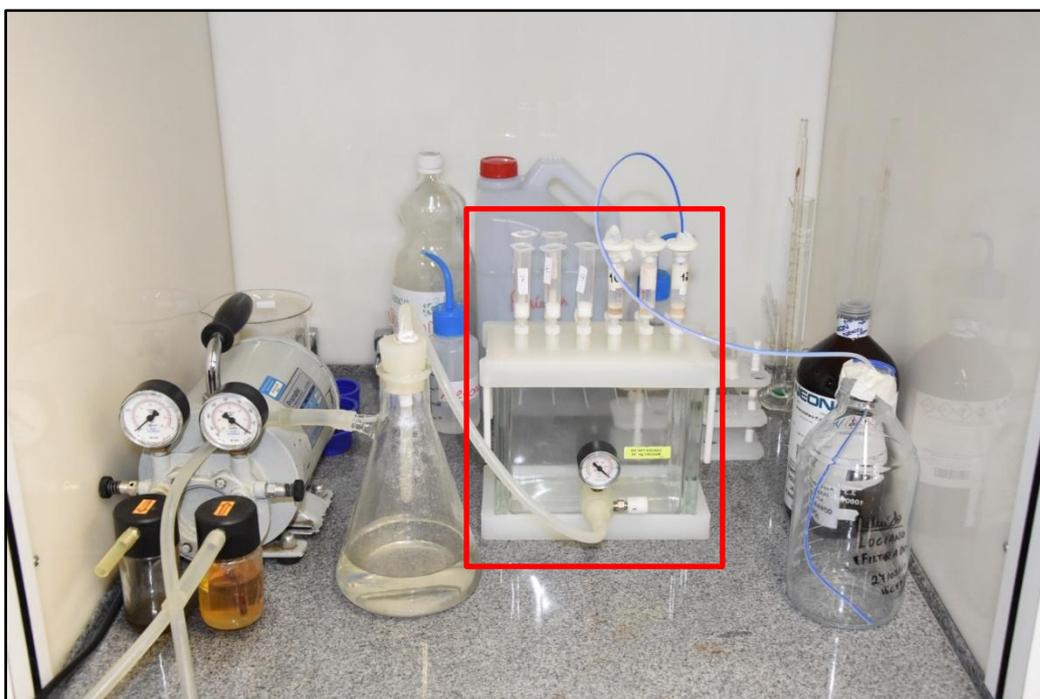
Os subprodutos gerados durante os testes de FH também foram identificados em um sistema multidimensional, utilizando na primeira dimensão um cromatógrafo a gás da marca Shimadzu 2010 Plus acoplado com um detector de ionização em chamas e sistema de injeção Split com razão de 1/10. As temperaturas do injetor e detector foram mantidas constantes em 300 °C. Foi utilizada, ainda, uma coluna RTX – 1MS de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. O aquecimento da coluna foi programado com gradiente de temperatura, inicialmente com 36 °C, isoterma de 1 min, aumento para 325 °C com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, isoterma de 10 min, perfazendo um total de análise de 68,80 min.

Na segunda dimensão foi utilizando cromatógrafo a gás da marca Shimadzu 2010 Plus acoplado a espectrômetro de massa (GC-MS), com temperatura de interface de 270 °C, com as mesmas condições de aquecimento da coluna da primeira dimensão. Foi utilizada, ainda, uma coluna capilar RTX – 5MS de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, com varredura de SCAN (m/z 45-500 u.m.a) com impacto eletrônico de 70 eV.

A técnica de extração em fase sólida (*Solid-phase Extraction*, SPE) foi realizada utilizando cartucho Strata-X. Os reagentes utilizados para a extração das amostras para a análise de GC-MS foram água ultrapura, metanol (Merck, pureza 99,9 %), ácido nítrico (Neon, pureza 65 %), diclorometano (Neon, pureza 99,8 %), hexano (Neon, pureza 99,8 %) e solução diclorometano:hexano (1:1).

Realizou-se a filtração de 500 mL da amostra com membrana de celulose, para a retirada de eventuais partículas em suspensão, sendo posteriormente realizada a acidificação da amostra lentamente com ácido nítrico a pH = 3. Em seguida, ativa-se o cartucho Strata-X, através de 10 mL de diclorometano:hexano (1:1), com fluxo de 5 mL.min⁻¹ e 10 mL de metanol P.A, com fluxo de 5 mL.min⁻¹. Após a ativação o cartucho é lavado com 20 mL de água ultrapura, com fluxo de 5 mL.min⁻¹, e, posteriormente, inicia-se a extração da amostra acidificada no sistema de SPE, conforme Figura 4.8.

Figura 4.8: Sistema de extração SPE utilizado na análise de subprodutos por GC-MS, com detalhe do extrator utilizado para a retenção dos subprodutos presentes na matriz aquosa.



Após a amostra ter sido completamente extraída, conforme explicado anteriormente, o cartucho e o sistema, tubulações e juntas, são secos com gás nitrogênio. Para a eluição das amostras extraídas utiliza-se 10 mL da solução de diclorometano:hexano (1:1), recolhendo a amostra em um tubo de ensaio de vidro com tampa e, posteriormente, o sistema permanece no vácuo durante 30 min. Posteriormente, a amostra eluída + diclorometano:hexano foi evaporada com gás nitrogênio, lentamente, até a secura da parte líquida, e após foi realizada a ressuspensão da amostra seca com diclorometano P.A no vial do equipamento.

A identificação dos subprodutos detectados na análise GC-MS foi realizada através da comparação de cada pico do cromatograma detectado com compostos com similaridade acima de 85 % do *software* que contem a biblioteca da *National Institute of Standards and Technology* (NIST) versão 14.

4.3.8 *Teste de fitotoxicidade aguda*

Os testes de fitotoxicidade aguda foram realizadas em bulbos de *Allium cepa* (cebola) como organismo-teste avaliando-se a fitotoxicidade aguda através do crescimento radicular. Os ensaios foram baseados no *Guideline for the Testing of Chemicals – Proposal for Updating Guideline 208* (OECD, 2003).

O *Allium cepa* foi utilizado nos testes de fitotoxicidade aguda devido à sua alta sensibilidade, facilidade, rapidez de execução rápido crescimento das raízes e tolerância a condições de cultivo, acesso e manuseio (KLAUCK et al., 2017). O *A. cepa* é considerada um organismo sensível à presença de metais e compostos orgânicos presentes em efluentes (KLAUCK et al., 2017; VENZKE et al., 2018). As condições de exposição nos testes de fitotoxicidade aguda, conforme Klauck et al. (2017) e Venzke et al. (2018), estão apresentadas a seguir:

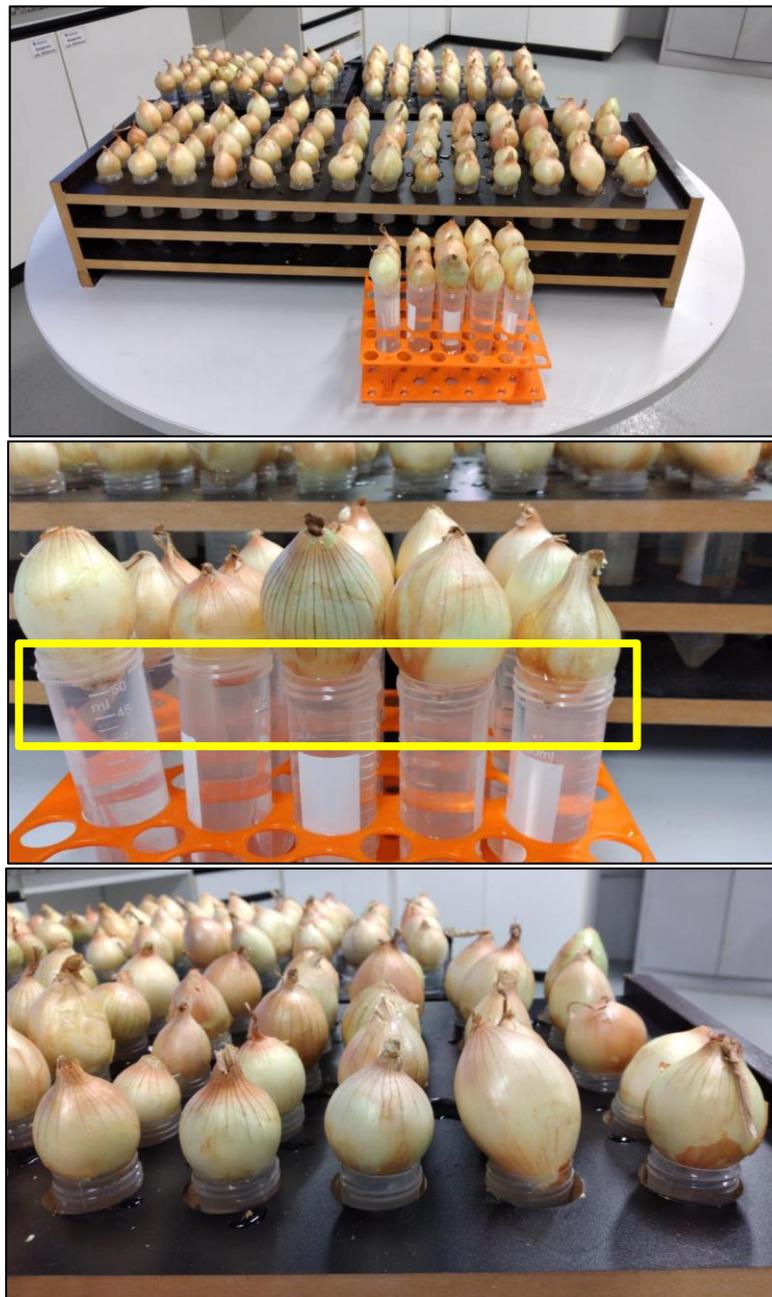
As condições de exposição nos testes de fitotoxicidade aguda foram realizadas conforme Klauck et al. (2017) e Venzke et al. (2018), e consistem na exposição de 5 bulbos de *A. cepa*, previamente preparados e selecionados com mesmo tamanho e que se ajustassem ao tubo Falcon de 50 mL, às amostras de efluente puro, ou seja, 100:0 (efluente:água deionizada) e efluente 50:50 (efluente:água deionizada) por um período de 48 h com temperatura controlada de 25 °C e fotoperíodo de 12 h/12 h.

Ao fim desse período, foi descartada a cebola, de cada tratamento, que apresentou o menor crescimento de raiz e, dos bulbos restantes, foi aferido o comprimento de suas três maiores raízes. A média de comprimento das raízes em cada tratamento foi calculada e comparada com o crescimento das raízes dos bulbos do grupo controle.

Todos os bioensaios foram comparados com um grupo controle, ensaio realizado com as mesmas condições experimentais das amostras tratadas por FD ou FH, porém utilizando

somente água ultra pura. Para cada amostra foi realizada a comparação do valor médio de CR com o valor de CR do grupo controle e considerando-se como tóxica a amostra cujo valor do CR tenha sido inferior a 50 % em relação ao CR do grupo controle. O preparo do sistema experimental está apresentado na Figura 4.8.

Figura 4.8: Imagens do preparo das amostras de *Allium cepa* para análise de fitotoxicidade aguda, com detalhe das cebolas em contato com a matriz aquosa.



5 RESULTADOS

Os resultados de aderência, caracterização físico-química e morfologia da superfície dos fotocatalisadores suportados e a avaliação da atividade fotocatalítica, seletividade, mecanismos de oxidação e fitotoxicidade aguda estão apresentados nas seções a seguir.

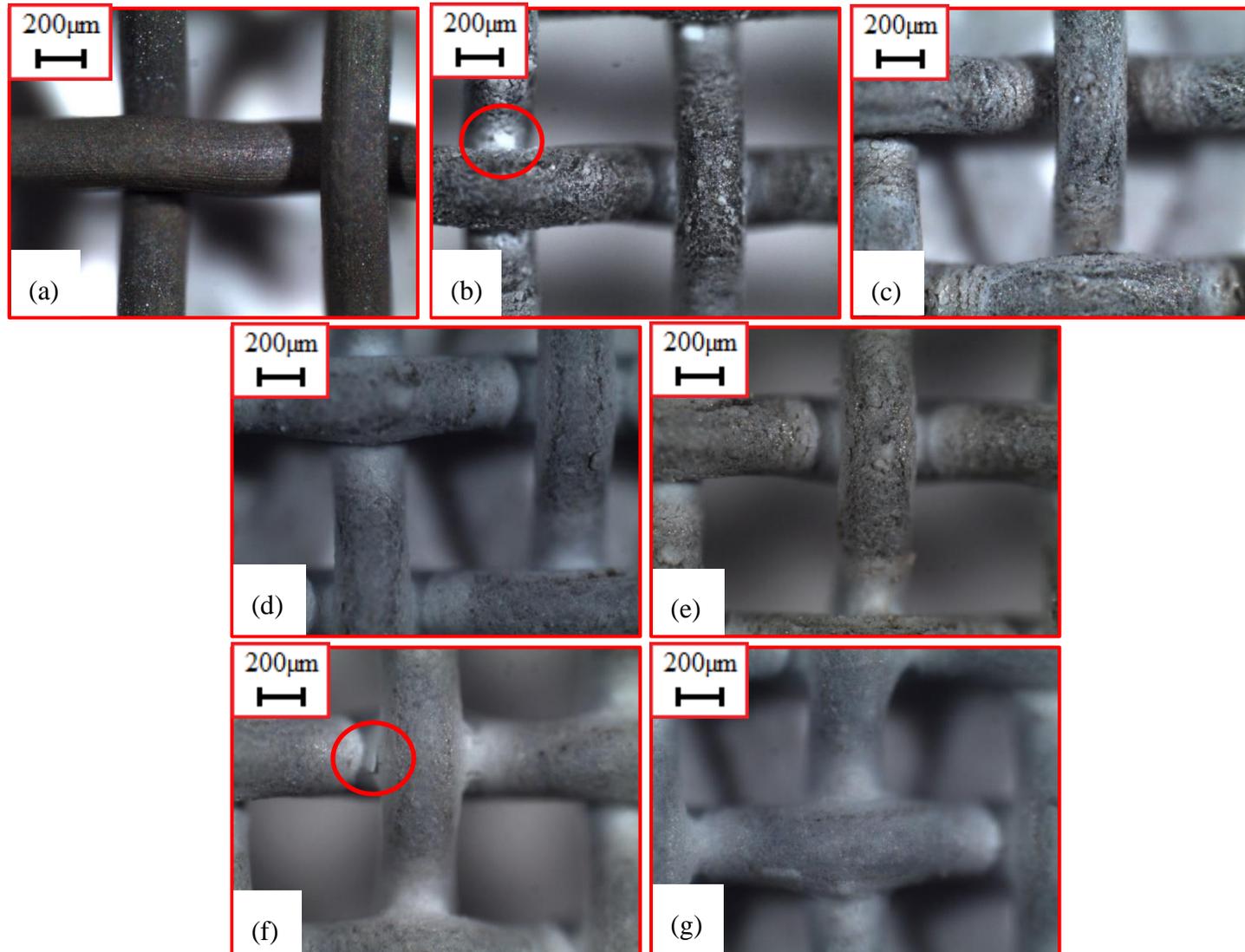
5.1 Avaliação do revestimento por microscopia ótica

O revestimento da superfície do meio suporte AISI 304 foi acompanhado após cada etapa de calcinação através das imagens obtidas pelo microscópio ótico (Figura 5.1). Observa-se a evolução do revestimento da superfície do fotocatalisador suportado M1. Nestas etapas eram observadas a qualidade do revestimento realizado buscando uma deposição total, sem fraturas e o mais homogênea possível.

A imagem (Figura 5.1.a) apresenta a fotografia do suporte após o processo de passivação e sem nenhum ciclo de imersão na suspensão que contém os catalisadores. Na sequência, observa-se que após 2 imersões e 1 calcinação o revestimento apresenta baixa qualidade, e alguns pontos com a formação de grumos (Figura 5.1.b).

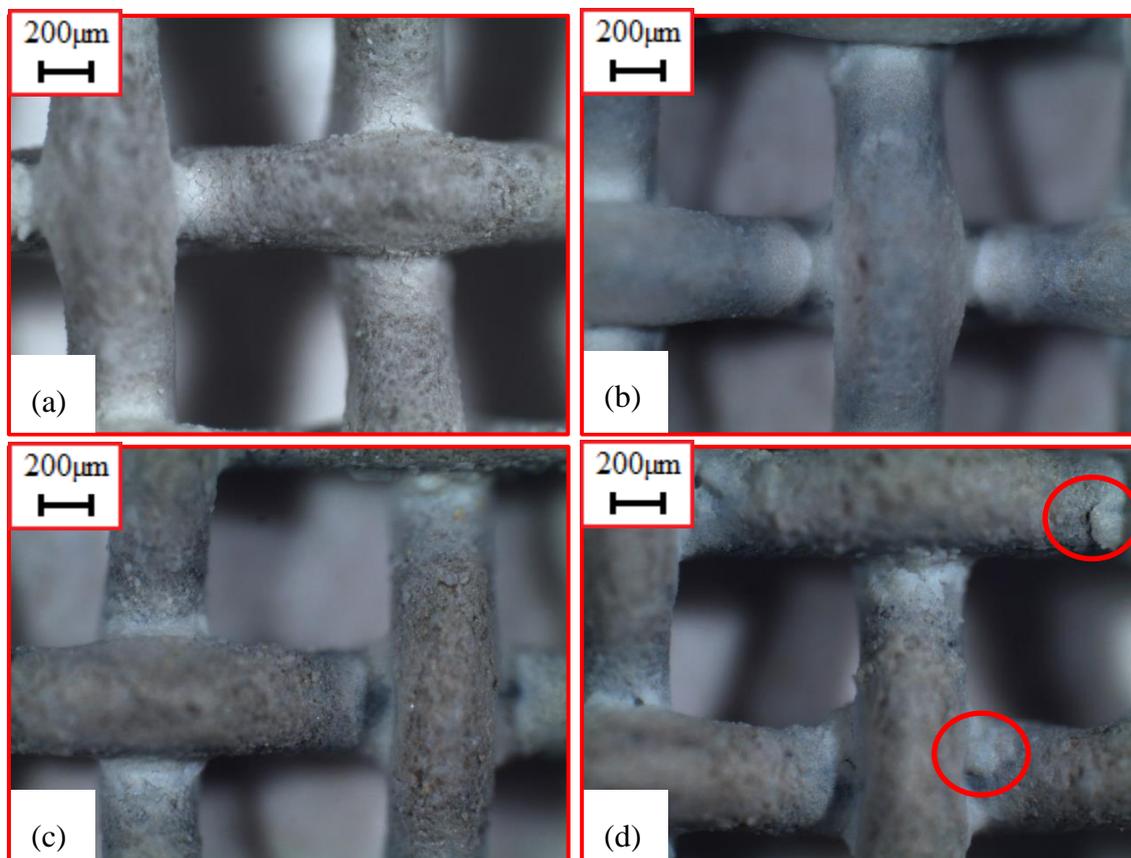
Ao longo das etapas de calcinação ocorre uma melhora na qualidade do revestimento, conforme visto nas imagens (Figura 5.1.f) e (Figura 5.1.g), sendo esta última a imagem do fotocatalisador suportado pronto. A diferença que se observa da imagem (Figura 5.1.f) para a imagem (Figura 5.1.g) é a presença, na primeira imagem (Figura 5.1.f), de algumas fraturas na superfície ou intersecção, o que ao longo do uso do fotocatalisador suportado pode se tornar um ponto de desprendimento do catalisador, diminuindo assim a eficiência do fotocatalisador.

Figura 5.1: Imagens obtidas por microscopia ótica da superfície do fotocatalisador suportado M1. Fotocatalisador (a) sem revestimento; (b) 1° calcinação; (c) 2° calcinação; (d) 3° calcinação; (e) 4° calcinação; (f) 5° calcinação e com detalhe da fratura existente; (g) 6° calcinação.



Os outros fotocatalisadores suportados preparados M2, M3 e M4 apresentaram imagens da superfície muito semelhantes (Figura 5.2) as apresentadas na imagem (Figura 5.1.g) do M1, mostrando que apesar da modificação da composição química das suspensões, adição de Sn de diferentes formas, o revestimento ocorre de maneira muito semelhante, confirmando a reprodutibilidade do método de *washcoating*.

Figura 5.2: Imagens do microscópio ótico das superfícies dos fotocatalisadores suportados (a) M2, após a realização de 6 calcinações; (b) M3, após a realização de 7 calcinações; (c) M4, após a realização de 5 calcinações; (d) M5, após a realização de 5 calcinações.



O fotocatalisador M5 (Figura 5.2.d) apresentou a formação de grumos e fraturas na superfície do material e intersecção dos fios, que pode ser devido ao uso do reagente de Sn (suspensão de SnO₂ Nyacol em água como solvente, densidade 1,15 g cm⁻³ contra 1,19 g cm⁻³ do PVA), que pode ter provocado a modificação dos parâmetros reológicos da suspensão D. Esse fato foi observado visualmente durante o processo de preparo, dificultando o processo de formação de um revestimento de alta qualidade.

O número de imersões a serem realizadas era decidido através da imagem da superfície obtida por microscopia ótica em que eram avaliados o revestimento e a qualidade do filme obtido. Esse critério explica o menor número de calcinações realizados no fotocatalisador M5, em que foram realizadas 5 calcinações frente a 6 ou 7 calcinações em outros fotocatalisadores. Decidiu-se não realizar mais um ciclo de imersão, conforme Figura 4.3 (página 46), devido ao receio de ocorrer o acúmulo de grumos na intersecção do material suporte, o que poderia ocasionar uma perda de catalisador durante ensaios de avaliação fotocatalítica e dos mecanismos de oxidação.

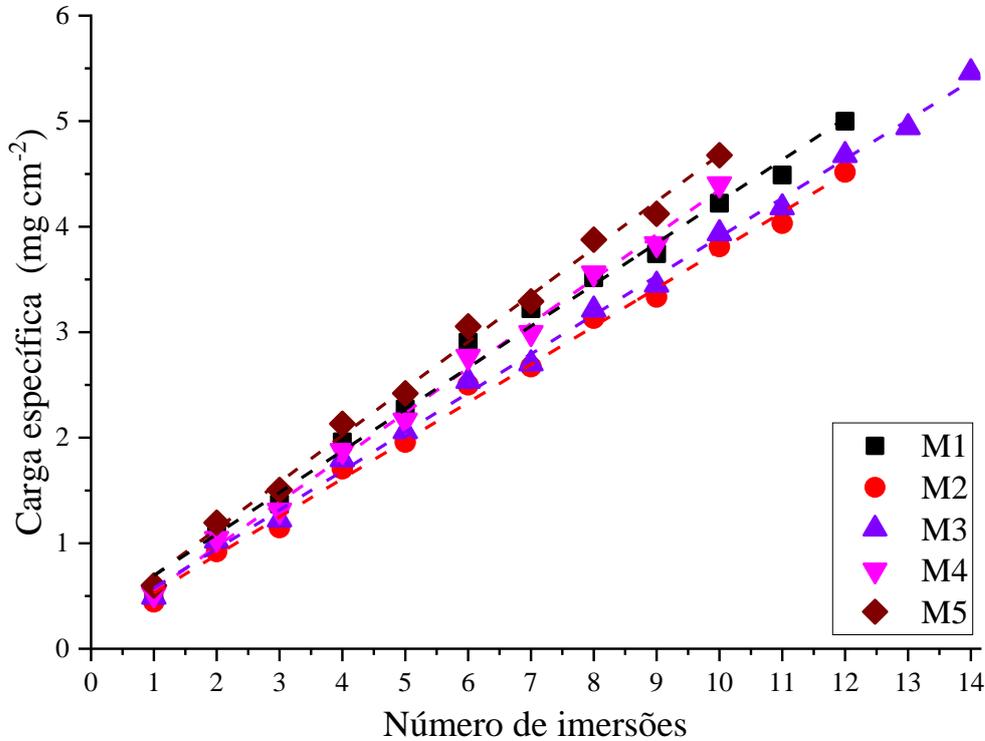
5.2 Caracterização da superfície

5.2.1 Carga específica por fotocatalisador suportado

Além das imagens de microscopia ótica, foram realizadas as pesagens dos fotocatalisadores suportados em balança ao final de cada ciclo de imersão e calcinação, visando obter-se a carga específica, definida como a massa de catalisador depositado, em mg, por área de fotocatalisador suportado, em cm^2 . A carga específica foi calculada através da diferença de massa entre cada imersão ou calcinação pela área de fotocatalisador, que para os fotocatalisadores pequenos é de $46,1 \text{ cm}^2$.

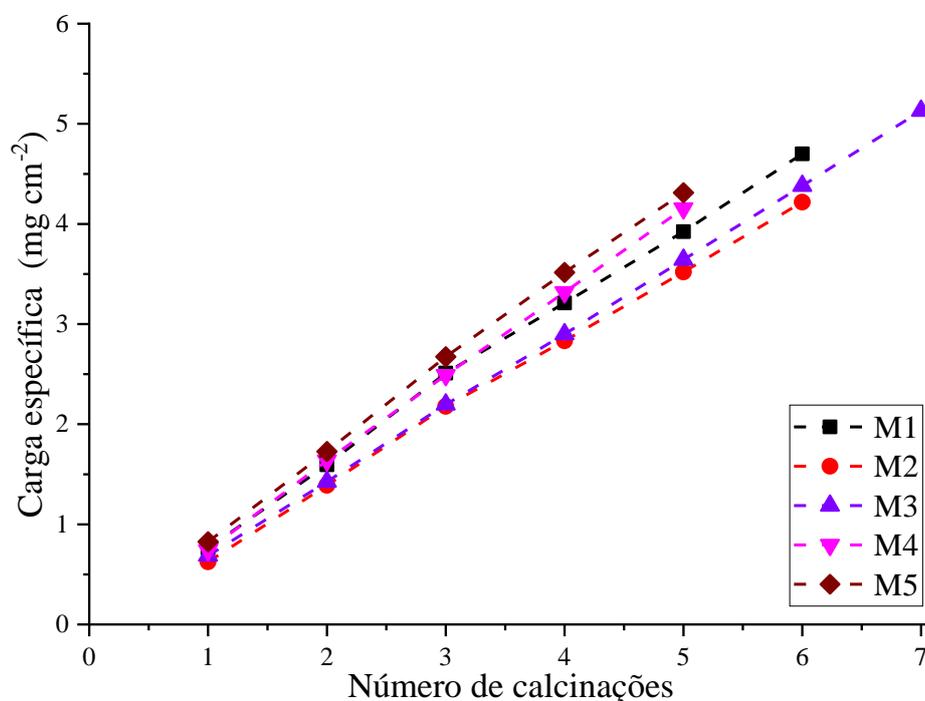
Na Figura 5.3 observa-se a carga específica, em mg cm^{-2} , em relação ao número de imersões realizadas para todos os fotocatalisadores suportados preparados. Observa-se que devido às diferentes suspensões preparadas, conforme visto na Figura 4.4 (página 51), a adição de Sn em diferentes metodologias ocasiona uma diferença na quantidade de imersões realizadas desde 10 imersões para os fotocatalisadores M4 e M5 até 14 imersões para o fotocatalisador M3. Nota-se também que, para uma mesma qualidade na superfície, a carga específica não é exatamente igual, variando de $4,4 \text{ mg cm}^{-2}$ para o M4 para $5,5 \text{ mg cm}^{-2}$ para o M3.

Figura 5.3: Evolução dos valores de carga específica, em mg cm^{-2} , em relação ao número de imersões na suspensão para cada fotocatalisador suportado.



A evolução de carga específica após as etapas de calcinação apresenta um comportamento linear, conforme visto na Figura 5.4, para todos os tipos de fotocatalisadores suportados. Um pequeno decréscimo nos valores em relação a curva de imersões pode ser observado devido ao desprendimento de água e volatilização dos produtos químicos (por exemplo, o PVA) utilizados no revestimento. Observa-se também que a quantidade de catalisador adicionado em cada etapa de calcinação é diferente para cada tipo de fotocatalisador suportado, mesmo comportamento apresentado nas imersões (Figura 5.3), com o M2 apresentando uma menor carga específica e o M5 uma maior carga específica por calcinação. Tal comportamento pode ser devido à diferença de composição nas suspensões que afeta a viscosidade das mesmas (DA TRINDADE et al., 2018), conforme explicado no item 5.1.

Figura 5.4: Evolução dos valores de carga específica, em mg cm^{-2} , em relação ao número de calcinações para cada fotocatalisador suportado.



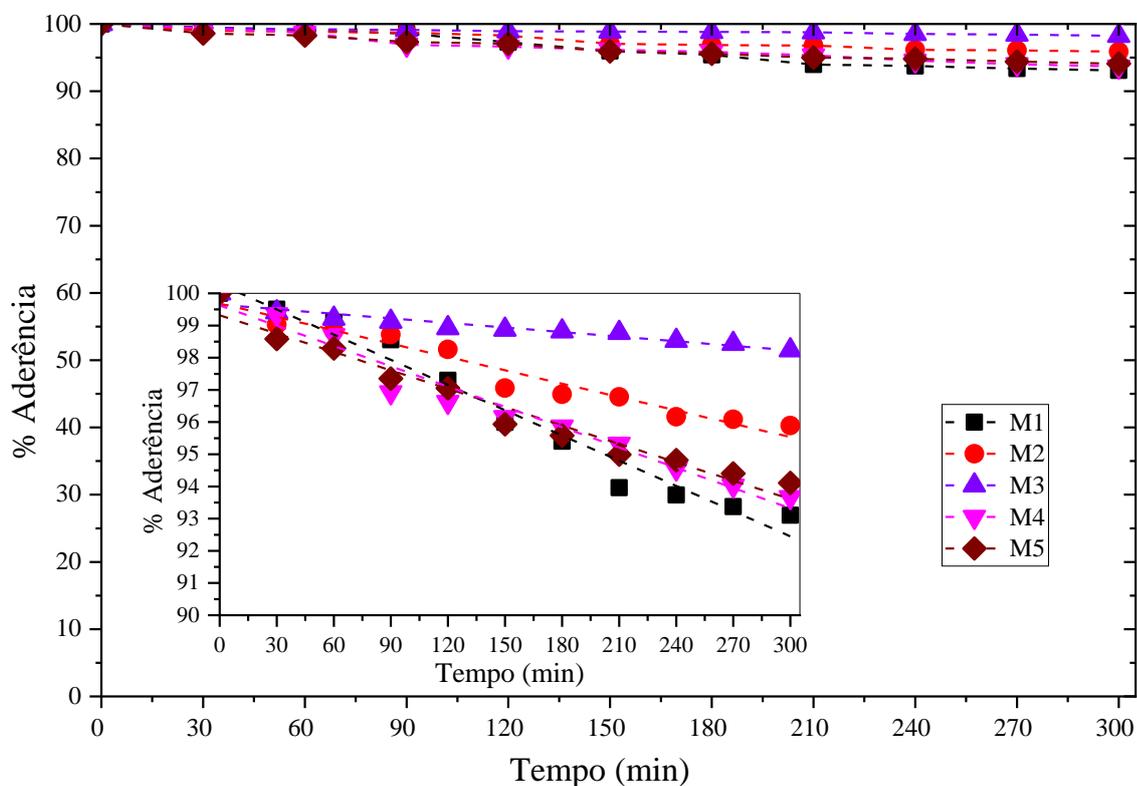
5.2.2 Teste de aderência

O teste de aderência apresenta a perda de massa de catalisador na superfície em relação à massa de catalisador original, em percentual, que ocorre após sucessivos banhos de ultrassom com os fotocatalisadores imersos em água. Todos os fotocatalisadores suportados preparados apresentam valores variando de 93,1 % para a M1, sem dopagem com Sn, para 98,2 % para a M3, conforme visto na Figura 5.5. Tais valores elevados de aderência do catalisador na superfície dos suportes mostram que o processo de revestimento, ou seja, como a escolha do número de ciclos de imersão e calcinação, foi realizado de maneira correta.

Estes valores estão muito próximos aos valores de aderência encontrados por da Trindade et al. (2018), que no fotocatalisador TPC_M1, preparado conforme procedimento do fotocatalisador M1 deste trabalho, alcançou 91 % de aderência. Isso mostra que a adição de

Sn no processo não provoca uma perda de qualidade de revestimento e sim uma melhora nos valores, mesmo após ensaio de 300 min de ultrassom com os fotocatalisadores imersos em água. Tal aumento pode ser devido a um maior número de imersões e, principalmente, a etapa de calcinação a mais realizada no fotocatalisador M3 em relação ao fotocatalisador preparado por da Trindade et al. (2018), em que foram realizadas 6 calcinações.

Figura 5.5: Valores de % de aderência em relação ao tempo, em min, em banho de ultrassom para cada fotocatalisador suportado preparado e o detalhamento em uma escala de 90 a 100% em relação ao tempo, em min, em banho de ultrassom.



5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS)

As análises de MEV/EDS foram realizadas em diferentes regiões da superfície dos fotocatalisadores preparados. Os resultados de MEV/EDS, Tabela 5.1, mostram que os fotocatalisadores apresentam em sua composição, além do Sn, O, Ti e Zr e não apresentam Fe e Cr, que são os componentes principais do suporte de aço inoxidável AISI 304, o que evidencia que o recobrimento da superfície do suporte ocorreu de forma satisfatória.

Tabela 5.1: Valores de concentração, em % de massa, de O, Zr, Ti e Sn e a razão molar de Zr/Ti e Sn/Ti em cada fotocatalisador suportado preparado obtidos na análise de MEV/EDS.

	Fotocatalisador suportado				
	M1	M2	M3	M4	M5
Oxigênio (%)	78,00 ± 0,60	71,60 ± 13,60	70,90 ± 2,10	73,40 ± 1,90	73,10 ± 2,70
Zircônio (%)	7,20 ± 0,90	9,40 ± 4,10	9,20 ± 0,40	8,8 ± 2,5	9,50 ± 2,90
Titânio (%)	14,80 ± 0,30	16,00 ± 9,30	19,60 ± 1,90	17,80 ± 1,40	17,20 ± 3,90
Estanho (%)	-	2,90 ± 0,90	0,20 ± 0,03	0,03 ± 0,02	0,22 ± 0,10
Zr:Ti	0,490	0,590	0,470	0,490	0,550
Sn:Ti	-	0,180	0,011	0,002	0,013

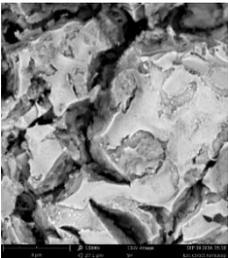
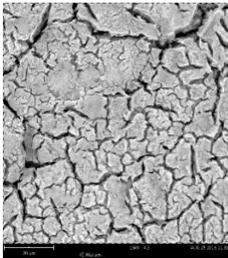
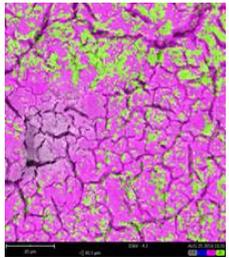
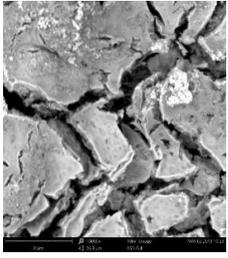
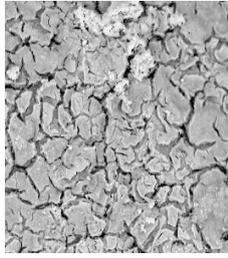
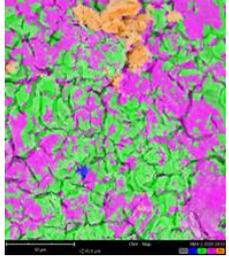
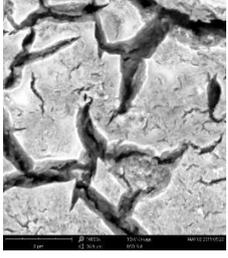
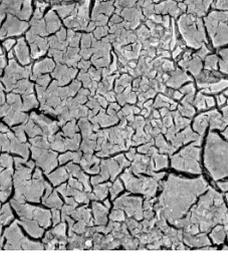
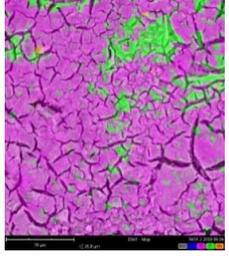
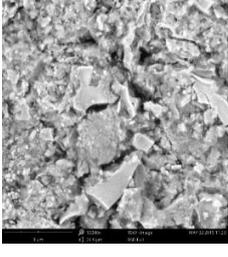
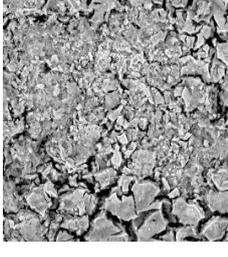
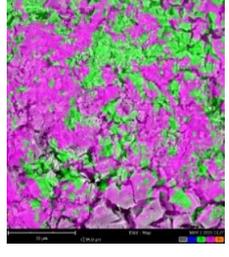
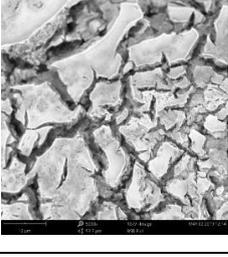
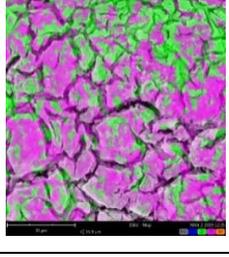
Os resultados de MEV/EDS dos fotocatalisadores M2, M3 e M4 apresentam Sn em sua composição, sendo o M2 o fotocatalisador que apresentou a maior concentração de Sn, aproximadamente 2,90 %, e maior proporção de Sn em relação ao Ti (0,180). A maior concentração de Sn no fotocatalisador M2 é devido ao fato da imersão do fotocatalisador recoberto com TiO₂ em solução saturada de oxalato de Sn. Isso conduziu à formação de pontos de grande concentração de Sn (Tabela 5.2c e Tabela 5.3 – Estanho), ao contrário dos outros fotocatalisadores em que foi adicionado na suspensão de preparo oxalato de Sn ou SnO₂ em pó, o que garantiu uma melhor dispersão de Sn na superfície dos fotocatalisadores.

No caso dos fotocatalisadores M4 e M5, o dopante foi adicionado à suspensão de imersão como SnO₂ com dois tamanhos de partículas diferentes, o primeiro usando pó de SnO₂, obtido através da calcinação do oxalato de Sn, após trituração em almofariz (dimensões micrométricas) e o último usando uma suspensão comercial de SnO₂ (tamanhos nanométricos). A adição de SnO₂ na forma de pó nas suspensões ocasionou uma distribuição baixa e não homogênea das espécies de Sn no M4, em comparação ao fotocatalisador M5. Vários setores da amostra M4 apresentaram baixa concentração de Sn, enquanto outras zonas apresentaram altas concentrações de Sn.

O fotocatalisador M5 (Tabela 5.3 – Estanho) apresenta concentração de Sn superior inclusive aos encontrados nos fotocatalisadores M3 e M4, conforme Tabela 5.1, o que mostra que ocorre uma boa homogeneidade de Sn na superfície do fotocatalisador, que pode ser devido ao tamanho nanométrico partículas de SnO₂.

O fotocatalisador M3 apresentou características que seriam benéficas no processo de FH como, por exemplo, uma maior concentração de Ti em sua superfície, em relação aos outros fotocatalisadores preparados, e uma distribuição de Zr e Sn, em pequenas concentrações, em toda superfície, o que proporcionaria um aumento na atividade catalítica devido à maior atividade catalítica do Ti em relação ao Zr e ao Sn, pois o TiO₂ apresenta um valor de BG inferior aos óxidos ZrO₂ e SnO₂ (GIONCO et al., 2017; MUGUNTHAN; SAIDUTTA; JAGADEESHBABU, 2019).

Tabela 5.2: (a) Imagem ampliada da superfície dos fotocatalisadores obtida após à MEV; (b) Imagem da superfície dos fotocatalisadores obtida através da MEV e (c) mapeamento elementar após a análise por EDS após as etapas de revestimento.

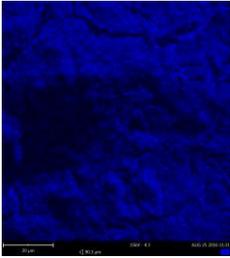
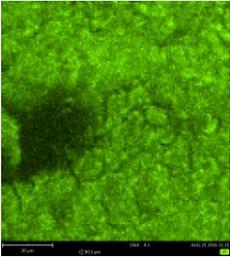
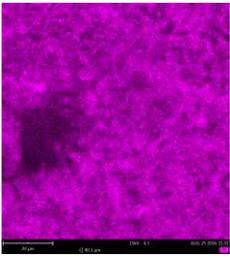
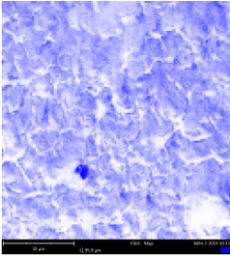
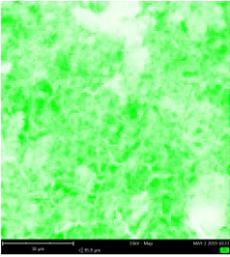
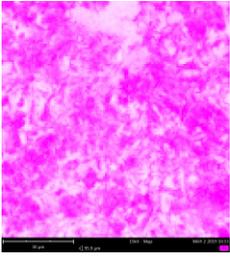
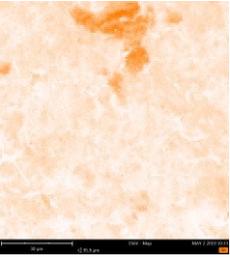
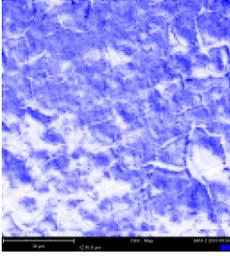
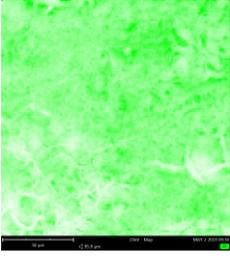
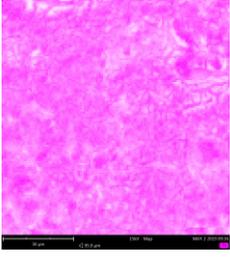
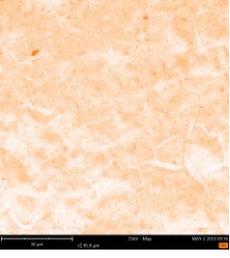
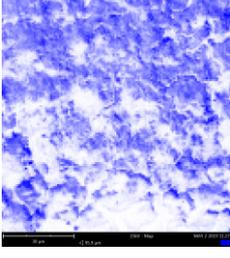
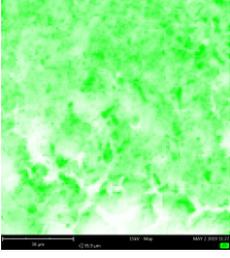
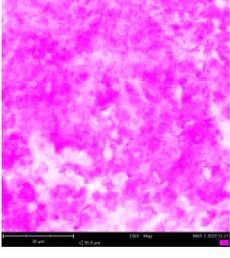
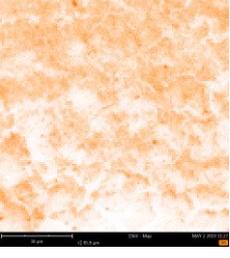
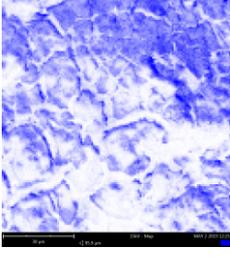
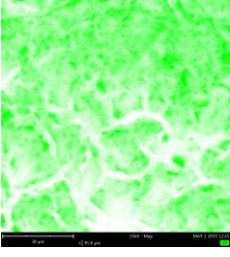
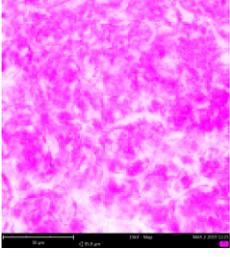
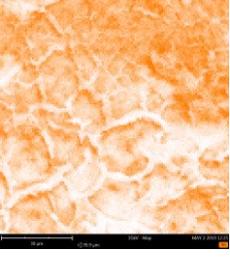
	(a)	(b)	(c)
M1			
M2			
M3			
M4			
M5			

Onde: Azul – oxigênio; verde – zircônia; rosa – titânio; laranja – estanho.

A presença de Sn com concentrações superiores a 1 %, como no M2, pode não ser benéfica na atividade fotocatalítica, pois em elevadas concentrações de Sn não ocorre a inserção de Sn nos espaços intersticiais da célula unitária do TiO_2 , que permite formação da solução sólida e da heterojunção tipo II, e sim a presença de SnO_2 livre, que possui um BG maior que o TiO_2 , 3,2 eV para o TiO_2 e 3,8 eV para o SnO_2 (LIN et al., 1999). Se o SnO_2 não forma a heterojunção com o TiO_2 , será necessária uma radiação com maior energia do que a requerida por um fotocatalisador em que a solução sólida e a heterojunção tipo II foram formadas o que aumenta o consumo energético para obter-se os mesmos valores de degradação e mineralização (LIN et al., 1999).

Nos anexos está apresentada uma ampliação das imagens apresentadas na Tabela 5.2 (Figuras A.1 a A.5).

Tabela 5.3: Mapeamento da distribuição de O, Zr, Ti e Sn na superfície de todos fotocatalisadores suportados preparados após a análise de MEV/EDS.

	Oxigênio	Zircônia	Titânio	Estanho
M1				-
M2				
M3				
M4				
M5				

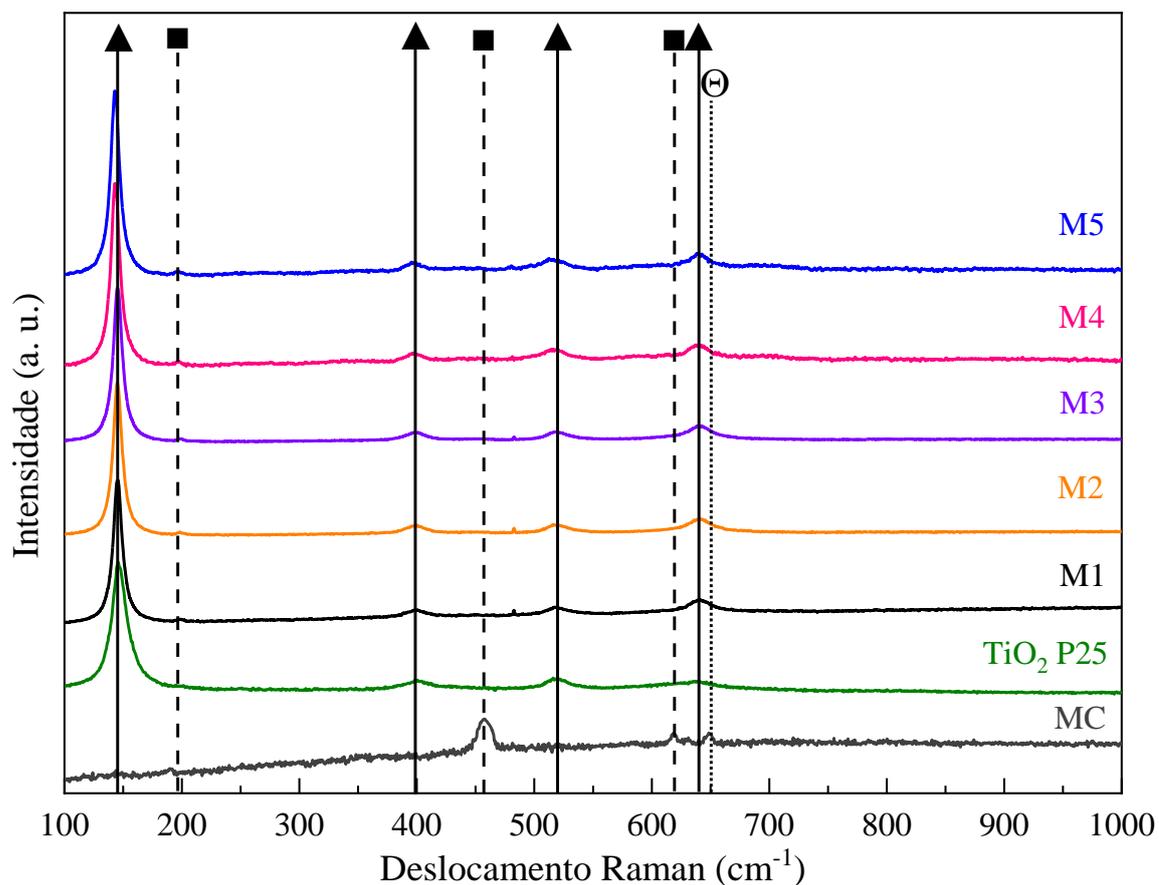
5.2.4 Análise de espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman (Figura 5.6) mostra que a estrutura cristalina predominante em todas as amostras é a anatase. Tal afirmação pode ser realizada devido à observação da intensidade dos picos característicos da anatase: 147, 197, 396, 516 e 638 cm^{-1} indicados pelo símbolo ▲ (BYRNE et al., 2019), porém uma pequena presença de rutilo pode ser vista pelo pico característico em 197 cm^{-1} indicado pelo símbolo ■ (LIAO et al., 2020). Esses resultados já eram esperados devido à composição do AEROXIDE® TiO₂ P25, em verde, utilizado como fonte de TiO₂ possuir uma predominância da fase anatase ($\cong 80\%$) em relação a fase rutilo ($\cong 20\%$) na sua composição, sendo que essa proporção não foi modificada pelas calcinações e adição de Sn (BORTOLOZZI et al., 2010; DA SILVA et al., 2016a).

Não foi possível observar a presença de Sn, em sua forma cristalina cassiterita, com picos característicos 230, 498, 632 (principal pico) e 695 cm^{-1} em nenhum fotocatalisador preparado. A não detecção de Sn pode ser um indicativo que ocorreu a formação da solução sólida Ti_{1-x}Sn_xO₂, pois o Sn presente está ligado à rede cristalina do Ti, ou à baixa sensibilidade do método em relação a baixas concentrações de Sn (JIA; CHEN; YANG, 2018; VIEIRA et al., 2018). A banda com pequena intensidade situada em 482 cm^{-1} pode estar associada à presença do ZrO₂ sob sua forma monoclinica (ŠTEFANIĆ; MUSIĆ; GAJOVIĆ, 2006; NAUMENKO et al., 2012).

O espectro Raman do fotocatalisador MC apresentou a presença exclusiva da forma rutilo de TiO₂ e um pequeno sinal de rutênio (Θ) (CHEN et al., 2004; LIAO et al., 2020). A presença de apenas TiO₂ rutilo pode indicar nos testes de FH uma menor atividade catalítica desse fotocatalisador em relação aos outros fotocatalisadores (M1–M5), que apresentam a mistura de anatase e rutilo, além da dopagem com Sn (M2–M5), que pode permitir o aumento do tempo de vida dos radicais (KUSIOR et al., 2019).

Figura 5.6: Resultados de deslocamento obtidos por espectroscopia Raman em relação a intensidade mostrando os picos característicos da forma anatase dos fotocatalisadores suportados sem (M1) e com a dopagem com Sn (M2–M5) e do TiO₂ P25 e do pico do rutênio no fotocatalisador MC. Símbolos: TiO₂ anatase (▲), rutilo (■) e rutênio (⊖).

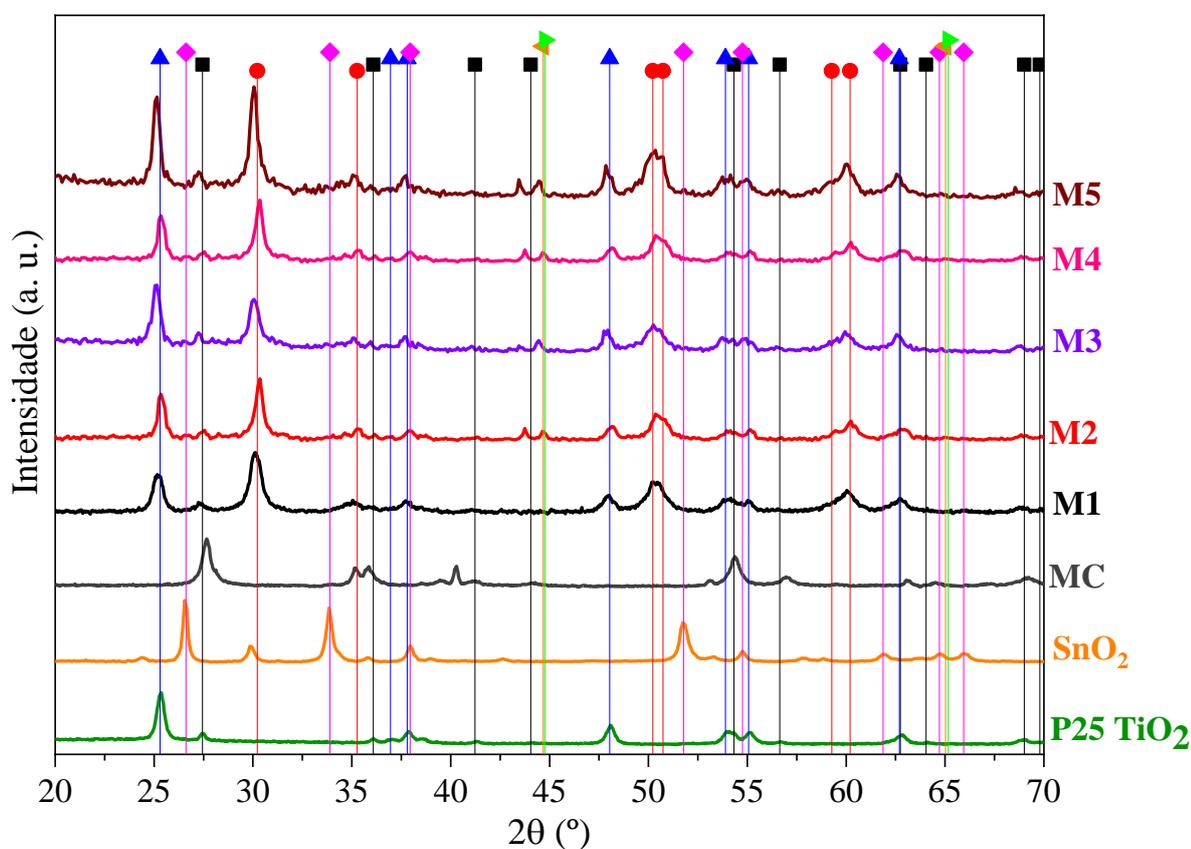


5.2.5 Difração de raio X (DRX)

A Figura 5.7 apresenta os resultados de DRX para os fotocatalisadores M1 (preto), M2 (vermelho), M3 (roxo), M4 (rosa), M5 (marrom), MC (cinza) além dos resultados para SnO₂ calcinado (laranja) e do TiO₂ P25 (verde). O pico de 25,3° com uma intensidade elevada demonstra novamente a presença predominante da forma anatase (▲) (JCPDS Card n° 01-

084-1285) na superfície dos fotocatalisadores, entretanto observa-se que a forma rutilo (■) está presente em todos os fotocatalisadores suportados (M1–M5) (JCPDS Card nº 21-1276).

Figura 5.7: Difratogramas dos fotocatalisadores suportados sem (M1) e com a dopagem com Sn (M2–M5), SnO₂ preparado através da calcinação do oxalato de Sn, fotocatalisador MC e do P25 TiO₂. Símbolos: ■ TiO₂ – Rutilo, ▲ TiO₂ – Anatase, ● ZrO₂ – Tetragonal, ◆ SnO₂, ◀ γ-Fe, ▶ α-Fe.



Observa-se que os picos característicos do SnO₂ puro (◆), na forma de cassiterita (JCPDS Card nº 00-041-1445), que deveriam ser encontrados em 26,6; 30,5; 33,9; 38,1; 51,8 e 54,8° (KUSIOR et al., 2019), não estão presentes nos fotocatalisadores suportados preparados, com exceção do pico 30,5°. Esse pico estaria próximo ao pico de 30° da zircônia tetragonal (●) (JCPDS Card nº 79-1769), conforme da Trindade et al. (2018), o que não

permite afirmar que este pico é devido ao Sn. Portanto, após o procedimento de recobrimento por *washcoating* e tratamentos térmicos, as estruturas da fase TiO₂ permaneceram próximas as do P25, conforme relatado por da Trindade et al. (2018).

Além disso, dois pequenos sinais de difração em 43,67° e 44,76°, atribuídos a γ -Fe (◀) (JCPDS card n° 00-006-0696) e α -Fe (▶) (JCPDS card n° 01-087-0722), respectivamente, foram encontrados nos fotocatalisadores M2-M5. Essas fases pertencem às malhas de aço AISI 304 usadas como material suporte.

Em relação ao fotocatalisador MC (Ti_{0.7}Ru_{0.3}O₂), observa-se que o rutilo é a única forma cristalina de TiO₂ presente, o que pode indicar que esse fotocatalisador pode apresentar resultados de degradação e mineralização inferiores aos fotocatalisadores M1–M5, pois esses fotocatalisadores apresentam em sua composição as formas anatase e rutilo, que permite a transferência de cargas geradas durante a FH, diminuindo assim a recombinação interna (KUSIOR et al., 2019). A menor atividade do rutilo em relação a anatase ou ao P25 é devido à maior recombinação interna do par e_{bc}^-/h_{bv}^+ , o que não permite uma elevada formação de radicais (BABIC et al., 2017).

Além da presença de TiO₂ na estrutura do rutilo do catalisador MC, que possui menor atividade catalítica em relação à forma anatase, o carbono presente na superfície, não observado na Figura 5.7, prejudica a capacidade de geração dos radicais característicos dos processos de PAO. Isso sugere que os fotocatalisadores suportados preparados (M1 a M5) apresentam melhores características hidrodinâmicas e catalíticas que resultam em menor acúmulo de carbono na superfície do fotocatalisador.

Como já mostrado no ensaio de espectroscopia Raman (Figura 5.6), a análise de DRX também não mostrou a presença de Sn nos fotocatalisadores suportados, evidenciando que pode ter ocorrido a formação da solução sólida Ti_{1-x}Sn_xO₂, pois o Sn presente estaria ligado à rede cristalina do Ti, ou em função da baixa sensibilidade do método em relação a baixas concentrações de Sn (JIA; CHEN; YANG, 2018; VIEIRA et al., 2018; HASSAN; AHMED; MANNAA, 2019).

Para avaliar a formação da solução sólida Ti_{1-x}Sn_xO₂, os resultados de DRX foram usados para calcular os valores das constantes do cristal (a , b e c), o volume da célula unitária

e a distância interplanar (índices de Miller) do TiO₂ anatase, a forma principal cristalina de TiO₂ encontrada nos fotocatalisadores M1-M5.

Para calcular os valores das constantes do cristal dos fotocatalisadores suportados, a equação de Bragg (Equação 5.1) foi usada e comparada com os valores da anatase TiO₂ (JCPDS card n° 01-084-1285) e cassiterita SnO₂ (JCPDS card n° 00-041-1445) (YANG; HU; HUA, 2011).

$$d_{(h,k,l)} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad \text{Equação 5.1}$$

Onde d é a distância interplanar (em nm), λ é o comprimento de onda utilizado na análise de DRX (1.5406 Å) e θ é o ângulo da difração do pico (h,k,l). Com o valor de $d_{(h,k,l)}$ é possível encontrar os valores de a , b e c , conforme Equação 5.2 (YANG; HU; HUA, 2011).

$$\frac{1}{d_{(h,k,l)}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Equação 5.2}$$

Os valores das constantes, o volume da célula unitária e a distância interplanar de cada fotocatalisador suportado, dos cristais de TiO₂ anatase, calculados para o índice de Miller = 101, e de SnO₂, calculados para o índice de Miller = 111, estão apresentados na Tabela 5.4.

Foi observado um aumento nos valores das constantes, volume da célula unitária e da distância interplanar para o fotocatalisador suportado M3 em relação ao fotocatalisador suportado M1 (sem Sn) e ao cristal de TiO₂ anatase puro.

Esse aumento nas constantes (a e b) do TiO₂ anatase sugere que ocorre a substituição de átomos de Ti⁴⁺ por Sn⁴⁺ na rede cristalina do TiO₂ devido ao maior valor dessas constantes no SnO₂ em relação ao TiO₂ anatase (YANG et al., 2019). Esta substituição pode indicar que ocorreu a formação de uma solução sólida Ti_{1-x}Sn_xO₂ de maneira eficaz no fotocatalisador M3 (CHEN et al., 2013; YANG et al., 2019).

Os demais fotocatalisadores (M2, M4 e M5) não apresentaram mudanças significativas nos valores das constantes e distâncias interplanares em relação a M1 (sem Sn) e TiO₂ anatase puro, o que indica que nessas estruturas de fotocatalisador não ocorre a formação de solução sólida de Ti_{1-x}Sn_xO₂ de maneira efetiva. Portanto, a incorporação de

oxalato de Sn à suspensão de *washcoating* favorece a inserção de Sn⁴⁺ na estrutura cristalina do TiO₂.

Os revestimentos fotocatalíticos que contém Sn (M2-M5) obtidos neste trabalho apresentaram cristais com maior tamanho em relação ao cristal do M1 (sem Sn). Maver et al. (2021) relataram um efeito semelhante em amostras Ti-Sn preparadas pelo método sol-gel. Os autores observaram que a inserção de baixas cargas de Sn no processo de calcinação promove a formação de cristais com maior tamanho, enquanto que em maiores teores de Sn este comportamento não foi verificado (MAVER et al., 2021).

Tabela 5.4: Constantes do cristal, volume da célula unitária, distância interplanar e tamanho de cristal para todos fotocatalisadores suportados (M1-M5) obtidos através dos difratogramas de DRX e dos cristais de TiO₂ anatase e SnO₂ cassiterita puros.

Fotocatalisador	Constantes do cristal			Volume da célula unitária (Å ³)	Distância Interplanar d (Å)	Tamanho do cristal (nm)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)			
M1	3,786	3,786	9,509	136,303	3,531	13,82
M2	3,785	3,785	9,501	136,088	3,537	20,98
M3	3,791	3,791	9,521	136,856	3,542	18,02
M4	3,779	3,779	9,480	135,385	3,650	19,84
M5	3,781	3,781	9,500	135,809	3,541	20,54
TiO ₂ anatase ^a	3,785	3,785	9,512	136,262	3,516	-
SnO ₂ cassiterita ^b	4,738	4,738	3,187	71,55	3,347	-

^a JCPDS Card n° 01-084-1285

^b JCPDS Card n° 00-041-1445

5.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As análises de XPS apresentam os resultados de composição química e os estados eletrônicos da superfície dos fotocatalisadores, com foco principal na detecção e quantificação do Sn. A Tabela 5.5 apresenta os valores de energia de ligação, bem como as proporções molares da superfície, enquanto, a Figura 5.8 apresenta os espectros na região Ti 2p, Zr 3d, O 1s e Sn 3d dos fotocatalisadores M2 – M5.

Tabela 5.5: Picos dos espectros de Ti 2p_{3/2}, Zr 3d_{5/2}, Sn 3d_{5/2} e Sn 3d e relação Sn:Ti e O_V:O_L obtidos através da análise de XPS da superfície dos fotocatalisadores preparados dopados com Sn (M2–M5).

	Ti 2p _{3/2} (FWHM)	Zr 3d _{5/2} (FWHM)	Sn 3d _{5/2} (FWHM)	Sn 3d ΔBE (eV)	$\frac{\text{Sn}}{\text{Ti}}$	$\frac{\text{O}_V}{\text{O}_L}$
M2	458.5 (1.5)	182.0 (1.8)	486.3 (1.9)	8.4	1.56	0.15
M3	458.4 (1.5)	182.1 (1.8)	486.2 (1.9)	8.6	0.08	0.17
M4	458.6 (1.5)	182.1 (2.2)	486.6 (1.7)	8.3	0.02	0.11
M5	458.4 (1.5)	182.1 (1.9)	486.3 (1.9)	8.4	0.06	0.12

^a FWHM = Largura total na metade da energia cinética máxima (eV).

^b ΔBE = Diferença de energia de ligação entre os picos de Sn 3d_{5/2} e Sn 3d_{3/2}.

Os espectros de Ti 2p para todas as amostras exibiram os picos de Ti 2p_{3/2} entre 458,4 – 458,6 eV, que são atribuídos às espécies Ti⁴⁺ de TiO₂ (TOLOMAN et al., 2019; YANG et al., 2019; ZHAO et al., 2020). No bulk o TiO₂, com estrutura anatase, apresenta como pico principal o Ti 2p_{3/2} entre 458,7 – 458,9 eV (MAHY et al., 2019; MINTCHEVA et al., 2020). Para os fotocatalisadores M2, M3 e M5 os valores encontrados estão entre 458,4 – 458,5 eV, o que sugere que ocorreu uma redução parcial do Ti⁴⁺ para Ti³⁺, ocorrido durante o processo de dopagem com Sn⁴⁺, associado a vacância de átomos de oxigênio (TOLOMAN et al., 2019; YANG et al., 2019). Entretanto, o fotocatalisador M4, cuja fonte de Sn foram micropartículas

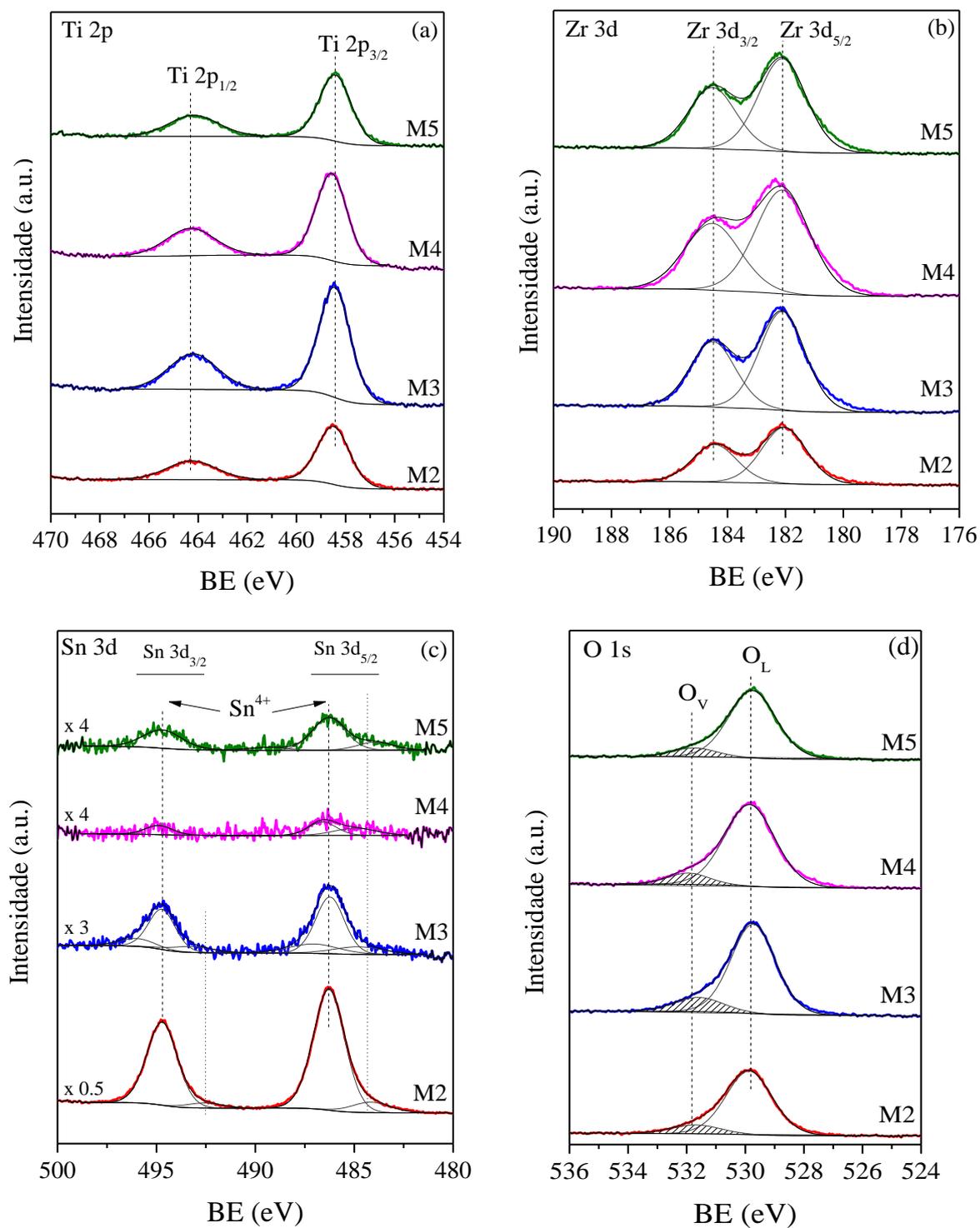
de SnO₂, apresentou pico em 458,6 eV, estando esse pico mais próximo do TiO₂ no bulk. Este resultado pode indicar que a dopagem com Sn não ocorreu com sucesso, uma vez que a ΔBE desse fotocatalisador é praticamente a mesma que o do TiO₂ anatase pura.

Os mesmos resultados foram encontrados para a Zr na região 3d_{5/2} em 182,1 eV, para todos os fotocatalisadores, o que indica que a Zr apresenta estado de oxidação Zr⁺⁴ e, portanto, se apresenta na forma ZrO₂ (BRONSATO et al., 2020; YANG et al., 2020). Esse resultado pode indicar que ocorre a formação de partículas híbridas de TiO₂-ZrO₂ (MAHY et al., 2019). Esses resultados indicam que a ZrO₂ não foi modificada pela incorporação de Sn uma vez que o ΔBE encontrado foi o mesmo em todos os fotocatalisadores suportados. Considerando isso, a incorporação de Sn provocou a mudança da rede cristalina da superfície do TiO₂, mas não a estrutura da ZrO₂. Esta interação do Ti-Sn pode indicar que ocorre a formação da solução sólida de Ti_{1-x}Sn_xO₂, com exceção do fotocatalisador M4.

Os espectros dos fotocatalisadores M2, M3, M4 e M5 na região Sn 3d apresentaram dois picos em 486,2 – 486,6 eV e 494,7 – 494,8 eV, correspondendo o pico principal ao Sn 3d_{5/2} (Sn⁴⁺) e o pico de menor valor, e contribuição, ao Sn 3d_{3/2} (Sn²⁺), respectivamente. A existência dessas espécies de Sn²⁺ pode estar relacionada, provavelmente, ao Sn não oxidado totalmente. Os valores de energia apresentados pelo Sn 3d_{5/2} são um pouco inferiores (487 eV) aos reportados por Yang et al. (2019), sendo que esse fenômeno é consequência da maior eletronegatividade do Sn (1,96) em comparação ao Ti (1,54) (DUAN et al., 2012; UM et al., 2019).

Esse deslocamento dos valores de energia do Sn 3d_{5/2} indica que o Sn com estado de oxidação Sn⁺⁴ apresenta uma interação com o TiO₂ e ZrO₂ (GAYA; ABDULLAH, 2008; YANG et al., 2019). Cabe salientar que o fotocatalisador M4 apresentou os menores valores de deslocamento de energia em relação ao SnO₂ puro, o que indica que a adição na suspensão de SnO₂, obtido na calcinação do oxalato de Sn, provocou uma menor interação do Sn com o Ti e o Zr, o que pode levar a uma menor atividade catalítica. O espectro Sn 3d do fotocatalisador M3 também apresentou dois picos de satélite, picos de menor intensidade vistos na Figura 5.8.c em preto, que podem estar relacionados à perda de energia de um fotoelétron acoplado a um elétron da BV, fazendo com que este último seja excitado na BC (LEOSTEAN et al., 2018).

Figura 5.8: Valores de BE em relação a intensidade obtidos nos espectros de XPS: (a) do Ti 2p_{1/2} e Ti 2p_{3/2}; (b) Zr 3d_{3/2} e Zr 3d_{5/2}; (c) Sn 3d_{3/2} e Zr 3d_{5/2} e (d) de O_V e O_L para todos fotocatalisadores suportados preparados dopados com Sn (M2–M5).



Os valores de diferença de energia de ligação entre $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ do Sn, conhecidos como Δ *Binding Energies* (Δ BE), foram calculados para todos os fotocatalisadores e comparados com o valor de 8,4 eV do SnO₂ puro (YANG et al., 2019) e apresentados na Tabela 5.5. Os fotocatalisadores M2, M4 e M5 apresentaram valores de Δ BE entre 8,3 – 8,4 eV, ou seja, próximos ao valor de SnO₂ puro. Entretanto, o fotocatalisador M3 apresentou valor de Δ BE de 8,6 eV, que pode ser devido a uma forte interação entre o Sn⁺⁴ com o Ti⁺⁴ e Zr⁺⁴, o que indica que nesse fotocatalisador ocorre a formação de uma solução sólida com maior grau. Esse comportamento de forte interação é importante para um potencial aplicação como fotocatalisador.

Além disso, a região de O 1s foi investigada a fim de estudar as espécies de oxigênio de superfície associadas a vacâncias de oxigênio na rede cristalina. É relatado na literatura que as alterações induzidas no TiO₂ como, por exemplo, a dopagem com Sn, podem levar à geração de defeitos no cristal desse composto que estão associados a vacância do oxigênio (YANG et al., 2019; ZHAO et al., 2020). Além disso, publicações relataram que as vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina atuam como doadores de elétrons e promovem a redução da recombinação dos pares e^-_{bc}/h^+_{bv} formados, proporcionando um aumento da geração e concentração de radicais formados durante a FH e, portanto, aumentando o desempenho da degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos (LI et al., 2016; TIAN et al., 2019; ZHAO et al., 2020).

Todos os espectros de O 1s dos fotocatalisadores dopados com Sn revelaram duas espécies de oxigênio: 529,7 – 529,9 eV, associado ao oxigênio da rede cristalina (O_L), e 531,6 – 531,9 eV, atribuído às espécies de oxigênio associado a vacâncias (O_V), sendo que quanto maior o valor de vacância de oxigênio maior a atividade catalítica (TIAN et al., 2019; ZHAO et al., 2020). As razões O_V/O_L foram obtidas para os fotocatalisadores suportados dopados com Sn e verificou-se que este valor foi maior para M3 (0,17), seguido do M2 (0,15) e os menores valores para M4 e M5 (0,11 e 0,12, respectivamente).

As razões molares Sn/Ti foram obtidas para os fotocatalisadores suportados (Tabela 5.3). A razão molar teórica nominal Sn/Ti é de 0,012. Todas as relações de superfície foram superiores à concentração teórica, sendo a mais próxima a do M4 (0,02). Os fotocatalisadores M3 e M5 resultaram em proporções semelhantes entre si, 0,08 e 0,06 respectivamente, sendo que o valor encontrado para o M2 (1,56) muito superior ao teórico (0,012). Esse valor muito

superior encontrado para M2 é devido ao método de incorporação de Sn (imersão em solução saturada de oxalato de Sn). Apesar de M4 ter apresentado o valor mais próximo ao valor teórico, o mesmo apresentou a menor quantidade de vacâncias de oxigênio, sendo esse comportamento também apresentado pelo fotocatalisador M5.

5.3 Avaliação da atividade fotocatalítica

5.3.1 Ensaios de adsorção

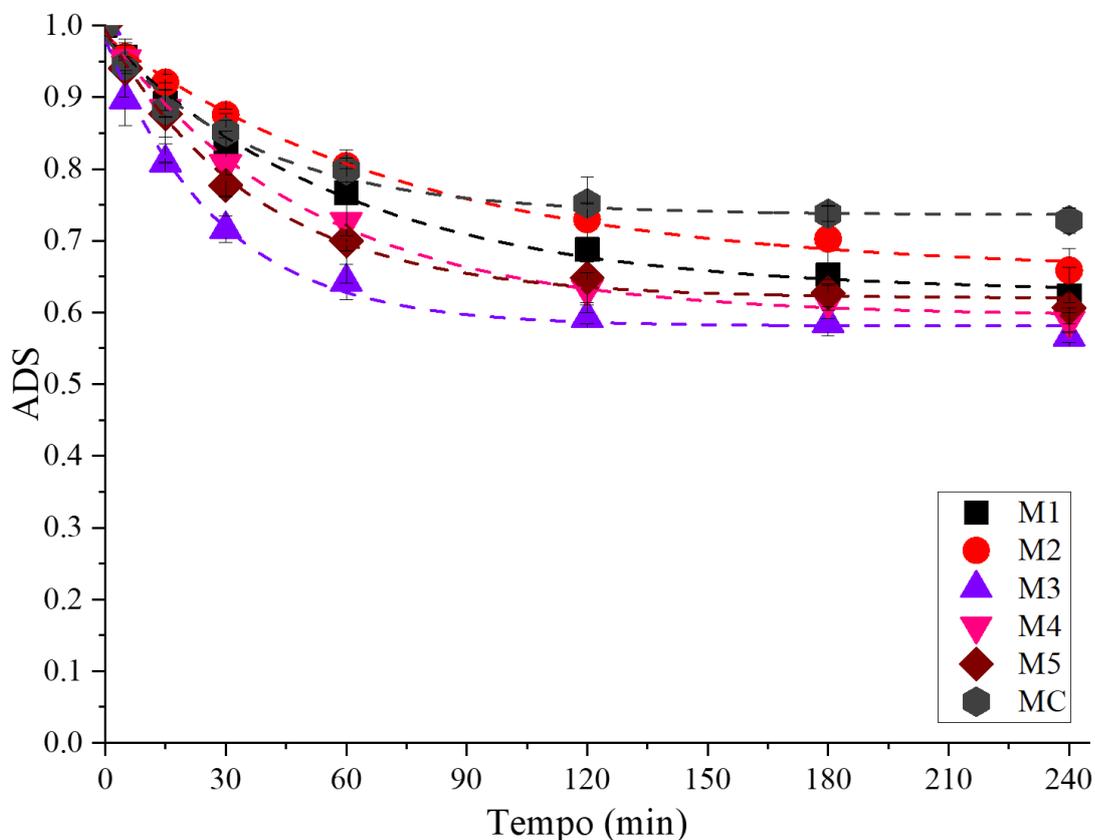
O processo de ADS é uma etapa importante para avaliação dos processos catalíticos, pois as reações de oxidação e redução ocorrerão em moléculas que estão em contato direto com a superfície do fotocatalisador (GAYA; ABDULLAH, 2008; HUMAYUN et al., 2018).

Os resultados dos testes ADS, apresentados na Figura 5.9, indicam que o comportamento de ADS é diferente para cada fotocatalisador, o que pode induzir diferentes taxas de remoção de ERI durante o processo de FH. Observou-se também que o fotocatalisador MC apresentou os piores resultados de ADS, quando comparado a todos os fotocatalisadores suportados preparados pelo método de *washcoating*. Esse resultado mostra que as diferentes metodologias utilizadas no preparo dos fotocatalisadores proporciona diferentes características físico-químicas, como área superficial, estrutura geométrica dos poros e carga específica que influenciam o processo de ADS (THOMAS; THOMAS, 2015).

O fotocatalisador M3 apresentou os melhores resultados durante e após o teste de ADS em relação aos outros fotocatalisadores suportados, indicando que a ordem de adição ou a fonte de Sn utilizada durante o processo de *washcoating* tem grande influência nos resultados de ADS. Para o fotocatalisador M3, a adição de oxalato de Sn na suspensão de *washcoating* provavelmente levou à formação de uma solução sólida, como se observou nos resultados de caracterização. Esses resultados implicam em um melhor processo ADS, porém com valores de adsorção baixos.

Após 60 – 90 min de ensaio de ADS é observado uma estabilização da adsorção da ERI o que pode indicar uma saturação da superfície de todos fotocatalisadores. Essa estabilização pode ser devida à saturação da superfície dos fotocatalisadores pelas moléculas de ERI, o que pode levar a uma menor formação de radicais durante o processo de FH se ocorrer uma forte ligação das moléculas aderidas com a superfície (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004; TONG et al., 2014).

Figura 5.9: Valores de adsorção em relação ao tempo, em min, obtidos durante o ensaio de ADS para cada fotocatalisador suportado preparado (M1–M5) e do fotocatalisador MC.



Karaolia et al. (2018), em estudo de ADS e degradação de antibióticos, dentre os antibióticos estudados estava a ERI, mostrou que ocorre apenas uma adsorção de 7 % da ERI na superfície do catalisador imobilizado AEROXIDE[®] TiO₂ P25. Esta baixa adsorção da ERI neste catalisador foi atribuída à baixa atração eletrostática da superfície do TiO₂ com a molécula de ERI, pois a ERI não possui ligações como, por exemplo, π - π em sua estrutura, uma característica que poderia favorecer a polarização e atração eletrostática entre a superfície do AEROXIDE[®] TiO₂ P25 e a ERI (KARAOLIA et al., 2018). Outras características que também podem explicar a baixa adsorção da ERI em catalisadores de TiO₂ são a baixa área superficial específica e porosidade (AYOUB et al., 2019).

Os fotocatalisadores dopados com SnO₂ apresentaram melhores resultados de ADS em relação ao fotocatalisador sem SnO₂ (M1), pois a adição de Sn na rede cristalina do Ti pode ocasionar um aumento na área superficial e uma redução na altura da barreira eletrônica da

fronteira do grão, o que permite uma melhor penetração ao interior do fotocatalisador da molécula de ERI (SAYILKAN, 2007; GOPALA KRISHNAN et al., 2017). A redução na altura da barreira eletrônica da fronteira do grão ocasiona um aumento da condutividade elétrica da superfície do fotocatalisador, o que permite uma maior adsorção da ERI na superfície (GOPALA KRISHNAN et al., 2017).

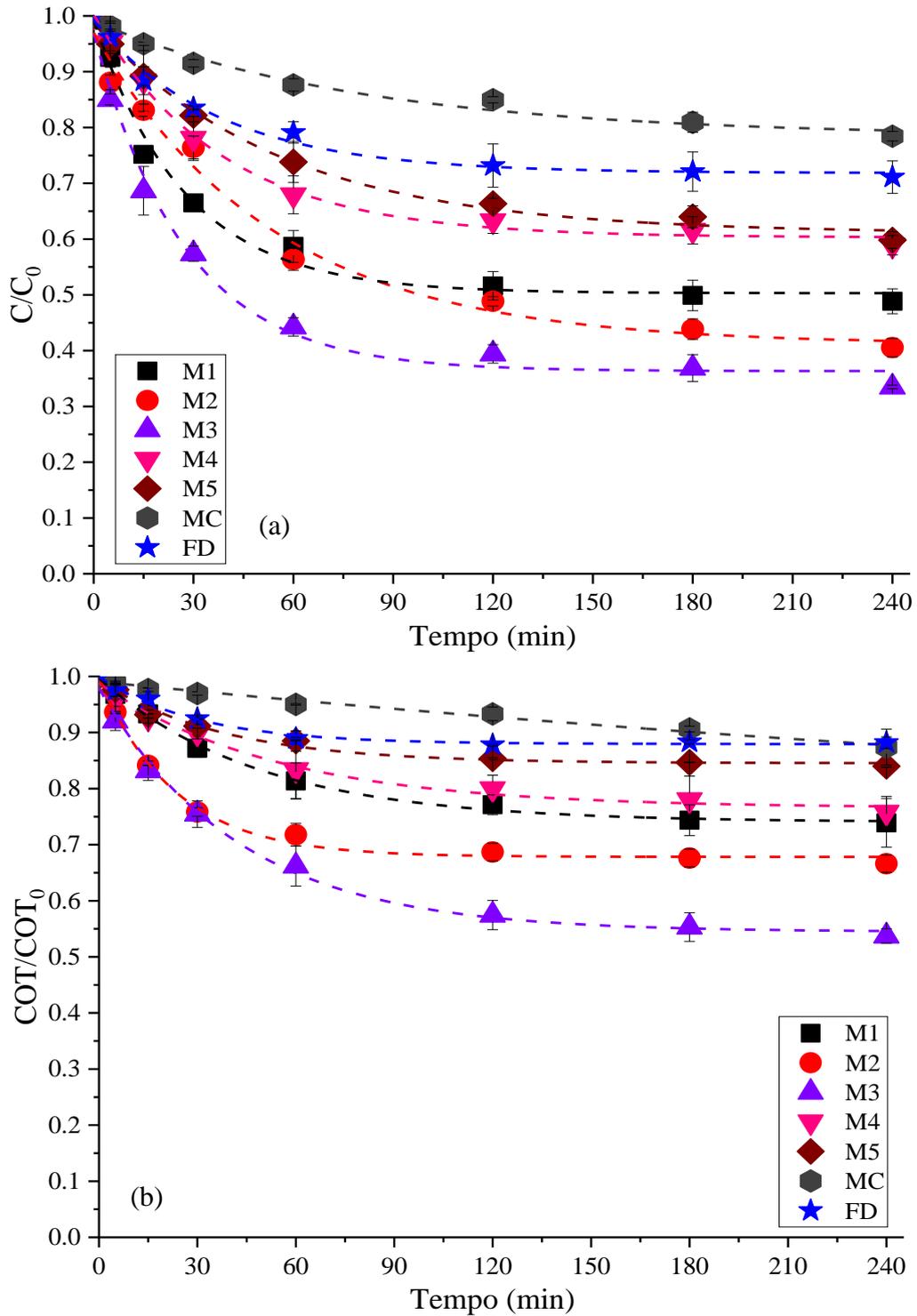
Os resultados de carga específica (Figura 5.3, página 69, e Figura 5.4, página 70) mostram que o fotocatalisador M3 apresenta o maior valor dentre todos os fotocatalisadores suportados o que pode explicar os melhores resultados de ADS, pois a massa do catalisador está relacionada diretamente com a adsorção de compostos orgânicos (KUSIOR et al., 2019).

Outra característica que pode explicar a baixa adsorção da ERI, menor que 40%, pelos fotocatalisadores é a relação entre a carga da superfície do fotocatalisador com a molécula de ERI. A carga elétrica superficial dos fotocatalisadores a base de TiO_2 e TiO_2 dopados com SnO_2 apresentam valores positivos no mesmo pH dos testes ADS e FH (pH inicial de $5,4 \pm 0,1$ e pH final de $4,7 \pm 0,2$), conforme observado pelo potencial Zeta em função do pH (KUSIOR et al., 2019). Entretanto, nessa faixa de valores de pH a molécula de ERI apresenta carga positiva, pois apresenta valor de $\text{pKa} = 8,89$ (SCHAFHAUSER et al., 2018). Este comportamento influencia negativamente a aproximação e adsorção da molécula de ERI na superfície desses fotocatalisadores devido à repulsão eletrostática. Nesse trabalho optou-se por não realizar a correção ou controlar o pH antes e durante os testes a fim de obter resultados para valores naturais de pH de ERI em água.

5.3.2 Ensaios de fotocatalise heterogênea e fotólise direta com lâmpada UV-A de 9 W

A atividade fotocatalítica foi avaliada através de ensaios de FH e de FD, para cada fotocatalisador suportado, sendo os ensaios realizados com soluções sintéticas de 50 mg L^{-1} de ERI. Na Figura 5.10 estão apresentados os resultados de (a) degradação e de (b) mineralização durante os ensaios de FH, para cada diferente fotocatalisador suportado, e de FD utilizando a lâmpada de 9 W como fonte de radiação.

Figura 5.10: Valores de (a) degradação e (b) mineralização durante o ensaio de FH, para cada fotocatalisador suportado preparado (M1–M5) e do fotocatalisador MC, e da FD de soluções de ERI de 50 mg L⁻¹ dissolvida em AOR e utilizando como fonte de radiação a lâmpada de 9 W.



Os valores de degradação e mineralização apresentados nas figuras são os resultados médios e os valores de erro, calculados através da função desvio padrão, obtidos através do *software* Excel.

O ensaio de FD mostra que ocorre aproximadamente 29 % de degradação e 13 % de mineralização da ERI, quando se utiliza a lâmpada de 9 W de UV-A, devido à baixa absorvância da ERI à radiação UV, conforme relatado em diversos trabalhos onde são utilizadas lâmpadas de UV-A e de UV-C (BATCHU et al., 2014; MICHAEL-KORDATOU et al., 2015; VOIGT; JAEGER, 2017; KARAOLIA et al., 2018; FERNÁNDEZ et al., 2019; LI et al., 2019; FRANZEN RAMOS et al., 2020).

Fernández et al. (2019), utilizaram com fonte de radiação uma lâmpada UV-A, de vapor de mercúrio de baixa pressão de 4 W, e encontraram valores de degradação de aproximadamente 10 % de ERI de uma solução de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ERI após 240 min de ensaio de FD. Li et al. (2019) utilizaram como fonte de radiação lâmpadas de xenônio de 35 W, que simula a luz solar artificial, $\lambda = 300 - 2500 \text{ nm}$, e encontraram valores de degradação de 10,4 % após 60 min de ensaio de FD de uma solução de 50 mg L^{-1} de ERI.

Karaolia et al. (2018), realizaram ensaio de FD de um efluente real de uma ETE com tratamento com biorreator com membranas. Com uma fonte de radiação uma lâmpada de 1 kW de xenônio, que simula o espectro da radiação solar, apenas 10 % de degradação foi alcançada após 60 min de FD. Entretanto, deve se destacar que neste trabalho foi utilizado um efluente real que naturalmente apresenta valores de degradação inferiores devido a carga orgânica presente na solução, que atenua a ação da radiação devido ao espalhamento da radiação (KARAOLIA et al., 2018).

Franzen Ramos et al. (2020), em ensaios de FD utilizaram lâmpadas de UV-C de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W e de 250 W, relataram que não houve mineralização da solução de 50 mg L^{-1} de ERI ao final do ensaio de 240 min de FD, quando utilizada a lâmpada de 125 W, porém valores de mineralização de 42 % foram observados utilizando a lâmpada de 250 W.

Voigt e Jaeger (2017), encontraram valores de degradação próximos a 60 % após 10 min de FD de uma solução de 20 mg L^{-1} de ERI utilizando uma lâmpada de UV-C de vapor de mercúrio de alta pressão de 15 W e valores de pH igual a 3. Os valores de degradação

elevados encontrados neste trabalho podem ser devido a formação de radicais HO[•] pela radiação UV-C (VOIGT; JAEGER, 2017).

Michael-Kordatou et al. (2015), utilizaram lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio de 9 W UV-C em um efluente proveniente de uma ETE universitária, em que foram adicionados 100 mg L⁻¹ de ERI, e encontraram valores de 34 % de degradação da ERI após a FD.

Kim, Yamashita, Tanaka (2009), em estudo da degradação do efluente proveniente dos tanques de sedimentação secundário de uma ETE que continha 100 ng L⁻¹ de ERI, apresentaram degradação de 24 - 34 % da ERI após 15 min de FD utilizando 3 lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão UV-C de 65 W cada uma.

Com base nos resultados encontrados neste e nos outros trabalhos apresentados acima, pode-se concluir que ocorre uma pequena degradação e mineralização da ERI devido a FD. Essa baixa mineralização e degradação é devida ao fato de a ERI apresentar um pequeno pico de absorbância em 285 nm, conforme Rattanapoltaveechai et al. (2007), ou seja, muito distante da radiação emitida pela lâmpada UV-A utilizada neste trabalho (pico em 365 nm). Portanto, pode-se afirmar que as maiores parcelas da degradação e mineralização encontradas, principalmente para os fotocatalisadores M2 e M3, nos ensaios de FH apresentados na Figura 5.10, são devidas aos processos fotocatalíticos de geração de radicais que ocorrem na superfície dos fotocatalisadores.

A degradação e mineralização da ERI ocorridas durante a FH apresentam um comportamento semelhante aos encontrados durante os ensaios de ADS (Figura 5.9) com uma queda mais acentuada entre os 0 – 60 min e depois uma pequena variação nos valores entre 60 – 240 min. Após os ensaios de FH o fotocatalisador M3 apresentou os melhores resultados de degradação (65 %), mineralização (47 %) e adsorção (41 %), indicando que a dopagem com Sn leva a uma degradação da ERI superior a todos outros fotocatalisadores suportados testados. O fotocatalisador M1, sem Sn, apresentou valores de degradação (49 %), mineralização (26 %) e adsorção (37 %), inferiores aos encontrados pelo M3, o que evidência que a recombinação interna dos radicais formados durante FH é suprimida em maior grau quando ocorre a dopagem com Sn.

Esta menor recombinação interna pode ser devido a formação da solução sólida Ti_{1-x}Sn_xO₂ em maior medida em relação aos outros fotocatalisadores preparados, conforme

explicado nas seções 5.2.4 (espectroscopia Raman), 5.2.5 (DRX) e 5.2.6 (XPS). É esperado que com a formação da solução sólida ocorra um aumento da quantidade de espécies oxidantes e redutoras durante o processo de FH, devido à provável formação da heterojunção tipo II, descrita no item 3.6.3 e mostrado na Figura 3.7 (página 39) para o sistema utilizado (MONIZ et al., 2015; KUSIOR et al., 2019).

Os fotocatalisadores M1 e M4 apresentaram comportamentos de degradação e mineralização semelhantes e inferiores ao encontrado pelo M2, e todos estes apresentaram resultados superiores aos fotocatalisadores M5 e MC. Para o fotocatalisador MC deve-se ressaltar que os resultados encontrados ao longo do ensaio de FH foram menores ou iguais aos encontrados no ensaio de FD, o que pode indicar que não ocorra a formação de radicais na superfície deste fotocatalisador ou que a presença do mesmo durante o ensaio ocasiona um impedimento da FD da molécula da ERI.

Franzen Ramos et al. (2020), em estudo da degradação de uma solução de 50 mg L⁻¹ ERI utilizando TiO₂ imobilizado como catalisador, encontraram mineralizações inferiores a 10 %, quando utilizada a lâmpada de UV-C de 125 W, e mineralização de 16 %, quando utilizada a lâmpada de UV-C de 250 W. Estes valores de mineralização inferiores aos encontrados durante a FD podem ser devidos aos processos que ocorrem na superfície do catalisador e que ocasionam a diminuição da atividade catalítica. O primeiro processo que leva a uma diminuição da degradação e mineralização é que com o aumento do fluxo fotônico ocorre o aumento da recombinação interna (DA SILVA et al., 2016b). O segundo fator que pode ocasionar esta diminuição na atividade é uma elevada concentração de contaminantes em solução pode proporcionar uma saturação da superfície ativa do catalisador, portanto, diminuindo a formação de espécies oxidantes (XEKOUKOULOTAKIS et al., 2010).

Moreira et al. (2016), em estudo da degradação de uma solução de 200 µg L⁻¹ de ERI utilizando um reator empacotado com anéis de Raschig de vidro recobertos com TiO₂, encontraram uma degradação de 30 % da ERI em 26 min de FH utilizando duas lâmpadas de UV-A LED de 10 W. Cabe salientar que estes valores de degradação foram encontrados em um reator operando em estado estacionário com alimentação constante, ou seja, diferente do processo em batelada utilizado nesse trabalho.

Ambrosetti, Campanella e Palmisano (2015), em estudo da degradação de uma solução aquosa de 300 mg L⁻¹ de ERI, utilizando 0,5 g L⁻¹ de TiO₂ em suspensão e lâmpada

UV-A (250 W), encontraram degradações de 75,2 % após 15 min e de 100 % após 90 min de FH. Vignesh et al. (2014) encontraram mineralização de 31,6 % após 180 min de ensaio de FH, utilizando uma lâmpada de 400 W de Xe na faixa do visível, solução de ERI 1×10^{-5} mol L^{-1} e TiO_2 como catalisador em suspensão (400 mg L^{-1}).

Xekoukoulotakis et al. (2010), mostraram que no estudo da degradação de uma solução de 10 mg L^{-1} de ERI por FH, utilizando uma lâmpada de UV-A LED de 9 W e diferentes catalisadores de TiO_2 em suspensão, o AEROXIDE[®] TiO_2 P25 (concentração de 250 mg L^{-1}) obteve valores de mineralização de aproximadamente 90 % após 150 min de ensaio. Outros catalisadores a base de Ti testados no trabalho apresentaram remoções entre 10 – 70 % de ERI (XEKOUKOULOTAKIS et al., 2010).

Bernabeu et al. (2011), utilizando como catalisador AEROXIDE[®] TiO_2 P25 em suspensão (concentração de 0,2 g L^{-1}), lâmpada que simula a radiação solar, com 9 % de radiação UV-A e 91 % de radiação visível, e um efluente real de ETE com adição de 0,03 $\mu g L^{-1}$ de ERI, apresentaram degradação total da ERI após 180 min de ensaio de FH. Cabe salientar que os resultados de FH utilizando catalisadores em suspensão, como os utilizados nestes 4 últimos trabalhos, geralmente apresentam valores de remoção superiores aos encontrados pelos fotocatalisadores suportados devido a maior área superficial e maior acessibilidade aos contaminantes à superfície do catalisador.

Portanto, utilizando uma lâmpada de 9 W com radiação UV-A, e 50 mg L^{-1} de ERI de concentração e utilizando fotocatalisador suportado, pode-se concluir que os valores de 65 % de degradação e de 46 % de mineralização, obtidos pelo fotocatalisador M3 ao final dos ensaios de FH, demonstram que a ERI é um composto de difícil degradação e mineralização por FH utilizando estas condições experimentais. Entretanto, foi comprovado que a dopagem com Sn aumenta de forma significativa a degradação da ERI em relação ao fotocatalisador de Ti suportado sem Sn, preparado neste trabalho, devido à formação da solução sólida $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ (ALBORNOZ et al., 2020, 2021). Cabe destacar também que mesmo após sucessivos tratamentos térmicos, realizado pelo método de *washcoating*, a atividade catalítica é preservada, produzindo fotocatalisadores de qualidade.

Outro fato que deve ser salientado é que os fotocatalisadores M1–M4 apresentam resultados de degradação e mineralização superiores aos encontrados para o fotocatalisador MC. As possíveis causas para a menor atividade catalítica desse MC podem ser devidas à

composição de 70 % TiO_2 na forma de rutilo, que possui menor atividade fotocatalítica em relação à forma anatase (PELEGRINI et al., 2001), conforme visto na Figura 5.7. Outro fato que pode explicar o menor resultado de oxidação do fotocatalisador MC é que, devido a sua composição de $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$, esse fotocatalisador é considerado um catalisador ativo, o que significa que ele apresenta uma forte interação entre o radical HO^\bullet , gerado durante a FH, e a superfície do fotocatalisador, o que torna este radical menos disponível para a oxidação dos poluentes orgânicos (DOS SANTOS; AFONSO; DUTRA, 2011).

Os valores de pH não variaram de maneira significativa durante os ensaios de FH, com valor médio inicial de $5,4 \pm 0,1$ e final de $4,7 \pm 0,2$, sendo que esta diminuição nos valores de pH durante o ensaio de FH é devido à formação de ácidos orgânicos (PÉREZ et al., 2017). Valores de pH levemente ácidos, pH em torno de 5, apesar de não favorecerem a adsorção da molécula da ERI na superfície dos fotocatalisadores, conforme explicado no item 5.3.1, proporcionam o aumento dos valores de mineralização, pois a maioria dos seus subprodutos gerados durante a FH possuem carga negativa em soluções de pH ácidos, como ácidos orgânicos, o que facilita a sua adsorção na superfície positiva dos catalisadores de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ (FERNÁNDEZ et al., 2019; LI et al., 2019).

A avaliação da influência da adsorção seguida de um processo de FH está apresentada na seção A1.2 do anexo.

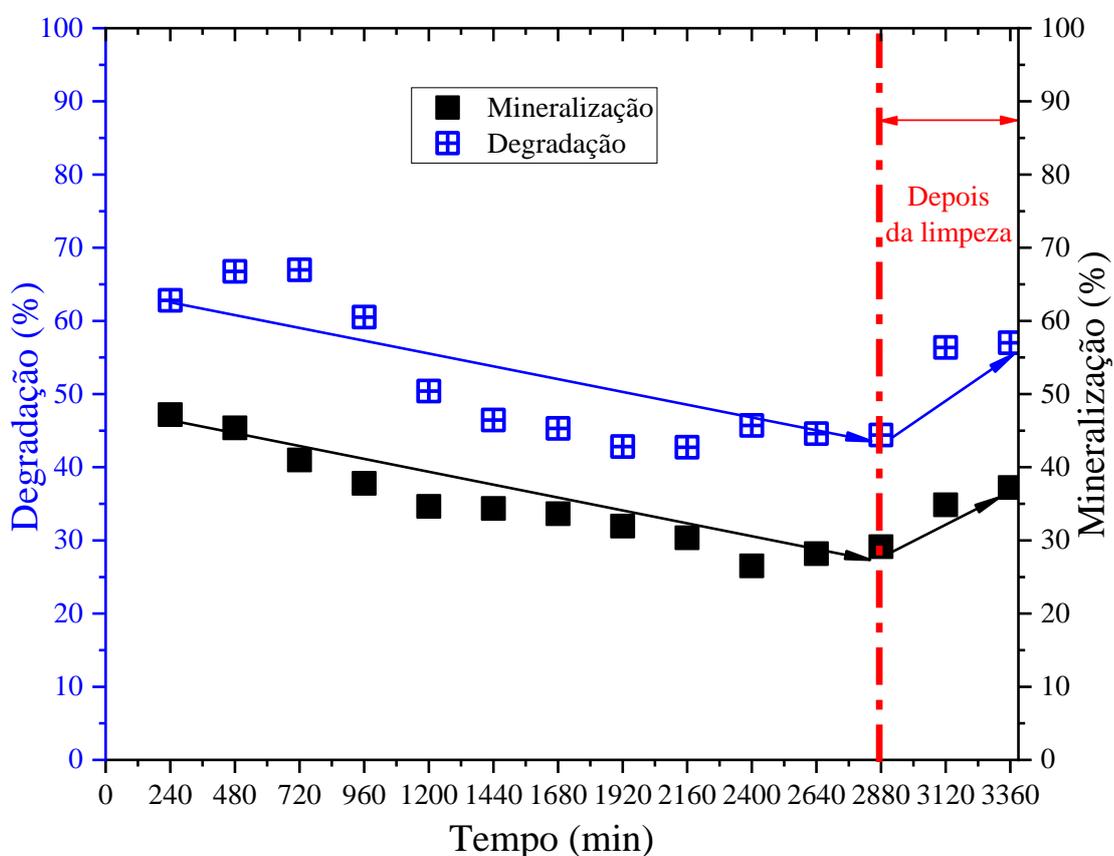
5.3.3 *Ensaio de durabilidade/estabilidade dos fotocatalisadores*

Com base nos resultados de degradação e mineralização encontrados após os ensaios de FH, o fotocatalisador M3 foi escolhido para realizar o ensaio de longa duração. Esse ensaio tem como objetivo avaliar a atividade fotocatalítica do revestimento ao conduzir ensaios de FH seguidos, apenas substituindo a solução de ERI (50 mg L^{-1}) ao final de cada ensaio de FH, com as mesmas condições experimentais descritas no item 4.3.

Após 240 min (primeiro teste) obteve-se 63 % e 47 % de degradação da ERI e mineralização, respectivamente (Figura 5.11). Após 2880 min (décimo segundo teste), foram obtidos 44 % de degradação da ERI e 29 % na mineralização. Essa diminuição pode estar relacionada ao envenenamento da superfície do fotocatalisador, causado pela adsorção de

contaminantes e subprodutos gerados na superfície do fotocatalisador durante a FH, levando à diminuição da área ativa de fotocatalisador disponível para realizar a mineralização (DA SILVA et al., 2016a).

Figura 5.11: Valores de % de degradação, em azul, e mineralização, em preto, em relação ao tempo, em min, durante os ensaios de FH de longa duração para o fotocatalisador M3, sendo os 2 primeiros realizados antes dos ensaios com SEQ e os 2 últimos realizados após a limpeza com solução de HNO₃ 10% em massa.



A degradação da ERI apresenta uma diminuição dos seus valores ao longo do ensaio de longa duração, porém mostra um comportamento de diminuição com menor intensidade em relação a mineralização, com uma diminuição de 29 % na degradação e 38 % na mineralização após o 12º ensaio em relação ao 1º ensaio. Esse comportamento indica que a degradação da ERI ocorre apesar da desativação de parte da superfície do fotocatalisador. O

que ocorre ao longo do ensaio de longa duração é uma maior formação de subprodutos como, por exemplo, ácidos orgânicos durante a degradação da ERI, o que pode explicar a maior diminuição da mineralização em relação à degradação (ALBORNOZ et al., 2020).

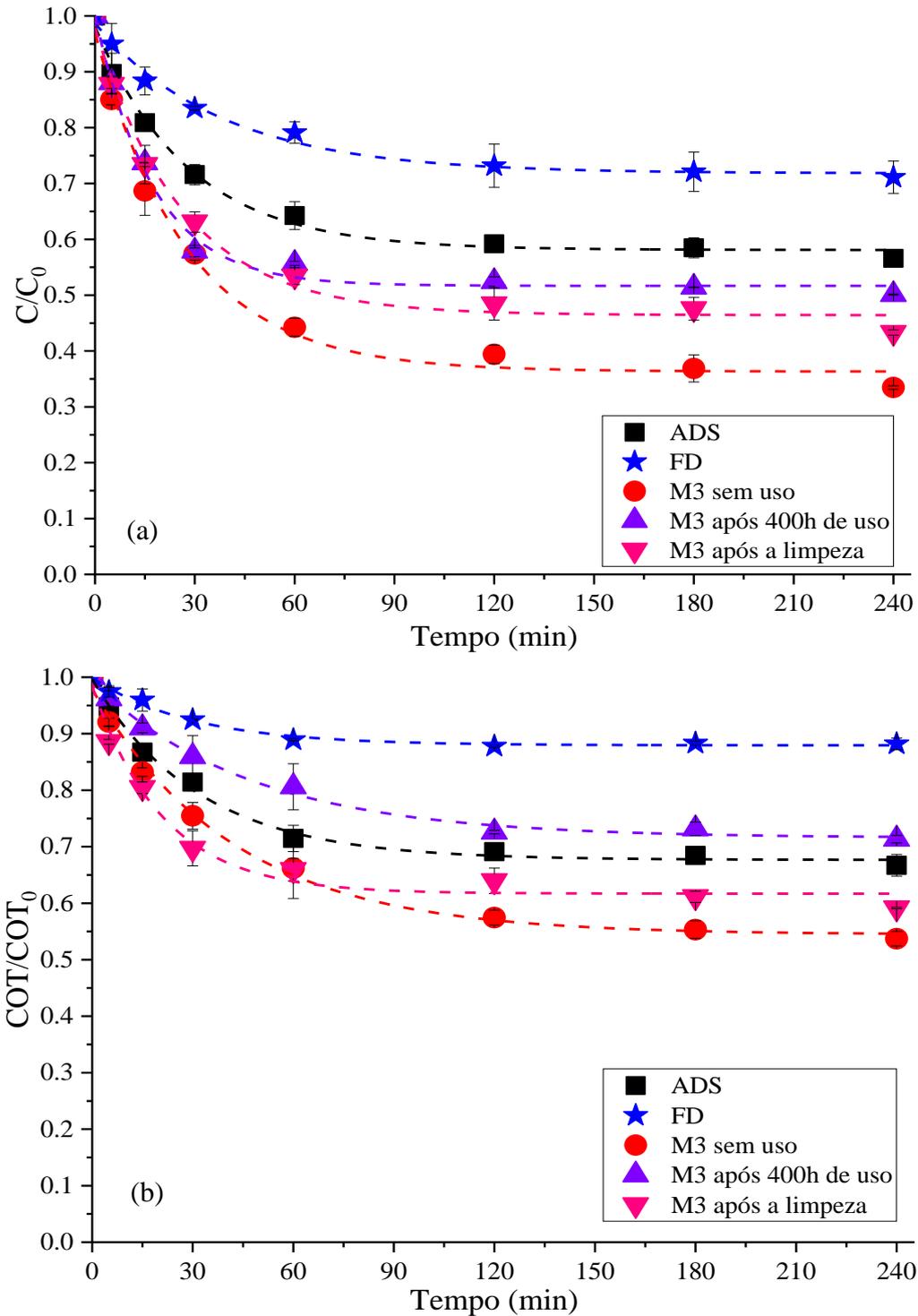
Outro fator que deve ser levado em consideração é que do 3º ao 12º ensaio, o fotocatalisador M3 já havia sido utilizado nos ensaios de SEQ, o que pode ter ocasionado esta diminuição da sua atividade devido a uma possível deposição de TBA, EDTA ou BQ em sua superfície, que podem ter permanecido mesmo após os procedimentos de limpeza com água deionizada realizado ao término de cada ensaio realizado.

Para verificar se ocorreu o envenenamento do fotocatalisador foi realizada a limpeza da superfície do fotocatalisador através da imersão do fotocatalisador em solução de ácido nítrico (10% v.v), durante 24 h, para a retirada dos contaminantes aderidos a superfície e depois sucessivas lavagens com água deionizada para a retirada do ácido nítrico e dos subprodutos.

Após o procedimento de limpeza foram realizados mais 2 ensaios de FH, conforme destacado na Figura 5.11 e apresentado com detalhes na Figura 5.12, onde observa-se que ocorre um aumento na mineralização (37 %) e degradação (57 %) da ERI. Esse comportamento indica que ocorreu a remoção de material orgânico depositado na superfície do fotocatalisador. Os valores de degradação e mineralização não alcançaram os valores encontrados pelo fotocatalisador sem uso (zero horas de uso, Figura 5.10 curva M3) após o procedimento de limpeza, porém a atividade catalítica é restaurada em 90,8 % em relação a degradação inicial e de 78,9 % em relação a mineralização inicial.

Porém, deve-se salientar que ao final do ensaio de longa duração foi estimado que os fotocatalisadores M3 já foram utilizados em mais de 100 ensaios, mais de 400 h ou 24000 min, mostrando que seu preparo foi realizado de maneira adequada e que os sistemas estruturados obtidos são robustos.

Figura 5.12: Valores de (a) degradação e (b) mineralização para os ensaios de ADS (em preto), FD (em azul) e de FH, utilizando a lâmpada UV-A de 9 W, do fotocatalisador M3 sem uso (em vermelho), após 400 h de uso (em roxo) e após o procedimento de limpeza com solução de HNO₃ 10% em massa (em rosa).



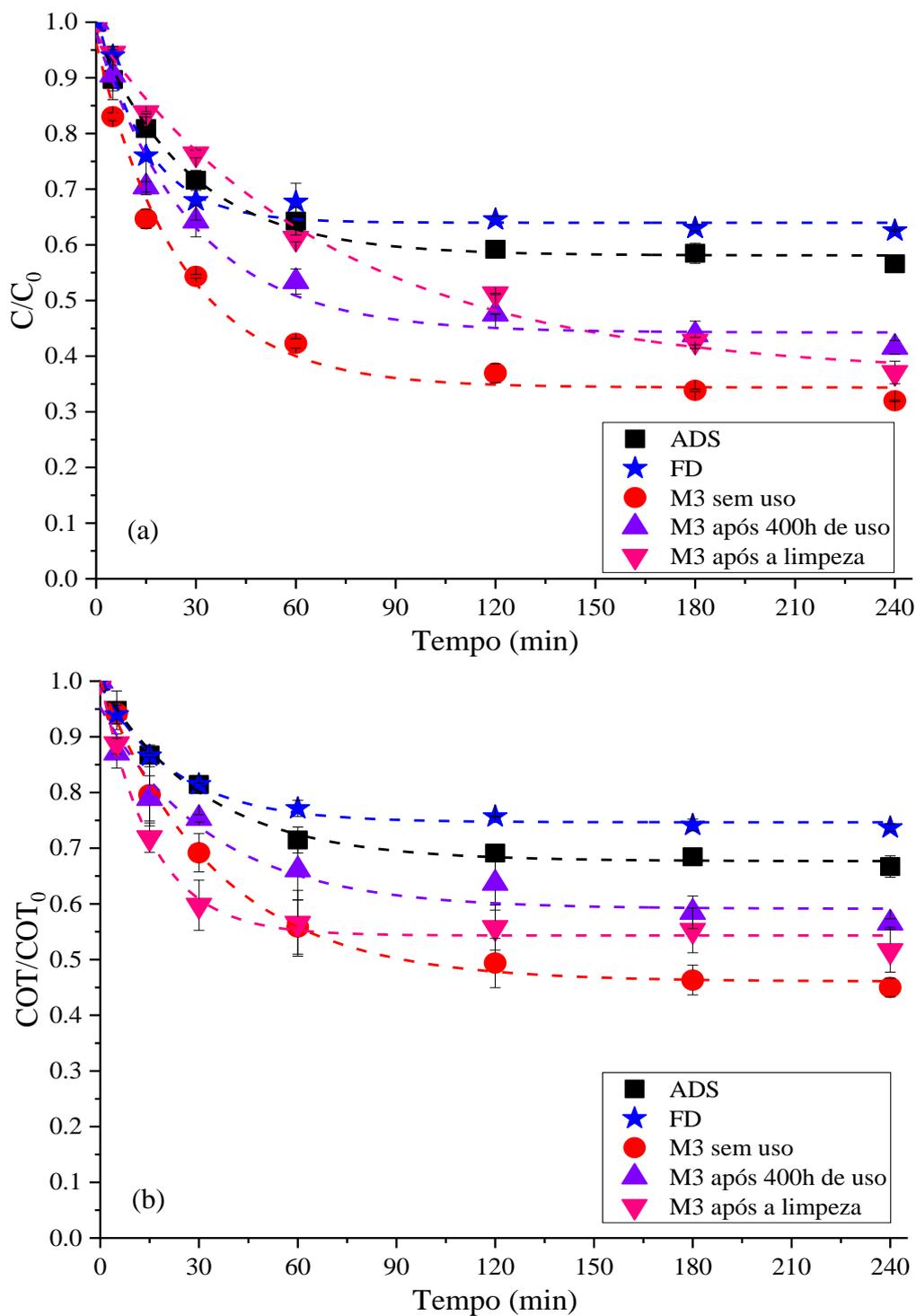
5.3.4 *Ensaaios de fotocatalise heterogênea e fotólise direta com lâmpada UV-A de 18 W*

Para avaliar a degradação e mineralização da ERI utilizando uma lâmpada de maior potência (18 W), foram realizados testes de FD e FH utilizando o fotocatalisador M3 com as mesmas condições operacionais utilizadas nos testes anteriormente citados, 240 min de ensaio, solução aquosa de 50 mg L⁻¹ de ERI, e análise de degradação, mineralização, e produção de ácidos orgânicos durante a FH.

Observa-se que a degradação (Figura 5.13 (a)) e mineralização (Figura 5.13 (b)) com o uso do fotocatalisador M3 nos ensaios de FD e FH são superiores às encontradas quando utilizada a lâmpada de 9 W (Figura 5.10), devido à maior quantidade de fótons que chegam na superfície (DA SILVA et al., 2016b).

O comportamento durante os ensaios é semelhante aos encontrados nos ensaios com a lâmpada de 9 W (Figura 5.12), onde observa-se que o fotocatalisador perde parte de sua atividade catalítica ao longo do tempo de uso devido a depósitos orgânicos adsorvidos na superfície do catalisador. Estes depósitos, que não são removidos durante os ensaios de FH, são parcialmente removidos após o processo de limpeza com a solução de HNO₃ (10 %) e parte da atividade catalítica inicial é recuperada.

Figura 5.13: Valores de (a) degradação e (b) mineralização para os ensaios de ADS (em preto), FD (em azul) e de FH, utilizando a lâmpada UV-A de 18 W, do fotocatalisador M3 sem uso (em vermelho), após 400 h de uso (em roxo) e após o procedimento de limpeza com solução de HNO₃ 10% em massa (em rosa).



Observa-se que, diferentemente do ensaio de FH com a lâmpada de 9 W (Figura 5.10), onde o fotocatalisador após 400 h de uso apresentava valores de mineralização inferiores aos encontrados durante o ensaio de ADS, evidenciando que os depósitos superficiais estavam afetando significativamente a formação de radicais, os ensaios com a lâmpada de 18 W mostraram que, apesar da presença desses depósitos aderidos a superfície, em função da maior quantidade de fótons que chega à superfície, os resultados de mineralização encontrados durante a FH são superiores aos valores após ADS (DA SILVA et al., 2016b).

5.3.5 Avaliação da formação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular

A diferença entre os valores de degradação e mineralização pode ser devida à oxidação da ERI durante o processo de FH não ocorrer em apenas uma etapa, o que ocasionaria a formação de apenas CO₂ e H₂O, e sim na degradação em subprodutos e compostos orgânicos menores como, por exemplo, ácidos orgânicos (SERPONE et al., 2005).

Durante o processo de degradação da ERI ocorre a clivagem das ligações C-C da molécula da ERI, principalmente pela ação do radical HO[•], onde através da ciclização interna ocorre a formação de subprodutos como compostos heterocíclicos, ésteres aromáticos e também a formação de aminas terciárias alifáticas (LLORCA et al., 2015; PÉREZ et al., 2017).

Estes subprodutos então sofrem processos de degradação, também pela ação do radical HO[•], levando à formação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular (LLORCA et al., 2015; PÉREZ et al., 2017). Outro fator que mostra que pode ocorrer a formação de ácidos orgânicos é o fato de os valores de pH da solução apresentaram variações durante o experimento de FH com concentração inicial média de $5,4 \pm 0,1$ e final de $4,7 \pm 0,2$.

Para comprovar a formação de ácidos orgânicos foi realizada a determinação da concentração dos mesmos para cada fotocatalisador durante o processo de FH. A formação de ácidos orgânicos de menor cadeia, principalmente os ácidos fórmico (1 carbono), oxálico e acético (2 carbonos) e propiônico (3 carbonos), indica que a degradação ocorreu de maneira profunda e que em apenas mais uma etapa a formação de CO₂ é alcançada (SERPONE et al., 2005; GANDHI; MISHRA; JOSHI, 2012).

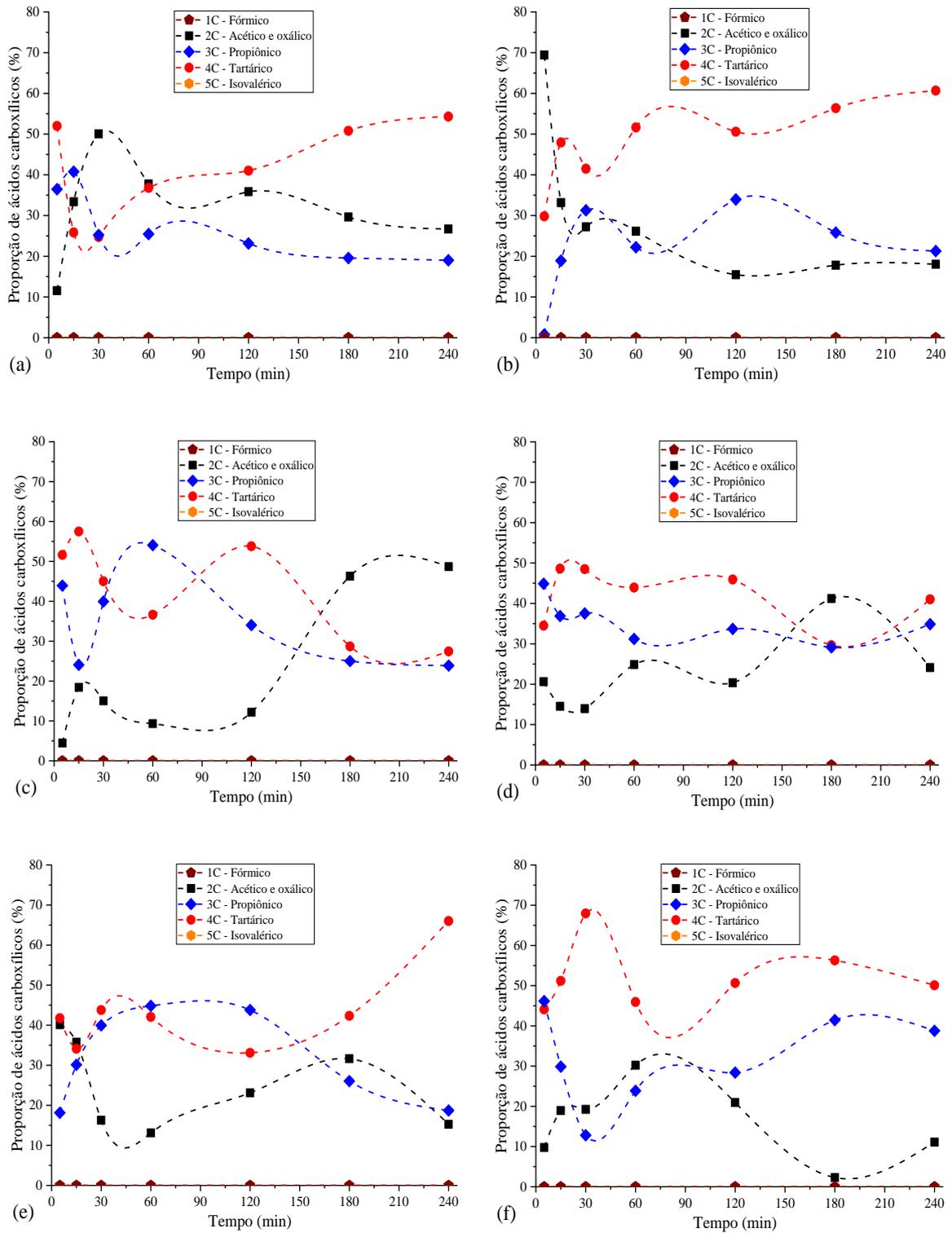
Entretanto, a formação dos ácidos tartárico (4 carbonos) e isovalérico (5 carbonos) ou de maior cadeia indica que mais uma etapa de degradação deve ser realizada para alcançar a mineralização completa, pois ácidos de 4 ou mais carbonos devem ser quebrados quimicamente em ácidos menores (1-3 carbonos) (SERPONE et al., 2005; GANDHI; MISHRA; JOSHI, 2012; PÉREZ et al., 2017).

Durante os testes de FH de todos os fotocatalisadores não foram detectadas a presença dos ácidos fórmico e isovalérico, conforme visto na Figura 5.14, mostrando que a degradação da ERI e seus subprodutos não leva a uma extensa formação de ácidos orgânicos de 1 carbono e de 5 carbonos. Observa-se que ocorre uma intensa formação e degradação dos ácidos oxálico e acético (2 carbonos), propiônico (3 carbonos) e tartárico (4 carbonos) em todos os fotocatalisadores durante o processo de FH devido à quebra da ERI e dos seus subprodutos.

Todos os fotocatalisadores, com exceção do M3, apresentam uma maior formação do ácido tartárico do meio (120 min) para o final (240 min) do processo de FH e, por consequência, uma maior proporção, o que mostra que a degradação da ERI leva a uma maior formação de compostos orgânicos com maior número de carbonos e mais complexidade. Esse comportamento pode ser devido ao envenenamento da superfície do fotocatalisador devido à deposição de matéria orgânica ou ao desprendimento do fotocatalisador o que ocasiona, em ambos os casos, a diminuição da área ativa.

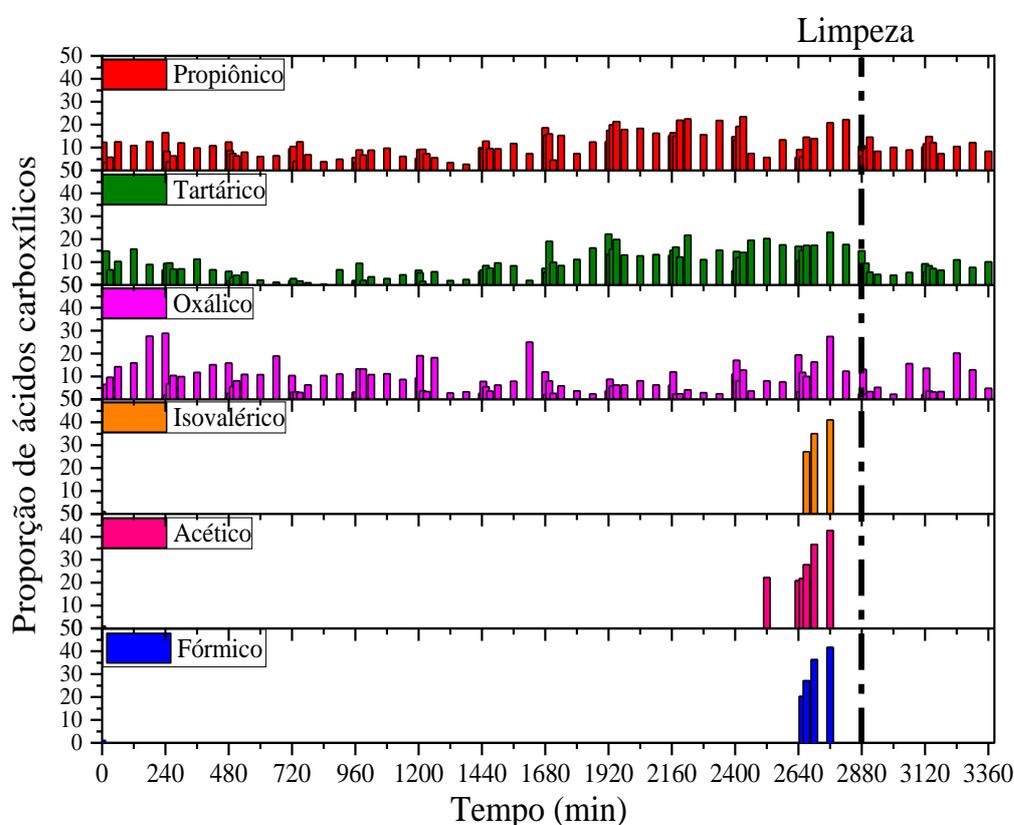
O fotocatalisador M3, conforme mencionado anteriormente, apresentou um comportamento diferente dos outros fotocatalisadores, pois durante o processo de FH ocorre uma formação superior dos ácidos oxálico e propiônico e baixa formação de ácido tartárico do meio (120 min) para o final (240 min) do ensaio de FH. Isso pode evidenciar que a degradação da ERI pelo fotocatalisador M3 ocasiona a formação de compostos orgânicos de menor cadeia e que facilita a sua mineralização. Este comportamento do fotocatalisador M3 corrobora com os resultados encontrados nos testes de adsorção, degradação, mineralização e aderência.

Figura 5.14: Proporção dos ácidos fórmico (vinho), acético e oxálico (preto), propiônico, (azul), tartárico, (vermelho), e isovalérico, (laranja), em relação ao tempo, em min, durante a FH para os fotocatalisadores suportados (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4, (e) M5 e (f) MC.



Para elucidar o comportamento de maior redução da mineralização em relação a degradação da ERI durante o ensaio de longa duração, além da avaliação da degradação e mineralização, foi realizada a análise de ácidos orgânicos (Figura 5.15).

Figura 5.15: Valores de proporção dos ácidos propiônico (vermelho), tartárico (verde), oxálico (rosa), isovalérico (laranja), acético (magenta) e fórmico (azul) em relação ao tempo, em min, durante os 14 ensaios de FH para o fotocatalisador M3. Destaque para os 2 últimos ensaios realizados após a limpeza do fotocatalisador com solução de HNO₃ 10% em massa.



Observa-se que a partir do 6º ensaio (1200 min) de longa duração ocorre uma diminuição da formação de ácido oxálico (em rosa) e um aumento da formação de ácido tartárico (em verde), em relação a proporção dos ácidos analisados.

Ocorre também a partir do 11º (2400 min), e principalmente, 12º ensaio (2640 min) a formação dos ácidos fórmico (em azul), acético (em magenta) e isovalérico (laranja).

Entretanto, após a limpeza da superfície com ácido nítrico (10 % v.v) observa-se que os ácidos fórmico, acético e isovalérico não são mais encontrados.

Estes três comportamentos corroboram com a afirmação de que a degradação da ERI ocorre, porém devido à desativação da superfície por material orgânico aderido, o processo de mineralização é afetado.

5.3.6 *Ensaio de fotocatalise heterogênea com adição de sequestrantes de radicais*

Os resultados dos ensaios realizados para elucidar a seletividade dos fotocatalisadores para gerar aos radicais (h^+_{bv} , HO^*_{livre} e $O_2^{\bullet-}$) e os mecanismos de oxirredução que ocorrem em cada fotocatalisador utilizado neste trabalho estão apresentados nas Figura 5.16 e Figura 5.17. Nestas figuras apresentam-se os resultados de mineralização durante os ensaios de FH utilizando solução de ERI (em verde), e da supressão da formação de h^+_{bv} (EDTA+ERI, em azul), radicais HO^*_{livre} (TBA+ERI, em vermelho) e $O_2^{\bullet-}$ (BQ+ERI, em preto).

Os resultados encontrados mostram que as h^+_{bv} e os radicais HO^*_{livre} e $O_2^{\bullet-}$ gerados na superfície do catalisador possuem um importante papel no processo de degradação da ERI para todos fotocatalisadores suportados testados e, conforme Zhou et al. (2016a), para os catalisadores em geral. Isto pode ser visto nas Figura 5.16 e Figura 5.17 onde os valores finais de mineralização ao final dos ensaios EDTA+ERI e BQ+ERI são **inferiores** aos valores no final do ensaio de FH com apenas ERI, mostrando que com a supressão dos agentes $O_2^{\bullet-}$ e h^+_{bv} a remoção de ERI é efetada negativamente. Este comportamento indica que parte da mineralização da ERI durante a FH ocorre através da ação das espécies, h^+_{bv} e $O_2^{\bullet-}$, em qualquer um dos fotocatalisadores testados.

Figura 5.16: Valores de mineralização, em %, para os fotocatalisadores (a) M1, (b) M2 e (c) M3 encontrados durante os ensaios de FH+SEQ durante a FH (em verde) e com ERI+EDTA (h^{+}_{bv} , em azul), TBA+ERI (HO^{\bullet} , em vermelho) e BQ+ERI ($O_2^{\bullet-}$, em preto).

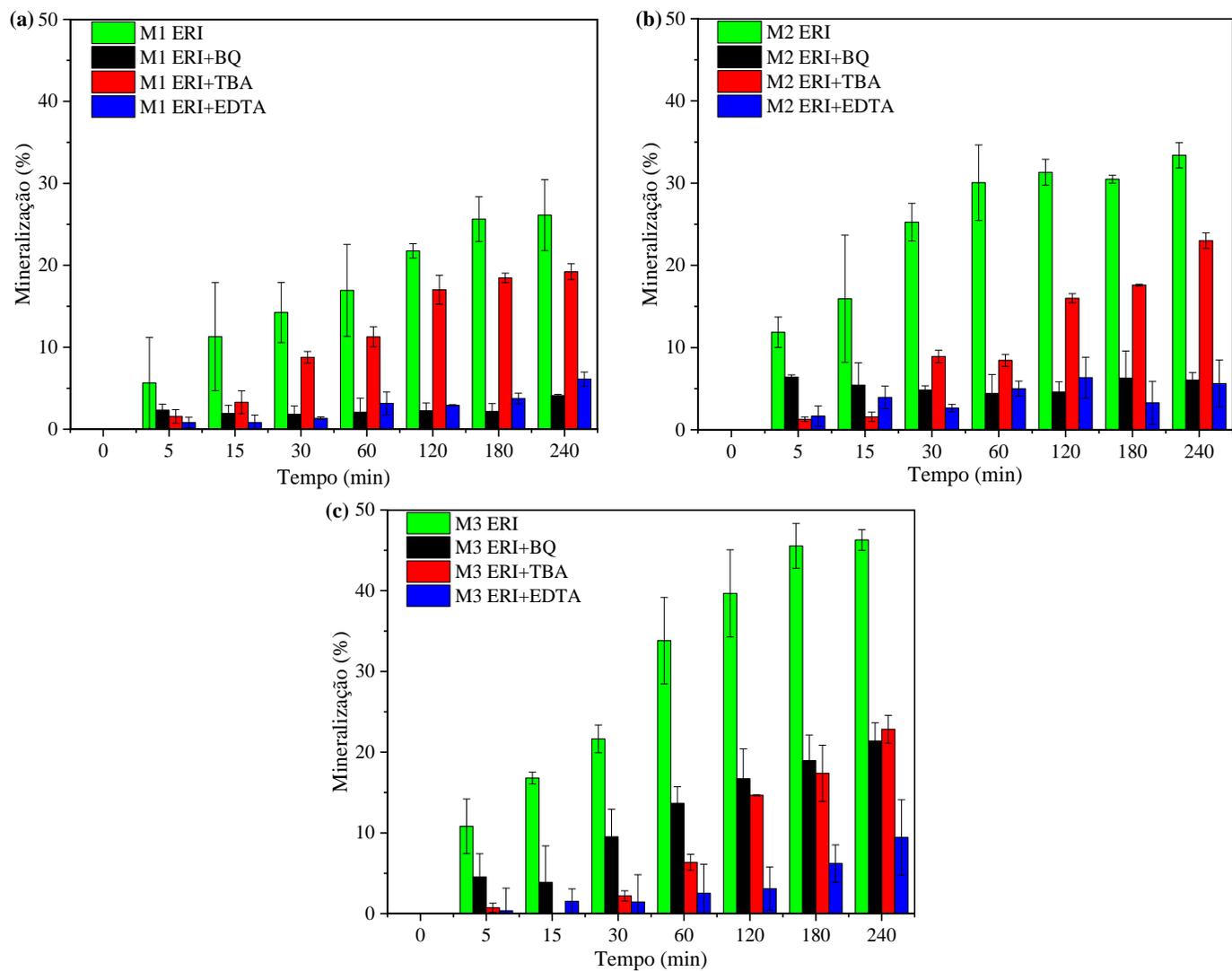
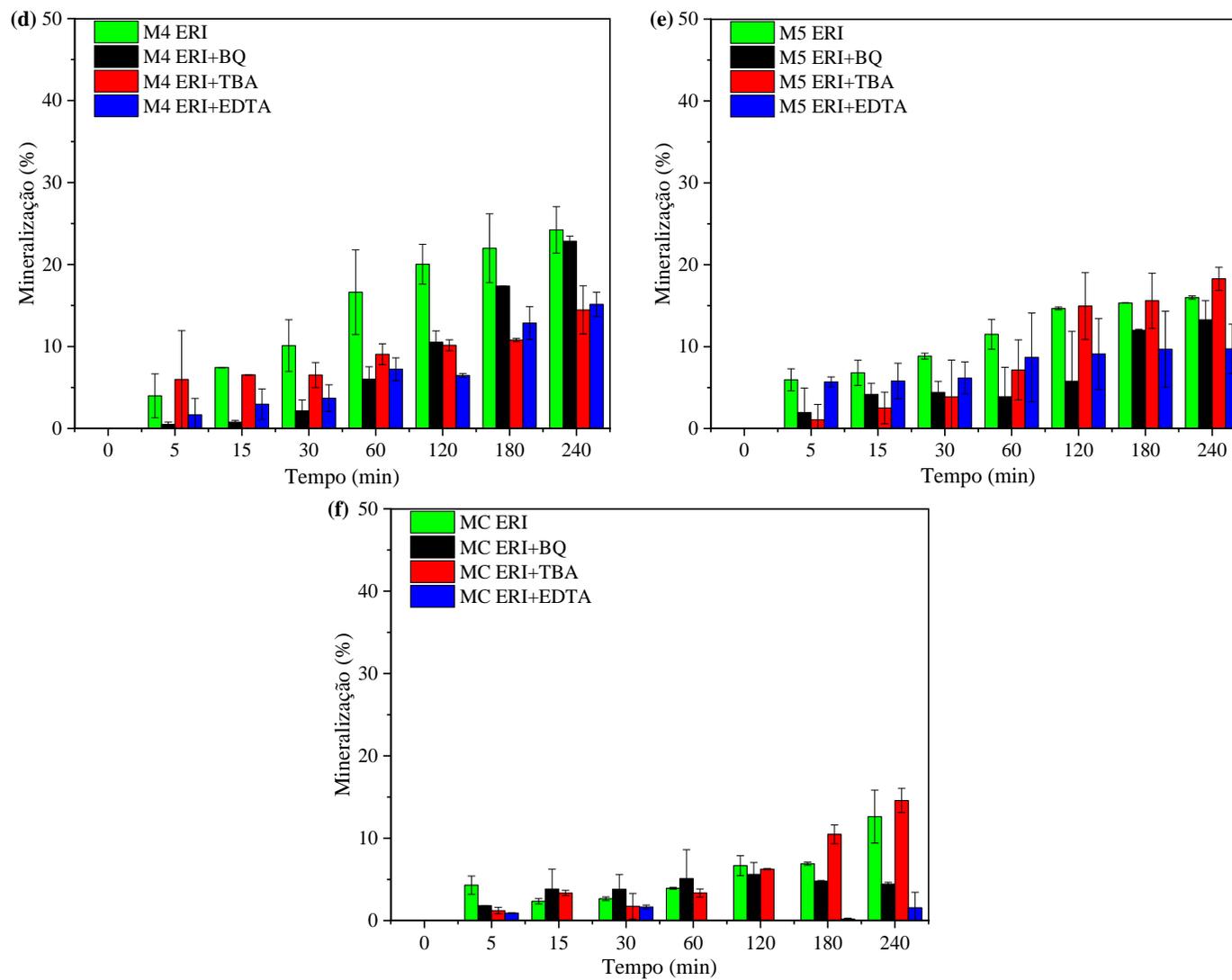


Figura 5.17: Valores de mineralização, em %, para os fotocatalisadores (a) M4, (b) M5 e (c) MC encontrados durante os ensaios de FH+SEQ durante a FH (em verde) e com ERI+EDTA (h^{+}_{bv} , em azul), TBA+ERI (HO^{\bullet} , em vermelho) e BQ+ERI ($O_2^{\bullet-}$, em preto).



Os ensaios com o TBA+ERI, entretanto, mostram que para os fotocatalisadores M5 e MC os radicais $\text{HO}^{\cdot}_{\text{livre}}$ não atuam de maneira importante na degradação da ERI, pois os valores finais de mineralização ao final dos ensaios são **iguais ou superiores** aos apresentados ao final do ensaio de FH, o que indica que, apesar do sequestro dos radicais $\text{HO}^{\cdot}_{\text{livre}}$, pela ação do TBA, a mineralização permanece igual ou aumenta (ZHOU et al., 2016). Pode-se concluir então que a menor mineralização da ERI dos fotocatalisadores M5 e MC é devido a uma menor, ou quase nula, formação de radicais $\text{HO}^{\cdot}_{\text{livre}}$ durante o processo de FH.

A menor formação de radicais $\text{HO}^{\cdot}_{\text{livre}}$ no fotocatalisador MC é devido à composição de TiO_2 exclusivamente na forma de rutilo, conforme Figura 5.6 e Figura 5.7, que não apresenta uma grande formação desses radicais devido à diferença de distância entre os átomos de Ti na rede cristalina do rutilo em relação a anatase (NOSAKA; NOSAKA, 2016) e/ou ao fato de a superfície do rutilo ser considerada ativa, o que significa que apresenta forte interação entre o radical HO^{\cdot} gerado durante a FH e a superfície do catalisador (DOS SANTOS; AFONSO; DUTRA, 2011).

A menor formação de radicais $\text{HO}^{\cdot}_{\text{livre}}$ no fotocatalisador M5 pode ser devido à sua baixa interação do Sn com o Ti (Tabela 5.5), o que não permite uma vida longa desses radicais formado durante a FH (KUSIOR et al., 2019).

Um fator que pode explicar os melhores resultados de degradação e mineralização do fotocatalisador M3 é a maior diminuição da mineralização pela ação do TBA (46,6 % para 22,8 %) e do EDTA (46,6 % para 4,5 %) o que mostra que ocorre uma elevada formação de $\text{HO}^{\cdot}_{\text{livre}}$ e h^+_{bv} , respectivamente. Esta geração maior se deve à formação da solução sólida $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$, como visto pela maior interação do Sn com o Ti (Tabela 5.5) e pela distribuição homogênea de Sn na superfície do fotocatalisador (Figura 5.8) e presença predominante de TiO_2 anatase na superfície do catalisador (Figura 5.6 e Figura 5.7). Essas características permitem um maior tempo de vida para os radicais formados devido à heterojunção tipo II (KUSIOR et al., 2019).

5.3.7 *Ensaio de fotocatalise heterogênea e fotólise direta em água subterrânea*

Para avaliar a influência de uma matriz aquosa mais complexa foi utilizada uma amostra de água subterrânea (AS), proveniente do Campus do Vale, onde foi adicionado ERI na concentração de 50 mg L^{-1} . Para se ter uma real dimensão da atividade fotocatalítica foram realizados testes de FD e FH com as lâmpadas de 9 W e 18 W como fonte de radiação. Foram realizados testes com amostras de AS filtrada (ASF) ou decantada (ASD).

Nas Figura 5.18 e 5.19 estão apresentados os resultados de (a) degradação da ERI e (b) mineralização durante os testes de FD e FH para as duas lâmpadas de 9 W e 18 W, respectivamente, para as duas formas de AS. Também foi apresentado os valores de FD e FH quando utilizada a solução aquosa de ERI preparada com água deionizada, tratada por osmose reversa (AOR), com objetivo de facilitar a comparação da matriz aquosa durante os processos.

Os valores de degradação e mineralização encontrados para a ASF e ASD são inferiores aos encontrados utilizando AOR. Os valores encontrados para a amostra de ASF foram superiores ao da amostra de ASD. Esse comportamento pode ser devido à presença de matéria orgânica e de turbidez que podem atuar como sequestrante de fótons na superfície do fotocatalisador ou adsorverem na superfície do fotocatalisador ocasionando um envenenamento dos sítios ativos (FRANZEN RAMOS et al., 2020).

Outro fator que levou a uma menor degradação e mineralização da ERI é a presença na AS de sequestrantes de radicais como matéria orgânica, nitrito, nitrato e sulfato o que ocasiona uma diminuição na formação de espécies oxidantes ou adsorverem na superfície do fotocatalisador ocasionando um envenenamento dos sítios ativos (ABRAMOVIC et al., 2015; LI et al., 2016; ZHOU et al., 2016; DUAN et al., 2018; JIA; CHEN; YANG, 2018; HASSAN; AHMED; MANNAA, 2019; HUY et al., 2019).

Os valores de degradação e mineralização na FD e FH encontrados em todos os testes com a lâmpada de 18 W, Figura 5.19, foram superiores em relação aos testes com a lâmpada de 9 W, Figura 5.18. Isso é devido à maior potência e, por consequência, maior quantidade de fótons que chegam à superfície do fotocatalisador, o que ocasiona uma maior formação de radicais (DA SILVA et al., 2016b).

Figura 5.18: Valores de (a) degradação e (b) mineralização após a FH da solução de ERI (50 mg L⁻¹, em preto) dissolvida em AOR, água subterrânea decantada + 50 mg L⁻¹ de ERI (em vermelho) e água subterrânea filtrada + 50 mg L⁻¹ de ERI (em azul) utilizando a lâmpada UV-A de 9 W e fotocatalisador M3.

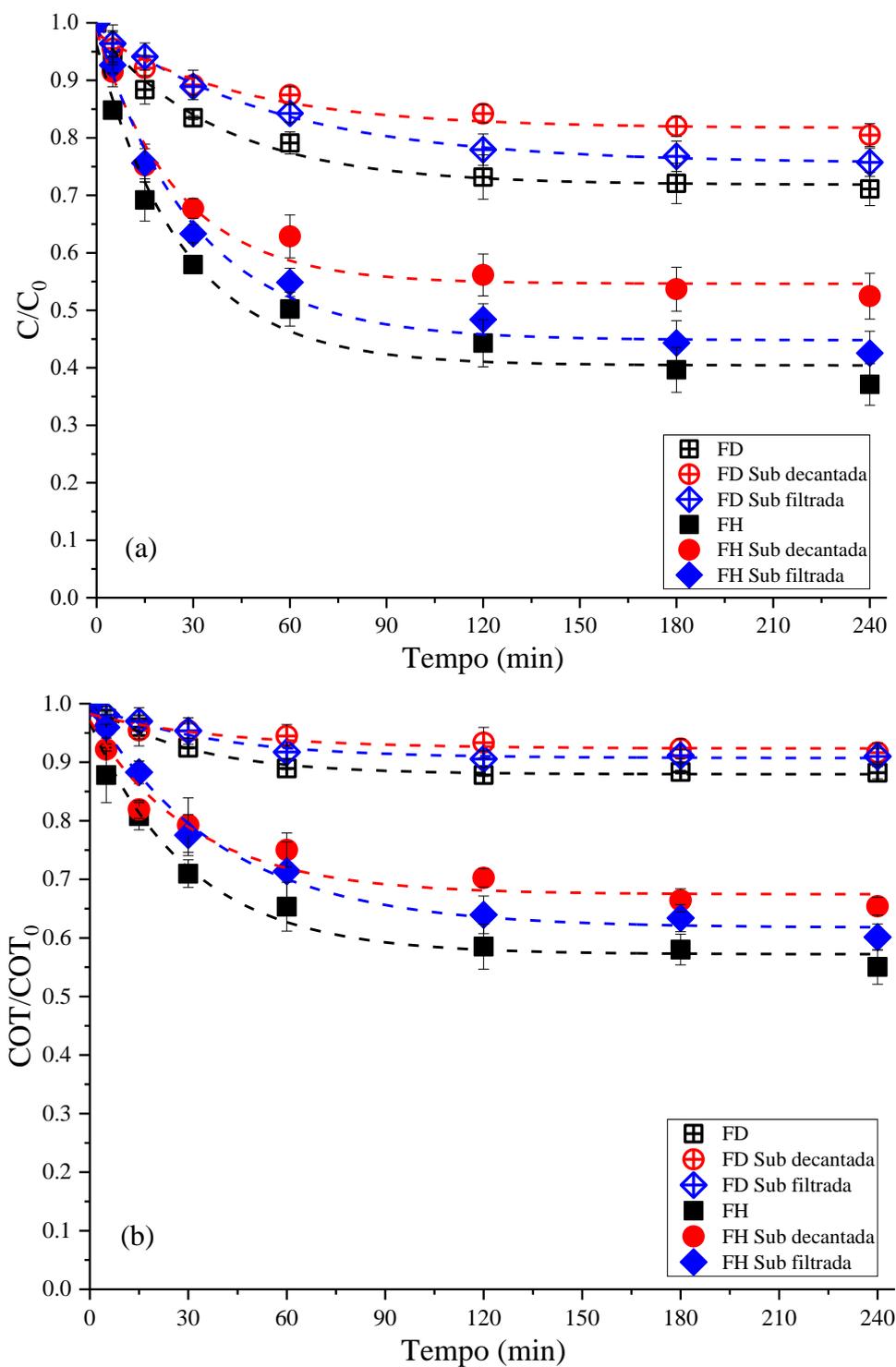
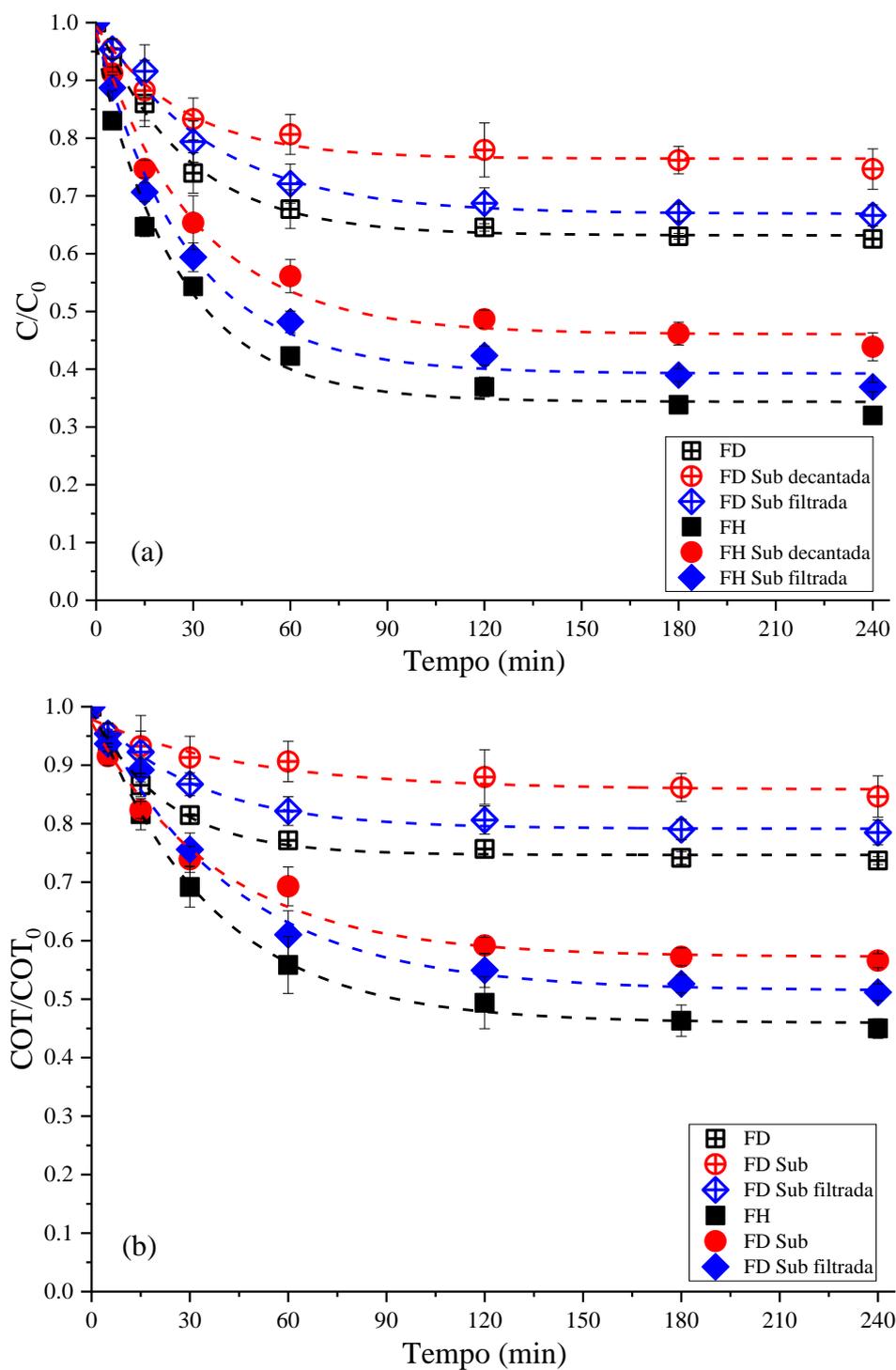


Figura 5.19: Valores de (a) degradação e (b) mineralização após a FH da solução aquosa de ERI (50 mg L⁻¹, em preto) dissolvida em AOR, água subterrânea decantada + 50 mg L⁻¹ de ERI (em vermelho) e água subterrânea filtrada + 50 mg L⁻¹ de ERI (em azul) utilizando a lâmpada UV-A de 18 W e fotocatalisador M3.



A presença de compostos orgânicos e inorgânicos além de atuar como sequestrantes de radicais formados durante a FH ou adsorvendo na superfície, levando ao envenenamento, também ocasiona o espalhamento e absorção dos fótons no trajeto entre a fonte de radiação e a superfície do fotocatalisador (BOONYA-ATICHART; BOONTANON; BOONTANON, 2017). Esse espalhamento e absorção dos fótons que chegam na superfície do fotocatalisador é mostrado na Tabela 5.7 (página 115), onde os valores de radiação e fluxo fotônico nas amostras de ASD é menor que na amostra ASF e ambas inferiores à amostra de AOR.

5.3.8 Fluxo fotônico e quantum yield

Para avaliar a eficiência de cada fotocatalisador, M1–MC, após o processo de FH, o cálculo do Φ foi realizado. O valor de fluxo fotônico encontrado durante o teste de FH utilizando a lâmpada de 9 W e ERI dissolvida em AOR foi $3,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, conforme Equações 4.2 – 4.4. Com esse valor foi possível calcular os valores de valores de Φ , conforme Equação 4.5, e apresentados na Tabela 5.6. Observa-se que a degradação apresenta valores de Φ superiores aos encontrados na mineralização, o que já era esperado já que a degradação da molécula da ERI não necessariamente leva à mineralização, pois são gerados subprodutos de degradação (Figura 5.14).

Observa-se que ocorre uma maior eficiência dos fotocatalisadores M2 e, principalmente, o M3, ambos dopados com Sn, em relação ao fotocatalisador M1, sem Sn, e ao MC. Tal comportamento pode ser devido ao fato de ocorrer uma menor recombinação interna do par e^-_{bc}/h^+_{bv} promovida pela transferência de cargas realizada pela heterojunção tipo II, apresentada na Figura 3.8, o que permite uma maior eficiência do processo de FH nesses fotocatalisadores.

Tabela 5.6: Valores de Φ , em %, para cada para fotocatalisador suportado preparado (M1–M5) e do fotocatalisador MC no tratamento da solução de 50 mg L⁻¹ de ERI em AOR utilizando a lâmpada UV-A de 9 W após o processo de FH.

Fotocatalisador	Φ (%)	
	Degradação	Mineralização
M1	8,1	6,0
M2	9,8	7,8
M3	12,2	8,9
M4	7,9	5,1
M5	4,6	4,4
MC	2,3	0,8

Os valores de Φ (Tabela 5.7) encontrados mostram apenas 10,6 % e 5,3 % dos fótons que chegam na superfície do fotocatalisador realizam a degradação da ERI dissolvida e mineralização, respectivamente, quando utilizada a AOR como matriz aquosa e como fonte de radiação a lâmpada de 9 W. Para essa comparação entre as diferentes matrizes aquosas e fontes de radiação fotocatalisadores M3 novos foram utilizados para garantir que os sítios ativos estejam livres e disponíveis durante a FH. Devido ao uso de um novo conjunto de fotocatalisadores os valores obtidos para o M3 na Tabela 5.7 são diferentes aos obtidos na Tabela 5.6.

Para os outros testes realizados observa-se que os valores são inferiores aos encontrados no tratamento mencionado anteriormente, o que demonstra que a eficiência do tratamento pode ser dependente da matriz aquosa utilizada. Tal afirmação só pode ser realizada após a avaliação da ANOVA.

Outros resultados que devem ser salientados é que apesar da lâmpada de 18 W em todas matrizes aquosas testadas apresentar valores de degradação e mineralização superiores às encontradas pela lâmpada de 9 W (Figuras 5.18 e Figura 5.19) os valores de Φ encontrados são inferiores em relação a lâmpada de 9 W (Tabela 5.7). Isso é devido ao fato de que o Φ decai com o aumento do fluxo fotônico que chega à superfície do fotocatalisador. Esse

comportamento ocorre devido a dois fatores: (1) Com o aumento do fluxo fotônico que chega na superfície, o fotocatalisador não consegue absorver uma quantidade elevada de fótons, o que leva a uma perda de eficiência (DA SILVA et al., 2016b); (2) Com o aumento da quantidade de fótons absorvidos pela superfície, ocorre uma produção de e^-_{bc}/h^+_{bv} em uma taxa superior à velocidade de transporte de massa dos contaminantes até a superfície do fotocatalisador, o que ocasiona uma taxa de recombinação interna, o que também proporciona uma menor eficiência (DA SILVA et al., 2016b).

Tabela 5.7: Valores de radiação (W/m^2), fluxo fotônico (s^{-1}) e Φ para cada fonte de radiação, 9 W e 18 W, e matriz aquosa utilizada contaminada com 50 mg L^{-1} de ERI e fotocatalisador M3.

Matriz aquosa	Fonte de radiação (W)	Radiação UV-A ($W\ m^{-2}$)	Fluxo fotônico (s^{-1})	Φ (%)	
				Degradação	Mineralização
AOR	9	12,0	$3,6 \times 10^{-3}$	10.6	5.3
	18	21,9	$6,7 \times 10^{-3}$	5.3	3.3
ASD	9	9,9	$3,0 \times 10^{-3}$	6.7	4.3
	18	19,0	$5,8 \times 10^{-3}$	4.1	3.1
ASF	9	10,3	$3,1 \times 10^{-3}$	9.4	5.2
	18	19,3	$5,9 \times 10^{-3}$	3.5	2.0

5.3.9 Análise de variância (ANOVA) e superfície resposta

Para avaliar se os resultados obtidos após os ensaios de FD e FH utilizando diferentes matrizes aquosas (AOR, ASD e ASF) e diferentes fontes de radiação (9 W e 18 W) são significativos estatisticamente entre si foi realizada a ANOVA.

Os resultados da ANOVA (Tabela 5.8) mostram que $p > 0,05$ ou $F < F_{\text{crítico}}$ para os pares de mineralização **FD AOR 9 W vs FD ASD 9 W**, **FD AOR 9 W vs FD ASF 9 W**, **FH AOR 9 W vs FH ASF 9 W**, **FD ASD 9 W vs FD ASF 9 W**, **FH ASD 9 W vs FH ASF 9 W** e de degradação **FD AOR 9 W vs FD ASF 9 W**, **FD ASD 9 W vs FD ASF 9 W**. Esses

resultados mostram que os resultados desses pares acima não são estatisticamente significativos, o que significa que os resultados de mineralização ou degradação não são afetados pela diferença na matriz aquosa para esses pares analisados (PIRSAHEB et al., 2018). Observa-se também que ao usar a fonte de radiação de 18 W, a matriz aquosa afeta significativamente os resultados de degradação e mineralização durante todos os testes de FD e FH, pois para todos pares de experimentos envolvendo a fonte de radiação 18 W os valores de $p < 0,05$ ou $F < F_{\text{crítico}}$, o que significa que os resultados são estatisticamente significativos.

Tabela 5.8: Resultados de F, P e $F_{\text{crítico}}$ para o teste de ANOVA de cada par de experimento para os resultados de mineralização ou degradação.

Par de experimentos	Mineralização		Degradação		$F_{\text{crítico}}$
	F	P	F	P	
FD AOR 9 W vs FD AOR 18 W	544.62	0.00	98.59	0.01	18.51
FH AOR 9 W vs FH AOR 18 W	58.40	0.02	52.32	0.02	18.51
FD ASD 9 W vs FD ASD 18 W	39.13	0.02	23.37	0.04	18.51
FH ASD 9 W vs FH ASD 18 W	86.85	0.01	71.43	0.01	18.51
FD AOR 18 W vs FD ASF 18 W	207.74	0.00	58.59	0.02	18.51
FH AOR 18 W vs FH ASF 18 W	63.94	0.02	37.87	0.03	18.51
FD AOR 9 W vs FD ASD 9 W	14.53	0.06	46.58	0.02	18.51
FH AOR 9 W vs FH ASD 9 W	66.86	0.01	248.87	0.00	18.51
FD AOR 18 W vs FD ASD 18 W	183.00	0.01	284.36	0.00	18.51
FH AOR 18 W vs FH ASD 18 W	110.48	0.01	305.76	0.00	18.51
FD AOR 9 W vs FD ASF 9 W	11.74	0.08	13.66	0.07	18.51
FH AOR 9 W vs FH ASF 9 W	12.37	0.07	20.67	0.05	18.51
FD AOR 18 W vs FD ASF 18 W	58.22	0.02	28.73	0.03	18.51
FH AOR 18 W vs FH ASF 18 W	32.90	0.03	169.04	0.01	18.51
FD ASD 9 W vs FD ASF 9 W	0.56	0.53	16.37	0.06	18.51
FH ASD 9 W vs FH ASF 9 W	13.15	0.07	84.56	0.01	18.51
FD ASD 18 W vs FD ASF 18 W	45.25	0.02	44.07	0.02	18.51
FH ASD 18 W vs FH ASF 18 W	55.15	0.02	85.81	0.01	18.51

A modelagem de superfície resposta dos valores de Φ da mineralização, Φ da degradação, degradação e mineralização em relação aos parâmetros de tempo de ensaio e da potência da fonte de radiação estão apresentados nas Figuras 5.20 – 5.23.

Figura 5.20: Comportamento da superfície resposta para o Φ da mineralização durante a (a) FD usando AOR+ERI; (b) FH usando AOR+ERI; (c) FD usando ASD+ERI; (d) FH usando ASD+ERI; (e) FD usando ASF+ERI; e (f) FH usando ASF+ERI.

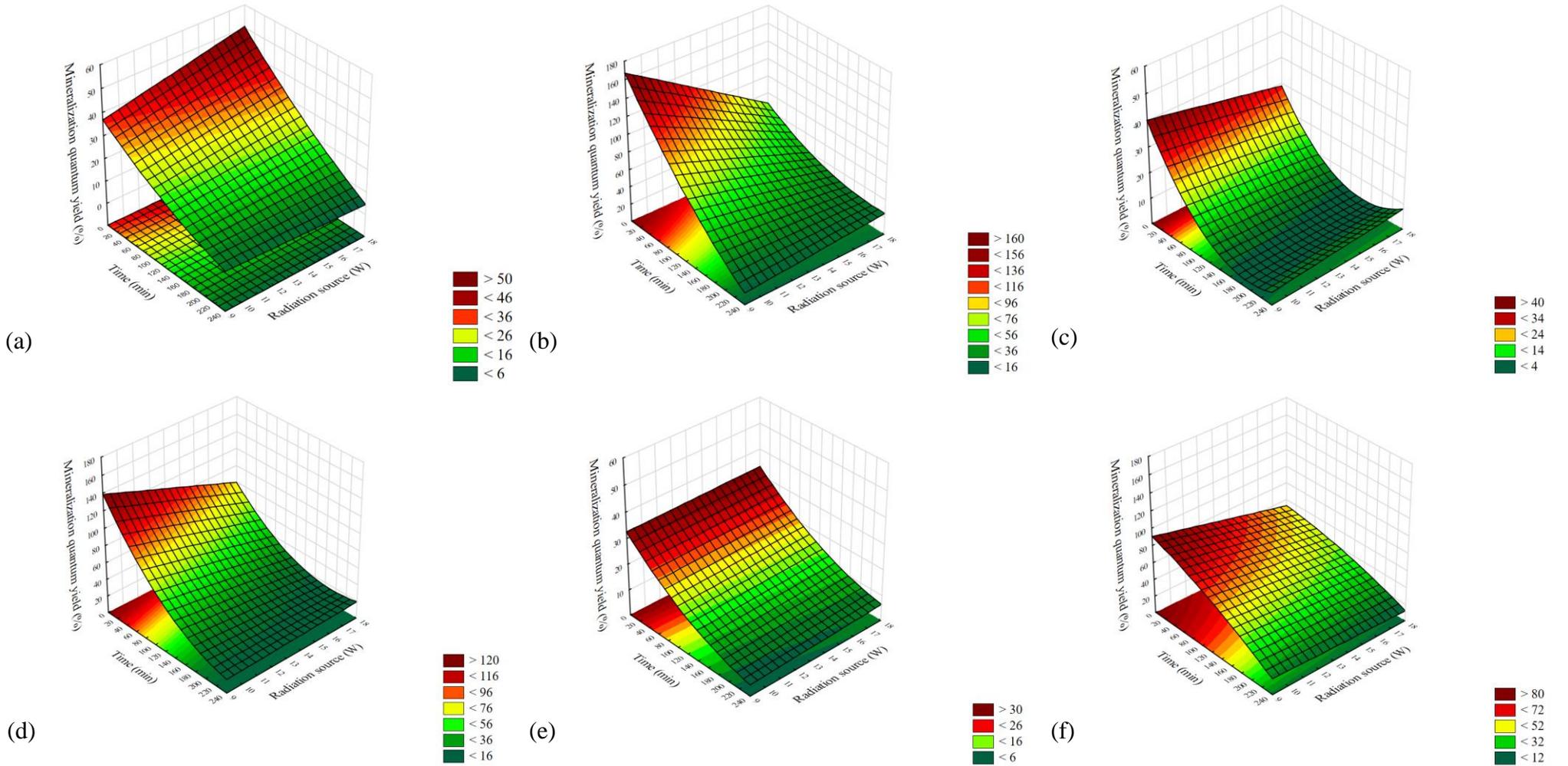
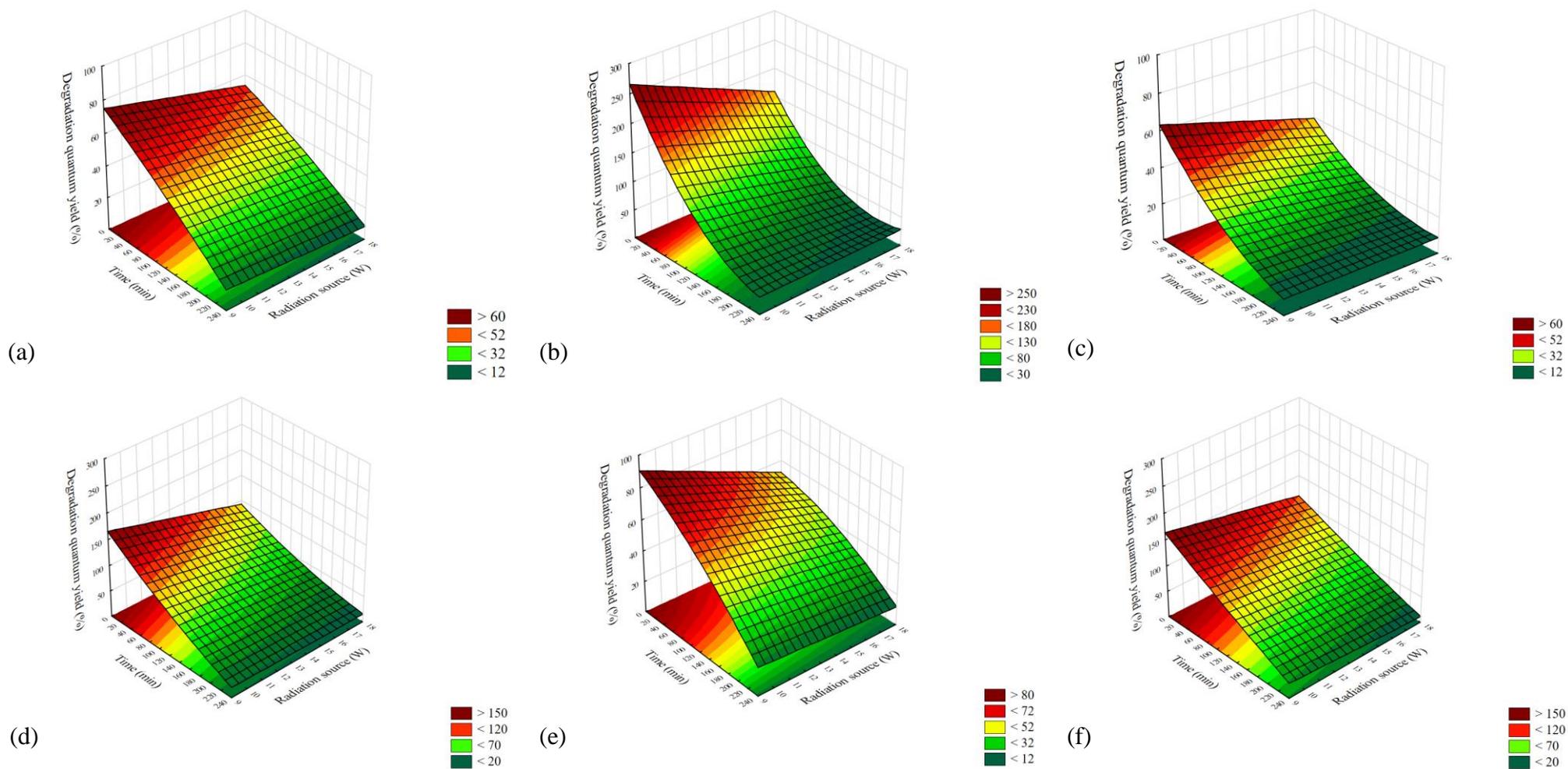


Figura 5.21: Comportamento da superfície resposta para o Φ da degradação durante a (a) FD usando AOR+ERI; (b) FH usando AOR+ERI; (c) FD usando ASD+ERI; (d) FH usando ASD+ERI; (e) FD usando ASF+ERI; e (f) FH usando ASF+ERI.



A modelagem de superfície de resposta obtida do Φ da mineralização (Figura 5.20), com exceção do teste FD AOR 9 W, e do Φ da degradação (Figura 5.21), apresentam comportamentos semelhantes com uma maior mineralização e eficiência de degradação no início dos testes de FD e FH para todas as matrizes aquosas analisadas.

Os maiores valores de Φ , para ambos os casos de degradação e mineralização, no início dos testes de FD, podem ser devido ao fato de que uma maior concentração da ERI presente na solução promove a rápida remoção quando ocorre irradiação do meio aquoso com a fonte de radiação, enquanto, ao longo do teste a menor quantidade da ERI em solução diminui a velocidade de degradação e mineralização (KUSIOR et al., 2019).

Os valores de Φ encontrados durante os testes de FH são superiores aos encontrados durante os testes de FD, pois além do processo de degradação e mineralização da ERI que ocorre devido à quebra da molécula pela ação da radiação, a irradiação da superfície do catalisador promove a formação de espécies altamente oxidantes que aumentam a degradação e mineralização (DA SILVA et al., 2016b).

Em relação à influência da matriz aquosa sobre os valores de Φ da mineralização e Φ da degradação, observa-se que os valores encontrados nas matrizes aquosas de ASD e ASF são inferiores aos encontrados pela matriz aquosa AOR. A ordem dos valores de Φ obtidos na superfície resposta de AOR > ASF > ASD está de acordo com os valores apresentados na Tabela 5.7 (página 115) e descrito na seção 5.3.8 (página 113).

Quanto à influência da fonte de radiação, observa-se que o processo de tratamento mais eficiente com base nos valores de Φ da mineralização e Φ da degradação ocorre quando utilizada a lâmpada de 9 W e que os processos em que é utilizada a lâmpada de 9 W são mais eficientes que os respectivos processos de tratamento que utilizam a lâmpada de 18 W, conforme Tabela 5.7 (página 115) e descrito na seção 5.3.8 (página 113).

Em relação aos valores de mineralização (Figura 5.22) e degradação (Figura 5.23), obtidos através da modelagem da superfície resposta, observamos que as matrizes aquosas ASD e ASF promovem uma diminuição dos valores em relação à matriz aquosa AOR. A matriz aquosa tem menor influência nos valores dos testes de FH em comparação com os testes de FD, sendo que a maior influência nos resultados ocorre com a matriz aquosa ASD, como pode ser visto nas diferenças nos valores dos pares Figura 5.22c vs Figura 5.22a, Figura 5.22d vs Figura 5.22b, Figura 5.23c vs Figura 5.23a e Figura 5.23d vs Figura 5.23b, e conforme descrito na seção 5.3.8 (página 113).

Figura 5.22: Comportamento da superfície resposta para a mineralização durante a (a) FD usando AOR+ERI; (b) FH usando AOR+ERI; (c) FD usando ASD+ERI; (d) FH usando ASD+ERI; (e) FD usando ASF+ERI; e (f) FH usando ASF+ERI.

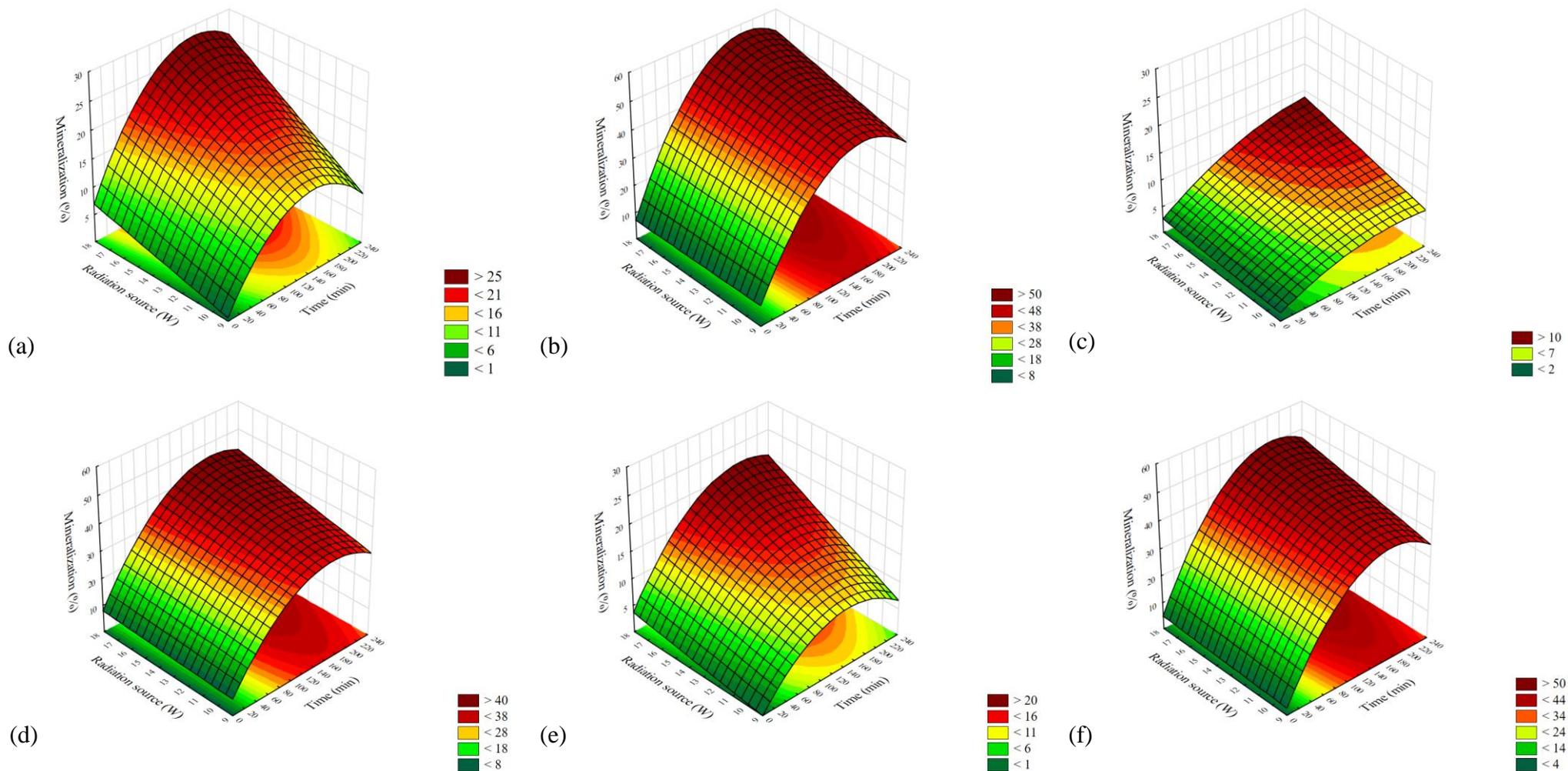
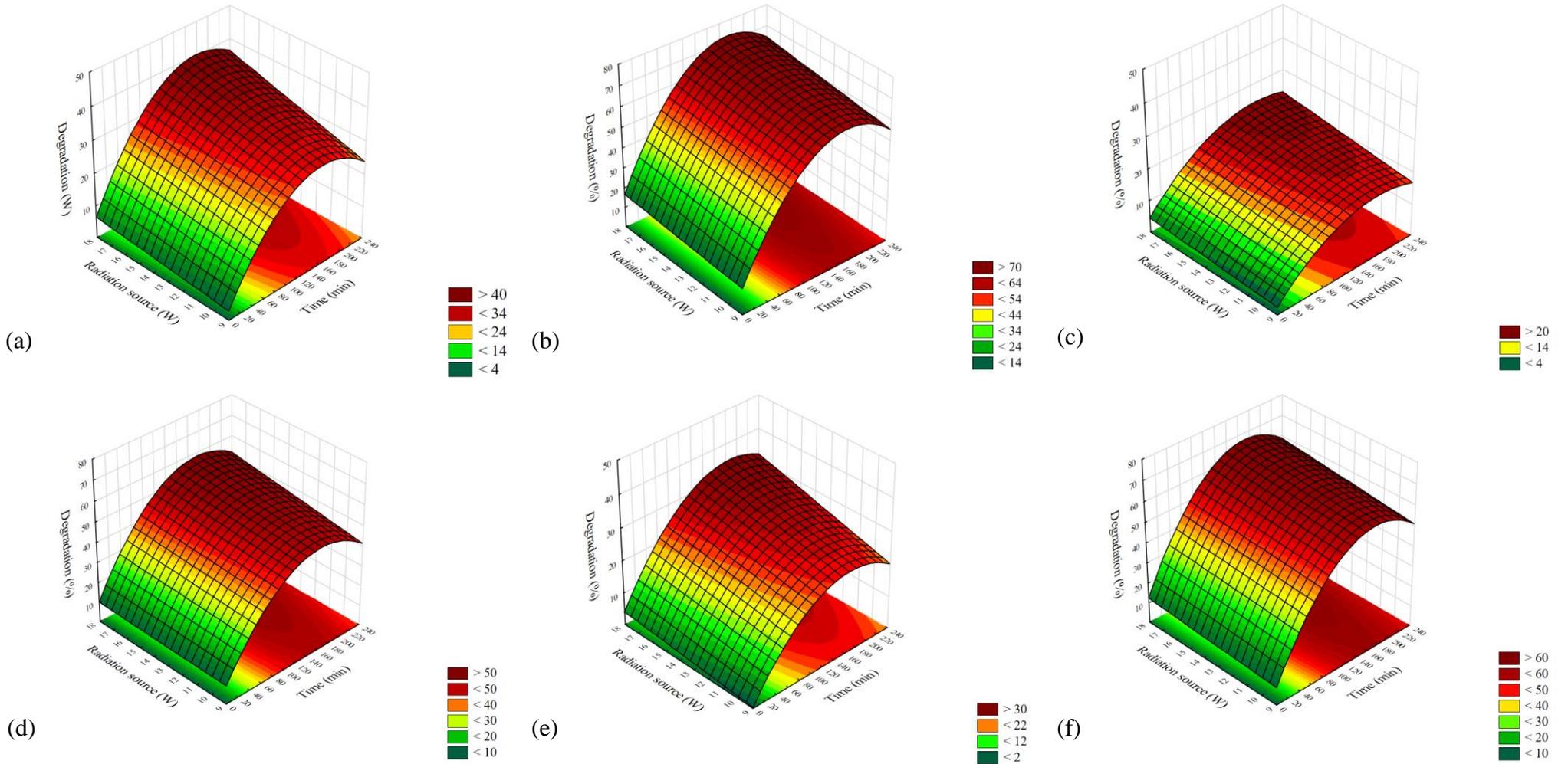


Figura 5.23: Comportamento da superfície resposta para a degradação durante a (a) FD usando AOR+ERI; (b) FH usando AOR+ERI; (c) FD usando ASD+ERI; (d) FH usando ASD+ERI; (e) FD usando ASF+ERI; e (f) FH usando ASF+ERI.



5.3.10 Avaliação dos subprodutos de degradação

A avaliação dos subprodutos de degradação foi realizada para as amostras tratadas após o processo de FH no equipamento de GC-MS utilizando como matriz aquosa AOR, tanto para o tratamento com os fotocatalisadores preparados (M1–M5) quanto comercial (MC), e mostram que cinco compostos foram detectados em todas as amostras após o tratamento por FH após 240 min (Tabela 5.9). Observa-se a formação de diversos compostos ftálicos como o **ácido ftálico di(3-etilfenil) éster**, **ácido tereftálico di(3-methylbenzyl) éster** e **di-n-octil ftalato**. Os outros dois compostos detectados em todas amostras após a FH são o **1,1-dimetil-ciclopropano** e **2,2,6,6-Tetrametil-ciclohexanol**.

Na Tabela 5.10 estão apresentados os compostos que não foram detectados nas amostras de todos fotocatalisadores, porém alguns compostos foram detectados em mais de 1 fotocatalisador como, por exemplo, **2-(1,1-dimeteil) - 4 - (1-metil-1-feniletil) fenol** (M3, M4 e M5) e **1-(1,3-dioxolan-2-il)-1,3a,6,6a-tetrahidrociclopenta[c]furan-3-ona** (M1 e MC). Observa-se que os fotocatalisadores M1, MC e, principalmente, M3, apresentaram um número maior de subprodutos após a FH, enquanto o fotocatalisador M2 apresentou apenas os compostos da Tabela 5.9.

Com base nos compostos exibidos na Tabela 5.10, é possível verificar que durante a FH ocorre a formação de outros compostos heterocíclicos, aromáticos ou não, diferentes dos mostrados na Tabela 5.9, quando utilizados os fotocatalisadores M3, M4 e M5. Observa-se que ocorre a formação do composto fenólico **2-(1,1-dimeteil)-4-(1-metil-1-feniletil) fenol** (nos fotocatalisadores M3, M4 e M5) e dos álcoois cíclicos **3,3,5-trimetil-ciclohexanol** (M3) e **3,3,5,5-tetrametilciclohexanol** (M3). Todos esses compostos são formados por meio da quebra das ligações C-C da molécula de ERI (Figura 3.3), pela ação das espécies oxidantes e redutoras, e, posterior, ciclização (PÉREZ et al., 2017).

Tabela 5.9: Subprodutos de degradação da ERI detectados após o processo de FH em todos os fotocatalisadores preparados (M1–M5) e do fotocatalisador MC identificados através da análise GC-MS.

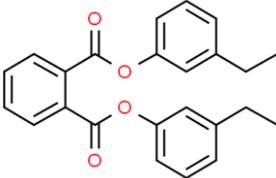
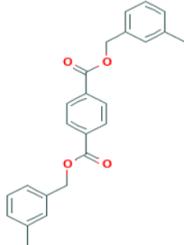
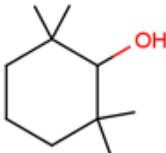
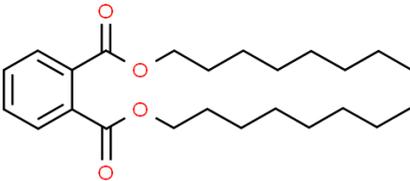
Tempo de retenção (min)	Composto	Estrutura molecular	Massa molar (g/mol)
5,73	1,1-dimetil-ciclopropano		70
30,55	Ácido ftálico, di(3-etilfenil) éster		374
30,66	Ácido tereftálico, di(3-metilbenzil) éster		374
32,65	2,2,6,6-Tetrametil-ciclohexanol		268
44,45	Di-n-octil ftalato		390

Tabela 5.10: Subprodutos de degradação da ERI detectados após o processo de FH em alguns fotocatalisadores preparados (M1–M5) e do fotocatalisador MC identificados através da análise GC-MS.

(continua)

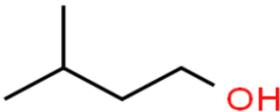
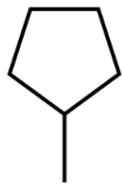
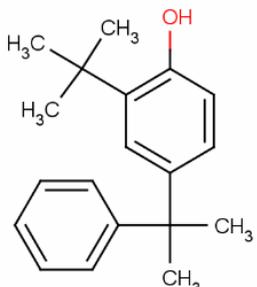
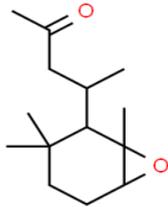
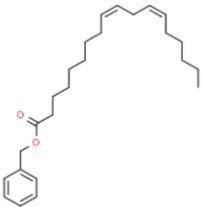
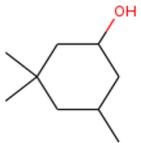
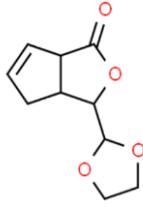
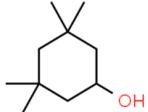
Tempo de retenção (min)	Composto	Estrutura molecular	Massa molar (g/mol)	Fotocatalisador
5,55	3-metil-1-butanol		88	M3
7,30	Metil-ciclopentano		84	MC
7,75	2,2-dimetil-1-butanol		102	MC
30,45	2-(1,1-dimetiletil) - 4 - (1-metil-1-feniletil) fenol		156	M3, M4 e M5

Tabela 5.10: Subprodutos de degradação da ERI detectados após o processo de FH em alguns fotocatalisadores preparados (M1–M5) e do fotocatalisador MC identificados através da análise GC-MS.

<i>(continuação)</i>				
Tempo de retenção (min)	Composto	Estrutura molecular	Massa molar (g/mol)	Fotocatalisador
31,72	4-(1,3,3-trimetil-7-oxabicyclo [4.1.0] hept-2-il)-2-pentanona		224	M3
32,50	Benzil (9Z,12Z)-9,12-octadecadienoato		370	M3
32,60	3,3,5-Trimetil-ciclohexanol		142	M3
33,40	1-(1,3-dioxolan-2-il)-1,3a,6,6a-tetrahydrociclopenta[c]furan-3-ona		196	M1 e MC
34,50	3,3,5,5-Tetrametilciclohexanol		156	M3

A formação de compostos fenólicos e álcoois cíclicos pode ocorrer através da reação de compostos orgânicos, que possuem grupos funcionais aromáticos em sua estrutura molecular, com as h^+ geradas durante a FH (HOSSEINI YEGANEH et al., 2018). Os compostos **1-(1,3-dioxolan-2-il)-1,3a,6,6a-tetrahidrociclopenta[c]furan-3-ona**, encontrado após a FH quando utilizados os fotocatalisadores M1 e MC, é uma lactona e pode ser derivada da degradação da molécula da ERI, pois a mesma apresenta um anel de lactona de 14 membros (CHU et al., 2019).

O **3-metil-1-butanol** é um composto intermediário da rota de oxidação que leva à formação do ácido isovalérico, um ácido carboxílico de baixo peso molecular, já detectado quando utilizado o fotocatalisador M3 durante o ensaio de longa duração (Figura 5.14).

O composto **benzil (9Z,12Z)-9,12-octadecadienoato** (CAS 47557-83-5), detectado após a FH quando utilizado o fotocatalisador M3, é um éster derivado do ácido linoleico ($C_{18}H_{32}O_2$), o que mostra que ocorre a formação de ácidos orgânicos de cadeia longa, além da formação de ácidos orgânicos de cadeia curta, conforme mostrado na seção 5.3.5, e, posterior reação de esterificação do ácido carboxílico de cadeia longa com compostos alcoólicos formados durante a FH como, por exemplo, **3-metil-1-butanol** (M3) ou **2,2-dimetil-1-butanol** (MC).

Segundo Perez et al. (2017), a degradação dos compostos heterocíclicos, como os mostrados nas Tabela 5.9 e Tabela 5.10, leva à formação de ácidos orgânicos de cadeia curta como, por exemplo, tartárico, propiônico, oxálico e fórmico. Esses compostos de cadeia curta foram detectados após a FH para todos os fotocatalisadores utilizados nesse trabalho, conforme seção 5.3.5.

Observa-se que o fotocatalisador M3 apresentou a maior formação de subprodutos detectados pela análise de GC-MS após a FH em relação aos outros fotocatalisadores. Essa maior formação de subprodutos pode estar associada a maior transferência de cargas gerada pela formação da solução sólida de $Ti_{1-x}Sn_xO_2$, o que leva a uma maior degradação da molécula de ERI, conforme visto na Figura 5.10a.

A formação da solução sólida de maior qualidade no fotocatalisador M3, conforme seções 5.2.5 e 5.2.6, proporciona uma maior formação de espécies oxidantes como, por exemplo, HO^*_{sup} e, principalmente, HO^*_{livre} , o que leva a uma maior degradação da ERI e mineralização dos compostos orgânicos (KIM et al., 2014; NOSAKA; NOSAKA, 2016). Essa

afirmação está de acordo com os ensaios com os sequestrantes de radicais, seção 5.3.6, onde o fotocatalisador M3 apresentou alta formação de radicais HO[•].

A menor degradação da ERI pelos outros fotocatalisadores e, por consequência, a menor formação de subprodutos, além da geração de compostos fenólicos formados através da reação direta de compostos orgânicos com as h⁺ formadas durante a FH, pode ser devido a menor formação de radicais HO[•], conforme seção 5.3.6, como consequência da menor qualidade da solução sólida de Ti_{1-x}Sn_xO₂ (para os fotocatalisadores M2, M4 e M5) e da rápida recombinação interna das espécies oxidantes nos fotocatalisadores M1 e MC. Portanto, a menor degradação e mineralização da ERI e, por consequência, da formação de subprodutos, pode ser devida ao fato de a maior parte da reação dos compostos orgânicos ocorrerem por oxidação direta na superfície nesses fotocatalisadores através da abstração direta de e⁻ pelas h_{bv}⁺ formadas.

Com base nos compostos detectados pode-se estabelecer duas possíveis rotas de degradação da ERI após a FH. A primeira rota de degradação ocorre quando utilizados os fotocatalisadores M1, M2 e MC (Figura 5.24) e a segunda quando utilizados os fotocatalisadores M3, M4 e M5 (Figura 5.25).

Quando utilizados os fotocatalisadores M1, M2 e MC na degradação da ERI por FH observa-se a formação dos compostos ftálicos, mencionados anteriormente, e de uma lactona, sendo esse último composto apenas detectado após a FH com os fotocatalisadores M1 e MC, indicado pelo n° 1 (Figura 5.24). A degradação desses compostos leva à formação de um álcool cíclico, indicado pelo n° 2, e de um álcool alifático, indicado pelo n° 3, sendo esse composto detectado apenas no fotocatalisador MC. A oxidação desse álcool alifático, n° 2, leva a formação de ácidos orgânicos sendo a formação do ácido oxálico em menor extensão em relação aos outros ácidos.

Quando utilizados os fotocatalisadores M3, M4 e M5 na degradação da ERI por FH observa-se que além da formação dos compostos ftálicos ocorre a formação de um éster, indicado pelo n° 1 (Figura 5.25). A degradação desses compostos leva à formação de um fenol em todos fotocatalisadores. A oxidação desse fenol pode levar à formação de álcoois cíclicos, indicado pelo n° 2, ou à formação de um álcool alifático, indicado pelo n° 3. A degradação desse álcool pode levar à formação de ácidos orgânicos com quatro ou cinco carbonos. A oxidação desses ácidos orgânicos leva à formação de ácidos mais simples, sendo o ácido oxálico, indicado pelo n° 4, em maior extensão em relação aos outros ácidos orgânicos para o

fotocatalisador M3 e em menor extensão em relação aos outros ácidos orgânicos para os fotocatalisadores M4 e M5.

A diferença da rota de degradação observada para os fotocatalisadores M3 (principalmente), M4 e M5 em relação a rota de degradação para os fotocatalisadores M1, M2 e MC pode ser devido a maior formação de radicais HO• nos fotocatalisadores M3 (principalmente), M4 e M5, conforme visto nas Figuras 5.16 (página 106) e 5.17 (página 107). A maior formação desse radical pode ser devida a formação da solução sólida de $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ em maior extensão que promove uma maior degradação da molécula de ERI e, portanto, a maior formação de subprodutos com alta (fenol, ftalatos), média (álcoois cíclicos e alifáticos) e baixa (ácidos orgânicos de baixo peso molecular) complexidade.

Figura 5.24: Possível rota de degradação da ERI e os subprodutos detectados por GC-MS após a FH utilizando os fotocatalisadores M1, M2 e

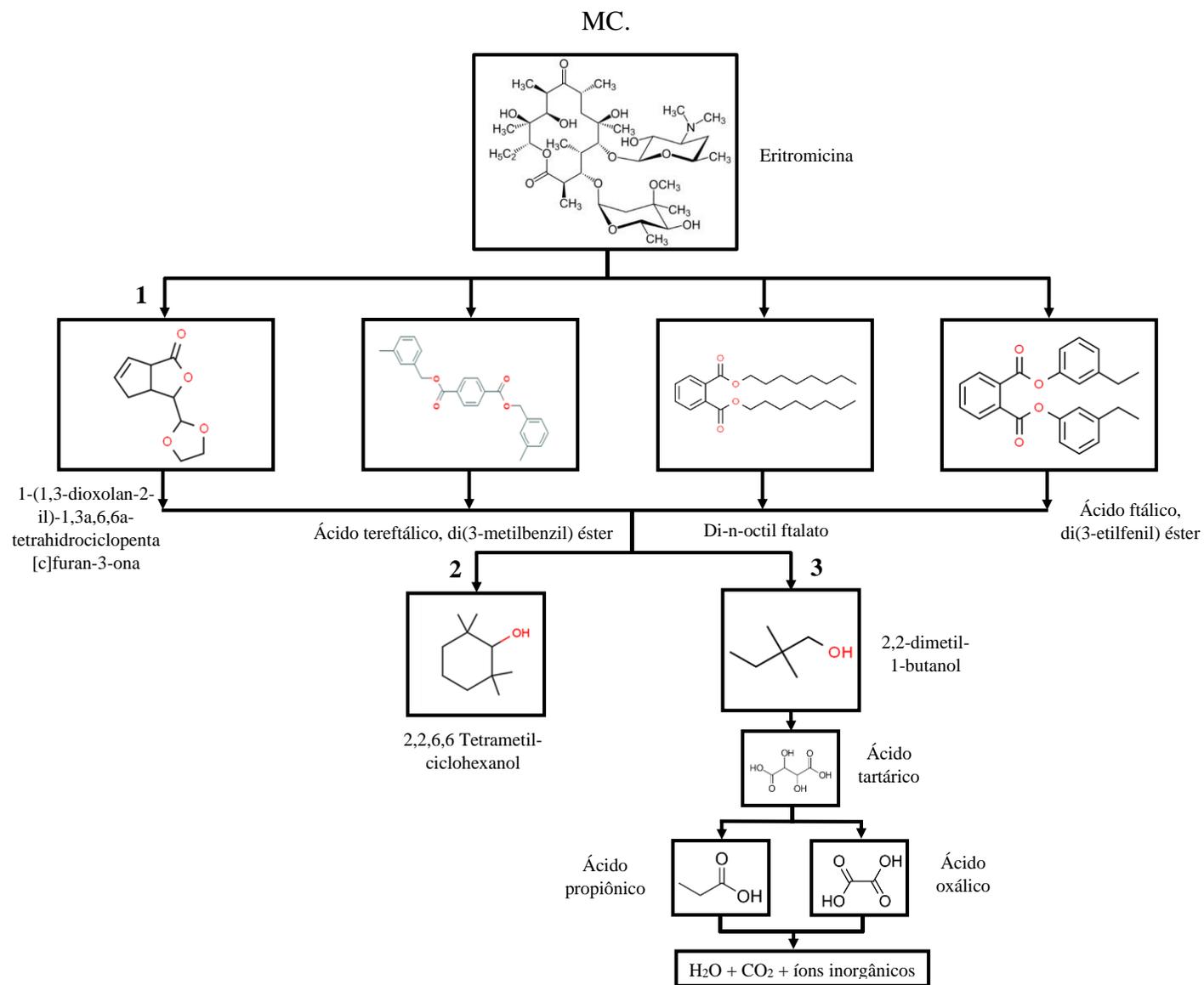
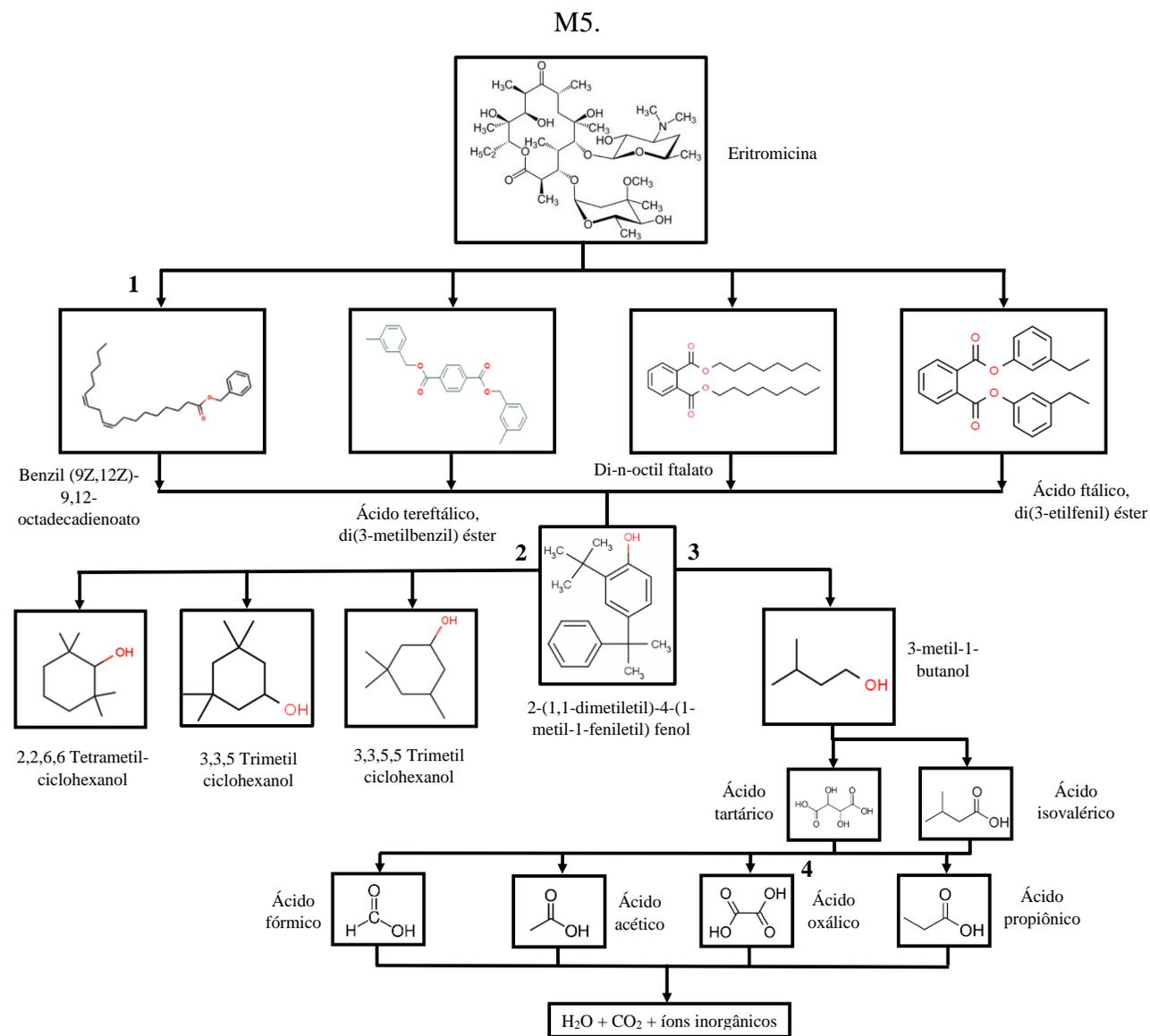


Figura 5.25: Possível rota de degradação da ERI e os subprodutos detectados por GC-MS após a FH utilizando os fotocatalisadores M3, M4 e



5.3.11 Análise de fitotoxicidade aguda

Para avaliar a fitotoxicidade aguda das amostras tratadas por FD e FH foram realizados bioensaios com *A. cepa*. Os resultados do CR estão apresentados na Tabela 5.11 para cada amostra com 50 % de diluição e amostra pura.

Os resultados obtidos nos bioensaios indicam que as amostras **M3 + ERI + AOR 100 %**, **M4 + ERI + AOR 100 %** e **M5 + ERI + AOR 100 %** foram consideradas tóxicas nessas condições experimentais, ou seja, quando utilizada a amostra pura ocorre a diminuição do CR das raízes de *A. cepa*, pois os valores médios de CR foram inferiores a 50 % da média da amostra controle (1,98 cm). As demais amostras tratadas não foram consideradas tóxicas, pois os valores médios de CR foram superiores ao valor de CR da amostra controle.

Zhang et al. (2019) afirmam que a ERI apresenta a inibição da fotossíntese de algas, diminuição da taxa de sobrevivência de *Daphnia magna* e produz efeitos tóxicos crônicos em cianobactérias, porém não foram encontrados trabalhos avaliando a fitotoxicidade aguda da ERI em *A. cepa*. Entretanto, nesse trabalho a causa da fitotoxicidade aguda pode ser devida aos diferentes subprodutos gerados durante o processo de FH, pois as amostras ERI + AOR e de ERI + AS não apresentaram fitotoxicidade aguda ao organismo *A. cepa*. Os dois principais grupos de subprodutos detectados durante a análise de GC-MS e que apresentam fitotoxicidade aguda são os compostos fenólicos e ftalatos.

Estudos mostram que a presença de compostos fenólicos, como o **2-(1,1-dimetiletil) - 4 - (1-metil-1-feniletil) fenol** presente nas amostras tratadas por FH quando utilizados os fotocatalisadores M3, M4 e M5 (Tabela 5.9), proporcionam a diminuição do CR de *A. cepa* e de *Nicotiana tabacum* (Tabaco) devido à diminuição do índice mitótico das células vegetais (ANACLETO; ROBERTO; MARIN-MORALES, 2017; PAISIO; AGOSTINI; GONZÁLEZ, 2019). Esse composto foi apenas detectado na rota de degradação dos fotocatalisadores M3, M4 e M5 o que pode indicar que esse composto foi o responsável pela fitotoxicidade aguda dessas amostras.

Tabela 5.11: Valores de medição do CR das raízes de *A. cepa*, para a amostra tratada pura e diluída em 50 %, para todos os fotocatalisadores preparados (M1–M5) e fotocatalisador MC e para as matrizes aquosas AOR e AS, após os ensaios de FD e FH e da amostra controle.

Ensaio/Amostra	Crescimento radicular (cm)	
	Pura (100 %)	Diluída 50 %
Controle (AOR)	3.97 ± 0.43	
ERI + AOR	2,51 ± 0,44	3,38 ± 0,61
FD 9 W + ERI + AOR	3,9 ± 0,28	3,20 ± 0,79
FD 18 W + ERI + AOR	3,01 ± 0,50	3,67 ± 0,53
FH 9 W M1 + ERI + AOR	2,27 ± 0,39	3,16 ± 0,85
FH 9 W M2 + ERI + AOR	2,30 ± 0,69	3,03 ± 0,89
FH 9 W M3 + ERI + AOR	1,41 ± 0,27	3,24 ± 0,70
FH 9 W M4 + ERI + AOR	1,61 ± 0,51	3,03 ± 0,63
FH 9 W M5 + ERI + AOR	1,17 ± 0,26	2,74 ± 0,48
FH 9 W MC + ERI + AOR	3,65 ± 0,53	3,57 ± 0,67
FH 18 W M3 + ERI + AOR	2,03 ± 0,31	3,15 ± 0,52
AS	3,61 ± 0,51	3,86 ± 0,69
ERI + AS	3,16 ± 0,68	3,69 ± 0,74
FD 9 W ERI + AS	3,73 ± 0,56	3,13 ± 0,55
FH 9 W + ERI + AS	3,20 ± 0,46	3,05 ± 0,54
FD 18 W + ERI + AS	3,67 ± 0,92	3,25 ± 0,73
FH 18 W + ERI + AS	2,93 ± 0,92	3,93 ± 0,78

A presença de compostos com grupo ftalato, como **ácido ftálico, di(3-etilfenil) éster, ácido tereftálico, di(3-methylbenzyl) éster e Di-n-octil ftalato**, proporcionam também a diminuição significativa do índice mitótico de *A. cepa*, o que leva a uma diminuição do CR após exposição das raízes de 24 h e 48 h a esses compostos (KUMARI; ARORA; KAUR, 2020).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho consistiu no preparo de catalisadores de TiO_2 e de TiO_2 dopados com Sn através de diferentes metodologias. Estes catalisadores foram utilizados e comparados com um fotocatalisador comercial no processo de degradação de ERI por FH. A caracterização da superfície dos fotocatalisadores suportados preparados indica que a dopagem com Sn ocorre de maneira diferente para cada metodologia testada, porém todos os fotocatalisadores preparados apresentaram elevada aderência, mostrando que a dopagem com Sn não diminui a qualidade do revestimento realizado.

A concentração de Sn no fotocatalisador M2 foi de 2,9 %, entretanto, a imagem do MEV/EDS (Tabela 5.2.c) mostra que a presença de Sn no fotocatalisador não está distribuída de maneira uniforme, como nos outros fotocatalisadores. Tal localização de Sn pode indicar que não ocorra a formação da solução sólida e da heterojunção tipo II neste fotocatalisador, pois o Sn, provavelmente, se apresenta parcialmente na forma de SnO_2 .

Os fotocatalisador M3, M4 e M5 apresentaram concentração $< 1,0$ % de Sn, indicando que a dopagem dos fotocatalisadores suportados ocorreu de forma satisfatória. As análises de Espectroscopia Raman e DRX mostram que existem nos fotocatalisadores preparados duas formas cristalinas de Ti, anatase (forma predominante) e rutilo, e os picos característicos de Sn não foram detectados, devido à resolução dos equipamentos para baixas concentrações de Sn ou à formação da solução sólida $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ que, provavelmente, apresenta propriedades físico-químicas diferentes ao do Sn puro.

A análise de XPS mostrou que o fotocatalisador M3 apresentou uma maior interação do Sn^{+4} com o Ti^{+4} e Zr^{+4} , o que indica que nesse fotocatalisador ocorre a formação de uma solução sólida em maior extensão. Esse comportamento pode ser verificado também no aumento nos valores das constantes (a e b), volume da célula unitária e da distância interplanar para o fotocatalisador suportado M3 em relação ao fotocatalisador suportado M1 (sem Sn) e ao TiO_2 anatase pura.

Durante a FH foi avaliada a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores suportados, preparados por diferentes metodologias, e de um fotocatalisador comercial através de ensaios de ADS, FD, FH e ensaios com SEQ de espécies catalíticas. Os ensaios de ADS mostraram que os fotocatalisadores dopados com SnO_2 apresentaram melhores resultados de ADS em

relação ao fotocatalisador sem SnO₂ (M1), pois a adição de Sn na rede cristalina do Ti ocasiona um aumento na área superficial e uma redução na altura da barreira eletrônica da fronteira do grão, o que permite uma melhor penetração ao interior do fotocatalisador da molécula de ERI.

Os testes de FD mostram que ocorre uma pequena degradação e mineralização da ERI devido ao fato de a ERI apresentar um pequeno pico de absorbância em 285 nm, ou seja, distante da radiação emitida pelas lâmpadas UV-A utilizada neste trabalho (pico em 365 nm). O processo FH com a lâmpada de 9 W mostrou que o fotocatalisador M3 apresentou resultados de degradação e mineralização, $\approx 65\%$ e 46% , respectivamente, superior aos encontrados pelo fotocatalisador M1 (sem Sn), $\approx 49\%$ e 26% , respectivamente, corroborando com os resultados encontrados após os ensaios de aderência, Espectroscopia Raman, DRX e XPS. O ensaio de longa duração realizado com o fotocatalisador M3 mostrou que ocorre uma diminuição na atividade fotocatalítica do fotocatalisador após 2880 min de ensaio, porém, após o procedimento de limpeza, a atividade catalítica é restaurada em $90,8\%$ e $78,9\%$ em relação à degradação e à mineralização iniciais, respectivamente.

A menor atividade catalítica do fotocatalisador MC, em relação aos outros fotocatalisadores, pode ser devida à composição de 70% TiO₂ na forma de rutilo, que possui menor atividade fotocatalítica em relação à forma anatase e que, devido à sua composição de TiO₂/RuO₂, é considerado um catalisador ativo o que significa que ele apresenta uma forte interação com o radical HO[•], gerado durante a FH.

Observa-se que a degradação (Figura 5.13 (a)) e mineralização (Figura 5.13 (b)) do fotocatalisador M3 nos ensaios de FD e FH, utilizando a lâmpada de 18 W, são superiores aos encontrados quando utilizada a lâmpada de 9 W (Figura 5.10) devido à maior quantidade de fótons que chegam na superfície. Porém os valores de Φ encontrados são inferiores em relação a lâmpada de 9 W (Tabela 5.5), devido ao fato de que o Φ decai com o aumento do fluxo fotônico que chega à superfície do fotocatalisador.

Os ensaios com sequestrantes mostram que os fotocatalisadores M5 e MC apresentam uma baixa geração de radicais HO[•], o que ocasiona a diminuição nas suas atividades catalíticas. O fotocatalisador M3 foi o que apresentou a maior supressão de radicais HO[•] pela ação do TBA, indicando que os melhores resultados de degradação e mineralização são devidos à maior geração ou maior tempo de vida deste radical durante o processo de FH. O

maior tempo de vida destes radicais é devido à formação da heterojunção tipo II formado durante a dopagem com Sn.

Durante os testes de FH de todos os fotocatalisadores observa-se que ocorre uma intensa formação e degradação dos ácidos oxálico e acético, propiônico e tartárico em todos os fotocatalisadores durante o processo de FH. O fotocatalisador M3 apresentou um comportamento diferente aos outros fotocatalisadores, pois ocorre uma formação superior dos ácidos oxálico e propiônico e baixa formação de ácido tartárico do meio (120 min) para o final (240 min) do ensaio de FH. Isso evidencia que a degradação da ERI pelo fotocatalisador M3 ocasiona a formação de compostos orgânicos de menor cadeia, o que facilita a sua mineralização.

Os valores de degradação e mineralização encontrados para a ASF e ASD são inferiores aos encontrados utilizando AOR. Esse comportamento é devido à presença de matéria orgânica e de turbidez, que atuam como sequestrante de fótons e de radicais formados na superfície do fotocatalisador ou ocasionam o espalhamento e absorção dos fótons no trajeto entre a fonte de radiação e a superfície do fotocatalisador.

Os resultados da ANOVA (Tabela 5.7) mostram que, para algumas condições experimentais, quando utilizada a lâmpada de 9 W os resultados de mineralização ou degradação não são afetados pela diferença na matriz aquosa. Entretanto, quando utilizada lâmpada de 18 W a matriz aquosa afeta significativamente os resultados de degradação e mineralização.

As análises dos subprodutos de degradação mostram que cinco compostos foram detectados em todas as amostras após o tratamento por FH após 240 min. Esses compostos são provenientes da degradação da ERI devido à quebra das ligações C-C da molécula de ERI. Foram detectados compostos fenólicos, álcoois cíclicos além de compostos que contém o grupo funcional ftalato. A formação desses compostos pode ocorrer quando ocorre a reação de compostos orgânicos, que possuem grupos funcionais aromáticos em sua estrutura molecular, e as h_{bv}^+ geradas durante a FH. Os compostos 3-metil-1-butanol e o benzil (9Z,12Z)-9,12-octadecadienoato, detectados quando utilizado o fotocatalisador M3, estão relacionados à formação de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular.

Os resultados obtidos nos fitotoxicidade aguda com *A. cepa* indicam que as amostras **M3 + ERI + H₂O 100 %**, **M4 + ERI + H₂O 100 %** e **M5 + ERI + H₂O 100 %** foram consideradas tóxicas nessas condições experimentais. A causa da fitotoxicidade aguda pode

ser devida aos diferentes subprodutos gerados durante o processo de FH, como os compostos fenólicos e ftalatos, pois as amostras ERI + AOR e ERI + AS não apresentaram fitotoxicidade aguda.

7 CONCLUSÕES

Com base nos ensaios de caracterização superficial realizados nesse trabalho pode-se concluir que:

- A dopagem com Sn dos catalisadores de TiO_2 não diminui a qualidade do revestimento realizado;
- Existem nos fotocatalisadores preparados duas formas cristalinas de Ti, anatase (forma predominante) e rutilo;
- Foi demonstrado que ocorre a interação do Sn^{+4} com o Ti^{+4} e Zr^{+4} , indicando que ocorre a formação de uma solução sólida nos fotocatalisadores dopados com Sn;

Os ensaios de avaliação fotocatalítica e de fitotoxicidade aguda realizados nesse trabalho mostram que:

- Os fotocatalisadores dopados com SnO_2 apresentaram melhores resultados de ADS em relação ao fotocatalisador sem SnO_2 ;
- Os testes de FD mostram que ocorre uma pequena degradação e mineralização da ERI com a radiação utilizada nesse trabalho;
- O processo FH mostrou que os fotocatalisadores dopados com SnO_2 apresentaram resultados de degradação e mineralização superiores aos encontrados pelo fotocatalisador sem SnO_2 ;
- O ensaio de longa duração mostra que apesar da diminuição na atividade fotocatalítica o fotocatalisador apresenta elevada durabilidade;
- Os ensaios com SEQ mostram que os fotocatalisadores M5 e MC apresentam uma baixa geração de radicais HO^\bullet enquanto o M3 apresentou a maior geração de radicais HO^\bullet durante a FH;
- Os valores de degradação e mineralização encontrados para a ASF e ASD são inferiores aos encontrados utilizando AOR;
- As análises dos subprodutos de degradação mostram a formação de compostos fenólicos, álcoois cíclicos e que contém o grupo funcional ftalato;

- Duas rotas de degradação da ERI foram propostas sendo uma para os fotocatalisadores com uma maior qualidade da solução sólida de $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ e outra para os fotocatalisadores com uma menor qualidade ou que não apresentam tal solução;
- Os resultados de fitotoxicidade aguda indicam que a fitotoxicidade aguda é devida aos diferentes subprodutos gerados, como os compostos fenólicos e ftalatos.

8 TRABALHOS FUTUROS

Realizar ensaios de genotoxicidade nas raízes de *A. cepa*;

Realizar ensaios de toxicidade com outros organismos visando avaliar o impacto em outros níveis tróficos.

Realizar testes eletroquímicos utilizando como ânodo os fotocatalisadores M1, sem Sn, M3 e o MC para avaliar a influência do Sn na degradação da ERI e do processo eletroquímico na degradação da ERI;

Realizar a dopagem do fotocatalisador M1, sem Sn, com quelantes naturais como a molécula de clorofila, visando utilizar como catalisador em processos de FH, utilizando radiação na região do visível ou luz solar.

Realizar ensaios com concentrações mais baixas de ERI, como $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1} , visando estudar a degradação por FH em valores próximos aos encontrados na natureza.

9 REFERÊNCIAS

ABRAMOVIC, B. et al. Mechanism of clomazone photocatalytic degradation: Hydroxyl radical, electron and hole scavengers. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 115, n. 1, p. 67–79, 2015.

AHMED, S. N.; HAIDER, W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review. *Nanotechnology*, v. 29, n. 34, 2018.

ALBORNOZ, L. L. et al. Degradation and mineralization of erythromycin by heterogeneous photocatalysis using SnO 2-doped TiO₂ structured catalysts: activity and stability. *Chemosphere*, n. xxxx, p. 128858, 2020. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653520330563>>.

ALBORNOZ, L. L. et al. Synthesis and characterization of immobilized titanium-zirconium Sn-doped oxides onto metallic meshes and their photocatalytic activity for erythromycin mineralization. *Chemical Engineering Journal*, v. 414, n. November 2020, p. 128891, 2021.

ALI, T. et al. Photocatalytic performance of Fe-doped TiO₂ nanoparticles under visible-light irradiation. *Materials Research Express*, v. 4, n. 1, p. aa576d, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa576d>>.

ALMOMANI, F. A. et al. Removal of emerging pharmaceuticals from wastewater by ozone-based advanced oxidation processes. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 35, n. 4, p. 982–995, jul. 2016. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/ep.12306>>.

ALYGIZAKIS, N. A. et al. Evaluation of chemical and biological contaminants of emerging concern in treated wastewater intended for agricultural reuse. *Environment International*, v. 138, n. November 2019, 2020.

ANACLETO, L. R.; ROBERTO, M. M.; MARIN-MORALES, M. A. Toxicological effects of the waste of the sugarcane industry, used as agricultural fertilizer, on the test system *Allium cepa*. *Chemosphere*, v. 173, p. 31–42, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.033>>.

ANDREOZZI, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, n. 1, p. 51–59, out. 1999.

ANGEL, R. Del; DURÁN-ÁLVAREZ, J. C.; ZANELLA, R. TiO₂-Low Band Gap Semiconductor Heterostructures for Water Treatment Using Sunlight-Driven Photocatalysis. *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, 2018.

ANTIĆ, I. et al. Does the application of human waste as a fertilization material in agricultural production pose adverse effects on human health attributable to contaminants of emerging concern? *Environmental Research*, v. 182, n. November 2019, 2020.

ARCHER, E. et al. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. *Chemosphere*, v. 174, p. 437–446, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.101>>.

ASTM. Standard Guide for Conducting Terrestrial Plant Toxicity Tests. 2014.

AUS DER BEEK, T. et al. Pharmaceuticals in the environment-Global occurrences and perspectives. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 35, n. 4, p. 823–835, 2016.

AYOUB, H. et al. Comparison of the removal of 21 micropollutants at actual concentration from river water using photocatalysis and photo-Fenton. *SN Applied Sciences*, v. 1, n. 8, p. 1–12, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s42452-019-0848-y>>.

BABIARCZUK, B. et al. The influence of an acid catalyst on the morphology, wettability, adhesion and chemical structure properties of TiO₂ and ZrO₂ sol-gel thin films. *Surface and Coatings Technology*, v. 285, p. 134–145, 2016.

BABIĆ, S. et al. TiO₂ assisted photocatalytic degradation of macrolide antibiotics. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 6, p. 34–41, ago. 2017.

BACCARO, A.; GUTZ, I. Fotoeletrocatalise Em Semicondutores: Dos Princípios Básicos Até Sua Conformação À Nanoescala. *Química Nova*, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2017.

BAI, X. et al. Occurrence, distribution, and seasonality of emerging contaminants in urban watersheds. *Chemosphere*, v. 200, p. 133–142, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.106>>.

BARBARA AMBROSETTI; LUIGI CAMPANELLA; RAFFAELLA PALMISANO. Degradation of Antibiotics in Aqueous Solution by Photocatalytic Process: Comparing the Efficiency in the Use of ZnO or TiO₂. *Journal of Environmental Science and Engineering A*, v. 4, n. 6, p. 273–281, 2015.

BARRIOS-ESTRADA, C. et al. Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – A review. *Science of the Total Environment*, v. 612, p. 1516–1531, 2018.

BARTELT-HUNT, S. et al. Occurrence of steroid hormones and antibiotics in shallow groundwater impacted by livestock waste control facilities. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 123, n. 3–4, p. 94–103, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.12.010>>.

BÁRTÍKOVÁ, H.; PODLIPNÁ, R.; SKÁLOVÁ, L. Veterinary drugs in the environment and their toxicity to plants. *Chemosphere*, v. 144, p. 2290–2301, 2016.

BATCHU, S. R. et al. Photodegradation of antibiotics under simulated solar radiation: Implications for their environmental fate. *Science of the Total Environment*, v. 470–471, p. 299–310, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.057>>.

BEDNER, M.; MACCREHAN, W. A. Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine. *Environmental Science and Technology*, v. 40, n. 2, p. 516–522, 2006.

BERETTA, M. et al. Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in marine sediments in the Todos os Santos Bay and the north coast of Salvador, Bahia, Brazil. *Journal of Soils and Sediments*, v. 14, n. 7, p. 1278–1286, 2014.

BERNABEU, A. et al. Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. *Catalysis Today*, v. 161, n. 1, p. 235–240, 2011.

BOONYA-ATICHART, A.; BOONTANON, S. K.; BOONTANON, N. Study of hybrid membrane filtration and photocatalysis for removal of perfluorooctanoic acid (PFOA) in groundwater. *Water Science and Technology*, v. 2017, n. 2, p. 561–569, 2017.

BORTOLOZZI, J. P. et al. The significance of passivation treatments on AISI 314 foam pieces to be used as substrates for catalytic applications. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 2, p. 495–502, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.019>>.

BRONSATO, B. J. d. S. et al. How the interaction between In₂O₃-ZrO₂ promotes the isobutene synthesis from ethanol? *Catalysis Today*, n. March, p. 0–1, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.004>>.

BYRNE, C. et al. Effect of Cu doping on the anatase-to-rutile phase transition in TiO₂ photocatalysts: Theory and experiments. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 246, n. January, p. 266–276, 2019.

CABEZA, Y. et al. Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). *Journal of Hazardous Materials*, v. 239–240, p. 32–39, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.032>>.

CAO, D. Q. et al. Role of extracellular polymeric substance in adsorption of quinolone antibiotics by microbial cells in excess sludge. *Chemical Engineering Journal*, v. 370, n. January, p. 684–694, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.230>>.

CAO, Y. et al. Structure and Phase Transition Behavior of Sn⁴⁺-Doped TiO₂ Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 42, p. 18121–18124, out. 2009.

CHAE, S. et al. Effective removal of emerging dissolved cyanotoxins from water using hybrid photocatalytic composites. *Water Research*, v. 149, p. 421–431, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.016>>.

CHEN, R. S. et al. A comparative study of microstructure of RuO₂ nanorods via Raman scattering and field emission scanning electron microscopy. *Solid State Communications*, v. 131, n. 6, p. 349–353, 2004.

CHEN, Y. C. et al. Rutile-type (Ti,Sn)O₂ nanorods as efficient anode materials toward its lithium storage capabilities. *Nanoscale*, v. 5, n. 6, p. 2254–2258, 2013.

CHOI, W.; TERMIN, A.; HOFFMANN, M. R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 98, n. 51, p. 13669–13679, dez. 1994.

CHRISTOU, A. et al. Ranking of crop plants according to their potential to uptake and accumulate contaminants of emerging concern. *Environmental Research*, v. 170, n. December 2018, p. 422–432, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.12.048>>.

CHU, L. et al. Degradation of macrolide antibiotic erythromycin and reduction of antimicrobial activity using persulfate activated by gamma radiation in different water matrices. *Chemical Engineering Journal*, v. 361, n. December 2018, p. 156–166, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.072>>.

COMBER, S. et al. Active pharmaceutical ingredients entering the aquatic environment from wastewater treatment works: A cause for concern? *Science of the Total Environment*, v. 613–614, p. 538–547, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.101>>.

CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 18 jan. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 03 mar. 2021.

CONAMA. Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Brasília.

CONAMA. Resolução nº 397, de 03 de abril de 2008. Altera o inciso ii do § 4o e a tabela x do § 5o, ambos do art. 34 da resolução do conselho nacional do meio ambiente-conama no 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília.

CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 02 mar. 2021.

CONSEMA. Resolução nº 355, de 13 de julho de 2017. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2017. Disponível em: http://www.famurs.com.br/wp-content/uploads/2018/03/CONSEMA-355_2017.pdf. Acesso em: 02 mar. 2021.

CONSEMA. Resolução nº 419, de 13 de fevereiro de 2020. Estabelece critérios e procedimentos para a utilização de água de reúso para fins urbanos, industriais, agrícolas e florestais no estado do rio grande do sul. Porto Alegre.

DATASUS. Ministério da Saúde. 2018. Disponível em: <http://www2.datasus.gov.br/DATASUS/index.php?area=0205&VObj=>. Acesso em: 02 mar. 2021.

DA SILVA, S. W. et al. Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 282, p. 241–248, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.014>>.

DA SILVA, S. W. et al. The effect of the UV photon flux on the photoelectrocatalytic degradation of endocrine-disrupting alkylphenolic chemicals. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 1–9, 30 jun. 2016b. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11356-016-7121-3>>. Acesso em: 6 jul. 2016.

DA SILVA, S. W. et al. TiO₂ thick films supported on stainless steel foams and their photoactivity in the nonylphenol ethoxylate mineralization. *Chemical Engineering Journal*, v. 283, p. 1264–1272, jan. 2016a.

DA TRINDADE, C. de M. et al. Synthesis and characterization of TiO₂ films onto AISI 304 metallic meshes and their application in the decomposition of the endocrine-disrupting alkylphenolic chemicals. *Applied Surface Science*, v. 457, n. June, p. 644–654, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.287>>.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, v. 107, n. SUPPL. 6, p. 907–938, 1999.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. 2º edição. 2005.

DOS SANTOS, I. D.; AFONSO, J. C.; DUTRA, A. J. B. Electrooxidation of phenol on a Ti/RuO₂ anode: Effect of some electrolysis parameters. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, n. 5, p. 875–883, 2011.

DUAN, X. et al. Metal-free activation of persulfate by cubic mesoporous carbons for catalytic oxidation via radical and nonradical processes. *Catalysis Today*, v. 307, n. April 2017, p. 140–146, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.038>>.

DUAN, Y. et al. Sn-Doped TiO₂ Photoanode for Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 16, p. 8888–8893, 26 abr. 2012. Disponível em: <<http://www.publish.csiro.au/?paper=CH11031>>.

ECDC, 2010. Surveillance of antimicrobial consumption in Europe in 2010. ECDC Surveillance

ESTÉVEZ, E. et al. Screening of emerging contaminants and priority substances (2008/105/EC) in reclaimed water for irrigation and groundwater in a volcanic aquifer (Gran Canaria, Canary Islands, Spain). *Science of the Total Environment*, v. 433, p. 538–546, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.031>>.

EUROPEAN COMMISSION. Study on the review of the list of Critical Raw Materials: Criticality Assessments. Brussels. 2017. <http://hytechcycling.eu/wp-content/uploads/Study-on-the-review-of-the-list-of-Critical-Raw-Materials.pdf>

FAIRBAIRN, D. J. et al. Contaminants of emerging concern in urban stormwater: Spatiotemporal patterns and removal by iron-enhanced sand filters (IESFs). *Water Research*, v. 145, p. 332–345, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.020>>.

FERNÁNDEZ, L. et al. Insight into antibiotics removal: Exploring the photocatalytic performance of a Fe₃O₄/ZnO nanocomposite in a novel magnetic sequential batch reactor. *Journal of Environmental Management*, v. 237, n. February, p. 595–608, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.089>>.

FRANZEN RAMOS, L. et al. Mineralization of erythromycin by UV-based and electro-oxidation processes. *Journal of Water Process Engineering*, v. 33, p. 101039, fev. 2020.

FRESNO, F. et al. Synthesis of Ti_{1-x}Sn_xO₂ nanosized photocatalysts in reverse microemulsions. *Catalysis Today*, v. 143, n. 3–4, p. 230–236, 2009.

FURLONG, E. T. et al. Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States: Pharmaceuticals. *Science of the Total Environment*, v. 579, p. 1629–1642, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.128>>.

GANDHI, V.; MISHRA, M.; JOSHI, P. A. Titanium dioxide catalyzed photocatalytic degradation of carboxylic acids from waste water: A review. *Materials Science Forum*, v. 712, p. 175–189, 2012.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2008.

GEISSEN, V. et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, v. 3, n. 1, p. 57–65, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>>.

GIANI, L.; GROPPI, G.; TRONCONI, E. Mass-transfer characterization of metallic foams as supports for structured catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 14, p. 4993–5002, 2005.

GIONCO, C. et al. Rare earth oxides in zirconium dioxide: How to turn a wide band gap metal oxide into a visible light active photocatalyst. *Journal of Energy Chemistry*, v. 26, n. 2, p. 270–276, 2017.

GOGOI, A. et al. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development*, v. 6, n. December 2017, p. 169–180, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>>.

GOPALA KRISHNAN, V. et al. Automated nebulizer sprayed tin doped titanium dioxide ($\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$) anatase nanofilms properties, gas sensing performance. *Materials Chemistry and Physics*, v. 199, p. 113–121, 2017.

GRABE, D. W. Antimicrobial Agents. *Seminars in Dialysis*, v. 23, n. 5, p. 472–474, 2010.

GUIOTTO, M. et al. Washcoating vs. direct synthesis of LaCoO_3 on monoliths for environmental applications. *Applied Catalysis A: General*, v. 499, p. 146–157, 2015.

GUO, M. T.; YUAN, Q. Bin; YANG, J. Insights into the amplification of bacterial resistance to erythromycin in activated sludge. *Chemosphere*, v. 136, p. 79–85, 2015.

HAGEN, J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 3rd Edition. 2015.

HAPESHI, E. et al. Licit and Illicit Drugs in Urban Wastewater in Cyprus. *Clean - Soil, Air, Water*, v. 43, n. 9, p. 1272–1278, 2015.

HASSAN, S. M.; AHMED, A. I.; MANNAA, M. A. Preparation and characterization of SnO_2 doped TiO_2 nanoparticles: Effect of phase changes on the photocatalytic and catalytic activity. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, v. 4, n. 3, p. 400–412, 2019.

HEBERLE, A. N. A. et al. Electrochemical enhanced photocatalysis to the 2,4,6 Tribromophenol flame retardant degradation. *Journal of Catalysis*, v. 351, p. 136–145, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2017.04.011>>.

HOSSEINI YEGANEH, S. E. et al. Electrophoretic deposition of Sn-doped TiO_2 nanoparticles and its optical and photocatalytic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, n. 13, p. 10841–10852, 2018.

HU, X.; ZHOU, Q.; LUO, Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China. *Environmental Pollution*, v. 158, n. 9, p. 2992–2998, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2010.05.023>>.

HUANG, Y. et al. Degradation of contaminants of emerging concern by UV/ H_2O_2 for water reuse: Kinetics, mechanisms, and cytotoxicity analysis. *Water Research*, v. 174, 2020.

HUMAYUN, M. et al. Modification strategies of TiO_2 for potential applications in photocatalysis: A critical review. *Green Chemistry Letters and Reviews*, v. 11, n. 2, p. 86–102, 2018.

HURUM, D. C. et al. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 19, p. 4545–4549, 2003.

HUY, T. H. et al. SnO₂/TiO₂ nanotube heterojunction: The first investigation of NO degradation by visible light-driven photocatalysis. *Chemosphere*, v. 215, p. 323–332, 2019.

IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. *Catalysts*, v. 3, n. 1, p. 189–218, 2013.

IMS. Global Medicine Use in 2020. November 2015, IMS Institute for healthcare informatics, 2015.

IMS. Global Pharmaceutical Sales, MIDAS database, 2013.

JIA, C.; CHEN, H.; YANG, P. Construction of hollow waxberry-like rutile-/anatase-TiO₂/SnO₂ towards enhanced photocatalysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 58, n. 1, p. 278–289, fev. 2018. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1923.tb18379.x>>.

JONES, O. A.; LESTER, J. N.; VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals: A threat to drinking water? *Trends in Biotechnology*, v. 23, n. 4, p. 163–167, 2005.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 219, p. 189–207, 2018.

KARAOLIA, P. et al. Removal of antibiotics, antibiotic-resistant bacteria and their associated genes by graphene-based TiO₂ composite photocatalysts under solar radiation in urban wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 224, n. July 2017, p. 810–824, 2018.

KAUR SIDHU, T. P.; ROY, S. Optimal design of washcoated monolith catalyst for compact, heat-integrated ethanol reformers. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 23, p. 11472–11487, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.129>>.

KIBUYE, F. A. et al. Fate of pharmaceuticals in a spray-irrigation system: From wastewater to groundwater. *Science of the Total Environment*, v. 654, p. 197–208, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.442>>.

KIM, I.; TANAKA, H. Use of Ozone-Based Processes for the Removal of Pharmaceuticals Detected in a Wastewater Treatment Plant. *Water Environment Research*, v. 82, n. 4, p. 294–301, 2010.

KIM, I.; YAMASHITA, N.; TANAKA, H. Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 2–3, p. 1134–1140, 2009.

KIM, K. R. et al. Occurrence and environmental fate of veterinary antibiotics in the terrestrial environment. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 214, n. 1–4, p. 163–174, 2011.

KIM, W. et al. Molecular-Level Understanding of the Photocatalytic Activity Difference between Anatase and Rutile Nanoparticles. *Angewandte Chemie*, v. 126, n. 51, p. 14260–14265, 2014.

KLAUCK, C. R. et al. Evaluation of acute toxicity, cytotoxicity and genotoxicity of landfill leachate treated by biological lagoon and advanced oxidation processes. *Journal of*

Environmental Chemical Engineering, v. 5, n. 6, p. 6188–6193, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.058>>.

KLEIN, E. Y. et al. Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v. 115, n. 15, p. E3463–E3470, 2018.

KONDRAKOV, A. O. et al. Roles of water and dissolved oxygen in photocatalytic generation of free OH radicals in aqueous TiO₂ suspensions: An isotope labeling study. Applied Catalysis B: Environmental, v. 182, p. 424–430, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.038>>.

KONSTANTINOVA, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. Applied Catalysis B: Environmental, v. 49, n. 1, p. 1–14, 2004.

KUMARI, A.; ARORA, S.; KAUR, R. Comparative cytotoxic and genotoxic potential of benzyl-butyl phthalate and di-n-butyl phthalate using Allium cepa assay. Energy, Ecology and Environment, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40974-020-00186-y>>.

KUSIOR, A. et al. Photocatalytic activity of TiO₂/SnO₂ nanostructures with controlled dimensionality/complexity. Applied Surface Science, v. 471, n. August 2018, p. 973–985, 2019.

LAI, W. W. P. et al. Occurrence of Emerging Contaminants in Aquaculture Waters: Cross-Contamination between Aquaculture Systems and Surrounding Waters. Water, Air, and Soil Pollution, v. 229, n. 8, 2018.

LEOSTEAN, C. et al. New properties of Fe₃O₄@SnO₂ core shell nanoparticles following interface charge/spin transfer. Applied Surface Science, v. 427, p. 192–201, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.267>>.

LI, G. et al. Rational construction of a direct Z-scheme g-C₃N₄/CdS photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity and degradation of erythromycin and tetracycline. Applied Surface Science, v. 478, n. February, p. 1056–1064, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.035>>.

LI, J. et al. Sn doped TiO₂ nanotube with oxygen vacancy for highly efficient visible light photocatalysis. Journal of Alloys and Compounds, v. 679, p. 454–462, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.080>>.

LI, X.; XIONG, R.; WEI, G. Preparation and photocatalytic activity of nanoglued Sn-doped TiO₂. Journal of Hazardous Materials, v. 164, n. 2–3, p. 587–591, 2009.

LI, Z. et al. Identification of priority organic compounds in groundwater recharge of China. Science of the Total Environment, v. 493, p. 481–486, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.005>>.

LIAO, Y. et al. Well-dispersed ultrasmall ruthenium on TiO₂(P25) for effective photocatalytic N₂ fixation in ambient condition. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 387, p. 112100, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112100>>.

LIN, A. Y. C.; TSAI, Y. T. Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: Impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities. Science of the Total Environment, v. 407, n. 12, p. 3793–3802, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.03.009>>.

LIN, J. et al. Photocatalytic Activity of Rutile $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ Solid Solutions. *Journal of Catalysis*, v. 183, n. 2, p. 368–372, abr. 1999.

LIN, Y. C. et al. Occurrence of pharmaceuticals, hormones, and perfluorinated compounds in groundwater in Taiwan. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 187, n. 5, 2015.

LIQIANG, J. et al. Effects of Sn dopant on the photoinduced charge property and photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 62, n. 3–4, p. 282–291, fev. 2006.

LIU, J. et al. Tissue distribution, bioconcentration, metabolism, and effects of erythromycin in crucian carp (*Carassius auratus*). *Science of the Total Environment*, v. 490, p. 914–920, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.055>>.

LLORCA, M. et al. Identification of new transformation products during enzymatic treatment of tetracycline and erythromycin antibiotics at laboratory scale by an on-line turbulent flow liquid-chromatography coupled to a high resolution mass spectrometer LTQ-Orbitrap. *Chemosphere*, v. 119, p. 90–98, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.072>>.

LÓPEZ-SERNA, R. et al. Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain. *Environmental Pollution*, v. 174, p. 305–315, 2013.

LOW, J. et al. Heterojunction Photocatalysts. *Advanced Materials*, v. 29, n. 20, p. 1601694, maio 2017.

LUTTRELL, T. et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO_2 films. *Scientific Reports*, v. 4, p. 1–8, 2015.

MA, Y. et al. Occurrences and regional distributions of 20 antibiotics in water bodies during groundwater recharge. *Science of the Total Environment*, v. 518–519, p. 498–506, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.100>>.

MAHY, J. G. et al. Ambient temperature ZrO_2 -doped TiO_2 crystalline photocatalysts: Highly efficient powders and films for water depollution. *Materials Today Energy*, v. 13, p. 312–322, 2019.

MAMO, J. et al. Fate of pharmaceuticals and their transformation products in integrated membrane systems for wastewater reclamation. *Chemical Engineering Journal*, v. 331, n. July 2017, p. 450–461, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.050>>.

MANOLI, K. et al. Pharmaceuticals and pesticides in secondary effluent wastewater: Identification and enhanced removal by acid-activated ferrate(VI). *Water Research*, v. 148, p. 272–280, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.056>>.

MARA, D. *Domestic Wastewater Treatment in Developing Countries*. London: Earthscan, 2012. 310 p.

MAVER, K. et al. Improved photocatalytic activity of anatase-rutile nanocomposites induced by low-temperature sol-gel Sn-modification of TiO_2 . *Catalysis Today*, v. 361, n. 9, p. 124–129, fev. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.01.045>>.

METCALF; EDDY. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

MICHAEL-KORDATOU, I. et al. Erythromycin oxidation and ERY-resistant *Escherichia coli* inactivation in urban wastewater by sulfate radical-based oxidation process under UV-C irradiation. *Water Research*, v. 85, p. 346–358, 2015.

MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*, v. 139, p. 118–131, ago. 2018.

MINH, T. B. et al. Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: Ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour. *Marine Pollution Bulletin*, v. 58, n. 7, p. 1052–1062, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.02.004>>.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do sistema único de saúde. Brasília, 28 set. 2017.

MINTCHEVA, N. et al. Room-temperature gas sensing of laser-modified anatase TiO₂ decorated with Au nanoparticles. *Applied Surface Science*, v. 507, n. November 2019, p. 145169, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145169>>.

MO, W. Y. et al. Application of veterinary antibiotics in China's aquaculture industry and their potential human health risks. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 10, p. 8978–8989, 2017.

MONIZ, S. J. A. et al. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review. *Energy & Environmental Science*, v. 8, n. 3, p. 731–759, 2015.

MOREIRA, N. F. F. et al. Photocatalytic ozonation of urban wastewater and surface water using immobilized TiO₂ with LEDs: Micropollutants, antibiotic resistance genes and estrogenic activity. *Water Research*, v. 94, p. 10–22, 2016.

MUGUNTHAN, E.; SAIDUTTA, M. B.; JAGADEESHBABU, P. E. Photocatalytic degradation of diclofenac using TiO₂–SnO₂ mixed oxide catalysts. *Environmental Technology (United Kingdom)*, v. 40, n. 7, p. 929–941, 2019.

MUN, J. et al. Decomposition of endothermic fuel using washcoated HZSM-5 on metal foam. *Catalysis Today*, n. January, p. 0–1, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.013>>.

NAUMENKO, A. et al. Characterization of sol-gel derived TiO₂/ZrO₂ films and powders by Raman spectroscopy. *Thin Solid Films*, v. 520, n. 14, p. 4541–4546, 2012.

NOSAKA, Y.; NOSAKA, A. Understanding Hydroxyl Radical (•OH) Generation Processes in Photocatalysis. *ACS Energy Letters*, v. 1, n. 2, p. 356–359, 2016.

OH, W. Da; DONG, Z.; LIM, T. T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 194, p. 169–201, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.003>>.

OHLSEN, K. et al. Impact of antibiotics on conjugational resistance gene transfer in *Staphylococcus aureus* in sewage. *Environmental Microbiology*, v. 5, n. 8, p. 711–716, 2003.

PAISIO, C. E.; AGOSTINI, E.; GONZÁLEZ, P. S. Application of two bioassays as potential indicators of phenol phytoremediation efficiency by tobacco hairy roots. *Environmental Technology (United Kingdom)*, v. 0, n. 0, p. 1–8, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1649471>>.

PATEL, M. et al. Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. *Chemical Reviews*, v. 119, n. 6, p. 3510–3673, mar. 2019.

PELEGRINI, R. T. et al. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: Process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach Kraft mill effluent. *Environmental Science and Technology*, v. 35, n. 13, p. 2849–2853, 2001.

PÉREZ, T. et al. Solar photoelectro-Fenton flow plant modeling for the degradation of the antibiotic erythromycin in sulfate medium. *Electrochimica Acta*, v. 228, p. 45–56, 2017.

PESCI, F. M. et al. Efficient suppression of electron-hole recombination in oxygen-deficient hydrogen-treated TiO₂ nanowires for photoelectrochemical water splitting. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 48, p. 25837–25844, 2013.

PICO, Y. et al. Contaminants of emerging concern in freshwater fish from four Spanish Rivers. *Science of The Total Environment*, v. 659, p. 1186–1198, abr. 2019.

PIRSAHEB, M. et al. Application of carbon dots as efficient catalyst for the green oxidation of phenol: Kinetic study of the degradation and optimization using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 353, n. December 2017, p. 444–453, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.038>>.

PUGAJEVA, I. et al. Determination of pharmaceutical residues in wastewater using high performance liquid chromatography coupled to quadrupole-Orbitrap mass spectrometry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 133, p. 64–74, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2016.11.008>>.

QUOC TUC, D. et al. Fate of antibiotics from hospital and domestic sources in a sewage network. *Science of the Total Environment*, v. 575, p. 758–766, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.118>>.

RATTANAPOLTAVEECHAI, R. et al. Simple and rapid spectrophotometric method for the analysis of erythromycin in pharmaceutical dosage forms. *Journal of Food and Drug Analysis*, v. 15, n. 1, p. 10–14, 2007.

REHMAN, M. S. U. et al. Global risk of pharmaceutical contamination from highly populated developing countries. *Chemosphere*, v. 138, p. 1045–1055, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.036>>.

REN, M.; FRIMMEL, F. H.; ABBT-BRAUN, G. Multi-cycle photocatalytic degradation of bezafibrate by a cast polyvinyl alcohol/titanium dioxide (PVA/TiO₂) hybrid film. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 400, p. 42–48, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2015.02.004>>.

REXLAB (LABORATÓRIO DE EXPERIMENTAÇÃO REMOTA). Material de apoio didático ao experimento Energia Solar em Elétrica: Experimentação Remota Móvel para Educação Básica: Conversão de Energia Solar em Energia Elétrica. Araranguá, 2015.

RICHARDSON, J. T. *Principles of Catalyst Development*. Plenum Press. New York. 1989.

RICHTER, C.A. *Água: Métodos e Tecnologia de Tratamento*. São Paulo. Blucher. 2011.

RIVA, F. et al. Risk assessment of a mixture of emerging contaminants in surface water in a highly urbanized area in Italy. *Journal of Hazardous Materials*, v. 361, n. July 2018, p. 103–110, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.099>>.

RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 2013.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 323, p. 361–380, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>>.

ROMERO, D. A. D. et al. Biosand filter as a point-of-usewater treatment technology: Influence of turbidity on microorganism removal efficiency. *Water (Switzerland)*, v. 12, n. 8, 2020.

RÜHMLAND, S. et al. Fate of pharmaceuticals in a subsurface flow constructed wetland and two ponds. *Ecological Engineering*, v. 80, p. 125–139, 2015.

RUI, Z. et al. Comparison of TiO₂ Degussa P25 with anatase and rutile crystalline phases for methane combustion. *Chemical Engineering Journal*, v. 243, p. 254–264, maio 2014.

SAYILKAN, H. Improved photocatalytic activity of Sn⁴⁺-doped and undoped TiO₂ thin film coated stainless steel under UV- and VIS-irradiation. *Applied Catalysis A: General*, v. 319, p. 230–236, 2007.

SCHAFHAUSER, B. H. et al. Global review and analysis of erythromycin in the environment: Occurrence, bioaccumulation and antibiotic resistance hazards. *Environmental Pollution*, v. 238, p. 440–451, jul. 2018.

SERNA-GALVIS, E. A. et al. Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes. *Water Research*, v. 154, p. 349–360, 2019a.

SERNA-GALVIS, E. A. et al. Effective elimination of fifteen relevant pharmaceuticals in hospital wastewater from Colombia by combination of a biological system with a sonochemical process. *Science of the Total Environment*, v. 670, p. 623–632, 2019b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.153>>.

SERPONE, N. et al. Photocatalyzed oxidation and mineralization of C₁-C₅ linear aliphatic acids in UV-irradiated aqueous titania dispersions-kinetics, identification of intermediates and quantum yields. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 169, n. 3, p. 235–251, 2005.

SHEN, S. et al. Titanium dioxide nanostructures for photoelectrochemical applications. *Progress in Materials Science*, v. 98, p. 299–385, out. 2018.

SHIMADZU CORPORATION (Japan). TOC-VCPH/CPN & TOC-Control V Software: User Manual. Kyoto: Shimadzu Corporation, 2003.

SHRIVER, D.; ATKINS, P. *Inorganic Chemistry* (5th Edition).

SOLÍS-CASADOS, D. A. et al. Photodegradation of pharmaceutical drugs using Sn-modified TiO₂ powders under visible light irradiation. *Fuel*, v. 198, p. 3–10, jun. 2017.

STACKELBERG, P. E. et al. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment*, v. 377, n. 2–3, p. 255–272, 2007.

ŠTEFANIĆ, G.; MUSIĆ, S.; GAJOVIĆ, A. Structural and microstructural changes in monoclinic ZrO₂ during the ball-milling with stainless steel assembly. *Materials Research Bulletin*, v. 41, n. 4, p. 764–777, 2006.

SUI, Q. et al. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. *Emerging Contaminants*, v. 1, n. 1, p. 14–24, 2015.

SUN, J. et al. Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nano-sized Sn(IV)/TiO₂/AC photocatalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 260, n. 1–2, p. 241–246, 2006.

TABE, S. et al. Occurrence and Removal of PPCPs and EDCs in the Detroit River Watershed. *Water Practice and Technology*, v. 5, n. 1, p. 1–8, 2010.

TANG, L. et al. Highly Active Monolith Catalysts of LaKCoO₃ Perovskite-type Complex Oxide on Alumina-washcoated Diesel Particulate Filter and the Catalytic Performances for the Combustion of Soot. *Catalysis Today*, v. 339, n. January 2019, p. 159–173, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.039>>.

TIAN, Q. et al. Porous core-shell T_xSn_{1-x}O₂ solid solutions with broad-light response: One-pot synthesis and ultrahigh photooxidation performance. [s.l.] Elsevier B.V., 2019. v. 244

TOLOMAN, D. et al. Photocatalytic activity of SnO₂-TiO₂ composite nanoparticles modified with PVP. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 542, p. 296–307, 2019.

TONG, L. et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment of Jiangnan Plain, central China. *Science of the Total Environment*, v. 497–498, p. 180–187, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.068>>.

UM, J. H. et al. Pore-interconnected hollow (Sn,Ti)O₂ solid-solution nanoparticles for lithium-ion battery anode materials. *Composites Part B: Engineering*, v. 166, n. February, p. 613–620, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.02.063>>.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products. 2019. Disponível em: <<https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>>. Acesso em: 05 jul. 2019.

VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado: Teoria e Aplicações para Projetos e Operações. Campina Grande: Epgraf, 142 p. 1999.

VARELA, A. R.; NUNES, O. C.; MANAIA, C. M. Quinolone resistant *Aeromonas* spp. as carriers and potential tracers of acquired antibiotic resistance in hospital and municipal wastewater. *Science of the Total Environment*, v. 542, p. 665–671, 2016.

VENZKE, C. D. et al. Integrated membrane processes (EDR-RO) for water reuse in the petrochemical industry. *Journal of Membrane Science and Research*, v. 4, n. 4, p. 218–226, 2018.

VIEIRA, G. B. et al. CeO₂/TiO₂ nanostructures enhance adsorption and photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 353, p. 325–336, 2018.

VIGNESH, K.; RAJARAJAN, M.; SUGANTHI, A. Photocatalytic degradation of erythromycin under visible light by zinc phthalocyanine-modified titania nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 23, p. 98–103, jul. 2014.

VOIGT, M.; JAEGER, M. On the photodegradation of azithromycin, erythromycin and tylosin and their transformation products – A kinetic study. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 5, p. 131–140, jun. 2017.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Lodos Ativados. UFMG, v.4, 3ed, p. 428, 2012. ABNT. NBR 12209:2011: Elaboração de projetos hidráulico-sanitários de estações de tratamento de esgotos sanitários. 2 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.

WANG, S. et al. Enhanced performance of mesostructured perovskite solar cells with a composite Sn⁴⁺-doped TiO₂ electron transport layer. *Ionics*, v. 25, n. 9, p. 4509–4516, 2019.

WANG, W.-K. et al. Self-induced synthesis of phase-junction TiO₂ with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature. *Scientific Reports*, v. 6, n. 1, p. 20491, abr. 2016.

WANG, Y. et al. Monitoring, mass balance and fate of pharmaceuticals and personal care products in seven wastewater treatment plants in Xiamen City, China. *Journal of Hazardous Materials*, v. 354, n. January, p. 81–90, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.064>>.

WANG, Y. et al. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: A review. *Nanoscale*, v. 5, n. 18, p. 8326–8339, 2013.

WANG, Z. et al. Comprehensive evaluation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in typical highly urbanized regions across China. *Environmental Pollution*, v. 204, n. January 2019, p. 223–232, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.04.021>>.

WATANABE, N. et al. Use and environmental occurrence of antibiotics in freestall dairy farms with manured forage fields. *Environmental Science and Technology*, v. 44, n. 17, p. 6591–6600, 2010.

WEI, L. et al. TiO₂-based heterojunction photocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂ into solar fuels. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, n. 45, p. 22411–22436, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8TA08879A>>.

WESTERHOFF, P. et al. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 17, p. 6649–6663, 2005.

WQA (Water Quality Association). Contaminants of Emerging Concern. 2019. Disponível em: <<https://www.wqa.org/whats-in-your-water/emerging-contaminants>>. Acesso em: 05 jul. 2019.

WU, M. et al. Occurrence and fate of psychiatric pharmaceuticals in the urban water system of Shanghai, China. *Chemosphere*, v. 138, p. 486–493, 2015a.

WU, X. et al. Plant uptake of pharmaceutical and personal care products from recycled water and biosolids: A review. *Science of the Total Environment*, v. 536, p. 655–666, 2015b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.129>>.

XEKOUKOULOTAKIS, N. P. et al. UV-A/TiO₂ photocatalytic decomposition of erythromycin in water: Factors affecting mineralization and antibiotic activity. *Catalysis Today*, v. 151, n. 1–2, p. 29–33, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.040>>.

XIE, H. et al. Pharmaceuticals and personal care products in water, sediments, aquatic organisms, and fish feeds in the Pearl River Delta: Occurrence, distribution, potential sources, and health risk assessment. *Science of the Total Environment*, v. 659, p. 230–239, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.222>>.

XU, M. et al. Controlled Sn-Doping in TiO₂ Nanowire Photoanodes with Enhanced Photoelectrochemical Conversion. *Nano Letters*, v. 12, n. 3, p. 1503–1508, mar. 2012.

YAN, Q. et al. A Preliminary Study on the Occurrence of Pharmaceutically Active Compounds in the River Basins and Their Removal in Two Conventional Drinking Water Treatment Plants in Chongqing, China. *Clean - Soil, Air, Water*, v. 43, n. 6, p. 794–803, 2015.

YANG, H. et al. In-situ passivation reaction for synthesis of a uniform ZrO₂-coated ZrB₂ powder in alkaline hydrothermal solution. *Surface and Coatings Technology*, v. 385, n. January, p. 125385, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125385>>.

YANG, Y. et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, v. 596–597, p. 303–320, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>>.

YANG, Y. et al. Structure and crystal phase transition effect of Sn doping on anatase TiO₂ for dichloromethane decomposition. *Journal of Hazardous Materials*, v. 371, n. February, p. 156–164, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.103>>.

YANG, Y. L.; HU, C. C.; HUA, C. C. Preparation and characterization of nanocrystalline TixSn_{1-x}O₂ solid solutions via a microwave-assisted hydrothermal synthesis process. *CrystrEngComm*, v. 13, n. 19, p. 5638–5641, 2011.

YAO, L. et al. Occurrence and risk assessment of antibiotics in surface water and groundwater from different depths of aquifers: A case study at Jiangnan Plain, central China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 135, n. October 2016, p. 236–242, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.10.006>>.

YAO, L. et al. Seasonal variation of antibiotics concentration in the aquatic environment: A case study at Jiangnan Plain, central China. *Science of the Total Environment*, v. 527–528, p. 56–64, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.091>>.

ZHANG, J.; NOSAKA, Y. Photocatalytic oxidation mechanism of methanol and the other reactants in irradiated TiO₂ aqueous suspension investigated by OH radical detection. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 166–167, p. 32–36, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.006>>.

ZHANG, Y. et al. Erythromycin degradation and ERY-resistant gene inactivation in erythromycin mycelial dreg by heat-activated persulfate oxidation. *Chemical Engineering Journal*, v. 358, n. October 2018, p. 1446–1453, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.157>>.

ZHAO, C. et al. γ -ray induced formation of oxygen vacancies and Ti³⁺ defects in anatase TiO₂ for efficient photocatalytic organic pollutant degradation. *Science of the Total Environment*, v. 747, p. 141533, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141533>>.

ZHAO, Y. et al. Solvothermal preparation of Sn⁴⁺ doped anatase TiO₂ nanocrystals from peroxo-metal-complex and their photocatalytic activity. *Applied Catalysis B:*

Environmental, v. 103, n. 3–4, p. 436–443, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.007>>.

ZHAO, Y. et al. Surfactant-free synthesis uniform $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ nanocrystal colloids and their photocatalytic performance. Applied Catalysis B: Environmental, v. 100, n. 1–2, p. 68–76, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.013>>.

ZHOU, D. et al. Facile Construction of g-C₃N₄Nanosheets/TiO₂Nanotube Arrays as Z-Scheme Photocatalyst with Enhanced Visible-Light Performance. ChemCatChem, v. 8, n. 19, p. 3064–3073, 2016.

A ANEXOS

A.1.1 Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS)

Imagens de MEV/EDS apresentadas nas Tabela 5.2 e Tabelas 5.3 da seção 5.2.3.

Figura A.1: (a) Imagem de MEV da superfície do fotocatalisador suportado M1 após as etapas de revestimento. (b) Mapeamento elementar da superfície do M1 realizada por EDS mostrando a localização do Ti em rosa e do Zr em verde (c) Imagem ampliada da superfície da M1 obtida através de MEV.

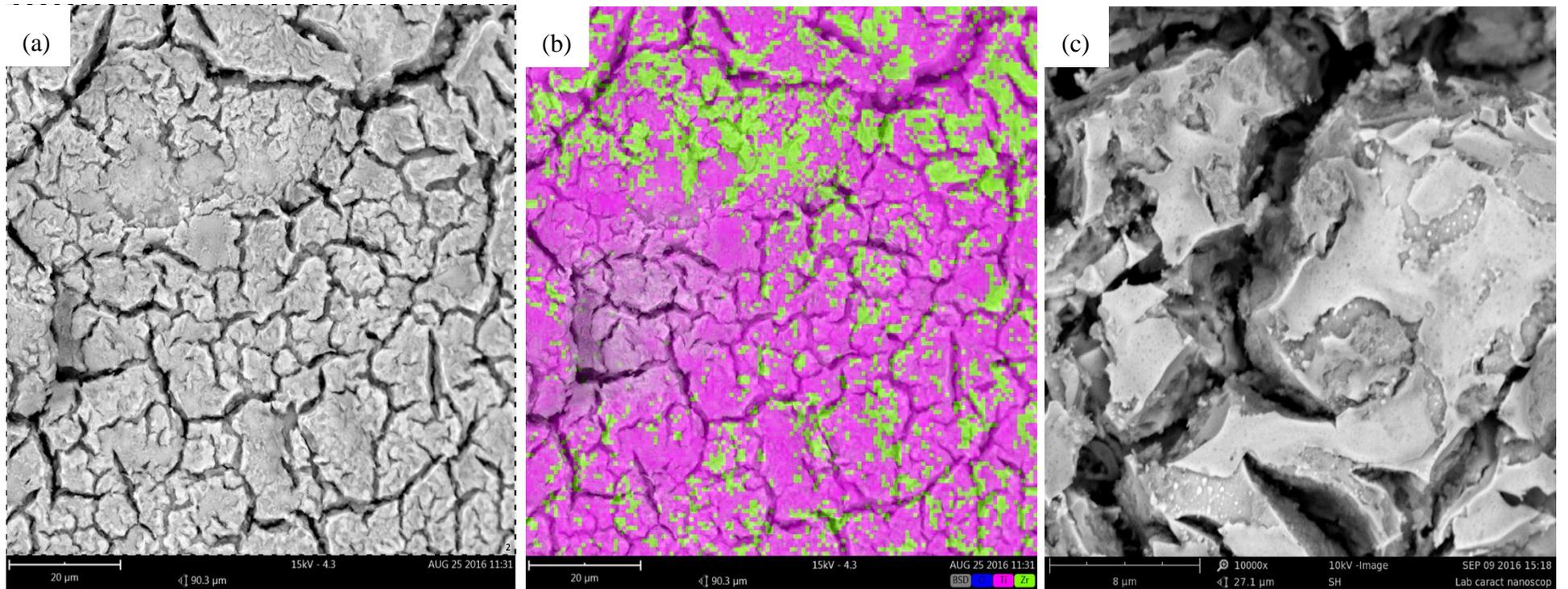


Figura A.2: (a) Imagem de MEV da superfície do fotocatalisador suportado M2 após as etapas de revestimento. (b) Mapeamento elementar da superfície do M2 realizada por EDS mostrando a localização do Sn, em laranja, e oxigênio em azul. (c) Imagem ampliada da superfície do M2 obtida através do MEV.

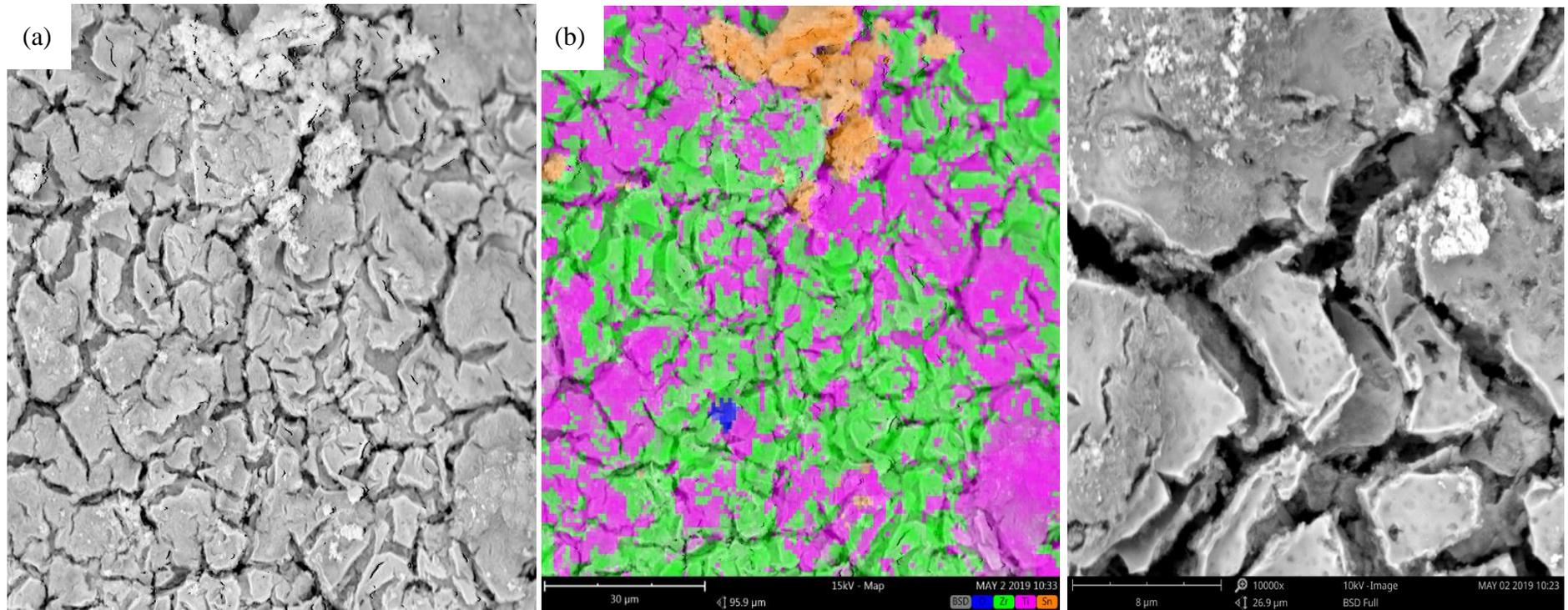


Figura A.3: (a) Imagem de MEV da superfície do fotocatalisador suportado M3 após as etapas de revestimento. (b) Mapeamento elementar da superfície do M3 realizada por EDS mostrando a localização do Sn, em laranja. (c) Imagem ampliada da superfície do M3 obtida através de MEV.

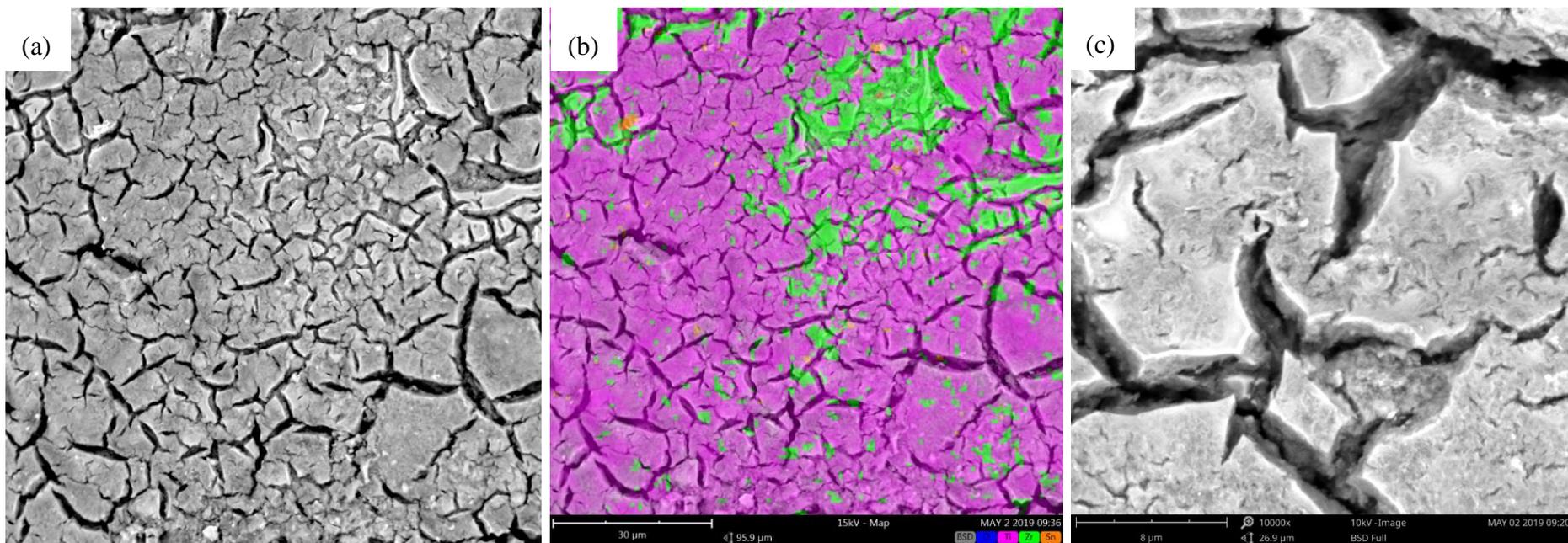


Figura A.4: (a) Imagem de MEV da superfície do fotocatalisador suportado M4 após as etapas de revestimento. (b) Mapeamento elemental da superfície do M4 realizada por EDS mostrando a localização do Sn, em laranja. (c) Imagem ampliada da superfície do M4 obtida através de MEV.

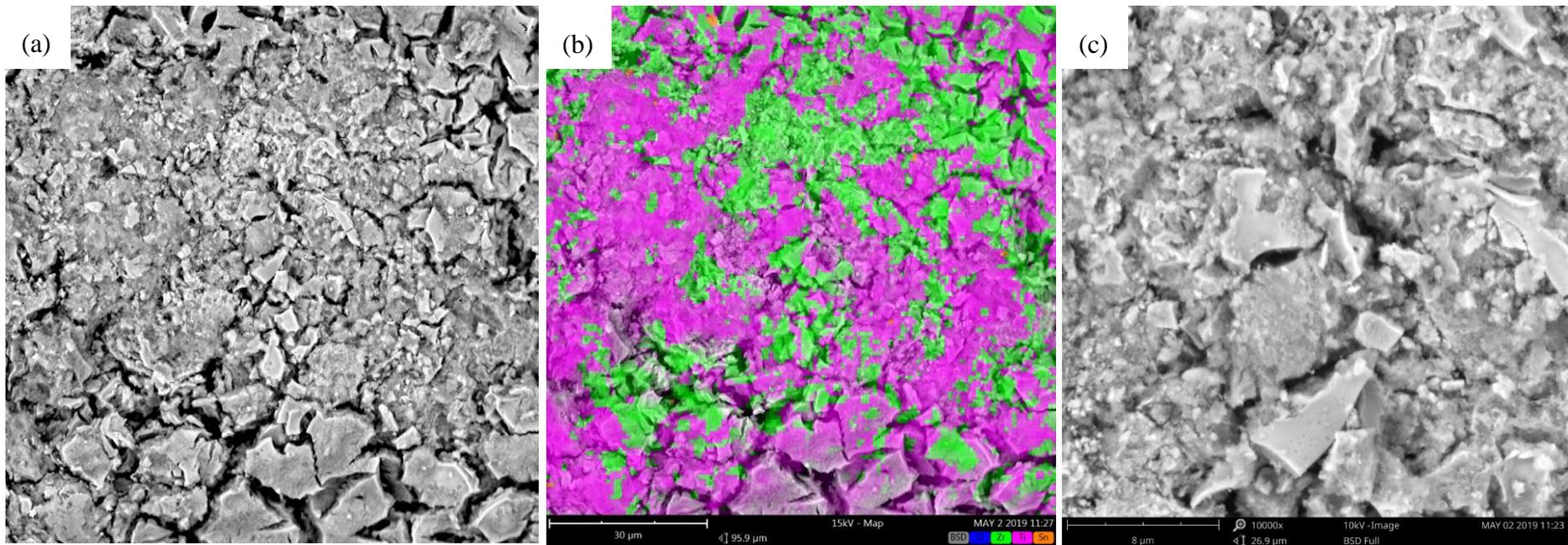
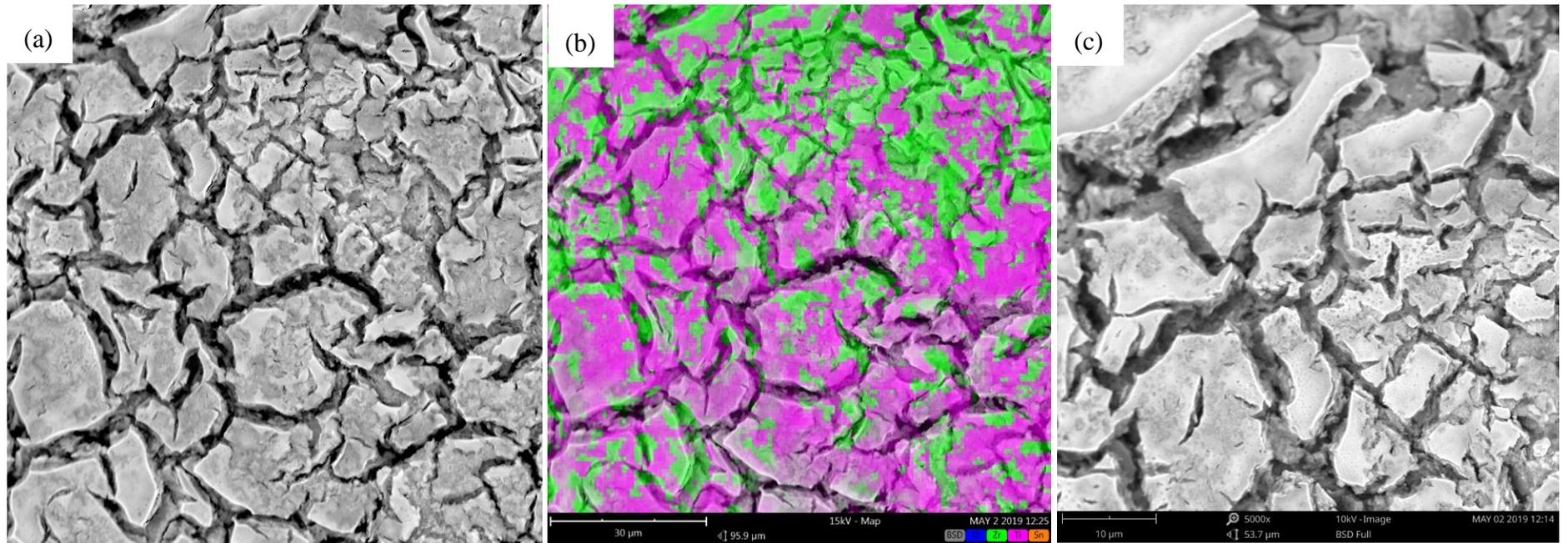


Figura A.5: (a) Imagem de MEV da superfície do fotocatalisador suportado M5 após as etapas de revestimento. (b) Mapeamento elemental da superfície da M5 realizada por EDS. (c) Imagem ampliada da superfície da M5 obtida através de MEV.



A1.2 Influência da adsorção na fotocatalise heterogênea

Para avaliar a influência da ERI e subprodutos adsorvidos durante o processo de ADS no processo de FH foi realizado durante 60 min um ensaio de ADS antes do início do ensaio de FH de 240 min, quando ocorre o início de fornecimento da radiação, chamado de ADSFH para as duas lâmpadas (9 W e 18 W). Cabe salientar que para estes testes de ADSFH foi utilizado um conjunto de fotocatalisador M3 sem uso, para garantir uma comparação adequada com os resultados encontrados durante o ensaio de FH e ADS.

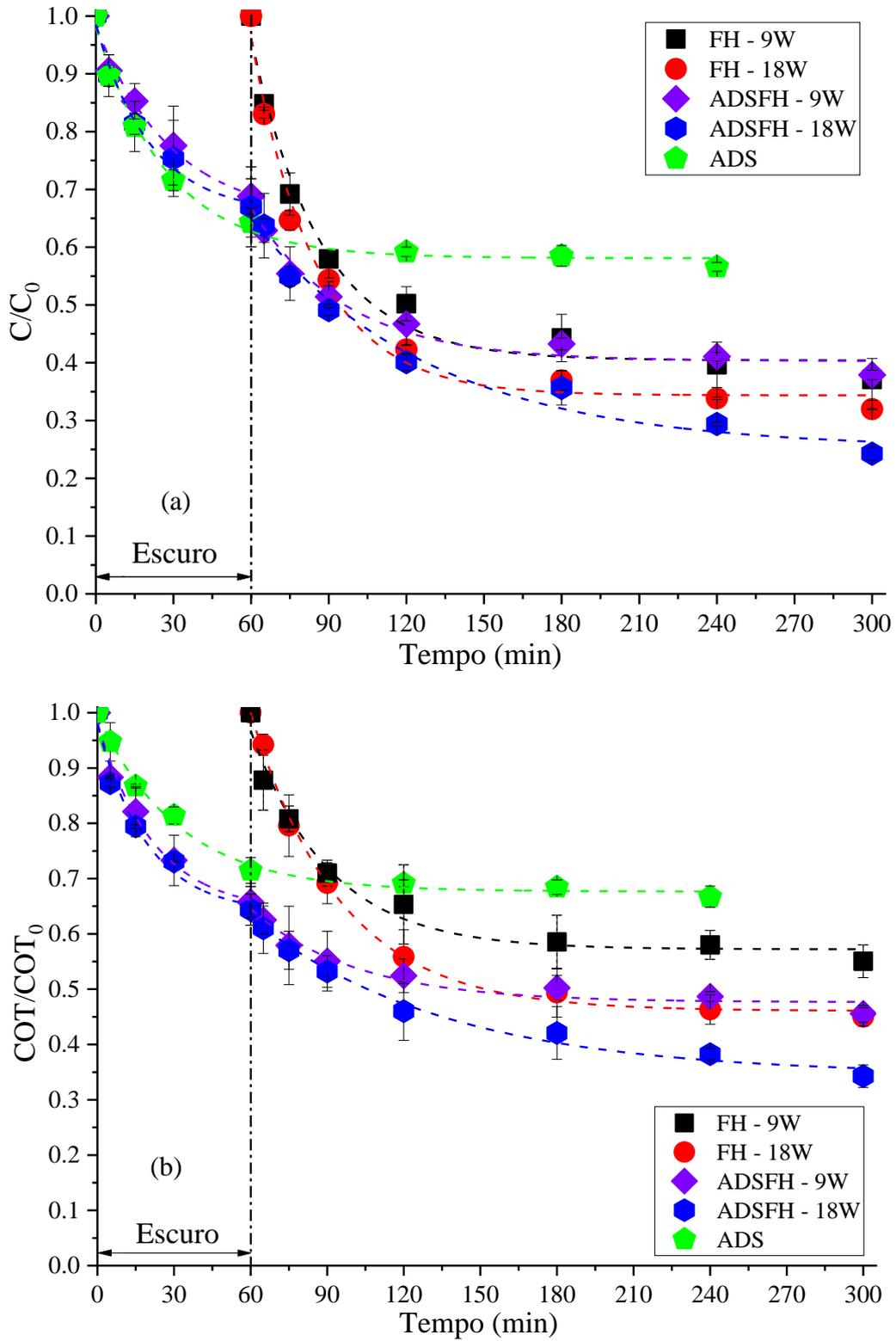
Observa-se que o comportamento da degradação (Figura A.6 (a)) e da mineralização (Figura a.7 (b)) dos fotocatalisadores durante os primeiros 60 min do ensaio de ADSFH é semelhante ao encontrado durante os primeiros 60 min do ensaio de ADS, mostrando que, apesar da utilização de conjuntos de fotocatalisadores diferentes, os resultados são semelhantes, o que demonstra a reprodutibilidade da qualidade do preparo dos fotocatalisadores.

O comportamento dos resultados do ensaio de ADSFH entre 60 min e 120 min mostra que, apesar do equilíbrio alcançado durante os primeiros 60 min de ADS, quando ocorre a irradiação da superfície com as lâmpadas de UV-A, a degradação e mineralização ocorrem, entretanto, de maneira menos pronunciada em relação ao teste de FH (em preto (9 W) e em vermelho (18 W)), conforme mostrado na Tabela A.1 e na Figura A.6.

Tabela A.1: Valores de degradação e mineralização, em %, intervalo de tempo, em min, durante os testes de FH e ADSFH para as duas lâmpadas de UV-A utilizadas, 9 W e 18 W.

Teste	Intervalo de tempo (min)	Mineralização (%)		Degradação (%)	
		9 W	18 W	9 W	18 W
FH	0 - 60	35	44	50	57
ADSFH	60 - 120	13	18	22	27

Figura A.6: Valores de (a) degradação e (b) mineralização para os testes de ADS, FH e ADSFH utilizando as lâmpadas UV-A de 9W e 18W para o fotocatalisador M3.



Esse comportamento evidencia que a adsorção da ERI na superfície do fotocatalisador nos primeiros 60 min do teste de FH apresenta uma influência superior aos processos catalíticos, porém após esse período os processos catalíticos se sobrepõem ao processo de adsorção. Esse comportamento pode ser devido à menor concentração em solução da ERI e dos seus subprodutos ao longo do ensaio, o que permite que a superfície do fotocatalisador esteja com uma maior área disponível para os processos catalíticos realizarem a degradação e mineralização da ERI e seus subprodutos.

A.1.3 Espectro de irradiação das lâmpadas de UV-A

O espectro de irradiação relativa das lâmpadas de UV-A Osram Dulux S 9 W/78 e Osram Dulux L 18 W/71 em relação ao comprimento de onda (λ) (Figura A.7).

Figura A.7: Espectro de irradiância relativa, em %, em relação ao comprimento de onda (λ) das lâmpadas de UV-A Osram Dulux S 9 W/78 e Osram Dulux L 18 W/71.

