



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

PosENQ – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos

LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa



Stefane Vieira Besegatto

**Desenvolvimento de catalisadores à base de óxidos metálicos mistos para
degradação de contaminantes químicos orgânicos em ambiente escuro**

Florianópolis

2021

Stefane Vieira Besegatto

**Desenvolvimento de catalisadores à base de óxidos metálicos mistos para
degradação de contaminantes químicos orgânicos em ambiente escuro**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador:
Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
Coorientadores:
Prof. Dr. Adriano da Silva
Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Besegatto, Stefane

Desenvolvimento de catalisadores à base de óxidos metálicos mistos para degradação de contaminantes químicos orgânicos em ambiente escuro / Stefane Besegatto ; orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza, coorientador, Adriano da Silva, coorientador, Carlos Eduardo Maduro de Campos, 2021.

157 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. I. Ulson de Souza, Antônio Augusto . II. da Silva, Adriano . III. Maduro de Campos, Carlos Eduardo IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Stefane Vieira Besegatto

**Desenvolvimento de catalisadores à base de óxidos metálicos mistos para
degradação de contaminantes químicos orgânicos em ambiente escuro**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por
banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Josiane M. Muneron de Mello, Dr.^a
Universidade Comunitária da Região de Chapecó

Prof. José Vladimir de Oliveira, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Marco di Luccio, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão
que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Prof.^a Débora de Oliveira, Dr.^a
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2021.

Este trabalho é dedicado à minha família, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por abençoar meus sonhos e preservar minha saúde em um momento tão difícil.

Ao meu orientador, Prof. Antônio Augusto Ulson. de Souza pela oportunidade para o desenvolvimento do trabalho e por todo conhecimento transmitido.

Aos meus coorientadores, Prof. Adriano da Silva e Prof. Carlos E. M. Campos pela atenção, contribuições e apoio em todo o trabalho.

Ao Prof. Sergio Y. Gómez, por dedicar seu tempo, conhecimento e apoio para que esta pesquisa fosse concluída com sucesso.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo suporte financeiro.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PósENQ) pela oportunidade de aprimorar minha formação acadêmica e infraestrutura para o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA), pela amizade, momentos de alegria, contribuições e por fazer do ambiente de trabalho agradável.

Aos amigos de longa data e àqueles que fiz durante este caminho pela cumplicidade e palavras de incentivo.

À minha família pelo amor, carinho e incentivo.

Ao meu esposo Vinícius pela compreensão, apoio e por dividir essa caminhada comigo.

E a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

“Você não pode esperar construir um mundo melhor sem melhorar as pessoas. Para isso, cada um de nós deve trabalhar para o seu próprio aprimoramento.”

Marie Curie

RESUMO

Desenvolver processos eficientes que permitam a descontaminação dos efluentes industriais é um dos principais desafios dos pesquisadores para garantir um futuro sustentável. Os processos oxidativos avançados (POAs) tem sido considerado como tecnologias promissoras para remediação de águas residuais. Os óxidos metálicos mistos, incluindo as perovskitas estão despertando cada vez mais o interesse dos pesquisadores por suas propriedades redox e atividade catalítica, como potenciais catalisadores heterogêneos de alto desempenho para a degradação de contaminantes químicos orgânicos no tratamento de água. Desta forma, a principal contribuição desta tese é a preparação de catalisadores à base de óxidos de metal ternário (ABB'O) para degradação de compostos orgânicos (corantes, medicamentos e plastificantes) em condições ambientais, sem adição de agentes sacrificantes (Cl^- , O_3 , H_2O_2 e SO_4^-) e na ausência de iluminação externa. Para este fim, os catalisadores foram sintetizados por método EDTA-citrato, visando a estrutura geral $\text{CaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ (CNF) com conteúdo metálico variando de $x = 0$ a 1. Os pós sintetizados demonstraram rápida degradação de três contaminantes modelos (~50% após 5 min) Vermelho Reativo 141 (RR 141), Laranja Ácido II (OII) e Cloridrato de Fenazopiridina (PHP). Particularmente, o catalisador CNF $x=0,75$ foi eficaz para degradação de 82% de (20 mg L^{-1}) corante RR 141 e 100% de OII, em 180 min de reação. A alta eficiência foi atribuída, principalmente, a fase de perovskitas deficientes de oxigênio $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (brownmillerita) dopado com Ni. Outras composições de catalisadores foram investigadas, substituindo Fe por Cu, e preparando uma nova série de perovskitas com expressão geral $\text{MNi}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, sendo M = Sr, Ca ou Ba. Os pós sintetizados apresentaram comportamento distinto em termos de atividade catalítica, mineralização, produtos de degradação e desempenho de reciclo. As melhores taxas de degradação de OII (98%), PHP (94%) e Bisfenol A (BPA) (93%) foram alcançadas com o tratamento do catalisador de Ba (BNC). Os testes de fitotoxicidade realizados com *Lactuca sativa* L. confirmaram a diminuição da toxicidade nas amostras tratadas com BNC. Por fim, o óxido de metal misto $\text{SrNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ com $x = 0,5$ foi proposto. A análise de DRX confirmou a presença de perovskita $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ e fase secundária de óxido de níquel. O catalisador SNF atingiu desempenho de 98% degradação de OII e de 90% para a degradação de BPA. Além disso, os testes de reúso demonstraram estabilidade após 5 ciclos de 180 min. Os testes de captura de espécies ativas indicaram que os radicais $\cdot\text{OH}$ desempenharam um papel crucial na degradação dos contaminantes. Os resultados obtidos comprovam a eficácia de uma série de catalisadores heterogêneos à base de óxidos metálicos para degradação de contaminantes orgânicos sob condições ambientais no escuro. Portanto, propõe-se que sejam aplicados como materiais alternativos no tratamento de efluentes.

Palavras-chave: Catálise heterogênea. Contaminantes orgânicos. Perovskita. Ausência de luz.

ABSTRACT

Developing efficient processes that allow for the decontamination of industrial effluents is one of society's main challenges to ensure a sustainable future. Advanced oxidative processes (AOPs) have been considered as promising technologies for wastewater remediation. Mixed metal oxides, such as perovskites, are increasingly arousing the interest of researchers due to their redox properties and catalytic activity, and are being researched as potential high-performance heterogeneous catalysts for the degradation of organic chemical contaminants in water treatment. Thus, the main contribution of this thesis regards the preparation of catalysts based on ternary metal oxides (ABB'O) aiming the degradation of organic compounds (dyes, drugs and plasticizers) under environmental conditions, without the addition of chemical products (Cl^- , O_3 , H_2O_2 or SO_4^{2-}) and in the absence of external lighting. For this purpose, the catalysts were synthesized utilizing the EDTA-citrate method, targeting at the general formula $\text{CaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3\pm\delta}$ (CNF) with metallic content ranging from $x = 0$ to 1. The synthesized powders showed rapid degradation of three model contaminants (~50 % after 5 min) Reactive Red 141 (RR 141), Acid Orange II (OII) and Phenazopyridine Hydrochloride (PHP). The catalyst CNF $x=0.75$ was particularly effective degrading 82% of (20 mg L⁻¹) dye RR 141 and 100% of OII, in 180 min of reaction. The high efficiency was mainly attributed to the perovskites' oxygen-deficient phase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (brownmillerite) doped with Ni. Other catalyst compositions were investigated, replacing Fe with Cu, and preparing a new series of perovskites with general expression $\text{MNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$, where $M = \text{Sr}, \text{Ca}$ or Ba . The synthesized powders showed different behavior in terms of catalytic activity, mineralization, degradation products and recycling performance. The best degradation rates of OII (98%), PHP (94%) and Bisphenol A (BPA) (93%) were achieved with the Ba catalyst treatment (BNC). Phytotoxicity tests performed with *Lactuca sativa* L. confirmed decreases in toxicity in samples treated with BNC. Lastly, the mixed metal oxide $\text{SrNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3\pm\delta}$ with $x = 0.5$ was proposed. XRD analysis confirmed the presence of perovskite $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ and nickel oxide secondary phase. The SNF catalyst achieved a degradation performance of 98% and 90% for the of OII and BPA, respectively. In addition, reuse tests demonstrated stability after 5 cycles of 180 min. Active species capture tests indicated that $\cdot\text{OH}$ radicals played a crucial role in contaminant degradation. The results obtained verify the effectiveness of a series of

heterogeneous catalysts based on metal oxides for degradation of organic contaminants under ambient conditions in the dark. Therefore, it is proposed that they can be applied as alternative materials in effluents treatments.

Keywords: Heterogeneous catalysis. Organic contaminants. Perovskite. Absence of light.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.3.1 – Fluxograma da estrutura da tese.....	27
Figura 2.2.1 – Representação esquemática da estrutura perovskita: A , célula unitária da estrutura perovskita ABO_3 ; B , cátion B como átomo central; C , cátion A como átomo central.	38
Figura 2.2.2 – Diferentes elementos que podem ser acomodados na estrutura $ABO_{3\pm\delta}$	39
Figura 2.4.1 – Estrutura molecular do corante OII.....	50
Figura 2.4.2 – Estrutura química do corante diazo RR141.....	52
Figura 2.4.3 – Estrutura química do BPA.	53
Figura 2.4.4 – Estrutura química do PHP.....	54
Figura 3.2.1– Fluxograma representativo da preparação dos catalisadores.....	59
Figura 4.1.1 – Micrografia de superfície dos catalisadores: (A) CNF ($x = 0,0$), (B) CNF ($x = 0,25$), (C) CNF ($x = 0,50$), (D) CNF ($x = 0,75$) e (E) CNF ($x = 1,00$).....	71
Figura 4.1.2 – Caracterização estrutural de catalisadores CNF preparados. A , padrões de DRX de amostras visando $CaNi_xFe_{(1-x)}O_{3-\delta}$, calculado (traços vermelhos), experimental (traços pretos) e a diferença entre (traços cinza). B , análise quantitativa de fase. C , parâmetros de rede da fase $Ca_2Fe_2O_5$. Barras roxas (), verdes () e vermelhas () representam as posições de pico das fases $Ca_2Fe_2O_5$ (ICSD # 88986 e PDF # 01-089-8662), NiO (ICSD # 76640 e PDF# 01-089-7101) e fases CaO (ICSD#60704 e PDF#01-077-2376), respectivamente.....	72
Figura 4.1.3 – A , degradação RR 141 em função do tempo. B-C , espectro UV-Vis da evolução da degradação de R141: (B) , CNF ($x = 0,25$); (C) , CNF ($x = 0,75$). D , resultados de TOC para amostras de CNF. Condições experimentais: $[RR\ 141]_0 = 20\ mg\ L^{-1}$, dosagem de catalisador = $1\ g\ L^{-1}$, $T = 25\ ^\circ C$, agitação magnética e condições de escuro.	74
Figura 4.1.4 – A , degradação de OII em função do tempo. B-C , espectros de UV-Vis da evolução da degradação de OII: (B) CNF ($x = 0,25$) e (C) CNF ($x = 0,75$). D , resultados de TOC para amostras de CNF. Condições experimentais: $[OII]_0 = 20\ mg\ L^{-1}$, dosagem de catalisador = $1\ g\ L^{-1}$, $T = 25\ ^\circ C$, agitação magnética e condições de ausência de luz.	76

- Figura 4.1.5 – **A**, efeito da concentração inicial de RR 141. **B**, degradação de PhP (20 mg L⁻¹) com CNF x = 0,75. Condições experimentais: dosagem de catalisador = 1 g L⁻¹, T = 25 °C, agitação magnética e condições de ausência de luz.78
- Figura 4.1.6 – **A**, espectro de FTIR na região de 400 cm⁻¹ a 2500 cm⁻¹, referindo-se a RR 141, CNF (x = 0,75) e partículas de CNF (x = 0,75) gastos tratando 20 mg L⁻¹ de poluente. **B-C**, curvas de perda de massa de TGA das amostras: (**B**) OII, catalisador puro CNF x = 0,75 e CNF gasto x = 0,75 (20 mg L⁻¹ de OII). (**C**) RR141, catalisador puro CNF x = 0,75 e CNF gasto (20 mg L⁻¹ de RR141).80
- Figura 4.1.7 – **A**, Eficiência de degradação de RR 141 em CNF (x = 0,75) usando traçadores competidores: KI (radical hidroxila), KBrO₃ (elétrons), EDTA - 2Na (contato de superfície), DABCO (oxigênio singlete) e temperatura 60 °C (elétrons/ lacunas). **B**, Esquema de reação.82
- Figura 4.1.8 – **A-B**, Comparação de redução de contaminantes: (**A**) RR141 e (**B**) OII versus TiO₂ (1,3) e catalisador de perovskita reportados na literatura(2).84
- Figura 4.2.1 – Imagens de MEV e EDX das amostras: (**A**) BaNiCuO, (**B**) SrNiCuO e (**C**) CaNiCuO. Imagens coloridas são (da esquerda para direita) os mapas químicos dos elementos M = Ba, Sr e Ca; Ni, Cu e O na mesma região da imagem MEV.92
- Figura 4.2.2 – Padrões de DRX das amostras de catalisadores MNi_{0,5}Cu_{0,5}O₃, calculados (traços vermelhos), experimentais (traços pretos) e a diferença entre eles (traços verdes).93
- Figura 4.2.3 – **A**, cinética de degradação de OII em função do tempo. **B**, resultados de TOC para degradação de OII em 180 min. **C**, espectros UV-Vis correspondentes às soluções iniciais de OII e tratadas após 180 min por MNiCuO (M = Ba, Sr e Ca). **D**, cinéticas de degradação de OII por BNC. **Condições experimentais:** [OII]₀ = 20 mg L⁻¹, dosagem de catalisador = 1 g L⁻¹, T= 25 °C, condições escuras e agitação magnética.95
- Figura 4.2.4 – **A**, cinética de degradação de PHP em função do tempo. **B**, resultados de TOC para degradação de PHP, em 180 min. **C-D**, espectros UV-Vis da evolução da degradação de PHP por: (**C**) BNC e (**D**) SNC. **Condições experimentais:** [PHP]₀ = 20 mg L⁻¹, dosagem de catalisador = 1 g L⁻¹, T= 25 °C, condições escuras e agitação magnética.97
- Figura 4.2.5 – **A**, cinética de degradação de BPA em função do tempo. **B**, resultados de TOC para degradação de BPA em 180 min. **C**, espectros UV-Vis da evolução da

degradação do BPA pelo BNC. D , espectros UV-Vis correspondentes às soluções de BPA e tratadas após 180 min por MNiCuO (M = Ba, Sr e Ca). Condições experimentais: [BPA] ₀ = 10 mg L ⁻¹ , dosagem de catalisador = 1 g L ⁻¹ , T= 25 °C, condições escuras e agitação magnética.....	98
Figura 4.2.6 – Espectros de FTIR dos catalisadores BNC e SNC antes e após reação com: (A) Laranja ácido II (OII) e (B) Bisfenol A (BPA).	100
Figura 4.2.7 – A-B , perfis de HPLC temporais de solução OII tratada com: (A) BNC e (B) SNC. C-D , variação de cor da solução OII durante o tratamento por: (C) BNC e (D) SNC. E-F , perfis de HPLC temporais de solução de BPA antes e pós tratamento com os catalisadores: (E) BNC e (F) SNC.	102
Figura 4.2.8 – A-B , efeito de supressores de radicais na degradação de OII por: (A) BNC e (B) SNC. Condições experimentais: [OII] ₀ = 20 mg L ⁻¹ , [MNiCuO] = 1 g L ⁻¹ , [DABCO] = [KI] = [KBrO ₃] = 0,1 M, T = 20 °C, no escuro e sob agitação constante. C , Comparação entre a eficiência de degradação de OII a partir do tratamento com catalisadores MNiCuO (M = Ba e Sr) reutilizados por cinco ciclos no escuro.	103
Figura 4.2.9 – A-C , Resultados dos testes de fitotoxicidade com <i>Lactuca sativa</i> para soluções OII, PHP e BPA tratadas com catalisador BNC (CT) e sem tratamento (ST): (A) Germinação relativa (RGP%); (B) Inibição do crescimento da raiz (RGI%) e (C) Índice de germinação (GI%). D , Imagens do teste de fitotoxicidade, após o período de 7 dias, com tratamento (CT) e sem tratamento (ST): OII, PHP e BPA.....	108
Figura 4.3.1 – A , Micrografia eletrônica MEV de SrNi _x Fe _{1-x} O x=0,5 pelo método sol-gel modificado. B , Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio da amostra SNF. C , Padrão de DRX da amostra SNF.	114
Figura 4.3.2 – A , cinética de degradação dos contaminantes OII e BPA. B , resultados de TOC. C , evolução de espectros UV-Vis da solução de OII ao longo do tempo por SNF. Condições experimentais: [OII] ₀ = 20 mg L ⁻¹ e [BPA] ₀ = 10 mg L ⁻¹ , dosagem de catalisador = 1 g L ⁻¹ , T= 25 °C, condições escuras e agitação magnética.	116
Figura 4.3.3 – A-B , Cromatogramas de HPLC de degradação de (A) OII e (B) BPA inicial vs tempo final de reação. C-D , Espectros de FTIR das amostras sólidas de SNF para tratamento de: (C) OII e (D) BPA.	118
Figura 4.3.4 – A-B , Cinética de degradação de OII em função: (A) da concentração inicial de OII e (B) da dosagem de catalisador. C , Teste de degradação em ciclo do	

pó SNF. Condições experimentais: $[OII]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, condições escuras e agitação magnética.	120
Figura 4.3.5 – A , efeito dos agentes de captura na degradação de OII sob condições ambientais escuras por SNF. B , taxa de concentração em função do agente de captura. Condições experimentais: $[OII]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, condições escuras e agitação magnética.	121

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1.1 – Matérias-primas usadas na produção dos catalisadores.....	57
Quadro 3.1.2 – Especificações técnicas dos reagentes.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.2.1 – Catalisadores aplicados para degradação de corantes em processos sob condições ambientais escuras, próximos à temperatura ambiente e à pressão atmosférica.....	35
Tabela 2.2.2 – Catalisadores baseados em óxidos metálicos mistos para degradação de poluentes orgânicos operados em condições ambientais escuras.....	41
Tabela 2.2.3 – Catalisadores heterogêneos relacionados à perovskita contendo cálcio (Ca) para degradação de poluente orgânico.....	43
Tabela 2.2.4 – Catalisadores heterogêneos relacionados à perovskita contendo níquel (Ni) para degradação de poluente orgânico.....	48
Tabela 3.2.1 – Composição dos catalisadores sintetizados neste trabalho.....	60
Tabela 4.1.1 – Composição e nomenclatura das amostras sintetizadas no Capítulo 4.1.....	65
Tabela 4.2.1 – Composição e nomenclatura das amostras sintetizadas no Capítulo 4.2.....	86
Tabela 4.2.2 – Estudo comparativo da eficiência de degradação de corante, na ausência de luz.....	106
Tabela 4.3.1 – Composição e nomenclatura das amostras sintetizadas no Capítulo 4.3.....	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio
- O₃ – Ozônio
- OH – Radical hidroxila
- SO₄²⁻ – Persulfato
- AC – Ácido cítrico
- BET – Brunauer, Emmett e Teller
- BNC – Bário Níquel Cobre
- BPA – *Bisphenol A*, Bisfenol A
- C₀ – Concentração inicial do contaminante, (mg L⁻¹)
- C_c – Concentração do catalisador, (mg L⁻¹)
- CI – Carbono inorgânico
- CNF – Cálcio Níquel Ferro
- CO – Carbono orgânico
- COT – Carbono orgânico total
- DRX – Difração de raios X
- EDX – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
- EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético
- FTIR – Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier
- HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência
- k – Constante cinética de velocidade de reação, (min⁻¹)
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- OII – *Acid orange II*, Laranja ácido II
- PHP – *Phenazopyridine hydrochloride*, Fenazopiridina
- POAs – Processos oxidativos avançados
- ROS – Espécies reativas de oxigênio
- RR 141 – *Reactive Red 141*, Vermelho reativo 141
- SNC – Estrôncio Níquel Cobre
- SNF – Estrôncio Níquel Ferro
- TGA – Análise termogravimétrica
- t_R – Tempo de retenção, (min)
- UV-Vis – Espectroscopia de absorção Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	MOTIVAÇÃO	21
1.2	OBJETIVOS	24
1.2.1	Objetivo Geral	24
1.2.2	Objetivos Específicos	24
1.3	ESTRUTURA DA TESE	25
2	REVISÃO DA LITERATURA	28
2.1	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	28
2.1.1	Processos oxidação no escuro.....	28
2.1.2	Processos de foto-oxidação.....	31
2.1.3	POAs: Resumo e perspectivas.....	33
2.2	CATALISADORES HETEROGÊNEOS	34
2.2.1	Catalisadores à base de óxido, sal e hidratos de metal.....	34
2.2.2	Catalisadores à base de óxidos de metais mistos	37
2.3	MÉTODO DE SÍNTESE	49
2.4	CONTAMINANTES ALVO	50
2.4.1	Laranja ácido II	50
2.4.2	Vermelho reativo 141	51
2.4.3	Bisfenol A.....	53
2.4.4	Cloridrato de fenazopiridina	54
2.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	55
3	MATERIAL E MÉTODOS	57
3.1	REAGENTES QUÍMICOS	57
3.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	58
3.3	TÉCNICAS ANALÍTICAS	60

3.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX)	60
3.3.2	Área superficial (BET)	61
3.3.3	Difração de Raios X	61
3.3.4	Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	62
3.3.5	Determinação de carbono orgânico total (TOC)	62
3.3.6	Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	63
3.4	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA	63
3.4.1	Cinética de degradação	63
3.4.2	Mecanismo da reação	64
3.4.3	Reuso do catalisador	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	ÓXIDOS MISTOS $\text{CaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\Delta}$ COM CONTEÚDO METÁLICO $0 \leq X \leq 1,0$ BASEADOS NO TIPO PEROVSKITAS	65
4.1.1	Introdução	66
4.1.2	Metodologia experimental	68
4.1.3	Resultados e discussão	70
4.1.4	Conclusão	84
4.2	ÓXIDOS MISTOS $\text{MNi}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$ SENDO M = Ca, Sr E Ba BASEADOS NO TIPO PEROVSKITA	86
4.2.1	Introdução	86
4.2.2	Metodologia experimental	88
4.2.3	Resultados e discussão	91
4.2.4	Conclusão	109
4.3	ÓXIDO MISTO $\text{SrNi}_{0,5}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_{3\pm\delta}$ BASEADO NO TIPO PEROVSKITA ...	110
4.3.1	Introdução	110

4.3.2	Metodologia experimental	112
4.3.3	Resultados e discussão.....	114
4.3.4	Conclusão	121
5	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	123
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	125
7	REFERÊNCIAS.....	126
	APÊNDICE A.....	153
	APÊNDICE B	156
	APÊNDICE C	157

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

A água é um dos elementos essenciais para manutenção da vida na Terra e representa um importante indicativo da qualidade de vida (GLEICK, 1993; THEERTHAGIRI *et al.*, 2021; ZHAO; KUO; CHEN, 2021). No entanto, a água é um recurso limitado, estima-se que menos de 1% da água potável está disponível desigualmente para consumo (SUBBAN *et al.*, 2019). Além disso, as projeções do cenário ambiental são preocupantes, pois revelam que até o ano 2050 o déficit hídrico aumentará em 48%, expondo mais de 80% da população absoluta à escassez de água (HUANG *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2017).

Muitos fatores ameaçam a segurança hídrica, no entanto, o desenvolvimento socioeconômico acelerado tem contribuído negativamente, devido à alta demanda de abastecimento de água, bem como, pelo impacto da deterioração da qualidade da água por meio da descarga de efluentes contaminados no meio ambiente (VÖRÖSMARTY *et al.*, 2010; ZHAO; KUO; CHEN, 2021). Há, portanto, à urgência de mitigar a escassez d'água por meio da redução do uso, pela reciclagem de águas residuais (industriais ou municipais) e redução da poluição. Este conjunto medidas são fundamentais para garantir a conservação hídrica (OFORI; PU; IVETA, 2021).

Devido à redução dos recursos, as águas residuais recuperadas serão uma importante fonte alternativa de abastecimento (OFORI; PU; IVETA, 2021). A viabilidade dessas águas serem reutilizadas em outros processos (por exemplo, irrigação agrícola) (IBEKWE; GONZALEZ-RUBIO; SUAREZ, 2018; RUIZ-ROSA; GARCÍA-RODRÍGUEZ; MENDOZA-JIM, 2016) é condicionada ao tipo de tratamento disponível para garantir sua desintoxicação (RUIZ-ROSA; GARCÍA-RODRÍGUEZ; MENDOZA-JIM, 2016). Os tratamentos convencionais (abordagens químicas, físicas e biológicas) são métodos que não garantem a total remoção de poluentes emergentes, como compostos orgânicos sintético, surfactantes, pesticidas, plastificantes e produtos farmacêuticos (KHAN *et al.*, 2020; MIKLOS *et al.*, 2018); Esses contaminantes possuem alta recalcitrância (KHAN *et al.*, 2020), baixa biodegradabilidade e podem ser convertidos em outras substâncias mais tóxicas (TEODOSIU *et al.*, 2018). Estima-se que cerca de 5.500 bilhões de m³ de água são

poluídos anualmente por descargas de águas residuais (OFORI; PU; IVETA, 2021; ZHANG; SHEN, 2019). O destino incorreto de efluentes industriais não tratados afetam negativamente os organismos aquáticos e ocasionam efeitos adversos à saúde humana (TEODOSIU *et al.*, 2018). Os compostos orgânicos avaliados neste trabalho (RR 141, OII, PHP e BPA) apresentam efeitos ambientais perigosos, como toxicidade, potencial de desregulação endócrina e efeitos carcinogênicos e mutagênico (CATENZA *et al.*, 2021; RAWAT *et al.*, 2018). O Bisfenol A (BPA) pode ser extremamente prejudicial, com efeitos neurotóxicos e danos ao DNA (DI PIETRO *et al.*, 2020; HOEPNER, 2019). Assim sendo, é essencial a incorporação de tratamentos mais robustos aos sistemas de tratamento de águas residuais para garantir a descontaminação efetiva da água.

Os processos de oxidação avançada (POAs) são tecnologias promissoras para tratamento de diversos efluentes industriais. Os POAs são utilizados para degradação de poluentes orgânicos em compostos intermediários simples, os quais fazem parte do ciclo bioenergético dos organismos vivos, como CO₂, água e ácidos minerais (HODGES; CATES; KIM, 2018; WANG; WANG, 2020); Além disso, pode acarretar a redução de toxicidade, remoção de cor, odor e melhora da biodegradabilidade (RIBEIRO; NUNES, 2021). A degradação não seletiva dos POAs ocorre porque as espécies reativas de oxigênio (ROS), por exemplo, radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), são gerados *in situ* via oxidação química (MIKLOS *et al.*, 2018). No entanto, para se operar com eficiência a maioria dessas tecnologias, como a ozonização (FATHINIA; KHATAEE, 2015), reação Fenton (LIU; ZHAO; WANG, 2021), fotocatalise (REDDY *et al.*, 2018) e sonólise (CHAKMA; DAS; MOHOLKAR, 2015), requerem oxidantes como O₃, H₂O₂, SO₄⁻ ou energia substancial na forma de luz/eletricidade (DEWIL *et al.*, 2017). Além disso, envolvem problemas associados à formação de lodo sólido (RIBEIRO; NUNES, 2021), alto custo, necessidade de equipamentos especiais (ozonizador, ultrassom, lâmpadas e etc.) e condições de operação controladas de pH, temperatura e pressão (RIBEIRO; NUNES, 2021; THEERTHAGIRI *et al.*, 2021; WANG; WANG, 2020).

Para superar algumas dessas desvantagens, avanços recentes foram feitos em relação à catálise heterogênea, por meio do desenvolvimento de materiais catalíticos para atuar em condições brandas no escuro. Esses materiais, ao passo que

alcançam alta eficiência de oxidação, evitam uso de irradiação e de agentes redutores (JAYARAMAN; WARRIER, 2020).

Os óxidos metálicos mistos são um grupo de materiais que possuem propriedades físico-químicas que podem ser adaptadas para melhorar as propriedades catalíticas (KUMAR; KRISHNAN; KUMAR, 2020; ZHU *et al.*, 2014). As propriedades dos compostos do tipo perovskita são reguladas, especialmente, em função de sua composição metálica da estrutura cristalina, a qual tem uma fórmula geral ABO_3 (sendo A é um metal raro ou alcalino-terroso e B um metal de transição) (MOURE; PEÑA, 2015; WEI *et al.*, 2021). Os compostos resultantes têm uma ampla gama de fórmulas químicas e propriedades, como ferromagnéticas, piroelétricas e efeitos eletro-ópticos, os quais têm sido usados como materiais eletrônicos, estruturais e magnéticos em inúmeras aplicações tecnológica (GRABOWSKA, 2016; WU; WEN, 2010).

Entre elas, alguns trabalhos abordaram estruturas do tipo perovskitas e óxidos relacionados como catalisadores no escuro para degradação de compostos orgânicos em temperatura ambiente/amena, pressão atmosférica e sem auxílio de estimulantes externos (SHU *et al.*, 2010; VERDUZCO *et al.*, 2020; ZHONG *et al.*, 2018). Relatou-se que o $BaFeO_3$ à base de óxido metálico degradou 50% do (20 mg L^{-1}) corante laranja de metila (MO) em 5 dias (SUN *et al.*, 2010), os pós de perovskita $La_4Ni_3O_{10}$ em camada também degradaram o corante azo (5 mg L^{-1}), obtendo degradação completa após 8 h (WU; WEN, 2010). O material $SrFeO_3$, um material de perovskita, demonstrou possuir comportamento redox e atividade catalítica para oxidar corante laranja ácido II (OII) sob efeito de temperatura (TUMMINO *et al.*, 2017). Enquanto, o material composto por óxidos mistos e perovskita podem degradar 95% do corante OII (20 mg L^{-1}) em 120 min no escuro à temperatura ambiente (CHEN *et al.*, 2018d).

No entanto, os trabalhos relatados focaram somente na degradação de corantes, além disso, ignoraram a toxicidade das soluções tratadas, o qual é um importante indicador para avaliar reutilização da água. Em contexto geral, as lacunas existentes impulsionam o projeto de novos catalisadores heterogêneos baseados no tipo perovskita para remoção de contaminantes orgânicos de água, na ausência de luz.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Sintetizar catalisadores heterogêneos, baseados no tipo perovskita, para aplicá-los na degradação de diferentes contaminantes orgânicos sob condições de escuro, à temperatura e pressão ambiente.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar materiais baseados em estrutura do tipo perovskita por meio da rota de complexação EDTA-citrato;
- Caracterizar química, física e microestruturalmente os catalisadores sintetizados;
- Investigar a degradação oxidativa de diferentes contaminantes orgânicos em condições de ausência de luz;
- Identificar as espécies reativas oxidativas responsáveis pela degradação dos contaminantes, de modo a estabelecer uma possível via de degradação sobre os óxidos metálicos;
- Avaliar a contribuição da adsorção na superfície dos catalisadores sintetizados;
- Avaliar a eficiência de degradação dos catalisadores produzidos neste trabalho frente a catalisadores reportados na literatura;
- Avaliar a toxicidade das soluções de OII, PHP e BPA após o tratamento catalítico com o catalisador BNC, bem como as soluções sem tratamento.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

Este documento foi organizado em 6 capítulos, o fluxograma na Figura 1.3.1 ilustra a estrutura geral da divisão desta tese. O conteúdo geral de cada capítulos é descrito a seguir:

- Capítulo 1: apresenta a introdução, compreendendo as motivações e objetivos deste projeto de pesquisa, por fim a organização desta tese.
- Capítulo 2: corresponde a revisão bibliográfica, na qual aborda-se vários processos de oxidação avançada comumente adotados para tratamento de água. Os principais avanços na catálise heterogênea no escuro, associadas aos óxidos de metal e catalisadores de perovskita. Por fim, as principais características dos poluentes alvos OII, RR 141, PHP e BPA.
- Capítulo 3: aborda o processo de síntese, e as várias técnicas de caracterização de materiais utilizadas em todo este trabalho. Certas metodologias foram descritas de maneira mais detalhada e específica na sessão “Experimental” do Capítulo 4, deste trabalho.
- Capítulo 4: apresenta os resultados e discussão desta tese, a qual está dividida em três artigos experimentais, sendo:

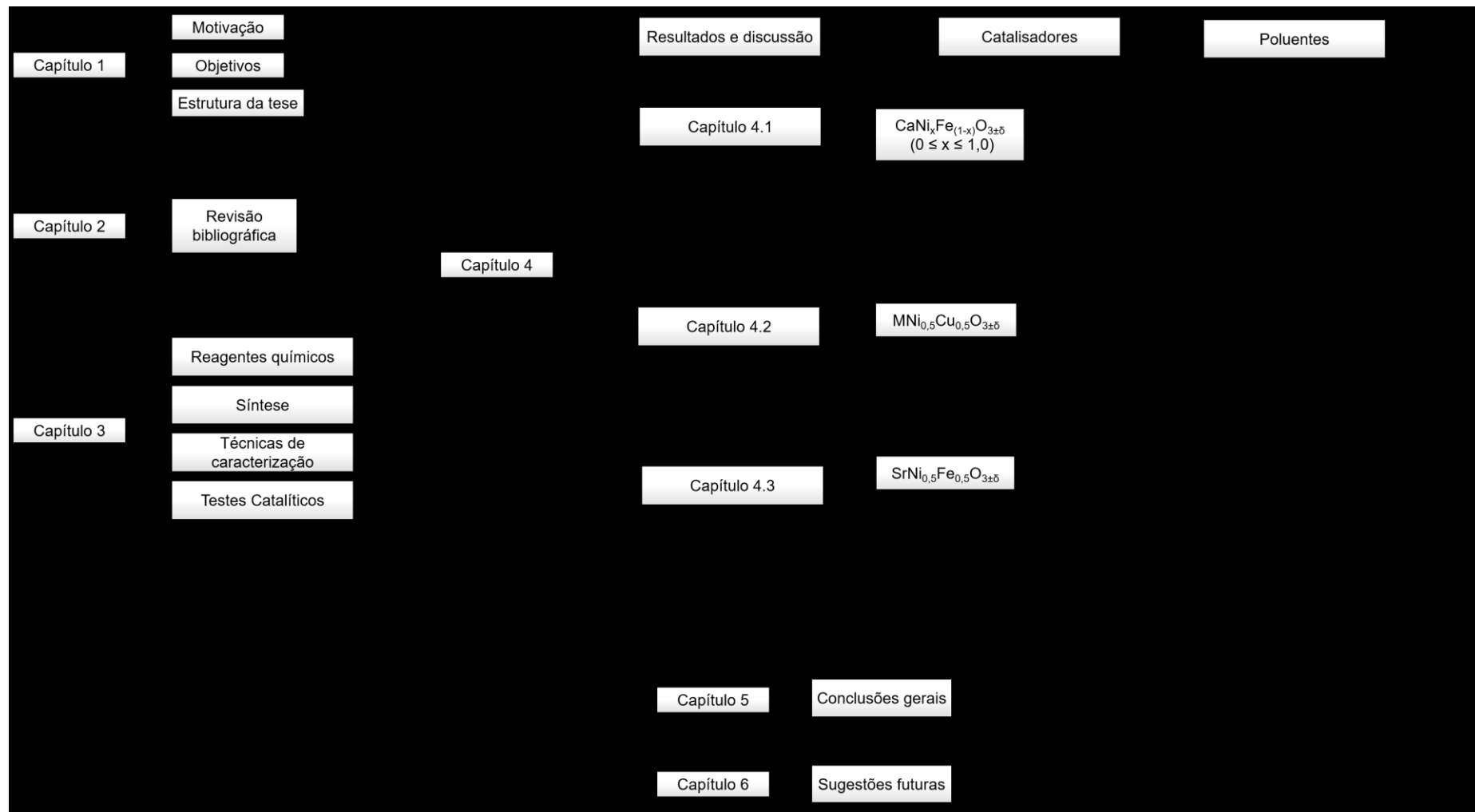
4.1 Óxidos mistos $\text{CaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3\pm\delta}$ com conteúdo metálico $0 \leq x \leq 1,0$ baseados no tipo perovskita.

Erro! Fonte de referência não encontrada. Óxidos mistos $\text{MNi}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$ sendo M = Ca, Sr e Ba baseados no tipo perovskita.

Erro! Fonte de referência não encontrada. Óxido misto $\text{SrNi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$ baseado no tipo perovskita.

- Capítulo 5: reporta as conclusões e considerações finais deste trabalho.
- Capítulo 6: relata as sugestões para trabalhos futuros.

Figura 1.3.1 – Fluxograma da estrutura da tese.



Fonte: Elaborado pelo autor.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Os processos oxidativos avançados (POAs) referem-se a um conjunto de processos químicos projetados para remover materiais orgânicos persistentes ou refratários através da utilização de espécies oxidantes altamente reativas (ORTIZ; RIVERO; MARGALLO, 2019). Numerosas espécies reativas de oxidação, como radical hidroxila, ozônio, peróxido de hidrogênio, radical ânion superóxido, etc., mostraram ser responsáveis pelo mecanismo de degradação nos POAs (WANG; WANG, 2020).

Dentre as quais, o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), é uma das espécies oxidantes mais importantes, devido ao seu alto potencial de oxidação (2,81 eV), o qual permite a degradação não seletiva e completa da maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018; SIRÉS; BRILLAS, 2012). Além disso, o radical $\cdot\text{OH}$ apresenta um tempo de vida curto, estimado em apenas alguns nanossegundos em água, assim podem ser autoeliminados dos sistemas de tratamento de água e efluentes (MOREIRA *et al.*, 2017).

Os processos oxidativos avançados são classificados em duas categorias principais, dependendo de seus métodos de ativação, que são foto-oxidação e oxidação escura (não fotoquímicos) (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018). São exemplos de processos fotoativos, o processo Foto-Fenton, relacionados Foto-Fenton e fotocatalise heterogênea (BRILLAS; GARCIA-SEGURA, 2020; KONG *et al.*, 2019; ORTIZ; RIVERO; MARGALLO, 2019). Já os processos de oxidação no escuro incluem processos Fenton e semelhantes, ozonização, processo de ultrassom e catálise no escuro (LIU; ZHAO; WANG, 2021; ORTIZ; RIVERO; MARGALLO, 2019).

Com intuito de delinear os processos de oxidação avançados utilizados atualmente para remediação de contaminantes orgânicos, neste capítulo são abordados os princípios envolvidos, mecanismos e uma avaliação das vantagens e desvantagens das tecnologias anteriormente citadas.

2.1.1 Processos oxidação no escuro

2.1.1.1 Processos Fenton e Fenton-like

Na reação de Fenton os radicais $\cdot\text{OH}$ são gerados pela adição de H_2O_2 e dissolução de íons de ferro (Fe^{2+}) para remoção dos corantes orgânicos. O ferro (II) é então oxidado em ferro (III), formando um radical hidroxila e um íon hidróxido no processo (Equação 2.1.1). O ferro (III) é então reduzido a ferro (II) pela adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), formando um radical $\cdot\text{OOH}$ e um próton H^+ (Equação 2.1.2) (GANIYU; ZHOU; MARTÍNEZ-HUITLE, 2018). No entanto, a degradação de matéria orgânica é mais efetiva em condições ácidas (em torno de pH 3) (ZHANG; ZHOU, 2019). O ajuste do pH antes e depois do tratamento e a geração de grandes quantidades de lodo de hidróxido férrico no estado de neutralização são exemplos de limitações para aplicação industrial (NEYENS *et al.*, 2004; XIAO *et al.*, 2018). Além disso, o H_2O_2 é um oxidante bastante corrosivo e instável, sendo inconveniente e perigoso para armazenamento e transporte (NEYENS *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2020b).



2.1.1.2 Processo de Ultrassom

O processo é baseado no uso de ultrassom (frequência 20 Hz - 1000 KHz) para realizar a degradação de poluentes orgânicos na água. As ondas ultrassônicas quando aplicadas a um líquido induzem à formação de microbolhas, crescimento e colapso repentino (EREN, 2012). O vapor do solvente retido na bolha está sujeito a condições extremas de temperatura e pressão (5000 K, 1000 atm). Essas condições induzem à dissociação térmica das moléculas de água em radicais $\cdot\text{H}$ e $\cdot\text{OH}$ (CHAKMA; DAS; MOHOLKAR, 2015; KRITIKOS *et al.*, 2007). Entre as principais limitações, encontram-se o consumo elevado de energia, distribuição não uniforme da cavitação, incapacidade de mineralização completa, tempo de irradiação, volatilidade do poluente, dificuldade de operar em baixa frequência e aumento de escala (MADHAVAN *et al.*, 2010). Assim, a fim de superar as dificuldades do processo de

ultrassom a combinação com outros POAs tem sido explorada (CHAKMA; DAS; MOHOLKAR, 2015; SONG *et al.*, 2007).

2.1.1.3 Ozonização

O ozônio é um importante oxidante que pode reagir com compostos aquosos por ataque direto de O_3 ou de maneira indireta, através da sua decomposição, resultando na geração de espécies oxidantes secundárias (HO_2^- , O_2^- , O_3^- e O^-) sendo o principal o radical hidroxila, $\cdot OH$ (EL HASSANI *et al.*, 2019; SONG *et al.*, 2007). Estes radicais atacam preferencialmente as ligações duplas, como $C = C$, e destruindo os grupos cromóforos dos corantes, levando à descoloração completa (MARTINS *et al.*, 2006). Conseqüentemente, a ozonização tornou-se uma tecnologia bem estabelecida para descolorir águas residuais. No entanto, a mineralização completa de compostos orgânicos geralmente não é alcançada e as reações oxidativas são relativamente lentas e não seletivas (GHUGE; SAROHA, 2018; NAWROCKI; KASPRZYK-HORDERN, 2010). A competitividade desse método é enfraquecida pela alta demanda de energia necessária para gerar ozônio e estabilidade da degradação comprometida pela presença de sais, pH e temperatura (SONG *et al.*, 2007) e o curto período de meia-vida demanda a operação contínua de ozonização (GHUGE; SAROHA, 2018).

2.1.1.4 Catálise heterogênea no escuro

Sistemas catalíticos heterogêneos são definidos como aqueles nos quais o catalisador (sólido) se encontra em uma fase diferente dos reagentes (líquido ou gasoso) (DUMEIGNIL; PAUL; PAUL, 2017). Desta forma, a catálise no escuro pode ser entendida como a reação na superfície ativa de um sólido na ausência de luz, onde o catalisador é excitado por outros fatores ambientais, calor, umidade, condições químicas ou biológica (LI *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2019). A degradação de contaminantes orgânicos em condições ambientais escuras demonstra vantagens sobre outros POAs em termos de simplicidade de operação, economia de energia e de reagentes químicos.

Semelhante à catálise heterogênea clássica, o processo de catálise em condição de ambiente escuro pode ser categorizado em cinco etapas independentes: (1) Transferência do reagente da fase fluida para a superfície do catalisador; (2) Adsorção do reagente na superfície; (3) Reação catalítica na fase adsorvida; (4) Dessorção do (s) produto (s); (5) Remoção dos produtos da região de interface para a solução (HERRMANN, 1999).

O mecanismo envolvido na catálise em ambiente sem estímulo luminoso e adição de agente sacrificante tem sido investigado experimentalmente (JAYARAMAN; WARRIER, 2020; WAN *et al.*, 2019; WU; WEN, 2010). Com base nas pesquisas já publicadas, os mecanismos frequentemente citados são: transferência de elétrons de superfície (LEIW *et al.*, 2013), mecanismo Mars-van Krevelen (ABOUKAIS *et al.*, 2005), auto oxidação de cadeia radical e o mecanismo de condução de salto na degradação catalítica térmica (LI *et al.*, 2014; WAN *et al.*, 2019). Em geral, essas vias catalíticas expõem a adsorção do contaminante como uma etapa importante para permitir o desencadeamento de reações para formação consecutiva de ROS (por exemplo, $^1\text{O}_2$, $^{\cdot-}\text{O}_2$ e $\cdot\text{OH}$).

A aplicação desta tecnologia ainda demanda de mais estudos, uma vez que o desenvolvimento de materiais catalisadores que atuem em condições ambientais e sem irradiação de luz ainda representa o desafio chave para a prática deste processo.

2.1.2 Processos de foto-oxidação

2.1.2.1 Processo heterogêneo de Foto-Fenton

O processo foto-Fenton, como o próprio nome sugere, é bastante semelhante ao de Fenton, na Seção 2.1.1.1, mas envolve a luz solar ou uma irradiação de luz artificial, o que aumenta a taxa de degradação do contaminante (BRILLAS; GARCIA-SEGURA, 2020). Sua eficácia é atribuída à fotólise de cátions Fe (III) em meio ácido, produzindo cátions Fe (II) (Equação 2.1.3), em conjunto com a reação Fe (II) em H_2O_2 para produzir radicais hidroxil (Equação 2.1.4) (WANG *et al.*, 2020b).

No entanto, semelhante ao sistema Fenton escuro, o processo fotoativo também requer um controle rigoroso do pH e pós-tratamento do lodo. Portanto, para minimizar os custos do processo de remoção de lama de ferro, diferentes substratos

(zeólita, polímeros e argila) têm sido empregados como suportes para imobilização de catalisadores de ferro (AYOUB *et al.*, 2018; HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010).



Entretanto, os sistemas catalíticos imobilizados ainda são dependentes das condições tipicamente ácidas da reação. Além disso, geralmente se considera a suplementação externa e contínua de H_2O_2 , para manter a reação, a alta demanda aumenta o custo operacional (BRILLAS; GARCIA-SEGURA, 2020; WANG *et al.*, 2020b).

2.1.2.2 Fotocatálise heterogênea

Fotocatálise heterogênea é baseada no uso da energia luminosa para a ativação das propriedades catalíticas dos fotocatalisadores, a fim de promover e/ou acelerar uma reação química (CHEN *et al.*, 2019). A princípio, a fotocatálise é iniciada após a absorção de energia maior que a energia da banda proibida (*bandgap*) para gerar portadores de carga (por exemplo, elétrons (e^-) e lacunas (h^+)) (QIAN *et al.*, 2018). Isso resulta na formação de radicais ($\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{O}$) que reagem com os contaminantes presentes na água (MALATO *et al.*, 2009).

Esta tecnologia mostrou-se potencialmente interessante como uma tecnologia de tratamento de baixo custo, ambientalmente amigável e sustentável, devido à possibilidade de utilização de energia solar para degradar contaminantes orgânicos e inorgânicos (MALATO *et al.*, 2009; YAHYA *et al.*, 2018). Pesquisas envolvendo fotocatálise têm sido amplamente difundidas (OCHIAI; FUJISHIMA, 2012; WANG *et al.*, 2012). Porém, o desempenho catalítico é dependente da excitação de foto-energia adequada, além disso, apresenta dificuldade de distribuição uniforme de luz na superfície do catalisador, fotocorrosão induzida e perda de atividade catalítica com o tempo.

2.1.3 POAs: Resumo e perspectivas

Os processos oxidativos avançados, discutidos nas seções anteriores (2.1.1 e 2.1.2) têm despertado a atenção da comunidade científica como tecnologias promissoras no tratamento de efluentes contaminados. No entanto, apesar de exibirem um alto potencial de aplicação, ainda há questões a serem consideradas para seleção de POAs em plantas industriais. Pois são procedimentos complexos que apresentam elevados custos de investimento, principalmente, envolvem custos operacionais associados ao longo tempo de reação e manutenção do processo (SALIM *et al.*, 2016).

Dentre as limitações dos processos heterogêneos fotoassistidos, a dependência do uso as lâmpadas UV, as quais precisam ser trocadas periodicamente, e o fornecimento de energia elétrica constante para realizar a foto-oxidação do poluente orgânico representam altos custos operacionais (COHA *et al.*, 2021). O uso de luz solar como fonte de energia em substituição às lâmpadas ultravioleta é uma alternativa na implementação de processos fotocatalíticos com maior eficiência energética (COHA *et al.*, 2021; WEI *et al.*, 2021).

De maneira equivalente, os processos no escuro são tecnologias que ainda precisam aumentar o nível de desenvolvimento para reduzir significativamente os custos operacionais, vinculados à alta demanda de energia, equipamentos (ultrassom, micro-ondas) e consumo de reagentes químicos (H_2O_2 , O_3 ou sais) em larga escala.

Os desafios relatados anteriormente, somados à simplificação do processo, impulsionam o aperfeiçoamento de novas tecnologias, como a catálise heterogênea no escuro, que permitem atuar em condições ambientais de temperatura e pressão, sem energia adicional (luminosa ou elétrica) ou a incorporação de substâncias oxidantes. Nesse cenário, o desenvolvimento de catalisadores pode ser um componente essencial para alcançar a degradação no escuro. No entanto, é primordial que estes materiais sejam constituídos de fases altamente ativas, estáveis, abundantes, além de exibir alta capacidade de mineralização de compostos orgânicos (ORTIZ; RIVERO; MARGALLO, 2019; WEI *et al.*, 2021). Neste sentido, foi identificada uma oportunidade para à proposição do tema deste trabalho.

2.2 CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Os catalisadores são um componente importante para diminuir a energia de ativação de reações químicas, sendo muitas vezes seletivos à determinadas aplicações. Neste capítulo é apresentada a revisão da literatura com foco nos avanços da síntese de catalisadores que atuam em condições ambientais escura, com aplicação na degradação de compostos orgânicos. Relatou-se os diferentes materiais, atividade catalítica, as estratégias aplicadas para compreender a relação entre a estrutura e o mecanismo sob condições escuras e a investigação das ROS (Espécies Reativas de Oxigênio) responsáveis pela degradação do poluente. Em meio aos materiais relatados, encontram-se: os óxidos simples, óxidos de metal dopado, hidratos, os óxidos metálicos mistos (incluindo perovskitas e híbridos) e entre outros.

2.2.1 Catalisadores à base de óxido, sal e hidratos de metal

A literatura apresenta relatos limitados sobre materiais aplicados como catalisadores para degradação de compostos orgânicos em condições ambientais escuras. Na Tabela 2.2.1 são apresentados resumidamente os diferentes materiais e seus desempenhos obtidos quando aplicados à remoção de poluentes orgânicos, majoritariamente corantes, em condições brandas de operação.

Entre as pesquisas relacionadas, o estudo desenvolvido por Srikaow e Meejoo (2013) apresenta a síntese do catalisador $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3/\text{ZnO}$ e sua aplicação para degradação de laranja de metila (MO) em condições ambientais. O catalisador exibiu elevada eficiência (94%) para degradação de 500 mg L⁻¹ de corante, após 20 min de tratamento usando a carga do catalisador de 3 g L⁻¹. Quando o teste de atividade catalítica foi conduzido sob vácuo e desgaseificação resultou na diminuição da taxa de remoção de MO para 7,77%. Os autores argumentam que o MO foi oxidado pelo oxigênio dissolvido na solução de corante. Logo, a via de degradação proposta para o corante MO foi através da via catalítica úmida.

Outros estudos também abordam o mecanismo de catálise sem irradiação de luz e à temperatura ambiente. Os catalisadores $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$ e CeGeO_4 demonstraram atividade para degradar rodamina B (RhB), laranja de metila (MO) e azul de metileno (AM). O $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$ destacou-se por apresentar um maior desempenho e estabilidade ao

longo de várias reações. A carga de 1,5 g L⁻¹ do catalisador Ce(IO₃)₄ foi efetiva para degradação dos corantes (10 mg L⁻¹) RhB e MO em 50 min, por outro lado, apenas 57% de AM em 480 min. A espécie ativa predominante foi o oxigênio singlete (¹O₂) (LI *et al.*, 2017b).

Tabela 2.2.1 – Catalisadores aplicados para degradação de corantes em processos sob condições ambientais escuras, próximos à temperatura ambiente e à pressão atmosférica.

Catalisador	Corante	Eficiência	Ref.
Cu ₂ (OH) ₃ NO ₃ /ZnO	MO	94% em 4 h	(SRIKHAOW; MEEJOO, 2013)
Cu ₂ O/Ag ⁰ @Ag-NPs	AO 7	94% em 2 h	(WAN <i>et al.</i> , 2019)
Fe ₂ O ₃	X-BR	90% em 8 min	(DANG <i>et al.</i> , 2008)
F/N/W-TiO ₂	RhB	96% em 2 h	(SHI <i>et al.</i> , 2012)
TiO ₂ /(TiO ₂ -V ₂ O ₅)	AM	20% em 6 h	(PIEWNUAN <i>et al.</i> , 2014)
CdSe-Grafeno	LM RhB	93% em 20 min 76% em 1 h	(ULLAH <i>et al.</i> , 2015)
MnO ₂ -Grafeno	Rb5	70% em 2 h	(SAROYAN; KYZAS; DELIYANNI, 2019)
ZrHfO ₆ .4H ₂ O	Rhb AM	100% em 16 h 84% em 16 h	(LI <i>et al.</i> , 2017a)
CeHfO ₆ .4H ₂ O	Rhb AM MO	100% em 6 h	(MA <i>et al.</i> , 2018)
Ce(IO ₃) ₄	RhB AM	100% em 50 min 57% em 480 min	(LI <i>et al.</i> , 2017b).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dang et al. (2008) relatam que estruturas do tipo α-Fe₂O₃ são eficazes para degradação de corante azul brilhante reativo (X-BR). A degradação pode alcançar 95% em 8 min em temperatura ambiente (25 °C). Os autores afirmam que o mecanismo de degradação foi vinculado a excitação Fe₂O₃, o qual ocasiona a liberação de elétrons, semelhante a fotocatalise. Seguindo da presença de oxigênio

atuando como receptor de elétrons para a formação de radicais $\cdot\text{OH}$, para oxidação do corante.

Por outro lado, no estudo desenvolvido por Shi et al. (2012) o armazenamento de energia redutiva foi o mecanismo proposto para elucidar a degradação de corante no escuro. As partículas de TiO_2 codopado por Fe-Ni-W foram foto excitadas por 15 min, durante o processo ocorre o armazenamento de energia por um aceitador de elétrons W^{5+} . Quando o catalisador foi colocado no escuro, elétrons são liberados $\text{W}^{5+} \rightarrow \text{W}^{6+}$ para iniciar a oxidação e decomposição de RhB. Ainda, a mudança da temperatura de oxidação de $5\text{ }^\circ\text{C}$ para $60\text{ }^\circ\text{C}$ ocasionou o aumento de velocidade de degradação de 95% em 24 h para 96% em 2 h, respectivamente.

Da mesma forma, Piewnuan et al. (2014) descrevem a capacidade de TiO_2 degradar azul de metileno (AM) em condições ambientais no escuro. Entretanto, o TiO_2 apresentou maior atividade quando aplicado em combinação com óxido de metal V_2O_5 e o polímero polipirrol (PPy). O efeito de armazenamento de elétrons também foi observado durante o estudo de mecanismo de reação quando utilizado o nanocompósito ($\text{TiO}_2/\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5/\text{PPy}$).

A héteroestrutura S/ BiOCl dopada com Mo sintetizada por Zhang et al. (2016) apresentou um excelente desempenho no escuro, na remoção de (30 mg L^{-1}) azul de metileno (AM), alcançando 96,5% de degradação em 60 min. O mecanismo com eliminadores de buracos e radicais, revelou que ambas espécies estão envolvidas na reação, porém, o h^+ exerce uma maior influência no processo de degradação.

O $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag-NPs}$ alcançou 94% de eficiência na degradação de laranja ácido 7 (AO7) em condições escuras. A eficiência do catalisador também foi avaliada sob efeito da irradiação de luz, porém a contribuição para degradação foi fraca. A partir das análises realizadas, pressupõe-se que durante o processo de degradação os elétrons (espécies ativas, $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ e $\cdot\text{OH}$) são ativados pela absorção de energia térmica, de maneira que, não absorvem energia luminosa diretamente (WAN *et al.*, 2019).

Recentemente, as nanopartículas de estanho (Sn) e enxofre (S) foram sintetizadas pelo método de precipitação e demonstraram que podem quebrar as moléculas do corante AM no escuro. O catalisador SnS garantiu 99% de decomposição do corante AM (40 mg L^{-1}) em 60 min. A degradação é atribuída ao alto número de sítios ativos, disponibilidade de Sn^{2+} na superfície do catalisador, que

passa a estar no estado Sn^{4+} após perder dois elétrons. Esses elétrons na superfície reagem com o oxigênio dissolvido na água, ocasionando a geração de superóxidos (JAYARAMAN; WARRIER, 2020).

2.2.2 Catalisadores à base de óxidos de metais mistos

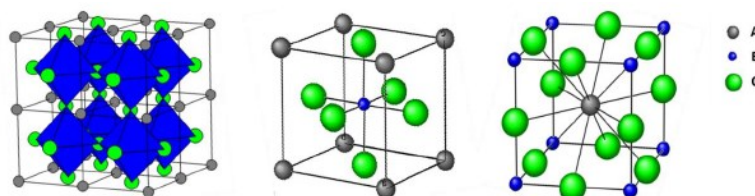
Em comparação com óxidos únicos, os óxidos metálicos mistos são óxidos complexos, por incorporação de dois ou mais íons metálicos em várias proporções. Catalisadores de óxidos de metais de transição mistos são amplamente sintetizados e aplicados, principalmente, na catálise heterogênea (CENTI; PERATHONER, 2013). Existem diversos óxidos metálicos mistos, um bom exemplo, são às perovskitas (LOMBARDO; ULLA, 1998; ZHU *et al.*, 2014). Recentemente as perovskitas e materiais relacionados têm demonstrado uma excelente aplicação para tratamento de águas residuais, em condições operacionais no escuro, devido as suas características físico-químicas singulares (CHEN *et al.*, 2018c; CHU *et al.*, 2018). Esta seção aborda uma introdução sobre o conceito de perovskitas, seguido pela revisão de catalisadores e os avanços desses materiais na catálise escura.

As perovskitas são cerâmicas com uma estrutura cúbica descrita pela fórmula genérica ABX_3 , sendo A um cátion de maior tamanho como os metais alcalinos (Na, K), alcalinos terrosos (Mg, Ca, Sr, Ba) ou os lantanídeos (Ce, La). Enquanto B, um cátion menor, tal como metais de transição (Cu, Ni, Fe, Ti) (CHERRAD *et al.*, 2011; LOMBARDO; ULLA, 1998); e X é frequentemente substituído por um ânion de oxigênio. A perovskita ideal (ABO_3) possui simetria cúbica, como mostrado na Figura 2.2.1. Ainda, pode-se observar na Figura 2.2.1 que o cátion B está em coordenação 6 vezes, cercado por um octaedro de ânions, e o cátion A em coordenação cubo octaédrica 12 vezes. A estrutura cúbica também pode ser vista como aquela na qual o cátion A ocupa o centro de um cubo, os cátions B ocupando os 8 vértices e os ânions oxigênio situam-se na metade de cada uma das 12 arestas de cada cubo (CHERRAD *et al.*, 2011).

No entanto, a grande maioria desses óxidos mistos apresenta desvios estruturais. As distorções mais frequentes podem aparecer pela combinação dos cátions A e/ou B, uma vez que cátions diferentes têm raios iônicos diferentes e podem acarretar distorções na rede das perovskitas (KUMAR; KRISHNAN; KUMAR, 2020).

Deste modo, a simetria pode ser modificada para redes romboédricas, ortorrômbicas e tetragonais. Além disso, a não estequiometria de oxigênio, incluindo deficiência ou excesso de oxigênio, é comum, ou ainda acarretar deficiência de cátions nos locais de A/B (JOHANSSON; LEMMENS, 2008; PENÃ; FIERRO, 2001). Isso resulta em uma fórmula mais geral $A_{1-x}A_xB_{1-x}B_xO_{3\pm\delta}$, onde “+ δ ” representa o excesso de oxigênio e “- δ ” denota deficiência de oxigênio; e, x representa a proporção de cátion incorporado na rede das perovskitas (PENÃ; FIERRO, 2001).

Figura 2.2.1 – Representação esquemática da estrutura perovskita: **A**, célula unitária da estrutura perovskita ABO_3 ; **B**, cátion B como átomo central; **C**, cátion A como átomo central.



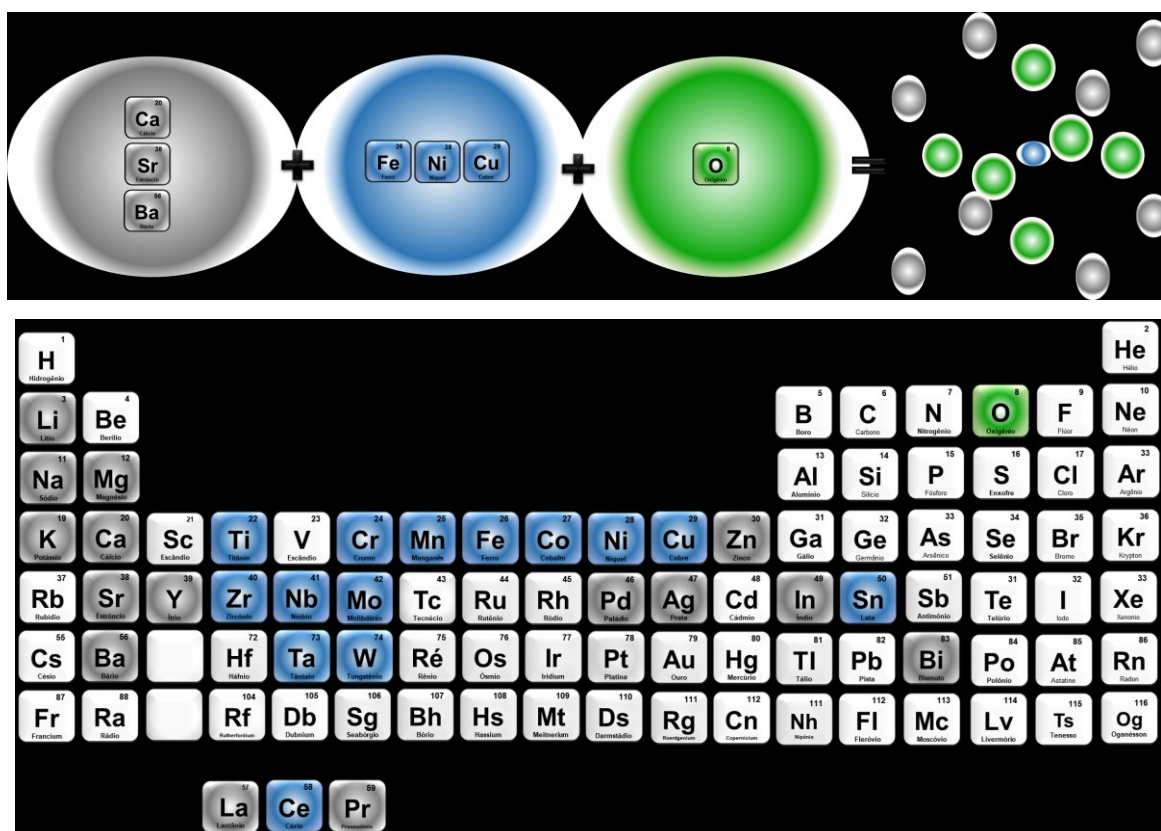
Fonte: Adaptado de Johnsson e Lemmens (2008).

Mais importante, uma ampla diversidade de propriedades físico-químicas, como magnetorresistência, ferroeletricidade, supercondutividade, alta capacidade dielétrica e catalítica, podem ser ajustadas com a substituição de ambos os locais A e B, ou através da substituição parcial dos cátions A ou B por outros elementos (MOURE; PEÑA, 2015). De fato, um grande número de elementos metálicos (Figura 2.2.2) podem ser combinados na estrutura cristalina de perovskitas. Estima-se que 90% dos metais da tabela periódica possam formar estruturas do tipo óxidos de perovskita (ZHU *et al.*, 2014).

A extensa família de óxidos de perovskita, bem como a flexibilidade de substituição possibilita uma investigação importante sobre a função e estrutura. Segundo Kucharczyk *et al.* (2018), as propriedades físico-químicas das perovskitas variam, principalmente, com a dopagem do sítio B. Enquanto, o cátion A é responsável pela resistência térmica e estabilidade estrutural do material (PENÃ; FIERRO, 2001). Essas características permitem expandir e modificar o uso de perovskitas como catalisadores, materiais dielétricos, semicondutores, materiais luminescentes, entre outras aplicações (MOURE; PEÑA, 2015).

Em meio às pesquisas relacionadas, a perovskita em camada $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ foi preparada por combustão e aplicada ($1,5 \text{ g L}^{-1}$) para descoloração de seis corantes no escuro, incluindo por exemplo, Laranja de Metila (MO, 5 mg L^{-1}) e Vermelho Congo (CR, 10 mg L^{-1}). A remoção completa dos corantes foi atingida após 8,5 h e 1 h de reação para MO e CR, respectivamente. Enquanto que, para ($2,4 \text{ mg L}^{-1}$) Rodamina B (RhB) e ($1,6 \text{ mg L}^{-1}$) Azul de metileno (AM) o desempenho foi limitado e inferior a 85% após 3,5 h. Argumenta-se que moléculas aniônicas (MO e CR) podem ser adsorvidas facilmente na superfície do catalisador, com a subsequente formação de complexo por atração eletrostática, cujos elétrons podem se transferir diretamente para o $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ e reagir com O_2 dissolvido na solução, para formar ROS (WU; WEN, 2010).

Figura 2.2.2 – Diferentes elementos que podem ser acomodados na estrutura $\text{ABO}_{3\pm\delta}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Outro catalisador relatado para degradação de AM em temperaturas moderadas foi o composto quaternário NiCoMnO_4 (LI *et al.*, 2014). O material alcançou

taxa de remoção de AM, aproximadamente, 40% com uma temperatura de processo de 20 °C, o acréscimo para 50 °C propiciou uma melhora na degradação, igual de 56,2%. Segundo o mecanismo proposto, à medida que a temperatura da solução aumenta, a vibração da rede do catalisador é intensificada, mais elétrons/ lacunas saltando entre Mn^{3+}/Mn^{4+} , e Co^{2+}/Co^{3+} . Os elétrons gerados podem reagir com outras espécies químicas para gerar $\cdot OH$, O_2^- , e oxidar o AM. Além disso, o experimento a 50 °C demonstrou que a atividade termo catalítica de $NiCoMnO_4$ pode ser aprimorada, a partir do avanço do tempo de reação. Uma dosagem de $0,375\text{ g L}^{-1}$ de $NiCoMnO_4$ atingiu 75,9% de remoção de AM (10 mg L^{-1}) em 10 h, enquanto, em 40 h atingiu uma taxa de remoção de 92,35%.

Além das perovskitas, pode-se citar o compósito baseado em óxidos de metal (Ni, Ca, Si, Mn, Cu) desenvolvido por Luo et al.,(2013). O catalisador sintetizado foi utilizado para degradação de 40 mg L^{-1} de AM à temperatura de 35 °C. Durante a avaliação catalítica obteve-se remoção total de 82% de cor em 30 h de processo. Os autores constataram que a geração das espécies ativas da reação ocorre por meio do mecanismo de condução de salto, sendo que, a adsorção na superfície do catalisador desempenha um papel importante na reação e, também, contribui em 34,57% na remoção de AM.

A degradação completa de corante RhB (3 mg L^{-1}) sobre as partículas de ($1,5\text{ g L}^{-1}$) $CeGeO_4$ foi atingida completamente em torno de 12 h, enquanto a descoloração do AM (6 mg L^{-1}) somente foi alcançada em 24 h. O possível mecanismo envolvido na catálise ocorreu por meio de armazenamento de oxigênio e as características intrínsecas de redução de GeO_2 (Li et al., 2016).

Semicondutores, como o $Sr_2Bi_2O_5$, muitas vezes são utilizados como fotocatalisadores. Diferentemente, no estudo desenvolvido por Wu et al. (2015), $Sr_2Bi_2O_5$, ao ser dopado com Fe, expôs alta atividade catalítica quando utilizado para degradar o corante AM no escuro. O catalisador ($0,875\text{ g L}^{-1}$) em contato com a solução de corante AM (20 mg L^{-1}) alcançou remoção de 92,6 % em 180 min e uma temperatura de reação 50 °C. Segundo os autores, as partículas possuem dois átomos (Fe e Bi) competindo pelos sítios B, supõe-se que ao serem excitados por energia térmica ($> 30\text{ °C}$) geram buracos e elétrons, os quais atuam como percursos para a oxidação. Ao mesmo tempo, os íons de Fe^{3+} também agem como armadilhas,

aumentando a vida útil das cargas. As moléculas MB ao serem adsorvidas na superfície do catalisador são decompostas.

A Tabela 2.2.2 resume as pesquisas sobre catalisadores de óxido metálicos complexos e seu desempenho (taxa de remoção) para a degradação de compostos orgânicos. Entre os materiais relacionados são identificados os do tipo perovskitas, híbridas, duplas em camadas, espinélio e entre outros.

Tabela 2.2.2 – Catalisadores baseados em óxidos metálicos mistos para degradação de poluentes orgânicos operados em condições ambientais escuras.

Catalisador	Poluente	Eficiência	Referência
Pt- HCa ₂ Nb ₃ O ₁₀	LM	50% em 5 h	(JOSHI <i>et al.</i> , 2010)
NiCoMnO ₄	AM	40% em 10 h	(LI <i>et al.</i> , 2014)
La ₄ Ni ₃ O ₁₀	MO	100% em 8,5 h	(WU; WEN, 2010).
	CR	100% em 1 h	
	RhB	85% em 3,5 h	
	AM	85% em 3,5 h	
NiO/ CaO/ SiO ₂ / MnO/ CuO	AM	82% em 30 h	(LUO; ZHANG; LIN, 2013)
Fe – Sr ₂ Bi ₂ O ₅	AM	92,6% em 3 h	(WU <i>et al.</i> , 2015)
CeGeO ₄	RhB	100% em 24 h	(LI <i>et al.</i> , 2016).
	RhB	99,06% em 17 min	
Bi(C ₄ N ₂ H ₇) ₄ Bi ₂ Cl ₁₀	AM	95,38%	(CHU <i>et al.</i> , 2018)
	MO	99,15%	
Ca _{0,25} Sr _{0,25} Co _{0,5} O	OII	80% em 4 h	(CHEN <i>et al.</i> , 2018c)
Mg _{0,25} Sr _{0,25} Co _{0,5} O			
Ce _{0,2} Sr _{0,25} Co _{0,5} O	OII	80% em 2 h	(CHEN <i>et al.</i> , 2020)

Fonte: Elaborado pelo autor.

O tratamento de compostos orgânicos no escuro também pode ser alcançado através da utilização de catalisadores híbridos. Chu et al. (2018) prepararam o material híbrido de perovskita Bi(C₄N₂H₇)₄Bi₂Cl₁₀ pelo do método de evaporação lenta. O Bi

(C₄N₂H₇)₄Bi₂Cl₁₀ (1 g L⁻¹) foi aplicado para degradação de (10 mg L⁻¹) RhB e exibiu alto desempenho (~99,06 %) em 17 min, à temperatura ambiente sob condições escuras. Com base nos resultados obtidos, o mecanismo proposto foi a transferência de elétrons das moléculas do corante para o catalisador, resultando na formação de radicais hidroxila.

Propriedades de superfície distintas também são observadas nas partículas de Ca_{0,25}Sr_{0,25}Co_{0,5}O e Mg_{0,25}Sr_{0,25}Co_{0,5}O sintetizadas através do método sol-gel de complexação com EDTA. Os catalisadores resultaram na formação de óxidos mistos com distintas fases, sendo (Ca_{0,2}Sr_{0,8})Co₄O₁₂ e CoO, enquanto o catalisador com Mg resultou em Sr₆Co₅O₁₅ e MgO. Ambos catalisadores (1 g L⁻¹) atingiram ~80% de degradação do corante OII (20 mg L⁻¹) sob condições escuras (CHEN *et al.*, 2018c). Também relataram a síntese de material nominal Ce_{0,5}Sr_{0,5}CoO₃ composto de uma mistura de CeO₂, Co₃O₄ e as perovskitas Sr_{0,9}Ce_{0,1}CoO₃/ SrCoO_{2,77}. O material sintetizado descoloriu em 2 h, cerca de, 80% do OII (20 mg L⁻¹). A atividade catalítica de Ce_{0,5}Sr_{0,5}CoO foi atribuída à superfície cataliticamente ativa em contato com poluente, resultando na geração de OII⁺ (Laranja ácido II, semi-oxidado) e da migração da carga de Co³⁺ para Co²⁺ reduzido (CHEN *et al.*, 2020).

Com base nos trabalhos anteriores os óxidos metálicos mistos são extensivamente diversos, particularmente, os catalisadores baseados em perovskitas são materiais potencialmente interessantes para aplicação na catálise no escuro, embora o número de artigos ainda seja limitado. Nesse contexto, é imprescindível que pesquisas sejam direcionadas ao desenvolvimento desses catalisadores. Uma etapa fundamental do projeto de materiais é examinar o efeito dos diferentes substituintes metálicos na estrutura cristalina, com o propósito de alcançar uma alta atividade catalítica, ampliação de estabilidade e outras características físico-químicas interessantes para a reação. A seguir, são descritas distintas composições metálicas utilizadas no projeto de catalisadores, do tipo perovskita ou perovskitas por conveniência, voltados para degradação de contaminantes orgânicos.

2.2.2.1 Catalisadores baseados em cálcio (Ca):

O titanato de cálcio, CaTiO₃, foi o primeiro mineral denominado do tipo estrutura perovskita, e recebeu o nome de “perovskita” em homenagem ao

mineralogista Lev A. Perovski (CHERRAD *et al.*, 2011). Desde então, o uso de Ca no cátion A para desenvolvimento de catalisadores tem sido empregado. A aplicação de CaTiO_3 para a degradação de azul de metileno (MB), alaranjado de metila (MO) e rodamina B (RhB) foram avaliadas em processos fotocatalíticos (ALAMMAR *et al.*, 2015; ZHAO; DUAN; SUN, 2013). As substituições parciais e totais do Ti já foram investigadas utilizando metais, como Cu, Bi, Co, Zr, Mn para degradação fotocatalítica de poluente orgânico (HUANG *et al.*, 2016; SEN; CHATTOPADHYAY, 2016; SONG; REN, 2011; WANG *et al.*, 2012).

Conforme resumido na Tabela 2.2.3 vários tipos de perovskita de cálcio foram sintetizados e aplicados como catalisadores heterogêneos para degradação de corante. No entanto, não foram testados e/ou não apresentaram catálise em condições escuras. Por exemplo, a perovskita $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BiO}_6$ somente foi aplicada como fotocatalisador de rodamina 6G sob irradiação de luz visível.

Tabela 2.2.3 – Catalisadores heterogêneos relacionados à perovskita contendo cálcio (Ca) para degradação de poluente orgânico.

Catalisador	Poluente	Condições	Eficiência	Referência
CaCoO_3	RR	[Co]: 46 mg L ⁻¹ ; Catalisador: 4 g L ⁻¹ ; Condições: 50 ml de H ₂ O ₂ (10%); pH 2	97% em 180 min	(SONG; REN, 2011)
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BiO}_6$	Rh6G	Catalisador: 0,8 g L ⁻¹ ; Condições: pH 1; luz visível	96% em 100 min	(FERARU <i>et al.</i> , 2015)
Ca_2NiWO_6	MB	[Co]: 10 mg L ⁻¹ ; Catalisador: 0,17 g L ⁻¹ ; Condições: luz visível	80% em 180 min	(XU <i>et al.</i> , 2017)
CaSnO_3	Rnl	[Co]: 10 mg L ⁻¹ ; Catalisador: 0,7 g L ⁻¹ ; Condições: pH 3 e 6; luz UV	51%	(LUCENA <i>et al.</i> , 2017)
CaTiO_3	MO	[Co]: 10 mg L ⁻¹ ; Catalisador: 2 g L ⁻¹ ; Condições: luz UV	80% em 80 min	(HOSSEINI, 2017)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Recentemente, estudos apontaram que estruturas baseadas em cálcio possuem capacidade para degradação de contaminantes orgânicos sem adição de energia luminosa. Entre essas estruturas, destaca-se a $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ desenvolvida por Chen et al. (2018c). Neste estudo, a estrutura de cálcio no sítio A apresenta melhor degradação de laranja ácido II (OII), em comparação a perovskita SrCoO . No entanto, a cinética de degradação sob condições escuras foi lenta, com até 61% de OII sendo degradado dentro de 2 h.

2.2.2.2 Catalisadores baseados em estrôncio (Sr):

Outro substituinte muito visado para a incorporação no local A das perovskitas é o estrôncio. As perovskitas de Sr e Fe apresentaram bom desempenho na remoção de laranja de metila (YANG *et al.*, 2006), azul de metileno (GHAFARI *et al.*, 2011) e fenol (JIA *et al.*, 2007) por meio da irradiação por luz ultravioleta ou visível. Embora as diferentes condições experimentais relatadas não permitam uma comparação direta, os resultados evidenciaram níveis de degradação variando de 35% em 24 h para o azul de metileno até 91% em 2 h para o laranja de metila.

A modificação do método de preparação da perovskita SrFeO_3 por um método mecânico, moagem de bolas de alta temperatura e energia, refletiu significativamente na redução do tamanho de partícula (500 nm), e exibiu capacidade de degradação no escuro. As partículas de SFO foram aplicadas à descontaminação de 440 μM de bisfenol A (BPA) e 150 μM de laranja ácido 8 (AO8), a remoção completa dos poluentes foi atingida após 24 h e 60 min, respectivamente (LEIW *et al.*, 2013).

É de conhecimento que uma quantidade adequada de dopagem com metais distintos no sítio A pode melhorar a eficiência dos catalisadores, devido a compensação necessária dos metais do local B para atingir a neutralidade eletrônica (WEI *et al.*, 2021). Recentemente, o estudo desenvolvido por Verduzco et al. (2020) realizou a substituição de íons de La^{3+} por Sr^{2+} na estrutura LaCoO_3 , mostrando uma atividade aprimorada do catalisador à luz UV. Paralelamente, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (0,2 g L^{-1}) também apresentou capacidade de degradar 98% do corante MO (20 mg L^{-1}) em 3 h de reação, sob condições escuras e pH ácido (2,5).

2.2.2.3 Catalisadores baseados em bário (Ba):

Nos últimos anos, a maioria dos trabalhos focados na atividade de óxidos do tipo $BaBO_3$ ($B = Fe, Ti, Co$) tem sido destinado, especialmente, na remoção de poluentes em fase gasosa (ŠVARCOVÁ *et al.*, 2008), enquanto à aplicação em fase líquida ainda é limitada. A principal aplicação em tratamento úmido tem sido relacionada à fotocatalise para redução de corante em água (LI *et al.*, 2018; SUN *et al.*, 2011). Entre as pesquisas, destaca-se a ferrita de bário do tipo $BaFeO_3$ para degradação da solução de laranja de metila (MO) sob luz visível. No entanto, antes da degradação fotoassistida, a solução de MO foi pré-tratada no escuro por 3 dias. O tratamento descoloriu 70% do corante, em seguida, a solução foi irradiada por luz visível e alcançou a degradação completa após 20 h (SUN *et al.*, 2011). Segundo os autores, o $BaFeO_3$ atraiu CO_2 da solução para formar CO_3^{2-} , seguido pela reação com Ba^{2+} para formar $BaCO_3$, o que resultou na perda de estabilidade.

Recentemente, alguns trabalhos apresentam óxidos complexos com bário em sua composição como promissores catalisadores ativos no escuro à temperatura ambiente para redução de poluentes orgânicos. A perovskita de $(1 \text{ g L}^{-1}) BaSrCoO$ desenvolvida por Chen *et al.* (2018c) degradou 89% do corante laranja ácido 7 (20 mg L^{-1}) em 8 h.

2.2.2.4 Catalisadores baseados em ferro (Fe):

O principal atrativo da aplicação de compostos à base de óxidos de ferro é fazer uso de suas propriedades, como condutividade elétrica, ferroeletricidade, intervalo de banda estreita, propriedades superparamagnéticas, baixa toxicidade, custo e recurso abundante (ALSALKA *et al.*, 2019). Neste contexto, perovskitas à base de ferro são uma classe interessante e versátil para aplicação em tratamentos para remediação ambiental.

Os estudos relacionados às perovskitas com cátions de Fe no sítio B, envolvem principalmente métodos de ativação fotoquímico e adição de agentes oxidantes, para viabilizar a reação de degradação. Como exemplo, pode-se citar a utilização da perovskita de ferrita de lantânio ($LaFeO_{3-\delta}$, LFO) como fotocatalisador para ativação de peroximonossulfato (PMS) em água na reação de descoloração de

rodamina B (LIN; CHEN; LIN, 2017). Ainda, Li et al. (2014), também propuseram a utilização da LFO em processo foto-Fenton para degradação de rodamina B, no qual, mais de 97% de RhB foi decomposto depois de 2 h de irradiação a luz visível com adição de H₂O₂ (também atuando como captador de elétrons).

A ferrita de lantânio é um interessante semicondutor com um intervalo de banda de 2,65 eV, um dos óxidos de perovskita comumente investigado como fotocatalisador heterogêneo (GARCIA-MUÑOZ *et al.*, 2019) para degradação de diferentes contaminantes orgânicos, como azul de metileno (MA *et al.*, 2019), alaranjado de metila (PHAN *et al.*, 2018), atrazina (WANG *et al.*, 2019a) e metil parabeno (ORAK; ATALAY; ERSÖZ, 2017).

A substituição parcial do sítio B das ferritas de lantânio, por meio da dopagem de com metais de transição, como cobalto (Co) (JI *et al.*, 2021), manganês (Mn) (WEI *et al.*, 2013) e cobre (Cu) (PHAN *et al.*, 2018) pode melhorar drasticamente as propriedades eletrônicas, estruturais, magnéticas e, principalmente, o desempenho catalítico do material resultante (PENG *et al.*, 2015). Além disso, as perovskitas com defeitos estruturais, como as ferritas de espinélio (brownmillerita), apresentaram resultados promissores para aplicação na degradação de poluentes, devido a deficiência de oxigênio presente na estrutura (YANG *et al.*, 2006).

Apesar dos resultados promissores, a maior parcela de pesquisas relatadas envolve processos de descontaminação do tipo Foto-Fenton, fotocátalise, entre outros. São métodos que necessitam de um tempo de reação relativamente longo, uma fonte de luz UV especial para executar a degradação e/ou adição de aditivos oxidantes. Portanto, especialmente do ponto de vista da aplicação prática é interessante buscar aplicação desses catalisadores em condições escuras.

Um dos primeiros estudos a abordar a utilização de óxidos mistos complexos como catalisadores em condições escuras foi desenvolvido por Sun et al. (2010) sintetizando a perovskita do tipo BaFeO_{3-δ} (BFO). O catalisador proporcionou 80% de degradação do corante alaranjado de metila em 30 h de reação, em comparação, a eficiência obtida sob efeito de irradiação UV foi de 95%, em 15 h de tratamento. No entanto, as muitas características intrínsecas do BFO e seu duplo efeito na atividade catalítica fazem dele um material atraente para aplicação na catálise heterogênea. Além disso, estudos posteriores realizaram a substituição Ba no sítio A por Sr, formando uma perovskita SrFeO_{3-δ}, tal modificação permitiu degradar completamente

o corante OA8 em 60 min (LEIW *et al.*, 2013). Outro exemplo, que inclui a perovskita de óxido de ferrita de estrôncio atuando como termo catalisador e removendo efetivamente poluente foi desenvolvido por Tummino *et al.* (2017), para degradação de OII e RhB no escuro.

2.2.2.5 Catalisadores baseados em níquel (Ni):

O níquel é frequentemente aplicado em catálise heterogênea por sua alta atividade catalítica em relação a uma grande variedade de reações. Normalmente, é utilizado como co-catalisador/ catalisador para obter uma alta atividade catalítica via facilitação da separação do transportador de carga (WAN *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2016). Os catalisadores contendo Ni podem ser agrupados em catalisadores de perovskita dopada com Ni (HUSSIEN; YAHIA, 2019; JIA *et al.*, 2010), catalisadores de perovskita baseados em Ni (RAHIMI-NASRABADI; EGHBALI-ARANI, 2016) e catalisadores de perovskita combinados com espécies de Ni (SHU *et al.*, 2010).

No que diz respeito à aplicação no tratamento de águas residuais contendo corantes, pode-se encontrar compostos de grafeno LaNiO_3 para fotodegradação de alaranjado de metila (TANG *et al.*, 2011) e vermelho ácido ou como $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ substituído com Ni^{2+} para degradação de corante azo cromo 4-SSPN sob irradiação de luz visível (AL-AREQI *et al.*, 2014). Na Tabela 2.2.4 é apresentada a comparação da eficiência de degradação de diferentes catalisadores baseados em Ni com estrutura semelhante.

Entre os catalisadores apresentados na Tabela 2.2.4, destaca-se o $\text{LaNiO}_{3,5}$ (LNO) o qual demonstrou capacidade de degradação catalítica do corante alaranjado de metila em soluções aquosas sob condições ambientais escuras, sem quaisquer outros aditivos químicos. O estudo revelou uma percentagem 94,3% de degradação de uma solução de corante com concentração de 5 mg L^{-1} , utilizando $1,5 \text{ g L}^{-1}$ de LNO, em 4 h de reação (ZHONG *et al.*, 2018). Em paralelo, buscou-se explicar o mecanismo de degradação do composto azo por meio de diferentes condições de atmosfera (CO_2 , O_2 e N_2). Estas observações demonstraram que a degradação de MO é mais favorável em condições ambientais escuras do que sob nitrogênio ou oxigênio, enquanto que o dióxido de carbono pode promover o aumento da taxa de degradação.

Tabela 2.2.4 – Catalisadores heterogêneos relacionados à perovskita contendo níquel (Ni) para degradação de poluente orgânico.

Catalisador	Corante	Condições	Eficiência	Referência
LaNiO ₃	MO	[C ₀]: 5 mg L ⁻¹ ; Catalisador: 1,5 g L ⁻¹ ; Condições: T = 25 °C ambiente escuro	94,3% em 240 min; 95,9% após 6 h	(ZHONG <i>et al.</i> , 2018)
LaNiO ₃	MO	[C ₀]: 5 mg L ⁻¹ ; Catalisador: 1,5 g L ⁻¹ ; Condições: T = 25 °C ambiente escuro;	96,8% em 360 min sob atmosfera de CO ₂	(ZHONG <i>et al.</i> , 2018)
LaNiO ₃	Rb5	[C ₀]: 100 mg L ⁻¹ ; Catalisador: 1 g L ⁻¹ ; Condições: T = 50 °C; pH= 3, fluxo de ar = 0,61 L min ⁻¹	89,6% em 120 min sob fluxo de ar	(ATALAY; PALAS; ERS, 2018)
CaSrNiO ₃	OII	[C ₀]: 10 mg L ⁻¹ ; Catalisador: 1 g L ⁻¹ ; Condições: T = 25 °C; ambiente escuro	95% em 5 min	(CHEN <i>et al.</i> , 2018a)
Bi ₂ NiVO _{5,5}	4-SSPN	[C ₀]: Não informada Catalisador: 0,4 g L ⁻¹ ; Condições: pH = 10; Luz visível	90% em 100 min	(AL-AREQI <i>et al.</i> , 2014)

Fonte: Elaborado pelo autor.

2.2.2.6 Catalisadores baseados em cobre (Cu):

Esforços intensos têm sido feitos para explorar perovskitas com alta concentração catalítica de Cu para a remediação de água (LU *et al.*, 2018; PHAN *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2019d). A presença de cobre na perovskita aumenta a

capacidade de degradação fotocatalítica pela formação de efeito sinérgico entre Cu e outros componentes da estrutura (WANG *et al.*, 2018b; ZHANG *et al.*, 2011).

O par redox de $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^{1+}$ na superfície catalítica é o fator chave responsável pela reação catalítica (ZHANG *et al.*, 2011). As perovskitas à base de cobre têm sido usadas para o tratamento de águas residuais contendo corantes na reação tipo Fenton e na reação fotocatalítica (GADE *et al.*, 2018; LIN; CHEN; LIN, 2017; ZHANG *et al.*, 2012). Com exceção do trabalho desenvolvido por Chen *et al.* (2018d), a capacidade dessa composição estrutural atuar em condições escuras, para degradação de um poluente orgânico, não havia sido relatada.

2.3 MÉTODO DE SÍNTESE

Reação de estado sólido de óxidos, sol-gel, síntese hidrotérmica, síntese de alta pressão, mecanoquímica e outros têm sido usados para preparar compostos semelhantes a perovskita (MOURE; PEÑA, 2015). No entanto, entre as pesquisas relacionadas sobre óxidos de perovskitas como catalisadores para remediação de água, o método sol-gel com rota de complexação EDTA-citrato, destacou-se como a principal técnica de processamento.

O método sol-gel ou também conhecido como método Pechini consiste na produção de um gel amorfo seguido de desidratação à temperaturas relativamente altas (1000 °C) (MOURE; PEÑA, 2015; ORGE *et al.*, 2013). O ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) é um agente quelante usado para prevenir a segregação parcial de componentes metálicos, a qual pode ser ocasionada pelas diferentes interações entre os cátions metálicos em solução (ATHAYDE *et al.*, 2016; MARTYNCZUK *et al.*, 2007; SACHINELLI *et al.*, 2014). Basicamente, o mecanismo envolve a complexação de íons metálicos em EDTA/ácido cítrico, seguida pela evaporação da água e decomposição térmica do solvente e do complexo com a formação subsequente da fase perovskita (MOURE; PEÑA, 2015; VELEMPINI; PRABAKARAN; PILLAY, 2021).

Os pós produzidos são geralmente não porosos, grosseiros, apresentando formato irregular e ampla distribuição granulométrica, com baixas áreas superficiais específicas (ATHAYDE *et al.*, 2016; DEL TORO *et al.*, 2013). Além disso, tem sido amplamente utilizado, devido às suas vantagens como compostos quimicamente homogêneos (FELDHOFF *et al.*, 2008; SACHINELLI *et al.*, 2014).

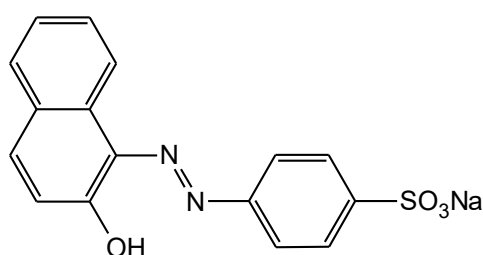
2.4 CONTAMINANTES ALVO

Neste projeto, vermelho reativo 141, laranja ácido II, fenazopiridina e o bisfenol A foram escolhidos como contaminantes químicos modelo para estudar a capacidade catalítica das partículas de óxidos metálicos na degradação destes compostos. Os compostos selecionados são altamente prejudiciais ao meio ambiente. Desta forma, uma abordagem detalhada das propriedades, aplicações, bem como, os impactos negativos relatados na literatura serão abordados a seguir.

2.4.1 Laranja ácido II

O laranja ácido II (*Orange II*, OII) é um corante azo aniônico com fórmula química $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ (XIA *et al.*, 2020). Os corantes monoazo caracterizam-se por uma ligação dupla de nitrogênio-nitrogênio (R-N=N-R') em sua estrutura. Compostos aromáticos como o benzeno, naftaleno ou derivados heterocíclicos são frequentemente conectados pelos átomos de nitrogênio, a Figura 2.4.1 apresenta a estrutura química do OII (BENKHAYA; M'RABET; HARFI EL, 2020; YUAN *et al.*, 2011).

Figura 2.4.1 – Estrutura molecular do corante OII.



Fonte: Adaptado de Sergi Garcia-Segura et al., (2011)..

Estes grupos são essenciais para direcionar a cor do corante, e seus tons de intensidade. Enquanto, o grupo sulfônico (SO_3^-) é responsável pela solubilidade em água (BENKHAYA; M'RABET; HARFI EL, 2020). Vale destacar que, em solução aquosa, o OII possui a forma tautomérica azo/hidrazona ao mesmo tempo. Esse fenômeno ocorre pela migração de um átomo de hidrogênio seguida por uma

alteração na localização de uma ligação dupla (BALL; NICHOLLST, 1982). A forma azo e hidrazona podem ser monitoradas através da absorção de luz nos comprimentos de onda entre 400-440 nm e 475-510 nm, respectivamente (STYLIDI; KONDARIDES; VERYKIOS, 2004).

Os corantes azóicos, como OII, correspondem à maior parcela (70%) de corantes sintéticos consumidos comercialmente (ALI, 2010; BALAPURE; BHATT; MADAMWAR, 2015). São corantes regularmente utilizados na indústria têxtil, impressão, fabricação de papel, farmacêutica e outras (XIA *et al.*, 2020). A indústria têxtil é associada como um dos maiores geradores deste poluente, devido à elevada demanda de corantes e de água necessária durante o processamento, principalmente, na etapa de tingimento e beneficiamento (KALYANI *et al.*, 2009). Estima-se que, aproximadamente 15% da produção total é perdida, somente na etapa de tingimento (KAKARNDEE; NANAN, 2018).

A descarga inadequada de efluente têxtil contendo corantes azo e seus metabólitos no ecossistemas aquosos induz a uma diminuição da penetração da luz solar, que por sua vez, diminui a atividade fotossintética, a concentração de oxigênio dissolvido e a qualidade da água, acarretando efeitos tóxicos (mutagênicos e carcinogênicos) na flora aquática e fauna (ALBAHNASAWI *et al.*, 2020; ALI, 2010; BRÜSCHWEILER; MERLOT, 2017).

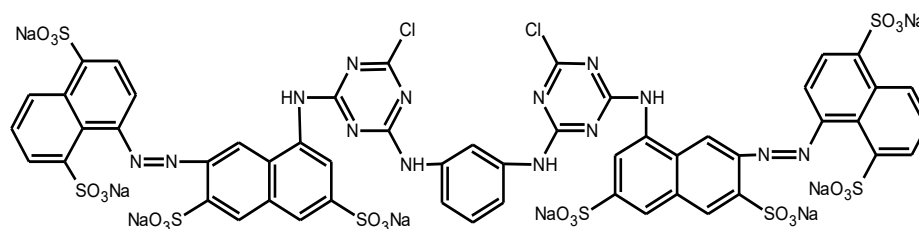
Além disso, são muito estáveis no ambiente, em função da persistência em condições naturais de oxidação e redução, exposição à luz e a biodegradação (DUARTE BAUMER *et al.*, 2018; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2011). Por isso, nos últimos anos, a contaminação por OII, e os subprodutos orgânicos refratários, é discutida por diversos autores (BRÜSCHWEILER; MERLOT, 2017; ROVIRA; DOMINGO, 2019; SUN *et al.*, 2017).

2.4.2 Vermelho reativo 141

O vermelho reativo 141 (*Reactive Red 141*, RR 141) é um corante sintético aniônico com fórmula química $C_{52}H_{26}Cl_2N_{14}Na_8O_{26}S_8$ (ZAZYCKI *et al.*, 2018). Por possuir duas duplas ligações de nitrogênio-nitrogênio é denominado um corante diazo simétrico, ou seja, centro simétrico no anel de benzeno como mostrado na Figura 2.4.2, e um grupo sulfônico na ligação *orto* e a azo em cada um dos quatro anéis de

naftaleno (HSUEH; CHEN; YEN, 2009; JUABRUM; CHANKHANITTHA; NANAN, 2019).

Figura 2.4.2 – Estrutura química do corante diazo RR141.



Fonte: Adaptado de Kakarndee et al. (2018).

Corantes reativos possuem uma demanda expressiva, representam 30% da produção de corantes sintéticos global, motivada principalmente pelas excelentes propriedades em resistência à umidade, solubilidade alta e técnicas de aplicação simples (HAFDI *et al.*, 2020; HSUEH *et al.*, 2017). Esse tipo de corante pode ser incorporado em várias aplicações, como tingimento de lã, fibras de algodão, seda papel e couro (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2011; HSUEH *et al.*, 2017; ZAZYCKI *et al.*, 2018).

Entretanto, corantes reativos, como o RR141, são resistentes à biodegradação aeróbia e não são passíveis de tratamento biológico convencional de águas residuais (AKHTAR; KHAN; HUSAIN, 2005; KAKARNDEE; NANAN, 2018). O possível motivo para a sua não biodegradabilidade é a deficiência de enzimas necessárias nas estações de tratamento biológico convencionais (AKHTAR; KHAN; HUSAIN, 2005). Além disso, a configuração estrutural (Figura 2.4.2) introduz um obstáculo estérico considerável para a quebra das ligações azo (HSUEH; CHEN; YEN, 2009).

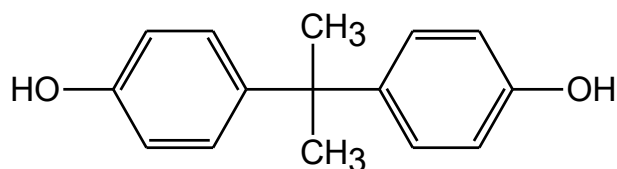
Até onde se sabe, a clivagem do corante RR141, sob tratamentos convencionais, pode acarretar a geração de aminas aromáticas (AKHTAR; KHAN; HUSAIN, 2005; SUN *et al.*, 2017). A exposição prolongada desta substância no meio aquático, resulta na carcinogênese, toxicidade, além de vários outros efeitos colaterais (ALBAHNASAWI *et al.*, 2020). Considerando esses fatos, o desenvolvimento de abordagens mais eficientes para a remoção de corantes sintéticos é extremamente

urgente. Além disso, é importante adotar um modelo que seja ecológico e supere as falhas dos tratamentos habituais.

2.4.3 Bisfenol A

O bisfenol A (*Bisphenol A*, BPA) é um composto orgânico não volátil com a fórmula química $C_{15}H_{16}O_2$. A estrutura química do BPA é ilustrada na Figura 2.4.3, caracteriza-se pela presença de dois fenóis conectados por um grupo alquil (CATENZA *et al.*, 2021; STAPLES *et al.*, 1998). É moderadamente solúvel em água ($0,53-1,31 \text{ mmol L}^{-1}$) e incolor (STAPLES *et al.*, 1998). É um plastificante fenólico, utilizado para produzir vários componentes plásticos, como embalagens, produtos diários, eletrônicos e, principalmente, recipientes que armazenam alimentos, bebidas, entre outros. É um produto químico de alta demanda mundial, estima-se que em 2015 consumo foi de 7,7 milhões de toneladas e, calcula-se que aumente, em 3,6 milhões de toneladas até 2022 (LEHMLER *et al.*, 2018).

Figura 2.4.3 – Estrutura química do BPA.



Fonte: Adaptado de Catenza et al.(2021) pelo autor.

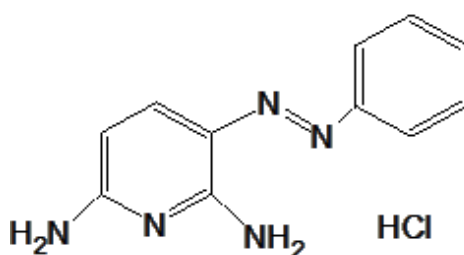
No entanto, o impacto do BPA tem sido associado a muitos efeitos prejudiciais à saúde (MENG *et al.*, 2021). Estudos relataram que a exposição ao BPA pode estar associada ao desregulamento endócrino (PELCH *et al.*, 2019), à ocorrência de várias doenças (CATENZA *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2019c), como obesidade (ENGIN; ENGIN, 2021), diabetes e câncer de mama (DUMITRASCU *et al.*, 2020; LEONEL *et al.*, 2020). Devido à preocupação com a potencial toxicidade, seu uso foi restringido em alguns países (Canadá, União europeia e Estados Unidos da América). No entanto, é substituído por compostos químicos estruturalmente análogos ou derivados do BPA, os quais também são potencialmente perigosos (CATENZA *et al.*, 2021; PELCH *et al.*, 2019).

As principais rotas de contaminação com BPA no meio ambiente são via manufatura do BPA, pelos resíduos gerados após o uso de produtos à base de BPA, descarte de estação de tratamento de águas residuais e lixiviado de aterro sanitário (WANG *et al.*, 2019b; XU *et al.*, 2021). Considerando que a projeção da utilização do BPA é exponencial, a contaminação do meio aquático é um impacto irrefutável. Até o momento, as abordagens convencionais de tratamento de água, não tiveram sucesso de remoção deste poluente da água (WANG *et al.*, 2019b). Assim, muitas pesquisas tem explorado os POAs para eliminação de BPA (LEIW *et al.*, 2013; REDDY *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2020c).

2.4.4 Cloridrato de fenazopiridina

O cloridrato de fenazopiridina (*Phenazopyridine hydrochloride*, PHP) ou também conhecido como 2,6-piridinodiamina, 3-(fenilazo) monoclórídato, é um composto monoazo aromático heterocíclico, com fórmula química $C_{11}H_{11}N_5.HCl$, sua fórmula estrutural é exibida na Figura 2.4.4 (HILAL *et al.*, 2010; HOLSTEGE, 2005). O PHP é um fármaco analgésico administrado via oral, para diminuir a dor e os desconfortos relacionados às infecções ou irritação do trato urinário (GHOLIZADEH *et al.*, 2021).

Figura 2.4.4 – Estrutura química do PHP.



Fonte: Adaptado de Hilal et al. (2010) pelo autor.

A presença de resíduos de fármacos em águas residuárias ou solo é prejudicial ao ecossistema. Alguns efeitos indesejados já foram detectados devido à descarga de PHP e seus metabólitos, incluindo N-acetil- p-aminofenol (acetaminofen),

p-aminofenol e alanina etc., no ambiente aquático (FATHINIA; KHATAEE, 2015; WYNDAELE; AIZAWA, 2011).

Além disso, o efeito cancerígeno foi detectado em ratos e camundongos devido ao uso a longo prazo desta droga (GREEN *et al.*, 1979). Ainda, apresentam efeitos calamitosos no fígado e outros órgãos das espécies aquáticas (FATHINIA; KHATAEE, 2015). As principais rotas de poluição dos corpos de água com medicamentos, como o PHP, são por meio de resíduo hospitalar, atividade industrial, esgoto doméstico ou descarte incorreto de produtos farmacêuticos (TEODOSIU *et al.*, 2018).

2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Essa revisão evidenciou a importância da descontaminação de águas poluídas com compostos orgânicos. Contaminantes como BPA, PHP, RR 141 e OII apresentam resistência a degradação em condições naturais, e sobretudo são tóxicos, afetando severamente o meio ambiente. Entre as formas de tratamentos de águas residuais, os POAs têm demonstrado elevada aplicabilidade, principalmente pelas altas taxas de mineralização. Contudo, ainda há ressalvas quanto à complexidade das plantas industriais, em função do investimento operacional, energético e químico para a conservação do tratamento, os quais são requisitos indispensáveis para alcançar a eficiência dessas tecnologias avançadas.

Entre as estratégias encontradas para superar as barreiras dos processos oxidativos avançados, a simplificação das condições de operação confere um enorme potencial prático. Nesse sentido, os óxidos metálicos mistos tornaram-se um grupo promissor de materiais para pesquisa e aplicação na catálise heterogênea em condições ambientais (temperatura e pressão) no escuro. Destacam-se, as perovskitas e as estruturas relacionadas aplicadas para descontaminação de águas contendo corantes no escuro. Os catalisadores relatados apresentaram capacidade de destruição das ligações azo presentes nas moléculas do corante, sem adição de compostos químicos adicionais e sem luz.

Apesar de oferecerem notáveis avanços, ainda existem desafios a serem superados. Como por exemplo, as pesquisas sobre atividade catalítica no escuro estão focadas, majoritariamente, na remoção de corantes, pouco se sabe sobre o

desempenho desses materiais na degradação de outros poluentes orgânicos. Além disso, os efeitos colaterais dos subprodutos de reação no meio ambiente não são abordados.

Contudo, o conhecimento obtido nesta área pode ser usado para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e robustos para degradação simplificada de poluentes orgânicos emergentes. Portanto, no presente trabalho é proposto a síntese de novos catalisadores baseados em perovskitas, realizando a substituição e regulação dos estados de oxidação dos elementos metálicos (A/B) constituintes da estrutura, a fim de aplicá-los em condições escuras de tratamento.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os reagentes químicos, equipamentos e os procedimentos empregados no processo de síntese dos catalisadores e remoção dos contaminantes modelos no escuro. Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA – do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.1 REAGENTES QUÍMICOS

A síntese dos catalisadores baseados em perovskitas foi realizada pelo método de sol-gel modificado por meio da rota de complexação EDTA-citrato. A especificação técnica dos materiais de partida para síntese dos catalisadores está listada no Quadro 3.1.1.

Quadro 3.1.1 – Matérias-primas usadas na produção dos catalisadores.

Nome – Fórmula química	Marca	Pureza (%)	Função
Ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, AC)	Dinâmica	>99,5%	Agente quelante
Ácido etilenodiamino tetra-acético ($C_{10}H_{16}N_2O_8$, EDTA)	Dinâmica	>99,0%	Agente quelante
Hidróxido de amônio (NH_4OH) (35%)	Neon	>97,0%	Controle de pH
Nitrato de cálcio tetrahidratado ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)	Êxodo científica	>99,0%	Composto metálico
Nitrato de estrôncio ($Sr(NO_3)_2$)	Dinâmica	>98,0	Composto metálico
Nitrato de bário ($Ba(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$)	Vetec	>98,9	Composto metálico
Nitrato de ferro (III) nona-hidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)	Neon	>99,5%	Composto metálico
Nitrato de níquel (II) hexa-hidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)	Neon	>98,0%	Composto metálico
Nitrato de cobre (II) penta-hidratado ($Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)	Êxodo científica	>99,0%	Composto metálico

Fonte: Elaborado pelo autor.

A escolha das composições dos catalisadores foi realizada por meio da análise de trabalhos anteriores correlacionando os íons metálicos das estruturas de óxidos metálicos mistos na literatura para remoção de contaminantes orgânicos.

O Quadro 3.1.2 apresenta as especificações técnicas de cada poluente modelo utilizado para os testes de eficiência dos catalisadores obtidos.

Quadro 3.1.2 – Especificações técnicas dos reagentes.

Nome	Marca	Pureza (%)	Função
Vermelho reativo (RR141)	Doação Malwee	-	Poluente
Laranja ácido II (OII)	Sigma- Aldrich	>99,0%	Poluente
Cloridrato de fenazopiridina (PHP)	Sigma- Aldrich	>99,9%	Poluente
Bisphenol (BPA)	Sigma- Aldrich	>97,0%	Poluente

Fonte: Elaborado pelo autor.

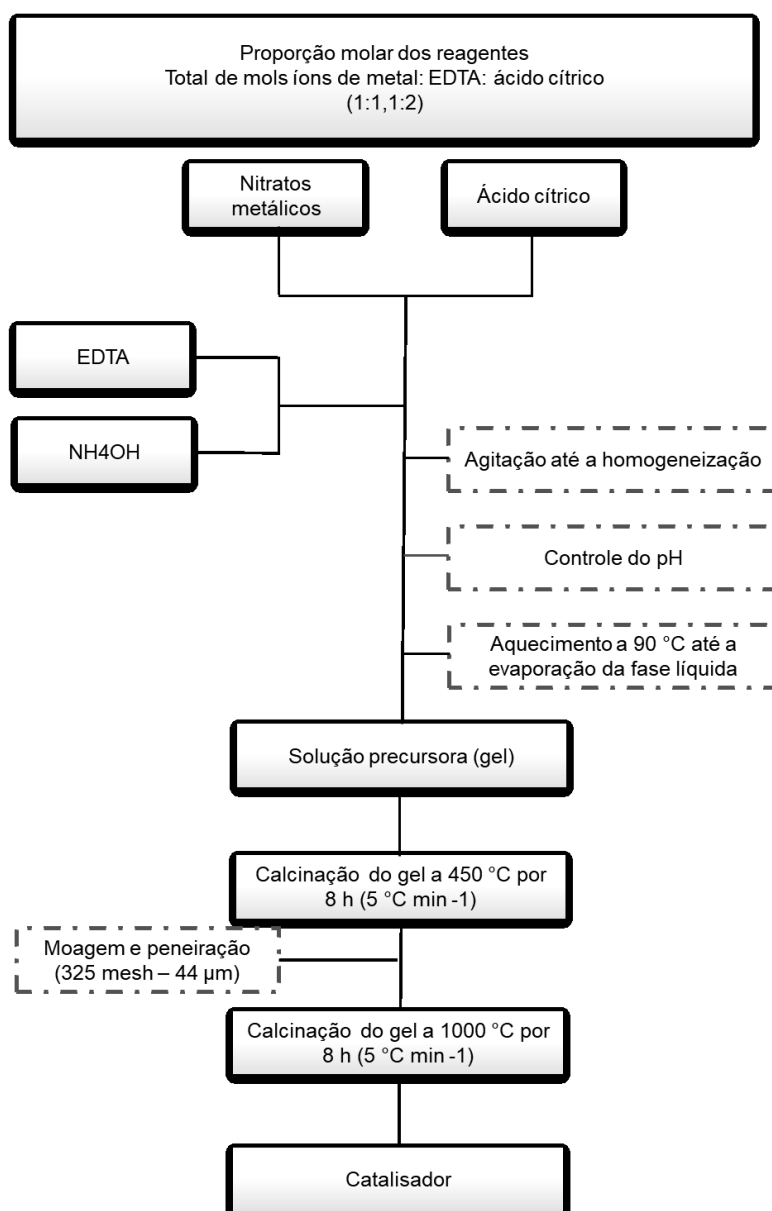
3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados via EDTA-citrato, também conhecido como método modificado de sol-gel. Essa técnica envolve a complexação dos íons metálicos em EDTA/ácido cítrico, seguida da evaporação da água de decomposição térmica do solvente e do complexo (ATHAYDE *et al.*, 2016; SHAO *et al.*, 2000). Esse método tem sido amplamente utilizado para síntese de estruturas à base de perovskitas, devido às suas vantagens relacionadas à pureza e homogeneidade do pó final (MARTYNCZUK *et al.*, 2007; ZHONG *et al.*, 2018). A Figura 3.2.1 apresenta um fluxograma resumido de cada etapa do processo de síntese realizada neste trabalho. A Tabela 3.2.1 apresenta a composição química dos catalisadores sintetizados, seus materiais precursores e as nomenclaturas utilizadas ao longo do trabalho.

As proporções molares dos materiais precursores foram mantidas em 1: 2: 1,1: 10 para os íons metálicos totais, ácido cítrico, EDTA e hidróxido de amônia, respectivamente. Conforme representado na Figura 3.2.1, uma solução contendo EDTA e amônia foi inicialmente preparada, a qual foi agitada até homogeneização. Subsequentemente, preparou-se uma segunda solução dissolvendo as quantidades

estequiométricas dos nitratos metálicos com o ácido cítrico em água deionizada (80 mL). Após, adicionou-se vagarosamente o agente complexante EDTA em solução de amônia à solução de citrato metálico. Em seguida, o pH foi ajustado, em torno de 7, por meio da adição de hidróxido de amônio concentrado.

Figura 3.2.1 – Fluxograma representativo da preparação dos catalisadores.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A mistura foi submetida à agitação e aquecida (< 90 °C) durante 3 h, até obter uma solução do tipo gel, e evaporar a maior parcela de água. Esta solução foi

subsequentemente calcinada em um forno tipo mufla a 450 °C durante 8 h, utilizando uma taxa de aquecimento e arrefecimento de 5 °C min⁻¹. O pó resultante e parcialmente cristalizado passou por uma etapa de moagem, utilizando almofariz e pistilo; sequencialmente, o pó foi peneirado para desaglomerar, com peneira de 325 *mesh* (44 µm). Por fim, para obter a estrutura final, um segundo passo de calcinação foi aplicado usando à temperatura de 1000 °C, sob as mesmas condições de aquecimento e arrefecimento anteriores.

Tabela 3.2.1 – Composição dos catalisadores sintetizados neste trabalho.

Capítulo	Nitrato precursor		Amostra	
	Sítio A	Sítio B	Fórmula Geral	Nomenclatura
Capítulo 4.1	Cálcio		$\text{CaNi}_0\text{Fe}_{1,0}\text{O}_{3\pm\delta}$	CNF x = 0
		Ferro	$\text{CaNi}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_{3\pm\delta}$	CNF x = 0,25
		e	$\text{CaNi}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_{3\pm\delta}$	CNF x = 0,50
		Níquel	$\text{CaNi}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_{3\pm\delta}$	CNF x = 0,75
			$\text{CaNi}_{1,0}\text{Fe}_0\text{O}_{3\pm\delta}$	CNF x = 1,0
Capítulo 4.2	Cálcio	Cobre	$\text{CaNi}_{0,5}\text{Cu}_{0,50}\text{O}_{3\pm\delta}$	CNC
		Estrôncio	$\text{SrNi}_{0,5}\text{Cu}_{0,50}\text{O}_{3\pm\delta}$	SNC
		Bário	$\text{BaNi}_{0,5}\text{Cu}_{0,50}\text{O}_{3\pm\delta}$	BNC
Capítulo 4.3	Estrôncio	Ferro e Níquel	$\text{SrNi}_{0,5}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_{3\pm\delta}$	SNF

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX).

As morfologias de superfície e os elementos básicos foram observados com um microscópio eletrônico de varredura JEOL (modelo JSM- 6390 LV) equipado com

um sistema para realizar análises químicas simultâneas usando espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX). A preparação dos materiais para a análise consistiu em fixar as amostras em pó a um suporte metálico (*stub*) com fita de carbono, posteriormente realizou-se recobrimento com ouro para evitar interferências.

As análises foram realizadas na Universidade Federal de Santa Catarina com colaboração da equipe do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME).

3.3.2 Área superficial (BET)

A técnica desenvolvida por Braumer, Emmett e Teller (1938) tem por finalidade quantificar a área superficial de um material e classificá-lo de acordo com o diâmetro médio em microporoso, mesoporo ou macroporoso (RUTHVEN, 1984). O procedimento da análise consistiu no pré-tratamento das amostras à temperatura de 300 °C e, posteriormente, submetidas à adsorção em nitrogênio líquido em um equipamento automático de fisissorção da marca Quantachrome, modelo Autosorb-1.

As análises foram realizadas na Universidade Federal de Santa Catarina, com colaboração da Central de Análise do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (CAEQA).

3.3.3 Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro de raios X PanAlytical Xpert utilizando uma radiação $K\alpha$ do Cu filtrada ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, gerada com 45 kV, 40 mA). O tamanho de passo de $0,0167^\circ$ e tempo de 59,690 s por foram escolhidos para explorar uma faixa angular que foi desde 10° até $100^\circ 2\theta$. Cada padrão de DRX corresponde ao total de 5 varreduras nas condições descritas, totalizando 5 h e 30 min por amostra.

O refinamento de Rietveld foi realizado utilizando o software TOPAS [“TOPAS, v5 (2014) Bruker AXS. Karlsruhe, Alemanha.”] e considerando a abordagem de parâmetros fundamentais (CHEARY; A. COELHO, 1992). Os parâmetros refinados foram fator de escala, linha de base (*background*, como um polinômio de Chebyshev de quinta ordem), deslocamento da amostra, parâmetros de rede, tamanho de cristalito (contribuição lorentziana) e microdeformação (contribuição gaussiana).

As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Difração de Raio X (LDRX) do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.3.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para avaliar as possíveis mudanças nas ligações químicas das amostras produzidas foi realizada a análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A análise foi realizada na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} resolução de 4 cm^{-1} utilizando um espectrofotômetro de infravermelho modelo Cary 660 (Agilent Technologies). Brometo de potássio (KBr) foi empregado como referência, cada amostra foi misturada com 0,1% em brometo de potássio (KBr).

As análises foram realizadas na Universidade Federal de Santa Catarina, com colaboração da Central de Análise do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (CAEQA).

3.3.5 Determinação de carbono orgânico total (TOC)

As medidas de carbono orgânico total (TOC) foram realizadas utilizando um analisador da marca Shimadzu, modelo TOC-V_{CPH}, baseado na oxidação catalítica em altas temperaturas e determinação de CO₂ por espectroscopia de infravermelho. A mineralização foi estimada utilizando os valores de TOC das soluções antes (0 min) e depois da reação (180 min). Para tal, a curva de calibração foi preparada a partir de um padrão de biftalato de potássio, na faixa linear de 0 a 100 mg L^{-1} .

As amostras filtradas e homogeneizadas foram injetadas em uma câmara de alta temperatura (aproximadamente 680 °C) contendo platina adsorvida sobre alumina para determinar o carbono total (CT). Para determinar o carbono inorgânico (CI), a alíquota é injetada no equipamento na câmara de reação contendo ácido fosfórico. Ambas as análises são detectadas em um analisador infravermelho não dispersivo e a diferença entre CT e CI resulta no TOC.

As análises foram realizadas no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.3.6 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

Os compostos intermediários dos contaminantes modelos foram analisados por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) utilizando uma coluna de fase reversa C18 (SPD – 10A Shimadzu). A fase móvel utilizada foi dependente do poluente analisado, para OII e BPA utilizou-se uma mistura de acetonitrila e água ultrapura na razão 70/30 (v/v), a vazão da fase móvel foi de 1 mL min⁻¹ e o volume da amostra foi de 20 µL. O detector foi ajustado para o comprimento de onda de 483 nm para OII, enquanto para BPA foi em 227 nm.

O corante RR 141 e seus compostos intermediários foram analisados utilizando uma mistura de metanol e água ultrapura na razão 70/30 (v/v), a vazão da fase móvel foi de 0,75 mL min⁻¹ e o volume da amostra foi de 20 µL. O comprimento de onda utilizado foi de 370 nm e 534 nm.

As análises foram realizadas no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.4 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

3.4.1 Cinética de degradação

A atividade catalítica dos catalisadores sintetizados foi avaliada utilizando diferentes modelos de poluentes. As condições de reação catalítica típicas, a menos que especificamente indicado de outra forma, adotadas nos experimentos foram de 0,2 g de catalisador adicionados em 200 mL de solução do poluente com concentração inicial de 10 mg L⁻¹ – 20 mg L⁻¹, em um reator batelada. Aqui a condição escura foi simulada usando um reator revestido em papel alumínio, coberto com tampa, com circulação de água à temperatura ambiente (25 °C ± 2°C). Para garantir a distribuição do catalisador, a solução teste foi mantida sob agitação magnética durante todo processo de degradação. Em intervalos prefixados retirou-se alíquotas (2 mL) da suspensão de reação, estas foram filtradas em filtro de seringa de 0,45 µm (*millipore*).

3.4.2 Mecanismo da reação

Uma série de abordagens são adotadas para determinar as vias de degradação de poluentes orgânicos. Um dos métodos para elucidar o mecanismo de degradação é por meio da identificação das ROS geradas durante a reação. Distintos captadores reativos foram empregados para esclarecer os papéis contributivos das espécies reativas geradas.

Iodeto de potássio (KI) foi usado como sequestrante de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). O bromato de potássio (KBrO_3) foi usado para capturar potenciais elétrons envolvidos. O ácido etilenodiamino tetra-acético 2-disódico (EDTA-2Na) é um excelente agente quelante para os íons do metal de transição (por exemplo, Fe e Ni) para suprimir a formação de espécies reativas, substituindo os grupos ativos. Enquanto, o composto Trietilenodiamina (1,4-Diazabicyclo [2.2.2] octano, DABCO) foi utilizado como eliminador de radicais oxigênio singleto (*singlet oxygen*, $^1\text{O}_2$). As condições experimentais usadas foram as mesmas dos testes catalíticos da sessão 3.4.1.

3.4.3 Reuso do catalisador

As amostras de catalisador foram recicladas para verificação de durabilidade. O catalisador foi reutilizado ao longo de cinco ciclos sem etapa de regeneração. O teste de reciclagem foi conduzido na concentração inicial de OII em 20 mg L^{-1} . Após a coleta da alíquota em 180 min, ao final da reação, o reator foi realimentado com estoque de OII concentrado para garantir a concentração inicial de OII em 20 mg L^{-1} e o volume inicial de 200 mL.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados em forma de artigos científicos os resultados experimentais de caracterização dos materiais sintetizados, e os resultados das cinéticas de degradação dos poluentes modelos empregando os catalisadores baseados em óxidos metálicos mistos, sob condições escuras. Os resultados experimentais foram criticamente discutidos para demonstrar a aplicabilidade dos catalisadores propostos para o tratamento de águas contaminadas, em substituição aos processos sob luz, independentes de agentes químicos e energia.

4.1 ÓXIDOS MISTOS $\text{CaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ COM CONTEÚDO METÁLICO $0 \leq x \leq 1,0$ BASEADOS NO TIPO PEROVSKITAS

Com base no progresso das pesquisas no campo de catálise heterogênea, visou-se à estrutura do tipo $\text{CaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ com conteúdo metálico variando de $x = 0$ até 1. Os materiais propostos (Tabela 4.1.1) foram caracterizados e aplicados como catalisadores, dispensando o uso de substâncias químicas suplementares e na ausência de fonte de energia luminosa. Entre as questões abordadas apresentou-se a eficiência de degradação dos contaminantes: Vermelho Reativo 141 (RR 141), Laranja Ácido II (OII) e Cloridrato de Fenazopiridina (PHP).

Tabela 4.1.1 – Composição e nomenclatura das amostras sintetizadas no Capítulo 4.1.

Composição		Amostra	
Sítio A	Sítio B	Fórmula Geral	Nomenclatura
		$\text{CaNi}_0\text{Fe}_{1,0}\text{O}_{3\pm\delta}$	CNF $x = 0$
	Ferro	$\text{CaNi}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_{3\pm\delta}$	CNF $x = 0,25$
Cálcio	e	$\text{CaNi}_{0,50}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$	CNF $x = 0,50$
	Níquel	$\text{CaNi}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_{3\pm\delta}$	CNF $x = 0,75$
		$\text{CaNi}_{1,0}\text{Fe}_0\text{O}_{3\pm\delta}$	CNF $x = 1,0$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, a morfologia e composição química dos catalisadores são investigadas usando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e uma sonda para

registrar os espectros EDX. A identificação e quantificação das fases cristalinas presentes nos catalisadores sintetizados por difração de raios X (DRX) e pelo método de refinamento de Rietveld. O desempenho catalítico e os mecanismos físico-químicos responsáveis pela catálise são determinados pelos estudos da degradação dos corantes, usando espectroscopia UV-vis, analisador de TOC e HPLC. As análises de FTIR e TGA são usadas para avaliar a adsorção na superfície do catalisador.

4.1.1 Introdução

As previsões sobre escassez da água no mundo estão principalmente ligadas à poluição e este quadro se agrava a cada dia, crescente de piora, já que a água doce em todo o mundo recebe continuamente poluentes emergentes persistentes de longo prazo (BORETTI; ROSA, 2019; RASHEED *et al.*, 2019). Este cenário impulsionou a busca por novos materiais e processos eficientes para enfrentar os crescentes desafios ambientais (MIAO *et al.*, 2017; PEYDAYESH *et al.*, 2020).

Dentre as rotas de remediação, os processos de oxidação avançada (POAs) são alternativas de tratamento para a redução de poluentes recalcitrantes, pois envolvem espécies químicas altamente reativas, como radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$), radical ânion superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) e oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), para promover a remoção parcial ou total de poluentes tóxicos emergentes (MOREIRA *et al.*, 2017; NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018; SALIM *et al.*, 2016). Em particular, a fotocatalise heterogênea é frequentemente estudada para decompor esses poluentes. Infelizmente, o processo é restrito à energia da luz (radiação UV ou luz solar) para ativar o catalisador, ocasionando alto consumo de energia, baixa permeação de luz (geração de contaminantes como o próprio catalisador) e, neste caso a ausência de luz limita o processo em termos de sua aplicação (CHEN *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2020b; WANG *et al.*, 2020a).

Nesse contexto, a catálise escura heterogênea é uma nova alternativa viável que dispensa a necessidade de luz, e ao contrário de outras tecnologias de oxidação escura (ou seja, ozonização, Fenton e processos semelhantes a Fenton), não requer produtos químicos adicionais (O_3 , H_2O_2 , SO_4) ou ajuste de pH ininterrupto para operar de forma eficiente (KHATAEE *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2019, 2020a). A escassa pesquisa neste tópico aponta que óxidos do tipo perovskita são catalisadores rápidos

para a degradação de compostos orgânicos em condições de ausência da luz (CHEN *et al.*, 2018a, 2018b; ZHONG *et al.*, 2018).

As perovskitas (ABO_3) e outras estruturas semelhantes às perovskitas, como as fases Ruddlesden-popper (A_2BO_4) e brownmilleritas ($A_2B_2O_5$), apresentam oxigênio excessivo ou deficiência de oxigênio (KONG *et al.*, 2019; MOUSSA *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2015), esses defeitos químicos colaboram para as diversas aplicações nas áreas de catálise, reforma de hidrocarbonetos, células a combustível, células solares, separação de oxigênio e redução de poluentes (BOLDRIN; BRANDON, 2019; GÓMEZ; HOTZA, 2016; JUNIOR *et al.*, 2018; SOLTANI; LEE, 2016; XU *et al.*, 2015). Esses materiais geralmente contêm um cátion (local A) ocupado por um elemento de terra rara ou um metal-alcálico da terra, e os íons do local B são tipicamente metais de transição cercados por oxigênio (MARTYNCZUK *et al.*, 2007; SIMBÖCK *et al.*, 2020; YAMADA *et al.*, 2017).

A atividade catalítica de estruturas baseadas em óxidos metálicos mistos é atribuída principalmente ao elemento alocado no sítio B (ATALAY; PALAS; ERS, 2018; KUCHARCZYK *et al.*, 2018). Recentemente, catalisadores baseados em metais de transição têm se destacado devido ao seu excelente desempenho catalítico. Dentre os principais metais alvo, o Fe recebe atenção por ter um baixo custo e ser ecologicamente correto (YANG *et al.*, 2020; YE *et al.*, 2020). Pesquisas relacionadas mostram que a presença de Fe no local B, como é o caso do fotocatalisador $Ca_2Fe_2O_5$ podem degradar contaminantes orgânicos (XU *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2006). Sun *et al.* (2010) sintetizaram uma estrutura binária de óxidos $BaFeO_3$ para degradação de laranja de metila (MO), obtendo 50% de degradação em 5 h. Por outro lado, o material $SrFeO_3$ atingiu mineralização e descoloração total de laranja ácida 8 dentro de 60 min de reação (LEIW *et al.*, 2013). Além disso, óxidos à base de Ni têm sido usados para a degradação do corante laranja de metila, $LaNiO_{3-\delta}$ obteve 94,3% de eficiência após 4 h de reação (ZHONG *et al.*, 2018). Alta eficiência foi alcançada com estrutura baseada em Ca-Sr-Ni para degradação do ácido II de laranja em um curto período (5 min); tem um aspecto interessante, no qual essas estruturas não são compostas da fase perovskita pura e, ao invés disso, são uma mistura de várias fases de óxidos metálicos (CHEN *et al.*, 2018a).

Neste trabalho, estruturas semelhantes à perovskita à base de Ca, Ni e Fe foram sintetizadas, contendo uma combinação de dois metais de transição (Ni e Fe),

ambos associados ao sítio B, visando o $\text{CaNi}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_{3-\delta}$ série de perovskitas, destinadas à degradação de poluentes orgânicos. Os corantes Vermelho Reativo 141 (RR 141), Laranja ácido II (OII) e o medicamento Cloridrato de Fenazopiridina (PHP) foram utilizados como modelos de poluentes. Portanto, o desempenho catalítico dos materiais sintetizados para degradação de compostos azo foi avaliado no escuro. A relação entre a composição e funcionalidade dos materiais CNF foi correlacionada com as propriedades dos materiais, por meio de análises como DRX, MEV, FTIR e TGA. A discussão do mecanismo de degradação foi proposta usando uma variedade de agentes competidores. Além disso, os resultados experimentais deste estudo são comparados com aqueles derivados da literatura.

4.1.2 Metodologia experimental

4.1.2.1 Síntese de óxidos do tipo perovskita

Os pós $\text{CaNi}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_{3-\delta}$ com $x = 0,0, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,0$ foram sintetizados usando o método sol-gel modificado com EDTA combinado com ácido cítrico (MARTYNCZUK *et al.*, 2007). Em uma primeira etapa, quantidades estequiométricas de precursores de nitrato de Ca, Ni e Fe foram dissolvidas em água deionizada. Posteriormente, o ácido cítrico foi usado como agente quelante em uma razão molar de 2: 1 para a quantidade total de cátions metálicos. Uma segunda solução contendo relações molares de 1,1: 10 de EDTA e amônia foi preparada e adicionada à solução de citrato metálico.

A mistura foi agitada e aquecida constantemente a $90\text{ }^\circ\text{C}$ até se tornar um gel viscoso. Este gel foi calcinado em uma mufla a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h usando uma taxa de aquecimento e resfriamento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Finalmente, o pó precursor obtido foi calcinado a uma temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

4.1.2.2 Caracterização

A morfologia da superfície foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando um microscópio JEOL (modelo JSM-6390LV) equipado com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). A área de superfície BET

(Brunauer, Emmett e Teller) e a distribuição do tamanho dos poros do catalisador, foram determinadas usando o equipamento de fisissorção automática (Autosorb-1, Quantachrome Instruments).

A determinação de fase das amostras foi feita por difração de raios X (DRX, PanAlytical, Xpert). Os padrões de DRX mostrados neste trabalho foram registrados em $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ usando radiação $\text{CuK}\alpha$. A análise de Rietveld foi realizada usando o software TOPAS. Considerando a abordagem dos parâmetros fundamentais para todos os padrões XRPD (CHEARY; A. COELHO, 1992). Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos materiais produzidos e gastos foram registrados usando um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Cary 660, Agilent Technologies), com uma faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , a partir de amostras em pastilhas de 0,1% de KBr. O analisador termogravimétrico (TGA-DSC; Netzsch) foi usado para investigar o efeito da adsorção de RR 141 e OII na superfície do catalisador CNF.

4.1.2.3 *Medições de atividade catalítica*

Os compostos RR 141, OII e PhP foram usados como modelo de contaminantes para avaliar o potencial de degradação do CNF ($0 \leq x \leq 1,0$). No experimento 200 mL da solução do contaminante, na concentração de 20 mg L^{-1} , foram tratados com 200 mg de partículas de óxido CNF ($0 \leq x \leq 1,0$). As degradações foram realizadas em um reator batelada, no escuro e à temperatura ambiente. Os óxidos metálicos CNF foram agitados magneticamente durante o processo de degradação. Em intervalos designados, alíquotas da amostra de reação foram retiradas, filtradas em um filtro de seringa Millipore de 0,45 μm .

A concentração do contaminante foi analisada, medindo a absorvância no comprimento de onda (λ) usando um Espectrofotômetro UV-Visível Fenton (modelo Cirrus 80). A taxa de descoloração (d) foi calculada através da Equação 4.1.1:

$$\text{Degradação (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad \text{Equação 4.1.1}$$

Onde C_t é a concentração (mg L^{-1}) da solução tratada medida no tempo (t), e C_0 é a concentração de solução inicial.

O Carbono Orgânico Total (TOC) foi medido usando um analisador de TOC Shimadzu (modelo TOC-VCPH). A mineralização do poluente foi estimada usando os valores das soluções de TOC antes e depois da reação (180 min). A análise por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (SPD – 10A Shimadzu) foi realizada em uma coluna C18 (simetria, 4,6 x 250 mm) por um método sócrático com tempo de execução de 10 min. A fase móvel foi metanol e água (70:30) com vazão de 0,75 mL min^{-1} e detector de UV em 370 nm e 534 nm (TELKE *et al.*, 2008).

Ácido etilenodiamino tetra-acético 2-disódico (EDTA-2Na), iodeto de potássio (KI), bromato de potássio (KBrO_3) e 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano (DABCO) foram usados como agente quelante, radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), elétrons e sequestradores de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), respectivamente. Uma concentração de 10 mM dos eliminadores mencionados foi adicionada às soluções iniciais de RR 141 antes da reação catalítica. O efeito da temperatura na degradação do RR 141 foi realizado em um reator batelada encamisado, no escuro e equipado com um banho termostático para controle de temperatura (60 °C).

4.1.3 Resultados e discussão

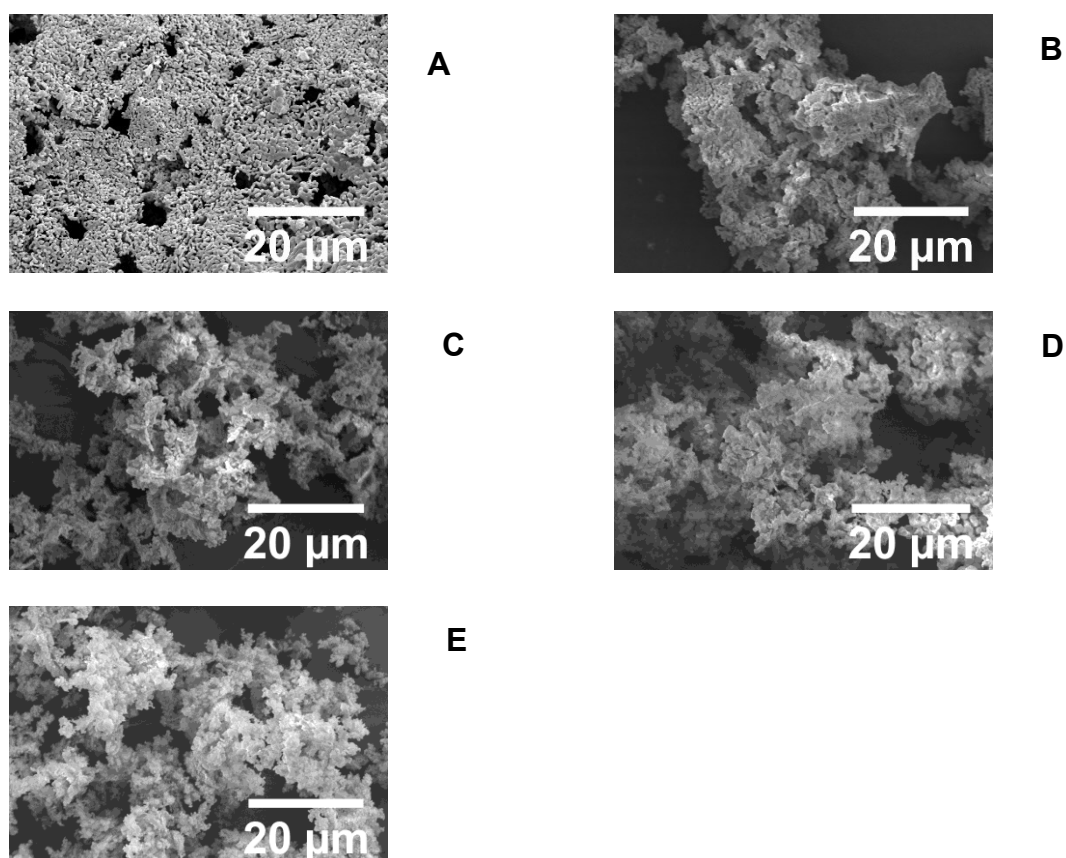
4.1.3.1 Características físicas e relações de fase

Os óxidos $\text{CaNi}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1,0$) foram sintetizados usando um método de sol-gel modificado. Conforme Figura 4.1.1 os pós sintetizados exibem uma morfologia não homogênea e consistem em partículas submicrométricas aglomeradas. A morfologia irregular sugere diferentes processos de crescimento durante a síntese. Um maior conteúdo de níquel nas amostras CNF ($0,25 \leq x \leq 1,0$) resultou na coalescência de partículas durante a sinterização, além disso, esses aglomerados irregulares mostraram uma menor distribuição porosa. Os espectros EDX dos catalisadores CNF (Apêndice A, Figura A1) asseguram que estes são principalmente compostos por Ca, Fe, Ni e O.

A análise de superfície BET (Figura A2) indica que a amostra apresenta comportamento de isotérmicas do tipo II, características de materiais sólidos não

poroso, como também observado visualmente por meio das imagens de MEV. Além disso, são partículas sólidas densas com área superficial abaixo de $69,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. De maneira geral, os pós sintetizados estão em conformidade com outras amostras contendo estruturas do tipo perovskitas presentes na literatura (CHEN *et al.*, 2018d).

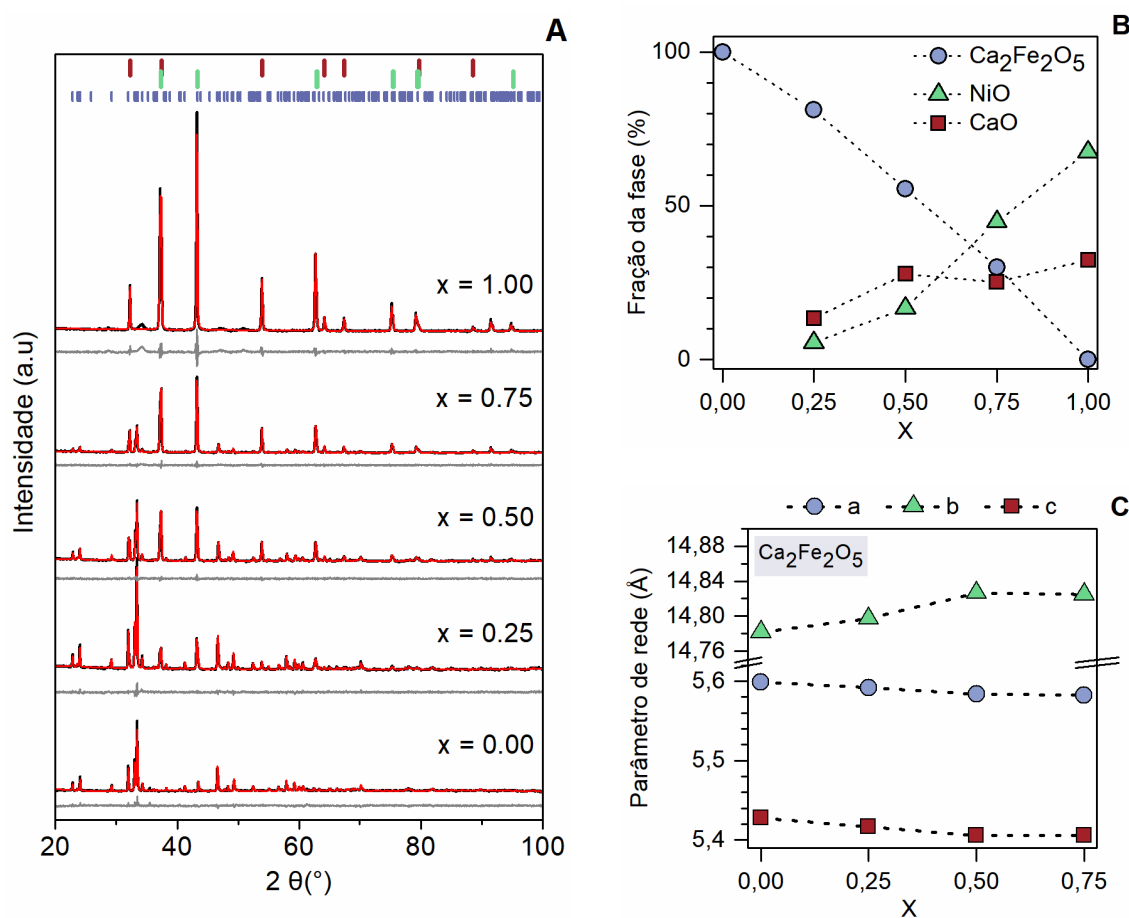
Figura 4.1.1 – Micrografia de superfície dos catalisadores: (A) CNF ($x = 0,0$), (B) CNF ($x = 0,25$), (C) CNF ($x = 0,50$), (D) CNF ($x = 0,75$) e (E) CNF ($x = 1,00$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 4.1.2 (A) exibe os padrões de difração de raios X (DRX) dos pós sintetizados, incluindo os padrões calculados e traços de diferença obtidos nas análises-Rietveld.

Figura 4.1.2 – Caracterização estrutural de catalisadores CNF preparados. **A**, padrões de DRX de amostras visando $\text{CaNi}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_{3-\delta}$, calculado (traços vermelhos), experimental (traços pretos) e a diferença entre (traços cinza). **B**, análise quantitativa de fase. **C**, parâmetros de rede da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Barras roxas (|), verdes (|) e vermelhas (|) representam as posições de pico das fases $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (ICSD # 88986 e PDF # 01-089-8662), NiO (ICSD # 76640 e PDF# 01-089-7101) e fases CaO (ICSD#60704 e PDF#01-077-2376), respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme Figura 4.1.2 (A), todos os picos observados para a amostra de CNF com $x = 0$ podem ser atribuídos/explicados à estrutura brownmillerita, perovskita com deficiência de oxigênio, do tipo ferrita de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$), com célula ortorrômbica (XU *et al.*, 2015), sem nenhuma fase secundária detectada. Quando o Ni foi introduzido na composição $x = 0,25$, os picos de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ predominantes tornaram-se mais intensos e estreitos, indicando um aumento de cristalinidade da amostra. No

entanto, a introdução do Ni induziu a formação de fases secundárias de óxidos de níquel e cálcio, cujas informações cristalográficas foram obtidas num banco de dados especializado (ICSD # 76640 PDF # 01-089-7101) e (ICSD # 60704 PDF # 01-077-2376). O aumento do teor de níquel dificulta ainda mais a formação da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, formando fases secundárias até CNF $x = 0,75$. Quando em $x = 1,0$ os pós são compostos apenas por uma mistura de óxidos de Ni e Ca (Figura 4.1.2 (B)).

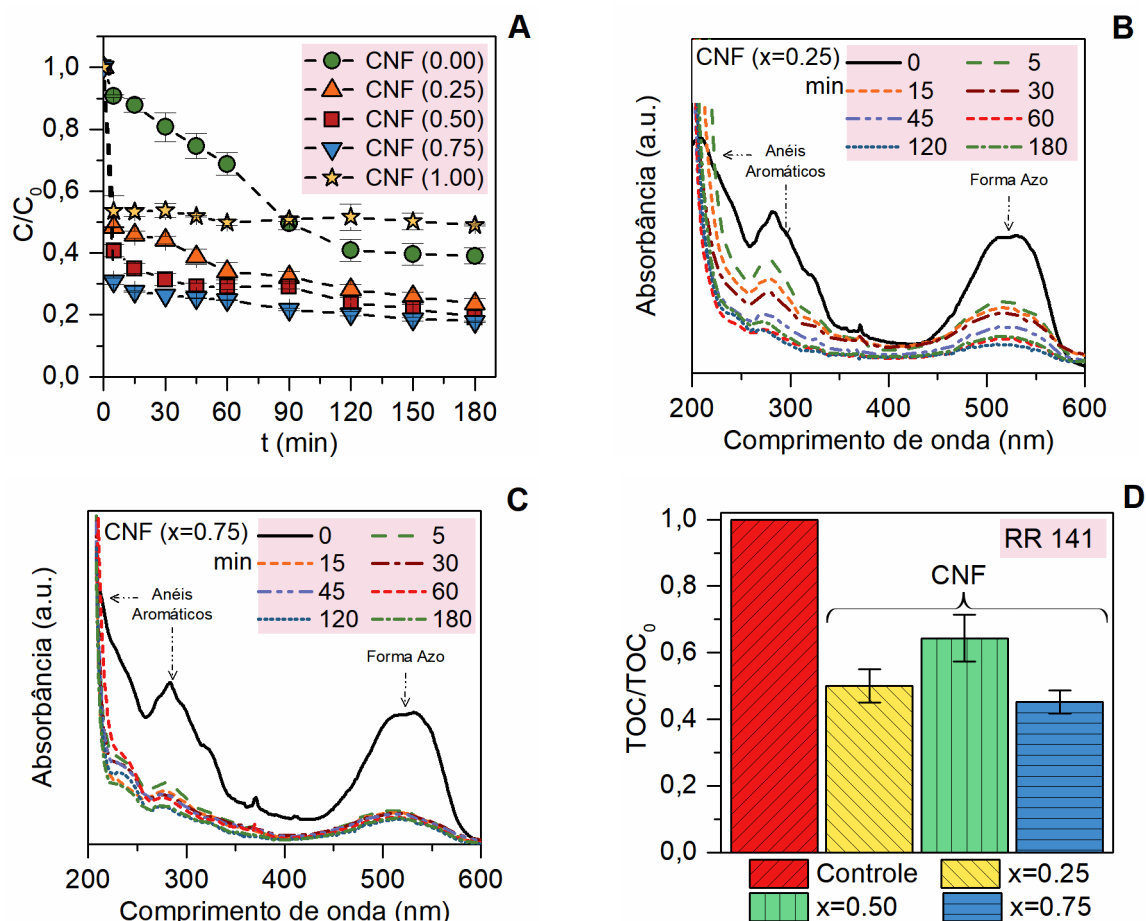
O aumento do parâmetro da célula b (Figura 4.1.2 (C)) e a retração a - c são atribuídos ao Ni efetivamente incorporado na estrutura do $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. A solubilidade do níquel atinge seu máximo após $x = 0,5$, onde os aumentos de Ni não afetam significativamente os parâmetros da rede cristalina. Este tipo de distorção estrutural em materiais relacionados à perovskita aumenta a mobilidade do oxigênio dentro da estrutura cristalina (XU *et al.*, 2015).

4.1.3.2 Atividade catalítica

Os catalisadores CNF $0,25 \leq x \leq 0,75$ forneceram os melhores resultados de remoção, 75%, 80% e 82% em 180 min, respectivamente, para a degradação de RR141 em condições ambientais escuras (Figura 4.1.3). O efluente simulado exibiu ação rápida (5 min, $C/C_0 < 50\%$). Lembrando que não houve interferência da irradiação ou adição de componentes químicos (peróxido, ozônio, permanganato e sulfato) que facilitassem a reação, realizada em ambientes amenos; temperatura e pressão $\approx 25^\circ \text{C}$ e 1 atm, respectivamente, já o catalisador CNF $x = 0$ mostrou $C/C_0 \approx 60\%$.

Ainda que a composição CNF $x = 0$ tenha sido menos eficiente em comparação aos catalisadores contendo misturas de metais de Ni e Fe, os resultados sugerem que a adição do teor de níquel ($0,25 \leq x \leq 0,75$) e sua incorporação na estrutura do $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, conforme evidenciado pelo DRX (Figura 4.1.2 (C)), resultou uma performance superior de degradação. A perovskita $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ já foi utilizada como fotocatalisador, sob luz visível e radiação UV, alcançou 71% de degradação de laranja de metila (YANG *et al.*, 2006). No entanto, nenhum estudo relatou este catalisador atuando sob condições escuras.

Figura 4.1.3 – **A**, degradação RR 141 em função do tempo. **B-C**, espectro UV-Vis da evolução da degradação de R141: (**B**), CNF ($x = 0,25$); (**C**), CNF ($x = 0,75$). **D**, resultados de TOC para amostras de CNF. **Condições experimentais:** $[RR\ 141]_0 = 20\ mg\ L^{-1}$, dosagem de catalisador = $1\ g\ L^{-1}$, $T = 25\ ^\circ C$, agitação magnética e condições de escuro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O catalisador CNF $x = 1$ alcançou uma redução de 40% de RR 141. A baixa eficiência foi atribuída à ausência de uma fase de perovskita. A contribuição dos óxidos de metal simples (CaO e NiO) foi avaliada individualmente, como pode ser visualizado na Figura A3. Verificou-se que o óxido de cálcio contribui por cerca de 45% do abatimento. Os óxidos de NiO e CaO já foram aplicados como fotocatalisadores na degradação de poluentes orgânicos, sob irradiação UV e na luz visível; relatou-se que o maior teor de óxido de cálcio na mistura contribui para a degradação do poluente (SONG; ZHANG, 2010). No entanto, estudos isolados de óxido de cálcio não mostraram foto-atividade relevante (LOURDES *et al.*, 2018;

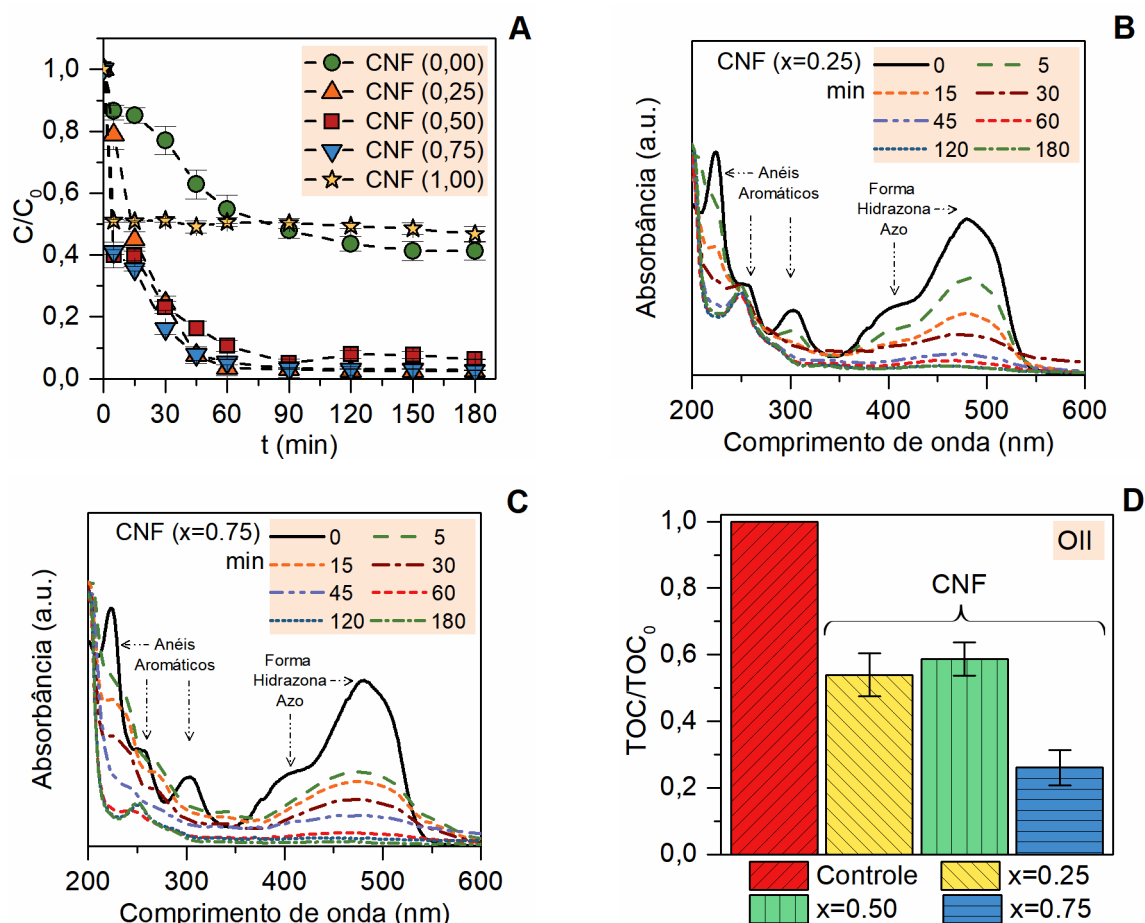
SÁNCHEZ-CANTÚ *et al.*, 2017). Todavia, o efeito combinado de perovskita e óxidos metálicos foram relatados em outros trabalhos (CHEN *et al.*, 2018a; TUMMINO *et al.*, 2017).

Um teste semelhante foi realizado usando OII como poluente modelo (Figura 4.1.4). Os catalisadores CNF $0,25 \leq x \leq 0,75$ exibiram degradação de OII superior à alcançada com RR 141. O contaminante OII foi totalmente removido quando a reação se aproximou de 60 min. Uma vez que, as soluções controle (Figura A4) na ausência de catalisador CNF não mostraram degradação para os corantes (RR 141 e OII), os resultados obtidos são considerados dependentes somente da atividade catalítica das partículas de CNF. O desempenho das estruturas CNF foi semelhante ao de Chen *et al.* (2018d) usando misturas de óxidos direcionados às perovskitas de cálcio, estrôncio, níquel e cobre (CSNC) como catalisador. As Figura 4.1.3 (B-C) e Figura 4.1.4 (B-C) confirmam a degradação de RR141 e OII com uso dos catalisadores sintetizados.

A progressão da degradação da solução aquosa de RR 141 pelo CNF $x = 0,25$ é mostrada nos espectros de UV-Vis na Figura 4.1.3 (B). O RR 141 antes da exposição ao catalisador CNF é caracterizado por várias bandas de absorção, sendo a principal na faixa do visível em 534 nm, atribuída ao componente do cromóforo. Neste caso, são anéis aromáticos ligados por grupos azo (N = N), os quais dão a cor ao poluente (KAKARNDEE; NANAN, 2018). Durante o tratamento do RR 141 pelo catalisador CNF ($x = 0,25$) houve redução significativa da intensidade de absorbância a $\lambda = 534$ nm. De maneira análoga, o OII mostra claramente uma diminuição na intensidade do pico de absorção principal $\lambda = 485$ nm durante o tratamento, como mostrado na Figura 4.1.4 (B). Tal comportamento, sugere a destruição de grupos azo-cromóforos; além disso, uma observação pertinente é que a oxidação do composto foi mais lenta à medida que o número de ligações azo no poluente aumentou (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2011).

Na região ultravioleta, por exemplo na Figura 4.1.4 (B-C), as bandas de absorção identificadas são atribuídas às transições $\pi-\pi^*$ de anéis benzeno (230 nm) e naftaleno (310 nm) da molécula do corante OII (STYLIDI; KONDARIDES; VERYKIOS, 2004). O colapso das ligações aromáticas pode ser observado a partir do tratamento de OII com os catalisadores CNF.

Figura 4.1.4 – **A**, degradação de OII em função do tempo. **B-C**, espectros de UV-Vis da evolução da degradação de OII: **(B)** CNF ($x = 0,25$) e **(C)** CNF ($x = 0,75$). **D**, resultados de TOC para amostras de CNF. **Condições experimentais:** $[OII]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, agitação magnética e condições de ausência de luz.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os picos de 310 nm e 230 nm diminuíram drasticamente em 15 min de tratamento; simultaneamente, o aparecimento de intensidades no comprimento de onda de 253 nm e 342 nm evidencia a formação de intermediários aromáticos (subprodutos). Pesquisas relatam que ácido 4-diaminobenzenossulfônico, 2-naftol e 1,2-naftoquinona são formados como subprodutos intermediários primários durante a degradação oxidativa de corantes, como o laranja ácido, e exibem bandas de absorção na região ultravioleta (240-400 nm) (LEIW *et al.*, 2013).

De maneira geral, as medições de absorbância ao longo do tempo com o catalisador CNF $x = 0,75$ (Figura 4.1.3 (C) e Figura 4.1.4 (C)) expuseram menor

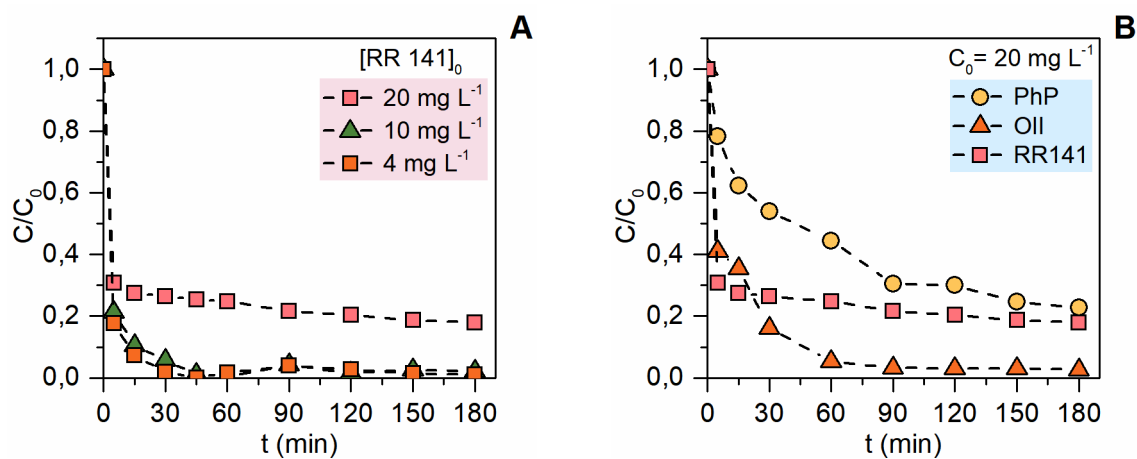
formação de subprodutos de decomposição, principalmente, na região ultravioleta. O grau de mineralização dos corantes foi calculado usando os valores da análise de carbono orgânico total (TOC) das soluções dos corantes (RR 141 e OII) antes (0 min) e depois da reação (180 min), as Figura 4.1.3 (D) e Figura 4.1.4 (D) apresentam os resultados obtidos. Observa-se que o catalisador CNF $x = 0,75$ demonstrou ser mais eficaz, pois alcançou ~50% e ~72% de remoção de teor de carbono total para RR 141 e OII, respectivamente. À vista disso, pode-se afirmar que houve conversão de carbono dos corantes, mas esta foi parcial. A diferença entre a remoção de cor e TOC pode estar associada à transformação de RR 141 e OII em subprodutos orgânicos intermediários (refratários), os quais interferem na reação e resultam em maior TOC residual. Isso corrobora com os resultados das Figura 4.1.3 (B) e Figura 4.1.4 (B) que expõem vestígios da permanência de compostos orgânicos após a reação na região ultravioleta. Considerando a evidente diminuição das absorbâncias das formas azo, descoloração, e a remoção de TOC são fortes indícios da ruptura das moléculas de contaminante, especialmente, a clivagem das ligações azo durante a reação (KAKARNDEE; NANAN, 2018).

Desta forma, a análise por HPLC foi realizada para confirmar a degradação observada nos espectros UV-Vis. A Figura A5 mostra os cromatogramas das soluções RR 141 no tempo inicial (0 min) e tratada em 180 min. O cromatograma RR 141 (tempo 0 min) tem um pico principal nos tempos de retenção (t_R) 2,29 min e picos menores em 2,64, 2,92 e 4,32 min. A análise da solução após 180 min de tratamento revelou que os picos correspondentes ao RR 141 inicial aparecem com menor intensidade, principalmente o pico característico em t_R 2,29 min. Enquanto isso, o pico em t_R 2,92 min torna-se proeminente, indicando que o composto permaneceu acumulado durante o tratamento. Esses resultados ratificam a decomposição do poluente pelas partículas do catalisador CNF.

A eficiência de degradação dos catalisadores CNF também foi investigada ao variar a concentração inicial de RR 141 de 4 mg L⁻¹ a 20 mg L⁻¹. Na Figura 4.1.5 (A), é possível observar que em baixas concentrações, a degradação do RR 141 chegou perto de 100% em 30 min. No entanto, a eficiência de degradação diminuiu 18% com a concentração de 20 mg L⁻¹. Esse comportamento sugere que a superfície do catalisador sofre desativação parcial com o aumento da quantidade de poluente adsorvido ou passivação por um composto químico, limitando a decomposição do

grupo cromóforo (LOURDES *et al.*, 2018). A diminuição da atividade catalítica, devido ao aumento da concentração já foi exposta em óxidos de ferro na reação heterogênea do tipo Fenton, durante a degradação de compostos semelhantes (BOKARE *et al.*, 2008).

Figura 4.1.5 – **A**, efeito da concentração inicial de RR 141. **B**, degradação de PhP (20 mg L^{-1}) com CNF $x = 0,75$. Condições experimentais: dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, agitação magnética e condições de ausência de luz.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 4.1.5 (**B**) atesta o papel do catalisador CNF $x = 0,75$ na eliminação de diferentes contaminantes orgânicos do tipo azo. Em meio, o cloridrato de fenazopiridina (PHP) é utilizado como fármaco analgésico para amenizar a dor causada pelo trato urinário (KARIMI-MALEH *et al.*, 2020; KHATAEE *et al.*, 2016). O PHP em comparação aos demais compostos apresentou cinética mais lenta, alcançando degradação de 78% em 180 min. Embora a molécula de PHP tenha uma semelhança estrutural com o OII, ainda possui um adicional de HCl, que influencia o progresso da degradação. Em suma, o catalisador CNF $x = 0,75$ apresentou um bom desempenho para degradação de compostos azo em solução aquosa.

4.1.3.3 Adsorção de superfície e mecanismo de degradação

Embora o catalisador tenha se mostrado eficiente para redução de RR 141 com base em medições de UV-Vis (Figura 4.1.3); para determinar se ocorreu a

adsorção física de RR 141 sob as partículas de catalisador, o material sólido disperso em solução (20 mg L^{-1}) foi coletado e analisado através do FTIR e comparado com as partículas de CNF ($x = 0,75$) controle (antes da catálise) e RR 141 padrão. Os resultados de FTIR na Figura 4.1.6 (A) mostram que as amostras gastas de CNF ($x = 0,75$) na concentração de 20 mg L^{-1} não mostram uma semelhança notável com as vibrações espectrais de RR 141.

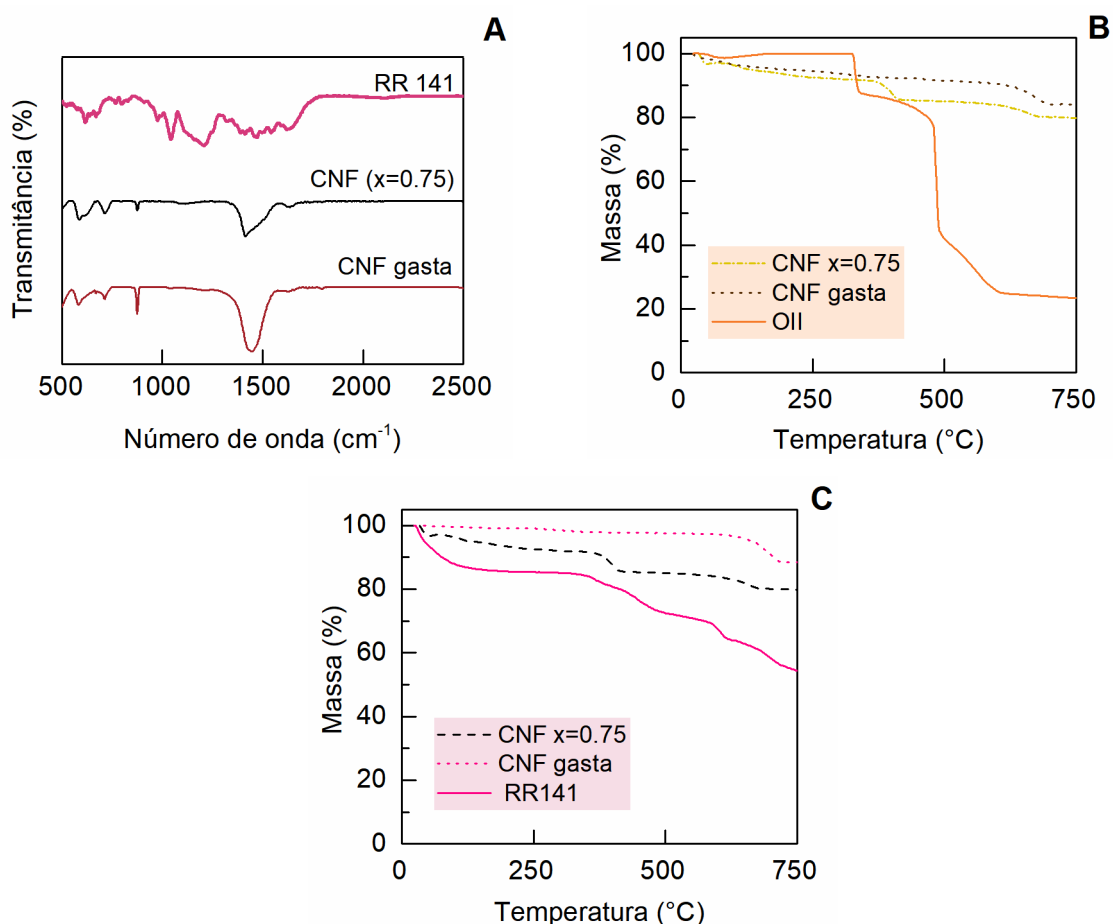
O espectro FTIR do RR 141 exhibe sinais relevantes identificados como as vibrações de alongamento do composto azo (N = N) em $1620,97 \text{ cm}^{-1}$, amidas secundárias (NH) alongamento *trans.* a $1471,43 \text{ cm}^{-1}$, alongamento assimétrico de sulfetos (S = O) em $1209,02 \text{ cm}^{-1}$, e CH em $671,24 \text{ cm}^{-1}$; esses picos não foram detectados na amostra de CNF gasta. Deste modo, os resultados sugerem que a adsorção de RR 141 na superfície do catalisador foi desprezível durante a reação.

Além disso, a comparação entre o espectro da amostra de controle CNF ($x = 0,75$) e as amostras de CNF gastas ($x = 0,75$) mostraram similaridade. No entanto, as amostras gastas de CNF ($x = 0,75$) nas concentrações estudadas tiveram picos mais amplos e aumento da intensidade em 1434 e 875 cm^{-1} , juntamente com uma mudança de vibração em 586 cm^{-1} . Essas vibrações são atribuídas aos íons CO_3^{2-} , indicando a formação dessa espécie química durante a reação (GUPTA; SINGH; RAMACHANDRA RAO, 2015; HUANC *et al.*, 1960). A modificação química observada é atribuída à adsorção do dióxido de carbono (CO_2) produzido pela degradação da molécula orgânica do poluente pela superfície do catalisador, ou provavelmente a exposição ao CO_2 atmosférico (SALAVATI-NIASARI; HOSSEINZADEH; DAVAR, 2011).

A análise de TGA também foi aplicada para avaliar se de fato a mineralização parcial do contaminante (Figura 4.1.3 e Figura 4.1.4) foi atribuída à reação oxidação dos materiais sintetizados, como o CNF $x = 0,75$, ou devido a parcela de poluente adsorver na superfície da partícula. A Figura 4.1.6 (B-C) mostra os resultados da análise de TGA do catalisador puro (CNF $x=0,75$) em comparação com o gasto (após a catálise). Observa-se que a diferença de massa (%) entre as amostras de catalisador não foram significativas. Uma análise mais detalhada na Figura 4.1.6 (B) constatou-se uma pequena variação de massa, atingindo $\pm 4\%$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, o que equivalente 4 mg . Como a amostra de CNF foi testada para uma concentração de 20 mg L^{-1} e 72% não foram contabilizados nos resultados de TOC, estima-se o equivalente $14,4 \text{ mg L}^{-1}$ de

OII poderiam estar adsorvidos no catalisador. Com base nos resultados, e considerando que o comportamento da perda de massa do corante OII difere expressivamente do perfil do catalisador gasto, uma pequena parcela de adsorção superficial pode ser atribuída aos compostos derivados da reação.

Figura 4.1.6 – **A**, espectro de FTIR na região de 400 cm^{-1} a 2500 cm^{-1} , referindo-se a RR 141, CNF ($x = 0,75$) e partículas de CNF ($x = 0,75$) gastos tratando 20 mg L^{-1} de poluente. **B-C**, curvas de perda de massa de TGA das amostras: **(B)** OII, catalisador puro CNF $x = 0,75$ e CNF gasto $x = 0,75$ (20 mg L^{-1} de OII). **(C)** RR141, catalisador puro CNF $x = 0,75$ e CNF gasto (20 mg L^{-1} de RR141).



Fonte: Elaborado pelo autor.

De maneira análoga, a Figura 4.1.6 (C) expõe que o catalisador CNF usado na degradação do RR 141 apresentou uma tendência de perda de massa mais considerável de 8% a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Todavia, a mudança de perda de massa da amostra gasta não segue o perfil de perda de massa do padrão do corante RR 141. Além disso

a amostra CNF exposta ao corante RR 141 se assemelha a amostra controle. Portanto, apoiado aos resultados obtidos até o momento, podemos sugerir que a adsorção de RR 141 não foi expressiva na superfície do catalisador e está relacionada aos subprodutos de reação.

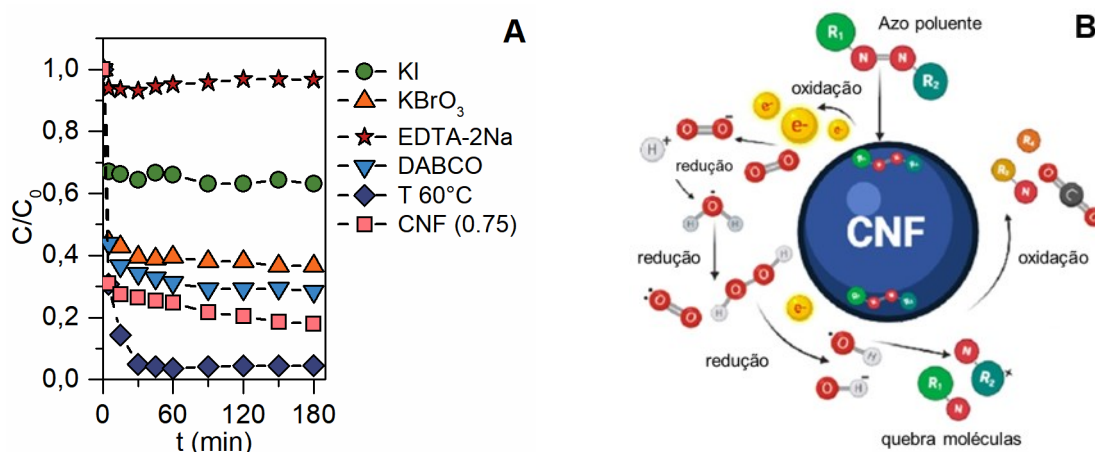
4.1.3.4 Mecanismo de reação

Experimentos com sequestradores de radicais foram conduzidos para elucidar o mecanismo de reação e a geração de ROS durante a degradação do poluente com o catalisador CNF, conforme pode ser visualizado na Figura 4.1.7. A adição de EDTA - 2Na ao meio de reação promoveu uma redução acentuada na eficiência ($C/C_0 < 5\%$) de degradação do RR141. O efeito inibitório significativo do agente quelante indica que o contato do contaminante (RR 141) na superfície do catalisador CNF foi a etapa limitante da reação, conforme Equação 4.1.2 (YANG *et al.*, 2020).

A presença de $KBrO_3$ durante a reação também impediu a degradação do RR 141, indicando que elétrons foram gerados. Propõe-se que a liberação dos elétrons advém da semi-oxidação das ligações $-N=N-$ em contato com o catalisador; ou injetado através da degradação posterior de moléculas menores. Os elétrons têm propensão a reagir com o O_2 , levando à geração de diferentes espécies ativas de oxigênio, conforme a Equação 4.1.3 à Equação 4.1.7 (CHEN *et al.*, 2018d). Quando DABCO foi adicionado, ligeiras mudanças foram observadas no desempenho do CNF, indicando que 1O_2 tem um papel pouco expressivo no processo de redução em comparação com outras espécies ativas.

Ainda na Figura 4.1.7, a adição de KI suprimiu fortemente a reação; apenas 50% do RR 141 foi degradado após 180 min, em comparação com 82% na sua ausência. Este efeito inibidor sugere indiretamente que os radicais $\cdot OH$ estão envolvidos na degradação de compostos azo (Equação 4.1.8). Portanto, $\cdot OH$ é o principal radical responsável pela remoção da cor do poluente, enquanto os demais radicais oxigênio têm menor influência, e estão envolvidos na degradação de compostos orgânicos. A Figura 4.1.7 (B) mostra um esquema que representa as vias principais do mecanismo de degradação de RR 141 pelo catalisador CNF.

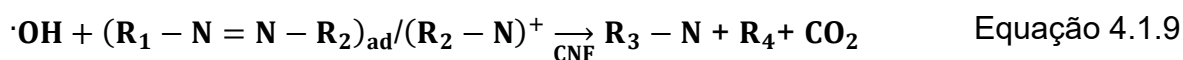
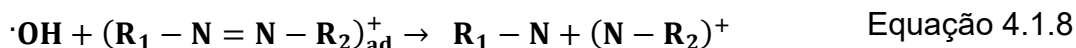
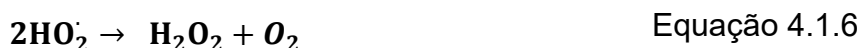
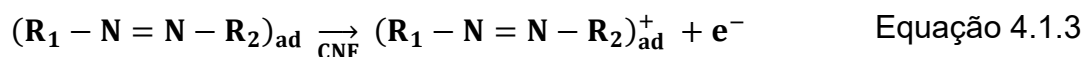
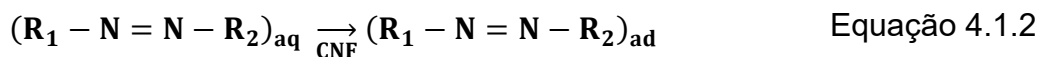
Figura 4.1.7 – **A**, Eficiência de degradação de RR 141 em CNF ($x = 0,75$) usando traçadores competidores: KI (radical hidroxila), KBrO_3 (elétrons), EDTA - 2Na (contato de superfície), DABCO (oxigênio singlete) e temperatura $60\text{ }^\circ\text{C}$ (elétrons/ lacunas). **B**, Esquema de reação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Finalmente, o aquecimento da solução a $60\text{ }^\circ\text{C}$ melhorou a reação, atingindo $\approx 100\%$ de degradação do RR141. À medida que a temperatura da solução aumenta, a vibração da rede do catalisador é intensificada e mais elétrons/ lacunas podem estar saltando entre Fe^{3+} e Fe^{4+} , e Ni^{2+} e Ni^{3+} (ASENATH-SMITH *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2015). Além disso, o movimento térmico das moléculas RR141 aumenta à medida que a temperatura sobe. Portanto, o contato entre as moléculas do poluente e a superfície do catalisador possivelmente será intensificado (LUO; ZHANG; LIN, 2013; WU *et al.*, 2015). A ativação de catalisadores baseados em óxidos metálicos mistos por meio de excitação térmica já foi discutida em outros trabalhos (TUMMINO *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2015). Por fim, os íons CO_3^{2-} na superfície dos catalisadores observados através da análise de FTIR (Figura 4.1.6 (A)) são atribuídos ao CO_2 produzido durante a degradação do poluente, e fundamentado a partir da mineralização do poluente.

Os resultados acima levam ao seguinte esquema de reação para a degradação sob catálise escura do catalisador desenvolvido neste trabalho:

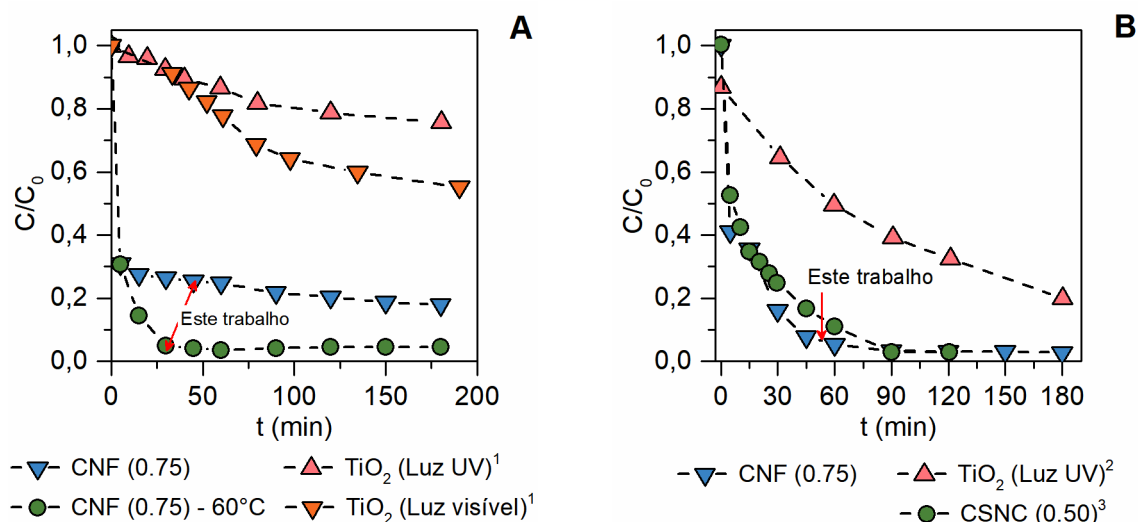


4.1.3.5 Abordagens de degradação

Os catalisadores sintetizados, em especial o CNF $x=0,75$, apresentaram potencial para o tratamento de azo compostos. Desta forma, uma análise relevante do desempenho catalítico deste trabalho comparado a outros catalisadores reportados na literatura é apresentada na Figura 4.1.8. Em meio aos materiais catalisadores, o TiO_2 (P25) foi selecionado, pois é amplamente relatado como um fotocatalisador heterogêneo para tratamento de água e, por muitas vezes, considerado um material com excelente atividade fotocatalítica, alto potencial redox, estável quimicamente, de baixa toxicidade e custo (WANG *et al.*, 2020a).

O efeito catalítico das partículas de CNF comparado com o TiO_2 comercial exposto à luz (visível e UV) pode ser visualizado na Figura 4.1.8 (A). Ambos os tratamentos foto-assistidos são insuficientes para a degradação total do poluente RR 141, ao contrário do catalisador desenvolvido neste trabalho que alcançou 100% de remoção do RR 141 em um curto período, sob o efeito da temperatura. Além disso, o desempenho catalítico no escuro à temperatura ambiente, embora alcance somente 82% de degradação é superior, em apenas 5 min de processo, ao reportado por Kakarndee *et al.* (2018) usando TiO_2 comercial, em 200 min de reação.

Figura 4.1.8 – **A-B**, Comparação de redução de contaminantes: **(A)** RR141 e **(B)** OII versus TiO_2 ^(1,3) e catalisador de perovskita reportados na literatura ⁽²⁾.



Fonte: Baseado no trabalho de ¹Kakarndee et al. (2018); ²Chen et al. (2018a); ³Chen et al. (2005).

De maneira análoga, a Figura 4.1.8 **(B)** expõe a cinética de degradação de OII com o catalisador CNF ($x = 0,75$) em comparação aos trabalhos da literatura, o fotocatalisador TiO_2 (P25) por Chen et al.(2005) e o catalisador do tipo perovskita CaSrNiCu (CSNC) produzido por Chen et al.(2018d). Com base nesses dados, pode-se afirmar que os catalisadores baseados em perovskitas apresentaram resultados de degradação de OII superiores ao atingido pelo catalisador comercial (TiO_2) exposto à luz ultravioleta. Deve-se notar que os catalisadores CNF ($x = 0,75$) (apresentado neste trabalho) e o CSNC (CHEN *et al.*, 2018d) proporcionam alta eficiência de degradação de OII em condições operacionais muito semelhantes (escuro e temperatura ambiente). Tais resultados, corroboram o viés de aplicabilidade dessa classe de materiais como catalisadores heterogêneos para remediação ambiental.

4.1.4 Conclusão

Em resumo, os compostos de CNF sintetizados na forma $\text{CaNi}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_{3-\delta}$ são compostos de uma estrutura relacionada à perovskita $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, combinada com fases de níquel e óxido de cálcio. Esta mistura de compostos demonstrou ser eficaz na degradação dos contaminantes RR 141, OII e PHP, no escuro, sem reagentes ou energia luminosa. A amostra CNF $x = 0,75$ foi mais efetiva na degradação nas

condições acima mencionadas, atingindo abatimento de 82% para RR 141; 100% para OII e 78% para PHP, para maior concentração de poluentes (20 mg L^{-1}); à medida que a concentração de poluente diminui, a eficiência do catalisador aumenta. A análise de FTIR revelou que os catalisadores apresentam adsorção praticamente desprezível e formação de carbonatos, resultantes da mineralização do poluente durante a reação. Uma análise detalhada do mecanismo de degradação revelou que o esquema de reação está diretamente relacionado ao contato poluente-catalisador, constituindo a etapa limitante, seguida pela quebra da molécula e à geração de uma série de espécies reativas, como principal o $\cdot\text{OH}$.

Além disso, quando a temperatura do processo foi ajustada para uma temperatura superior ($60 \text{ }^\circ\text{C}$), o comportamento da cinética de degradação mostrou que a estrutura do CNF potencializa a quebra das ligações azo, atingindo aproximadamente a eficiência de 100%; esse comportamento é atribuído à presença de Fe e Ni na estrutura das partículas. Além disso, as colisões entre as moléculas RR141 na superfície do catalisador aumentaram. Os resultados indicaram que os óxidos metálicos CNF são catalisadores promissores para remediação aquosa, são versáteis, dispensadores de luz, fontes de radiação ou aditivos químicos, e comparativamente mais eficazes que a fotocatalise convencional.

4.2 ÓXIDOS MISTOS $MNi_{0,5}Cu_{0,5}O_{3\pm\Delta}$ SENDO M = Ca, Sr E Ba BASEADOS NO TIPO PEROVSKITA

A inovação deste trabalho está relacionada com o número limitado de óxidos metálicos mistos relatados como catalisadores sob condições ambientais escuras. As composições dos materiais propostos nesta seção são apresentadas na Tabela 4.2.1. Os pós sintetizados foram caracterizados e aplicados na catálise no escuro para degradação dos contaminantes: Laranja Ácido II (OII) e Cloridrato de Fenazopiridina (PHP) e Bisfenol A (BPA).

Tabela 4.2.1 – Composição e nomenclatura das amostras sintetizadas no Capítulo 4.2.

Composição		Amostra	
Sítio A	Sítio B	Fórmula Geral	Nomenclatura
Cálcio	Cobre	$CaNi_{0,5}Cu_{0,50}O_{3\pm\delta}$	CNC
Estrôncio	e	$SrNi_{0,5}Cu_{0,50}O_{3\pm\delta}$	SNC
Bário	Níquel	$BaNi_{0,5}Cu_{0,50}O_{3\pm\delta}$	BNC

Fonte: Elaborado pelo autor.

Entre as principais questões abordadas são eficiência, mineralização e estabilidade, sob condições ambientais de operação. A atividade dos materiais produzidos foi associada a seleção de íons metálicos na posição do sítio A (Ca, Sr e Ba). Além disso, realizou-se uma avaliação sobre o efeito tóxico das soluções (OII, PHP e BPA) pós tratamento em organismo vegetal.

4.2.1 Introdução

A poluição da água é um problema em ascensão, ocasionado pela introdução de compostos nocivos, como os poluentes orgânicos emergentes (EOPs), ao meio sem tratamento adequado (WANG *et al.*, 2021, 2018a). EOPs como o Bisfenol A (BPA) são onipresentes no meio ambiente devido ao seu uso intenso; O BPA é utilizado na indústria de plásticos como substrato para produção de policarbonato,

poliéster, plastificante, tintas, embalagens para alimentos e outros materiais poliméricos (LIANG *et al.*, 2021; MICHAŁOWICZ, 2014). Do mesmo modo, os corantes e medicamentos também são, frequentemente, mencionados como contaminantes problemáticos (FATHINIA; KHATAEE, 2015). Esses contaminantes apresentam efeitos ecológicos adversos ao meio ambiente, além disso, são tóxicos aos humanos, pois possuem capacidade de alterar o equilíbrio hormonal do organismo, e conseqüentemente acarretar danos graves ao sistema reprodutivo e nervoso (HOEPNER, 2019; OUSJI; OHLUND; SLENO, 2020).

Portanto, o desenvolvimento de tecnologias rápidas e capazes de remover esses contaminantes são essenciais para manter o equilíbrio ecológico e hídrico. Dentre as diferentes técnicas disponíveis para eliminação de compostos orgânicos, destaca-se o método de catálise heterogêneo em ambiente escuro. O qual, faz utilização de um catalisador baseado em óxidos de metais mistos para a degradação de compostos orgânicos por processo de oxidação avançada (POAs) (LEIW *et al.*, 2013; TUMMINO *et al.*, 2017). Além disso, não requer entrada de energia luminosa ou agentes de sacrifício (O_3 , H_2O_2 e persulfato) para produzir espécies reativas de oxigênio (ROS) para decompor os contaminantes.

Entre os óxidos complexos, as perovskitas com fórmula geral de ABO_3 (e derivadas) tem despertado cada vez mais interesse em muitos processos de catálise, em virtude, da alta atividade em reações de oxidação (ZHU *et al.*, 2014) superior à alcançada por semicondutores, como é caso de TiO_2 sob a luz solar (GRABOWSKA, 2016), excelente desempenho óptico, elétrico e estabilidade química. Outras características atraentes são à versatilidade de composição metálica dos cátions (A e/ou B), possibilidade de variação estequiometria (x e y) (KUMAR; KRISHNAN; KUMAR, 2020), e a substituição parcial com cátions de diferentes estados de valência ou raios iônicos ($A_{1-x}A_x''B_{1-y}B_y''O_{3\pm\delta}$) (onde "+" e "-" denotam excesso de oxigênio e deficiência de oxigênio, respectivamente) (ZHU; ZHANG; DAI, 2015). As várias estratégias de *design* podem ajustar as propriedades (elétricas, ópticas, magnéticas e morfológicas) do material (KUMAR; KRISHNAN; KUMAR, 2020; ZHU *et al.*, 2014). Em geral, o desempenho e a atividade de catalisadores baseados em perovskitas podem ser adaptados/afetados a partir da disponibilidade dos cátions e estrutura de superfície (KONG *et al.*, 2019). Nesse sentido, esforços têm sido dedicados ao projeto e síntese de novos catalisadores baseados em óxidos mistos complexos, direcionados

ao campo de descontaminação de águas residuais para atuar sob condições escuras (VERDUZCO *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020c; ZHONG *et al.*, 2018).

O intuito deste trabalho foi compreender a relação entre a substituição catiônica do local A e B sobre o desempenho catalítico em condições de reação no escuro, efeito na cinética e no mecanismo da reação. Aqui avaliamos a degradação de vários poluentes emergentes (Bisfenol A (BPA), Laranja Ácida II (OII) e Fenazopiridina (PHP)) em condições de ausência de luz, avaliando o papel da composição metálica do catalisador no desempenho. Para tal, alteramos sistematicamente a composição incorporando uma série de metais alcalinos (M=Ca, Sr e Ba) como substituintes no cátion A, combinados com a razão equimolar dos metais Ni e Cu no cátion B, visando a estrutura de óxido misto $MNi_{0.5}Cu_{0.5}O_{3-\delta}$. Por fim, uma avaliação de toxicidade do presente método de tratamento em águas contaminadas foi realizada.

4.2.2 Metodologia experimental

4.2.2.1 Preparação dos catalisadores

$MNi_{0.5}Cu_{0.5}O_3$ (M= Ca, Sr e Ba) perovskitas foram preparadas pelo método EDTA – sol gel, reportado anteriormente com algumas modificações (BESEGATTO *et al.*, 2021). Para síntese de $CaNi_{0.5}Cu_{0.5}O_3$, foram dissolvidos $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, em água ultrapura, nas quantidades projetadas à estequiometria proposta. Paralelamente, ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA, 99,9%) foi misturado com hidróxido de amônio em uma relação 1,1:10. A solução nitrato e de EDTA foi misturada e agitada. A solução de 2 mols de ácido cítrico monohidratado (AC, 99,5%,) por mol de íons metálicos totais foi adicionado à solução mista. Por fim, realizou-se o ajuste do pH = 7 com NH_4OH (Neon, 30%v). O gel precursor foi calcinado em mufla, pré-ajustada a uma temperatura de 450 °C por 8h e aquecimento de 5 °C min^{-1} . Uma vez que a calcinação foi realizada, o recipiente foi retirado e a substância foi resfriada a temperatura ambiente. O pó seco obtido foi moído em um pó fino e coletado para posterior tratamento térmico a 1000 °C por 8 h. Para $SrNi_{0.5}Cu_{0.5}O_3$ e $BaNi_{0.5}Cu_{0.5}O_3$ o mesmo procedimento foi aplicado, os nitratos precursores foram $Sr(NO_3)_2$ e $Ba(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, respectivamente.

4.2.2.2 Métodos de caracterização

A morfologia de superfície dos pós foi investigada usando microscopia eletrônica de varredura (MEV). A área superficial específica do pó foi analisada usando o método de adsorção de nitrogênio BET em um analisador de adsorção volumétrico automatizado (Quantachrome, modelo Autosorb-1). A difração de raios X (DRX) foi realizada para análise cristalográfica das amostras em um difratômetro de raios-X PanAlytical Xpert usando uma radiação Cu K α filtrada por Ni ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, gerada com 45 kV, 40 mA) com um tamanho de etapa de $0,0334^\circ$ e velocidade de $15^\circ \text{ min}^{-1}$, na faixa angular $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$. O refinamento de Rietveld foi realizado usando o software TOPAS usando a abordagem de parâmetros fundamentais para todos os padrões de DRX. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para detectar a presença de grupos funcionais nos catalisadores, foi realizada usando um espectrômetro Agilent Technologies (modelo Cary 660) e pastilhas de 0.1% de KBr.

4.2.2.3 Avaliação da atividade catalítica

Os experimentos de degradação catalítica foram conduzidos em um reator de vidro, a temperatura ambiente ($\pm 25^\circ \text{C}$) e no escuro. Cada um dos catalisadores (1 g L^{-1}) foram adicionados simultaneamente a uma solução contendo o contaminante para iniciar a reação, em agitação contínua. Em determinados intervalos, 2 mL da solução de reação foi retirada com uma seringa. Após, fez-se a filtração com uma membrana de $0,45 \mu\text{m}$, em seguida a solução foi analisada em espectrofotômetro (Fenton, Cirrus 80). A degradação de cada contaminante foi avaliada em seu comprimento de onda característico, conforme descrito em literatura, 483 nm (OII), 436 nm (PHP) e 227 nm (BPA).

As taxas de degradação dos contaminantes foram calculadas usando a Equação 4.2.1:

$$\text{Degradação (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad \text{Equação 4.2.1}$$

Sendo C_0 e C_t a concentração inicial do contaminante e a concentração (mg L^{-1}) no tempo t , respectivamente. A relação linear entre o tempo de amostragem t e $-\ln(C_t/C_0)$ naquele momento foi encontrada para se ajustar ao modelo cinético de pseudo primeira ordem, segundo a Equação 4.2.2:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt \quad \text{Equação 4.2.2}$$

Sendo C (mg L^{-1}) a concentração do contaminante no tempo de reação t , C_0 a concentração inicial antes da reação, e k corresponde à constante de taxa de decomposição da reação.

A mineralização de cada contaminante antes e após o tratamento catalítico foi quantificada em um analisador TOC (Shimadzu, TOC – V_{CPH}). Os subprodutos foram investigados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Shimadzu, SPD – 10 A) com uma coluna C – 18. A fase móvel foi de 70% de acetonitrila e 30% de água a uma vazão de 1 mL min^{-1} . Por fim, para ilustrar as principais espécies ativas na reação, uma série de experimentos de captura de radicais livres foram realizados. KI foi usado como radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), KBrO_3 como buracos/elétrons (e^-/h^+), 1,4-Diazabicyclo [2,2,2] octano (DABCO) foi empregado para sondar oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$). O procedimento consistiu na incorporação de $0,01 \text{ M}$ do eliminador de radical à solução de OII, antes da adição do catalisador. As demais condições experimentais foram mantidas em: $[\text{OII}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, condições escuras e agitação magnética.

4.2.2.4 Teste de fitotoxicidade

A toxicidade foi avaliada de acordo com os procedimentos já relatados na literatura, os ensaios foram realizados em duplicata (ALCANTARA-COBOS *et al.*, 2020; CARVALHO NEVES *et al.*, 2020). As sementes de *Lactuca sativa* L. foram adquiridas no mercado local. Distribui-se uniformemente 10 sementes, esterilizadas e não danificadas, em cada uma das placas de Petri. Em seguida, 4 mL de solução não tratada de OII ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$), PHP ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$) e BPA ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$), água destilada (controle) e as soluções dos poluentes pós tratamento com o catalisador

BNC foram pipetados, separadamente, em cada placa. Posteriormente, as placas foram incubadas em BOD (TE-371, Tecnal) no escuro à temperatura ambiente, e com tampa para evitar a evaporação.

Ao final dos 7 dias, as sementes de *L. sativa* germinadas foram quantificadas e os comprimentos médios de raiz foram determinados para cada grupo: soluções de contaminante tratadas (ST), não tratadas (UT) e controle. A porcentagem de germinação relativa (RGP), toxicidade em termos da inibição do crescimento da raiz (RGI) e o índice de germinação (IG) foram calculados através das seguintes equações (Equação 4.2.3), (Equação 4.2.4) e (Equação 4.2.5), respectivamente (ALCANTARA-COBOS *et al.*, 2020; TIQUIA, 2010):

$$RGP(\%) = \frac{G_s}{G_c} \times 100 \% \quad \text{Equação 4.2.3}$$

Sendo G_s é o número de sementes germinadas nas amostras e G_c é o número de sementes germinadas no controle (água destilada).

$$RGI(\%) = \frac{L_c - L_s}{L_c} \times 100 \% \quad \text{Equação 4.2.4}$$

$$IG(\%) = \frac{L_s}{L_c} \times \frac{G_s}{G_c} \times 100 \% \quad \text{Equação 4.2.5}$$

L_c (cm) corresponde ao comprimento médio da raiz crescendo no meio de controle, enquanto L_s (cm) é o comprimento médio da raiz crescendo na solução de contaminante tratado ou não tratado.

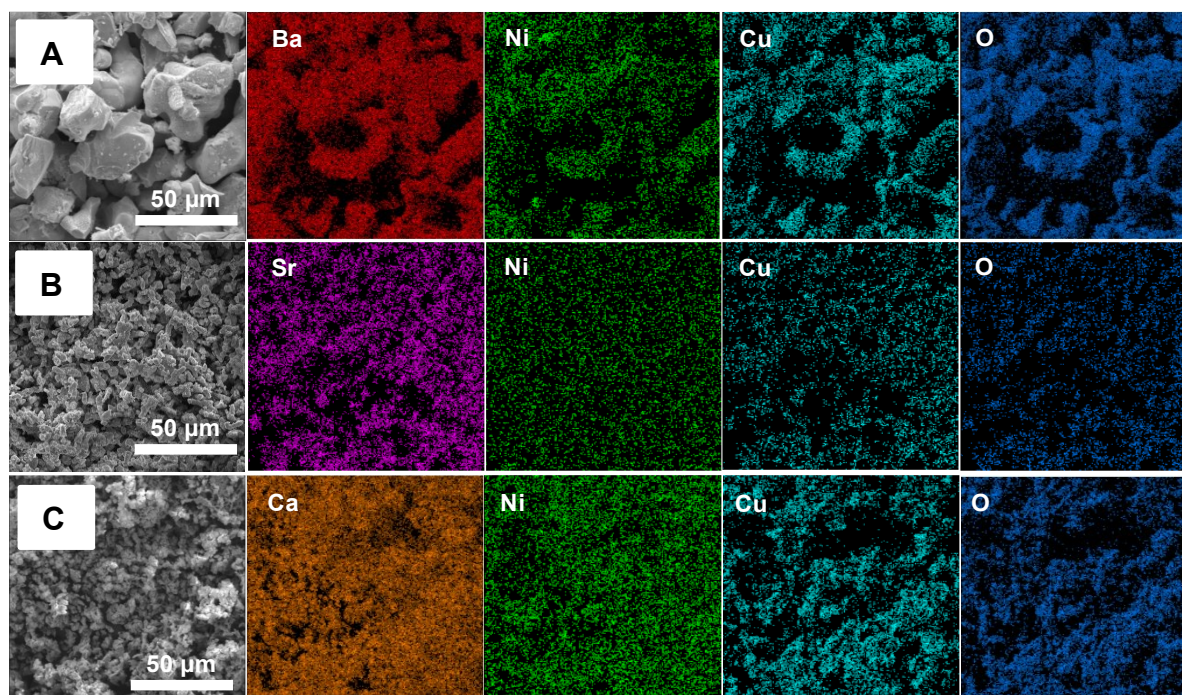
4.2.3 Resultados e discussão

4.2.3.1 Características gerais dos catalisadores

As análises MEV e EDX foram usadas para investigar a morfologia da superfície e a distribuição das fases BNC, SNC e CNC do pó. A Figura 4.2.1 mostra a superfície altamente distinta e irregular dos materiais sintetizados, composta por partículas micrométricas, de maior tamanho no caso de amostras de BNC. Em particular, o catalisador BNC apresenta maior homogeneidade na distribuição dos elementos em relação aos outros catalisadores no que diz respeito aos sinais dos

elementos e topologia do pó, conforme Figura 4.2.1 (A). No caso de SCN e CNC, são observadas fases segregadas contendo Sr, Ca e Ni apresentando padrões de detecção diferentes nas amostras de pó.

Figura 4.2.1 – Imagens de MEV e EDX das amostras: (A) BaNiCuO, (B) SrNiCuO e (C) CaNiCuO. Imagens coloridas são (da esquerda para direita) os mapas químicos dos elementos M = Ba, Sr e Ca; Ni, Cu e O na mesma região da imagem MEV.



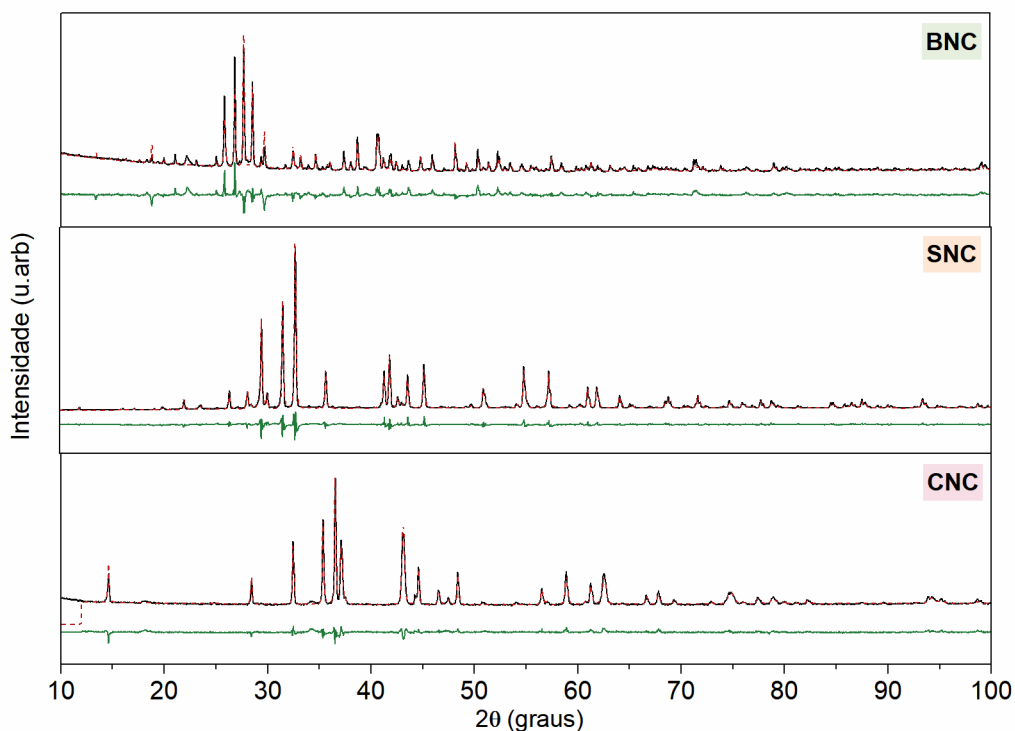
Fonte: Elaborado pelo autor.

A medida de adsorção-dessorção de N_2 (Figura B1) para o catalisador BNC, confirma uma isoterma BET pertence ao tipo II, característica de materiais sólidos pouco porosos. A área de superfície BET do catalisador BNC foi estimada em $1,00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o que está de acordo com as partículas de tamanho micrométrico observadas na imagem de MEV.

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por DRX conforme representado na Figura 4.2.2. Os padrões de DRX demonstram a formação de diferentes fases de óxidos metálicos e de perovskita. A Tabela B1 (Apêndice B)

resume os resultados quantitativos da análise Rietveld. A amostra de CaNiCuO (CNC) formou uma fase perovskita Ca_2CuO_3 , óxido metálico $\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}$ e óxido simples CaO.

Figura 4.2.2 – Padrões de DRX das amostras de catalisadores $\text{MNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$, calculados (traços vermelhos), experimentais (traços pretos) e a diferença entre eles (traços verdes).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os picos de Bragg observados nos padrões de DRX da amostra SrNiCuO (SNC) são atribuídos as fases de perovskitas Sr_2CuO_3 e SrCuO_2 , e às fases de monóxido NiO e hidróxido $\text{Sr}_2(\text{OH})_2\text{Cu}(\text{OH})_4$. O padrão DRX da BaNiCuO (BNC) foi indexado a duas fases de perovskitas BaCuO_2 e $\text{BaNi}_{0.83}\text{O}_{2.5}$, as quais são estruturas deficientes em oxigênio e também a fase do NiO. Particularmente, a fase $\text{BaNi}_{0.83}\text{O}_{2.5}$ se assemelha à perovskita dupla, com estados de valência supermisturados de Ni^{2+} , Ni^{3+} e Ni^{4+} (ABE *et al.*, 2020). As amostras preparadas claramente resultaram na formação de diferentes fases cristalinas, provavelmente devido à incompatibilidade de tamanhos de cátions (KUMAR; KRISHNAN; KUMAR, 2020).

4.2.3.2 Desempenho catalítico

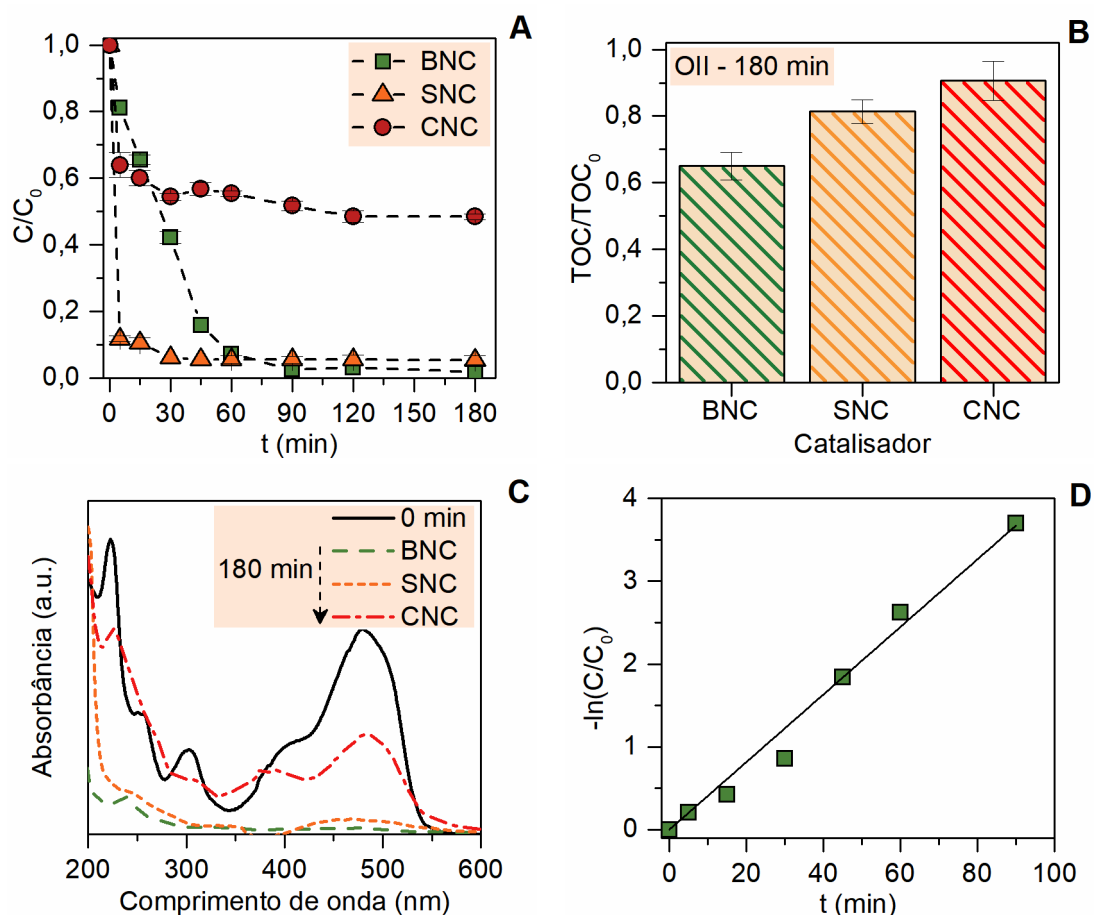
Os catalisadores sintetizados foram testados em diferentes classes de contaminantes orgânicos, com o propósito de avaliar o potencial de degradação. No primeiro momento, os catalisadores MNiCuO apresentaram elevada eficiência de degradação do corante OII em apenas 180 min, como mostrado pelas curvas na Figura 4.2.3 (A). As eficiências de remoção de cor de OII obtidas foram de ~98%, 95% e 52% referentes ao emprego dos catalisadores BNC, SNC e CNC.

A Figura 4.2.3 (B) apresenta a taxa de mineralização de OII após o tratamento com os catalisadores MNiCuO. As eficiências de remoção de carbono total (TOC) relativa foram de 35% 19% e 9% quando utilizados os catalisadores BNC, SNC e CNC, respectivamente. Os resultados da Figura 4.2.3 (A) e (B) indicam que a mineralização foi incompleta e inferior à taxa de remoção de cor. Tal comportamento, sugere que o cromóforo molecular, responsável pela cor, do OII foi facilmente destruído no escuro pelos catalisadores MNiCuO, enquanto os intermediários da reação foram parcialmente mineralizados em CO₂ e H₂O.

Conforme Figura 4.2.3 (C), a curva de absorção da solução de OII, aos 0 min, é mais intensa na região do visível entre 400 a 600 nm, esta região é caracterizada pelo sistema π conjugado (-N=N-, ligações azo) presente na estrutura do corante (VERDUZCO *et al.*, 2020). Aos 180 min de processo, o pico principal em 483 nm diminuiu de intensidade e tornou-se quase imperceptível com o uso dos catalisadores BNC e SNC, indicando a destruição das ligações azo, e conseqüente remoção de cor.

Ainda, na região ultravioleta (UV), compreendida entre o comprimento de onda de 200 a 400 nm, diferentes agrupamentos aromáticos (benzeno e naftaleno) estão presentes (FENG; NANSHENG; HELIN, 2000). Adotando como exemplo o BNC, a persistência de carbono não mineralizado é confirmada pelo pico em 240 nm, além disso, sugere que o OII é de fato degradado, não apenas adsorvido pelo catalisador (FENG; NANSHENG; HELIN, 2000; LEIW *et al.*, 2013). Ao final do processo não foram observadas alterações espectrais que evidenciassem o acúmulo de subprodutos de reação para os catalisadores testados.

Figura 4.2.3 – **A**, cinética de degradação de OII em função do tempo. **B**, resultados de TOC para degradação de OII em 180 min. **C**, espectros UV-Vis correspondentes às soluções iniciais de OII e tratadas após 180 min por MNiCuO (M = Ba, Sr e Ca). **D**, cinéticas de degradação de OII por BNC. **Condições experimentais:** $[OII]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, condições escuras e agitação magnética.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 4.2.3 (A) se pode observar que o BNC possui capacidade de degradação de OII superiores aos outros catalisadores utilizados. A fim de investigá-lo, o modelo de pseudo primeira ordem (Equação 4.2.2) foi usado para descrever o efeito das principais condições de reação no tratamento de OII pelo catalisador de BNC. O ajuste para os dados experimentais apresentou alta concordância ao modelo ($R^2 \geq 0,99$) com constante de taxa aparente (k) de $0,0408 \text{ min}^{-1}$.

Com intuito de monitorar a atividade catalítica dos materiais sintetizados (MNiCuO), um medicamento, o cloridrato de fenazopiridina (PHP) foi utilizado como

modelo de contaminante catiônico (GHANBARI ADIVI; HASHEMI; DADKHAH TEHRANI, 2019), conforme mostra Figura 4.2.4. O PHP também é um composto azoaromático heterocíclico, de coloração amarela, o qual é amplamente utilizado como analgésico de trato urinário (PELALAK *et al.*, 2021) e com biodegradabilidade limitada (GHANBARI ADIVI; HASHEMI; DADKHAH TEHRANI, 2019).

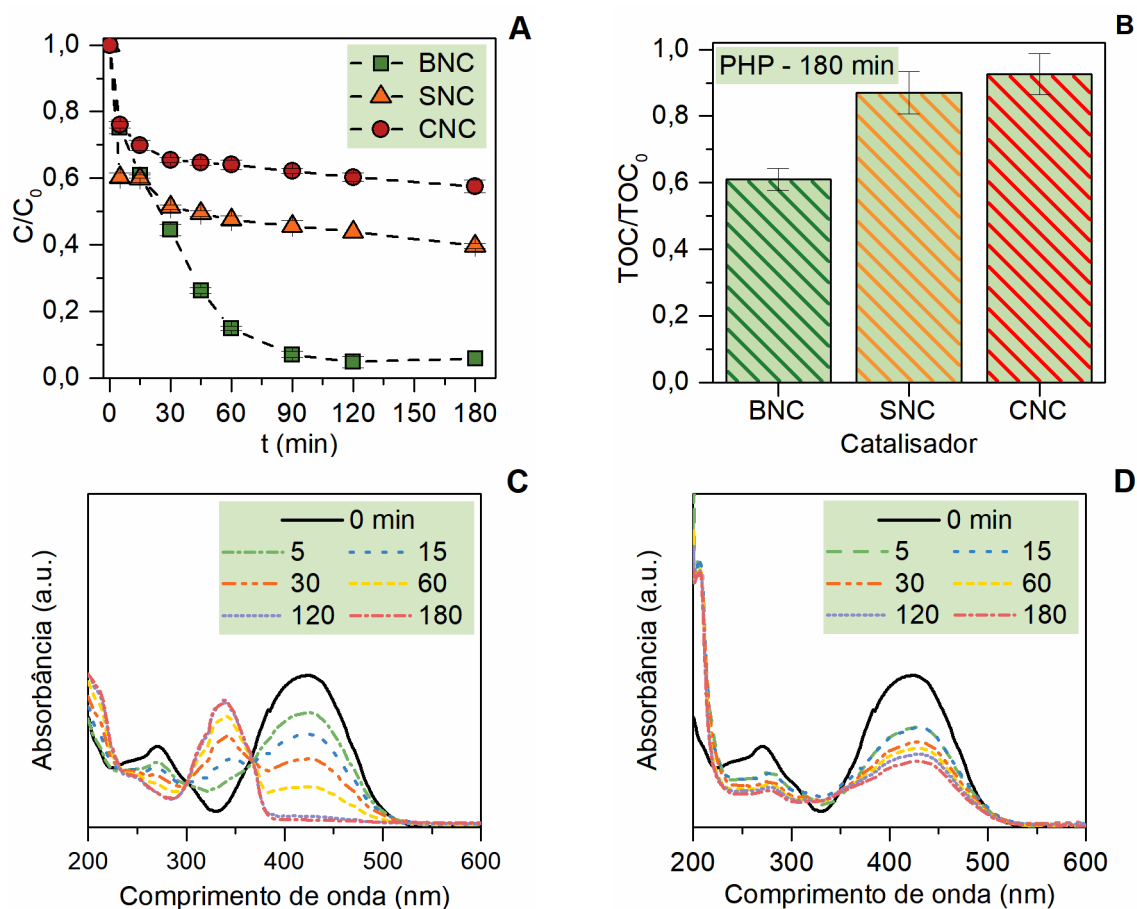
A Figura 4.2.4 (A) exhibe a variação da concentração de PHP em função de tempo de tratamento. As taxas de degradação de PHP no escuro foram de 94%, 60% e 40%, para os catalisadores BNC, SNC e CNC, respectivamente. Em geral, os percentuais de degradação de PHP foram inferiores aos resultados obtidos para degradação de OII (Figura 4.2.3 (A)), com exceção do BNC que apresentou consistência em seu desempenho catalítico.

O comportamento dos catalisadores MNiCuO sugere fortemente que a atividade catalítica é mais eficiente em compostos azo aniônicos, como o OII (COJOCARU; CLIMA, 2020; WU; WEN, 2010). Argumenta-se, que os catalisadores do tipo perovskita possuem como via crítica de degradação o contato do poluente alvo com a superfície do catalisador. Portanto, a atração eletrostática pode ser considerada uma característica fundamental para promover a quebra das ligações azo, e de certa forma, alcançar a degradação total do contaminante de maneira eficiente (WU; WEN, 2010).

As curvas de absorção de UV-Vis da degradação de PHP ao longo do tempo, obtidas durante a atividade catalítica no escuro das amostras BNC e SNC, são exibidas na Figura 4.2.4 (C) e Figura 4.2.4 (D), respectivamente. Conforme observado, a intensidade do pico de absorção característico do PHP (436 nm) diminui com o tempo de reação, o que indica uma degradação progressiva do PHP pela clivagem da ligação azo. Isso confirma as taxas de degradação de PHP na Figura 4.2.4 (A). Entretanto, ao utilizarmos o catalisador BNC (Figura 4.2.4 (C)), ao passo que a reação de degradação de PHP avança, visualiza-se uma nova absorção em 342 nm que pode ser correlacionada a formação de composto secundário. Em paralelo, os resultados TOC na Figura 4.2.4(B) confirmam que a molécula de PHP não é totalmente degradada com o catalisador BNC, apenas ~40% do conteúdo inicial de TOC é mineralizado após 180 min de reação, essa diferença pode estar atrelada aos subprodutos acumulados durante o processo. É interessante notar que as amostras

SNC e CNC tiveram as maiores leitura de TOC, sendo CNC menos eficaz, com fração carbono $\geq 86\%$ remanescente na solução.

Figura 4.2.4 – **A**, cinética de degradação de PHP em função do tempo. **B**, resultados de TOC para degradação de PHP, em 180 min. **C-D**, espectros UV-Vis da evolução da degradação de PHP por: **(C)** BNC e **(D)** SNC. **Condições experimentais:** $[PHP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, condições escuras e agitação magnética

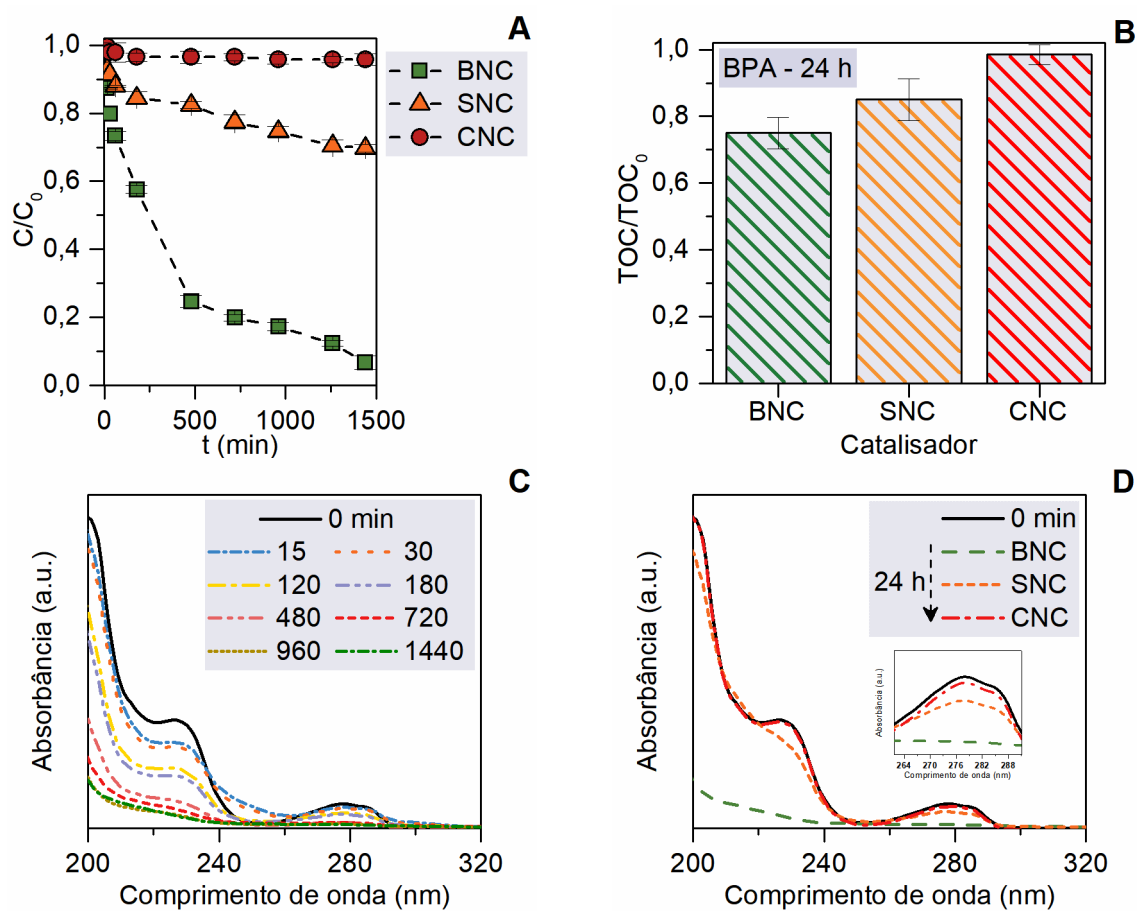


Fonte: Elaborado pelo autor.

A atividade catalítica de materiais do tipo perovskita e/ou óxidos metálicos mistos na literatura são avaliadas, principalmente, para degradação de corantes azos (WU; WEN, 2010; ZHAO *et al.*, 2021; ZHONG *et al.*, 2018). Deste modo, para estabelecer a capacidade das partículas MNiCuO em degradar outros contaminantes orgânicos prejudiciais, sem agrupamento azo na estrutura química, selecionou-se o Bisfenol (BPA) como composto alvo. Além disso, a presença de BPA no meio

ambiente é altamente prejudicial (XIAO *et al.*, 2020). A Figura 4.2.5 (A) exibe a cinética de degradação da solução aquosa de BPA tratada com catalisadores MNiCuO em condições de ambiente escuro.

Figura 4.2.5 – **A**, cinética de degradação de BPA em função do tempo. **B**, resultados de TOC para degradação de BPA em 180 min. **C**, espectros UV-Vis da evolução da degradação do BPA pelo BNC. **D**, espectros UV-Vis correspondentes às soluções de BPA e tratadas após 180 min por MNiCuO (M = Ba, Sr e Ca). **Condições experimentais:** $[BPA]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, condições escuras e agitação magnética



Fonte: Elaborado pelo autor.

Notavelmente, o BNC apresentou melhor desempenho catalítico, alcançando 93% de remoção deste poluente do meio reacional, em 24 horas. Enquanto, os catalisadores SNC e CNC apresentaram 30% e nenhuma atividade catalítica frente a

este poluente, respectivamente. A taxa de degradação do BPA pelo catalisador BNC foi muito superior à taxa de mineralização (~25%), conforme a Figura 4.2.5 (B).

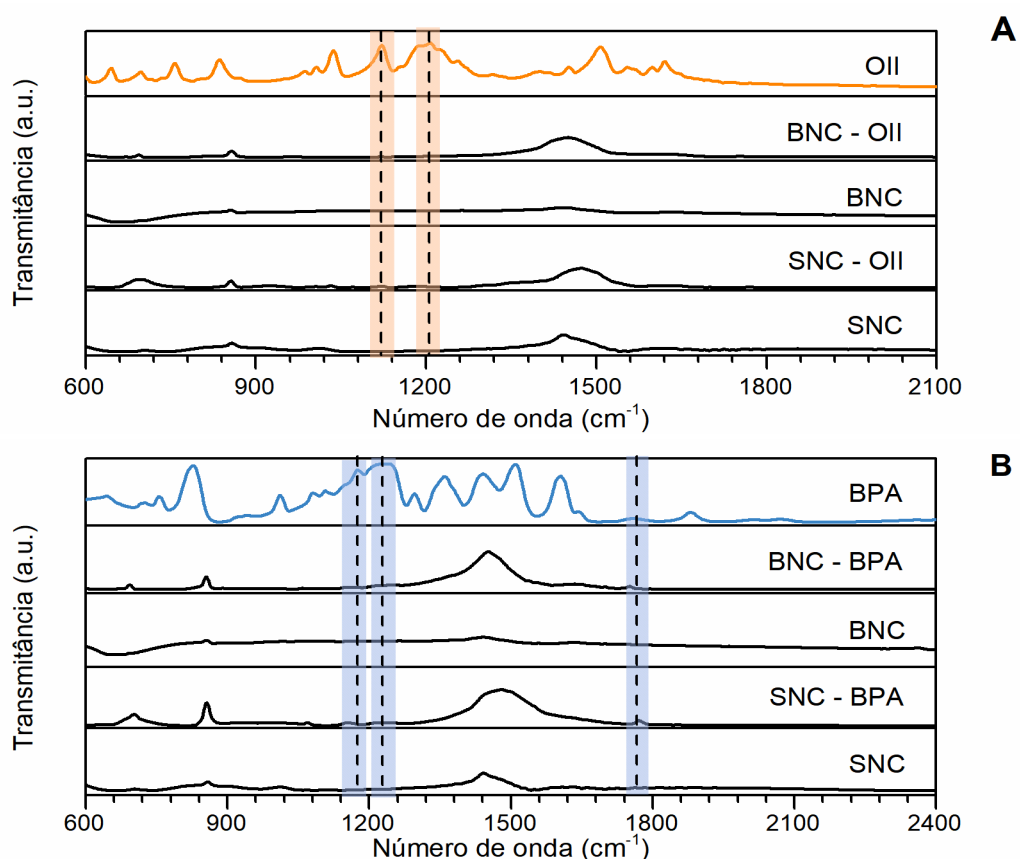
A Figura 4.2.5 (C) exibe as mudanças espectrais de UV-Vis do BPA em diferentes intervalos de tempo. O espectro de UV de BPA ($t=0$ min) apresenta três bandas de absorção nítidas em 200 nm, 227 nm e, pico principal, 276 nm que correspondem as transições $\pi-\pi^*$ e $\eta-\pi^*$ do anel aromático (GARAY-RODRÍGUEZ *et al.*, 2018). Após a adição de BNC à mistura de reação, a intensidade do espectro de UV diminui gradualmente, indicando o ataque e clivagem dos anéis aromáticos. Vale destacar que, até 30 min de tratamento com o catalisador BNC é possível identificar um ligeiro aumento na absorção em 250 nm. Esse aumento na intensidade pode ser atribuído a subprodutos da eliminação de BPA. Contudo, à medida que o tratamento prossegue a intensidade espectral (250 nm) torna-se indetectável. Além disso, a partir dos espectros de absorção UV expostos na Figura 4.2.5 (D) pode-se confirmar a viabilidade e a capacidade superior do catalisador BNC em eliminar o BPA aquoso, frente aos catalisadores CNC e SNC, em 24 h de tratamento. Comparativamente, CNC e SNC não tiveram um avanço na degradação de BPA, provavelmente, relacionada à dificuldade de decomposição da ligação ao anel aromático, correspondente a 276 nm.

Os resultados revelam que os catalisadores aqui sintetizados são atrativos para processos oxidativos avançados por três razões principais: por sua alta cinética de degradação, podem ser aplicados a diferentes classes de poluentes orgânicos e, por último, mas não menos importante, dispensam a necessidade de substâncias químicas adicionais ou fonte de energia luminosa.

A fim de averiguar se houve contribuição da adsorção física na superfície do catalisador durante processo de degradação, amostras sólidas de BNC e SNC ao final do processo (180 min) foram analisadas através de FTIR. As Figura 4.2.6 (A) e (B) mostram os espectros FTIR obtidos a partir da análise dos catalisadores empregados para tratamento das soluções de OII e BPA, respectivamente. Pode-se observar que as amostras já utilizadas se (BNC-OII, BNC-BPA, SNC-OII e SNC-BPA) assemelham-se aos catalisadores originais (BNC e SNC); contudo os catalisadores já utilizados exibiram ampliação da banda na região de 1440 cm^{-1} , 858 cm^{-1} , e 690 cm^{-1} , independentemente do tratamento do poluente. Estas vibrações são relativas à presença de carbonatos após o processo de reação de degradação ou exposição carbonatos atmosféricos (YU *et al.*, 2011; ZHONG *et al.*, 2018).

Ainda, na Figura 4.2.6 (A) as vibrações referentes ao corante OII não apresentaram equivalência direta para a amostra já utilizada do catalisador BNC - OII, este resultado sugere que a adsorção é desprezível na superfície do catalisador e/ou insuficiente para garantir efeito significativo. Enquanto, o catalisador SNC-OII já utilizado apresentou uma correlação aos picos 1209 cm^{-1} , 1189 cm^{-1} e 1122 cm^{-1} os quais podem ser observados com maior intensidade no espectro do corante OII, estes picos são atribuídos aos modos de alongamento de vibração ν (SO_3), e o acoplamento entre o modo benzeno e $\nu_s(\text{SO}_3)$, respectivamente (BAUER; JACQUES; KALT, 2001; STYLIDI; KONARIDES; VERYKIOS, 2004).

Figura 4.2.6 – Espectros de FTIR dos catalisadores BNC e SNC antes e após reação com: (A) Laranja ácido II (OII) e (B) Bisfenol A (BPA).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com intuito de elucidar a composição química do BPA, a Figura 4.2.6 (B) exibe a caracterização por método de espectroscopia de FTIR. Os picos característicos de BPA em 1174 cm^{-1} e 1226 cm^{-1} (ULLAH; ISHAQ; YUXIANG, 2016)

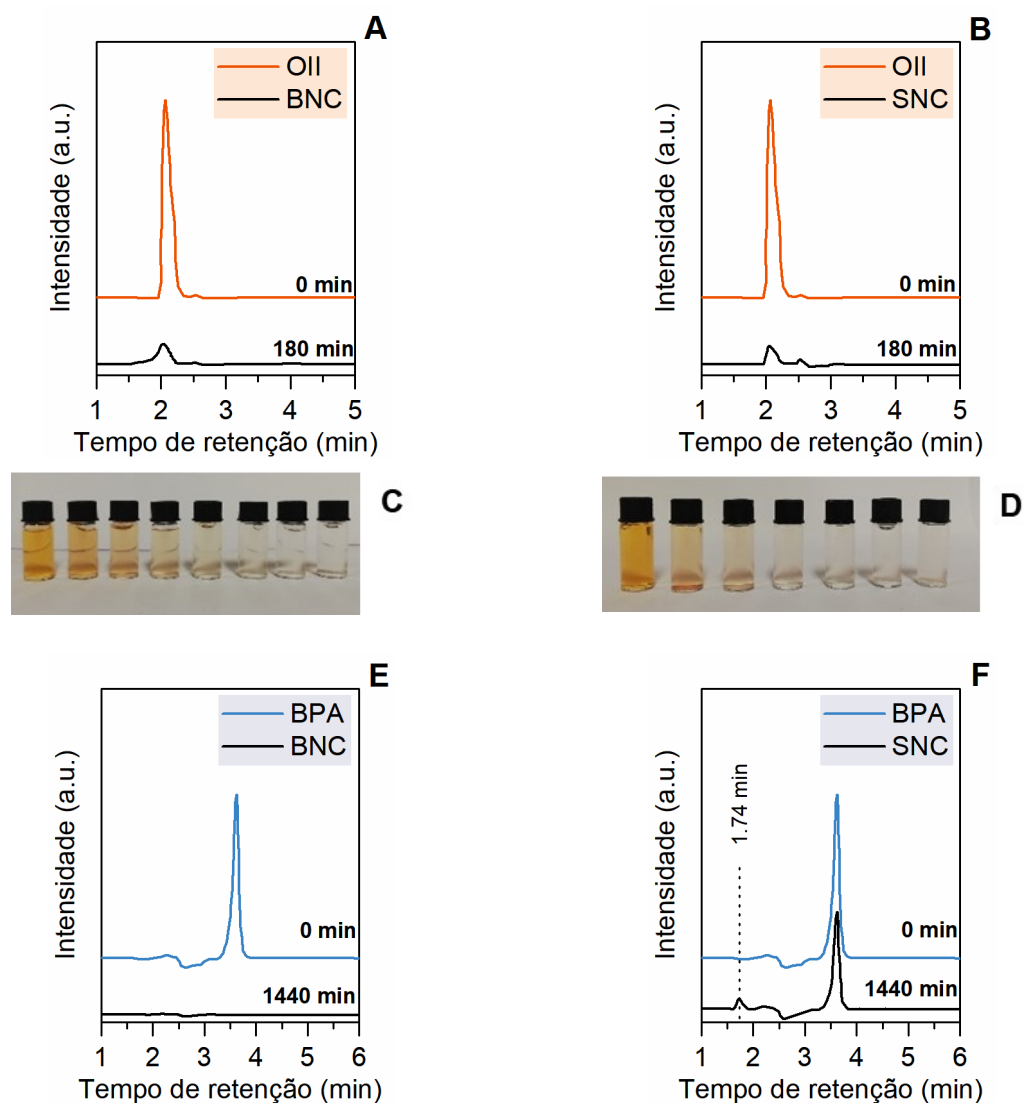
são correspondentes as respectivas vibrações de alongamentos ν C-OH, C=C e C-O. Ao avaliar o catalisador BNC já utilizado não foram identificadas vibrações que pudessem ser correlacionadas ao BPA. Todavia, estes picos de bandas largas puderam ser detectadas na amostra SNC-BPA com menor intensidade, além de um pico em 1758 cm^{-1} (ULLAH; ISHAQ; YUXIANG, 2016); configurando a exibição de um pequeno número de moléculas do BPA adsorvidos na superfície do catalisador SNC. As demais variações dos espectros FTIR são consistentes com o espectro do catalisador não gasto e hipóteses anteriores.

A degradação do OII após o tratamento catalítico foi monitorada por HPLC, com intuito de avaliar a presença de produtos de degradação intermediários. A análise de HPLC da amostra do poluente OII coletada no início do experimento (controle, 0 min) mostrou um pico principal de corante em 2,07 min de tempo de retenção (Figura 4.2.7 (A)). Em comparação, o cromatograma do OII após 180 min de tratamento com o catalisador BNC expôs uma diminuição aparente na intensidade e deslocamento do pico para o tempo de retenção 2,04 min. O cromatograma da solução de OII tratada com o catalisador SNC foi semelhante, Figura 4.2.7 (B) não foram observados produtos de degradação com a utilização deste catalisador. A destruição do grupo azo e decomposição do corante OII foi visivelmente observada. Figura 4.2.7 (C) e Figura 4.2.7 (D) exibem a coloração alaranjada intensa da solução OII sendo transformada em incolor a partir do emprego dos catalisadores BNC e SNC, respectivamente.

As Figura 4.2.7 (E) e (F) representam a degradação do BPA no intervalo de tempo inicial (0 min) e no final da reação. Conforme mostrado na Figura 4.2.7 (E), a solução inicial de BPA tem um pico forte no tempo de retenção de 3,62 min. A análise da solução resultante do processo de degradação (1440 min) mostra que o BPA é eliminado, e nenhum pico de produtos de degradação intermediários ou díspares do controle apareceram ao final do processo.

Em suma, os resultados de HPLC estão de acordo com os observados nos espectros de UV-Vis (Figura 4.2.5 (C)), e apontam que o catalisador BNC possui propriedades de superfície diferentes dos demais catalisadores. De acordo com a Figura 4.2.7 (F), a amostra tratada de BPA a partir do emprego do catalisador SNC apresentou uma baixa remoção do poluente ao final do processo, bem como, um novo pico em 1,74 min de tempo de retenção, o qual pode ser atribuído à formação de subproduto.

Figura 4.2.7 – **A-B**, perfis de HPLC temporais de solução OII tratada com: **(A)** BNC e **(B)** SNC. **C-D**, variação de cor da solução OII durante o tratamento por: **(C)** BNC e **(D)** SNC. **E-F**, perfis de HPLC temporais de solução de BPA antes e pós tratamento com os catalisadores: **(E)** BNC e **(F)** SNC.



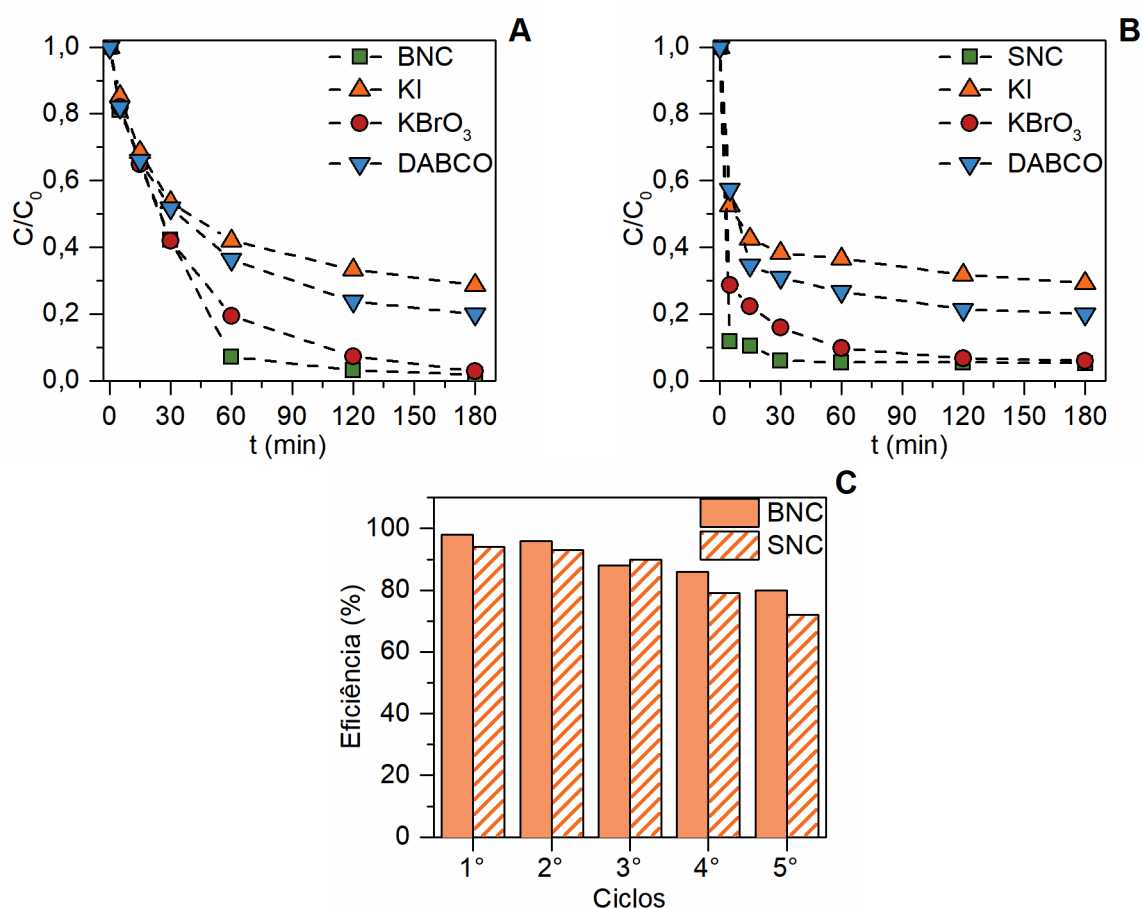
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3.3 Mecanismo de degradação

A fim de delinear o mecanismo de reação catalítica dos catalisadores baseados em perovskitas MNiCuO , as espécies ativas predominantes foram investigadas durante o processo. Dentre os distintos contaminantes estudados, o OII

exibiu menor tempo de reação para degradação. Por este motivo, o mesmo foi selecionado como poluente para os testes de vias de reação catalítica. Os perfis de degradação de OII com e sem supressores são mostrados nas Figura 4.2.8 (A) e Figura 4.2.8 (B) para os catalisadores BNC e SNC, respectivamente.

Figura 4.2.8 – **A-B**, efeito de supressores de radicais na degradação de OII por: (A) BNC e (B) SNC. **Condições experimentais:** $[OII]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[MNiCuO] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[DABCO] = [KI] = [KBrO_3] = 0,1 \text{ M}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, no escuro e sob agitação constante. **C**, Comparação entre a eficiência de degradação de OII a partir do tratamento com catalisadores MNiCuO (M = Ba e Sr) reutilizados por cinco ciclos no escuro.

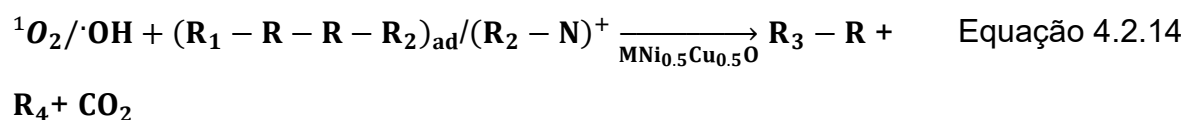
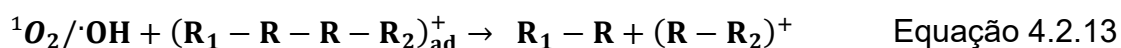
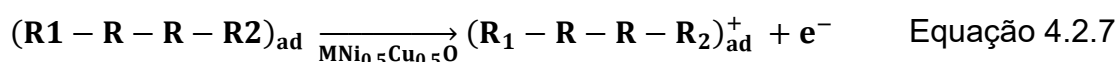
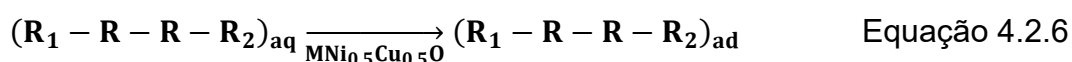


Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com os resultados, a presença de KI na solução de OII suprimiu drasticamente a degradação. Este efeito indica o envolvimento de radical hidroxila nas vias de reação, sugerindo $\cdot OH$ como a principal espécie química responsável pela degradação do poluente. Além disso, oxigênio singleto (1O_2) foi gerado durante a

reação, afetando significativamente a eficiência do processamento. A participação do $^1\text{O}_2$ no mecanismo de degradação foi confirmada usando DABCO como inibidor (ZEPP *et al.*, 1977). A adição de KBrO_3 não alterou a taxa de degradação. No entanto, tornou a cinética mais lenta, especialmente nos primeiros tempos do processo. O experimento de captura de radicais livres mostra que $\cdot\text{OH}$ e $^1\text{O}_2$ desempenham um papel dominante durante a degradação catalítica OII, enquanto e^- desempenha um papel secundário.

Os testes com os diferentes eliminadores de espécies ativas e os resultados globais para a degradação sob catálise escura dos catalisadores $\text{MNi}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_3$ desenvolvidos neste trabalho, são considerados submetidos a um esquema de reação onde R representa um radical; nitrogênio para OII e PHP e carbono para BPA, representados nas Equação 4.2.6 à Equação 4.2.14, como segue:



Para o tratamento sustentável, é desejável que o catalisador não seja facilmente contaminado pelo poluente ou seus produtos de degradação durante o uso. Desta forma, a reciclabilidade dos catalisadores foi avaliada por meio de uma série de cinco ciclos de reação. O teste de reuso foi conduzido alimentando o reator, após 180 min de reação, com estoque de OII concentrado para garantir a concentração inicial de OII em 20 mg L^{-1} . Pode-se observar na Figura 4.2.8 (D) que a eficiência de degradação de OII foi mantida até o 2º ciclo para ambos os catalisadores, entretanto, após o último ciclo testado (5º) a eficiência reduziu em 18% e 22% para BNC e SNC, respectivamente. Comparativamente, o BNC apresentou uma menor perda de atividade catalítica e melhor capacidade de uso cíclico, os quais são fatores essenciais na aplicação prática. Catalisadores heterogêneos relatados em outros trabalhos apresentaram significativa perda de eficiência ao longo de reações sucessivas, em sua maioria, em consequência da passivação de sítios ativos e/ou a existência de intermediários adsorvidos na superfície do catalisador (WANG *et al.*, 2019d).

A Tabela 4.2.2 apresenta uma pesquisa de literatura que compreende os estudos recentes sobre a degradação de corantes no escuro na presença de diferentes catalisadores. Conforme declarado nos estudos relatados, altas eficiências de descoloração (acima de 80%) foram alcançadas, somente, após longos tempos de reação. Considerando o levantamento da literatura, pode-se concluir que o catalisador BNC, desenvolvido neste trabalho, demonstrou maior eficiência para remoção de corante em comparação a outras perovskitas e óxidos metálicos relacionados em condições de reação semelhantes, ou seja, BNC é um catalisador promissor para o tratamento de compostos azo.

O comportamento mais eficiente das partículas BNC deve-se aos diferentes estados de valência do Ni na estrutura de $\text{BaNi}_{0.83}\text{O}_{2.5}$ (ABE *et al.*, 2020). A adição de Ba^{2+} (extremamente alcalino) na composição do catalisador induziu a geração de sítios supermisturados, alto estado de valência Ni^{3+} e Ni^{4+} e baixa valência Ni^{2+} , bem como a perda de oxigênio na rede, potencializando uma melhor propriedade de transporte de cargas e atividade mais significativa (JEEN *et al.*, 2013). Sendo o Bário o maior átomo do sítio A testado e Ca o menor, inferimos que o átomo do sítio A distorce a célula cristalina enquanto estabiliza a estrutura, permitindo salto de valência do sítio B e transporte de espécies mais rápido. Isso se baseia nas relações de fase, nas corridas de degradação e nas tendências dos resultados. Além disso, sabe-se

que a presença de íons de alta valência pode inibir a recombinação dos pares e^- e h^+ (WEI *et al.*, 2012; ZHANG; ZENG; HO, 2020).

Tabela 4.2.2 – Estudo comparativo da eficiência de degradação de corante, na ausência de luz.

Catalisador	Contaminante	Condições experimentais	Eficiência	Ref.
BaSrCoO	Laranja ácido (OII)	[C ₀] = 20 mg L ⁻¹ ; [C _c] = 1 g L ⁻¹	~90%, após 8 h	(CHEN <i>et al.</i> , 2018c)
SrCuO		Fonte adicional: nenhuma	~90%, após 180 min	(CHEN <i>et al.</i> , 2018b)
LaNiO _{3-δ}	Laranja de metila (MO)	[C ₀] = 5 mg L ⁻¹ ; [C _c] = 1,5 g L ⁻¹	~95,9%, após 6 h	(ZHONG <i>et al.</i> , 2018)
La ₄ Ni ₃ O ₁₀		Fonte adicional: nenhuma	~80%, após 48 h	(WU; WEN, 2010)
BaNi _{0,5} Cu _{0,5} O	Laranja ácido (OII)	[C ₀] = 20 mg L ⁻¹ ; [C _c] = 1 g L ⁻¹	~98%, após 180 min	Este trabalho
SrNi _{0,5} Cu _{0,5} O		Fonte adicional: nenhuma	~95%, após 180 min	
CaNi _{0,5} Cu _{0,5} O		nenhuma	~52%, após 180 min	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Enquanto íons de baixa valência podem cooperar para a transferência de elétrons, a partir da doação de elétrons com o O₂ absorvido na superfície (HE *et al.*, 2020). Portanto, o projeto de catalisadores com diferença de carga dos sítios ativos é interessante para promover a formação de espécies reativas de oxigênio. Além disso,

a captura de elétrons pode ser favorecida pelas vacâncias de oxigênio, pois podem atuar como sítios de Lewis (WANG *et al.*, 2019d).

4.2.3.4 Fitotoxicidade

Os resultados dos testes de fitotoxicidade com *L. sativa* para as soluções de OII, PHP e BPA sem tratamento (ST) e com tratamento (CT) pela partícula do catalisador BNC são exibidos na Figura 4.2.9, obtidos a partir da Equação 4.2.3 à Equação 4.2.5. De acordo com estudos (ALCANTARA-COBOS *et al.*, 2020; MAÑAS; DE LAS HERAS, 2018), a alta toxicidade afeta diretamente a germinação das sementes. Conforme Figura 4.2.9 (A), a germinação das sementes foi mais inibida nas soluções não tratadas. A germinação relativa (RGP) foi estimada em 70%, 40% e 47% para OII, PHP e BPA, respectivamente. Enquanto, as sementes cultivadas nas soluções de contaminantes CT, as quais passaram por um tratamento prévio com as partículas do catalisador BNC, exibiram um maior índice de germinação.

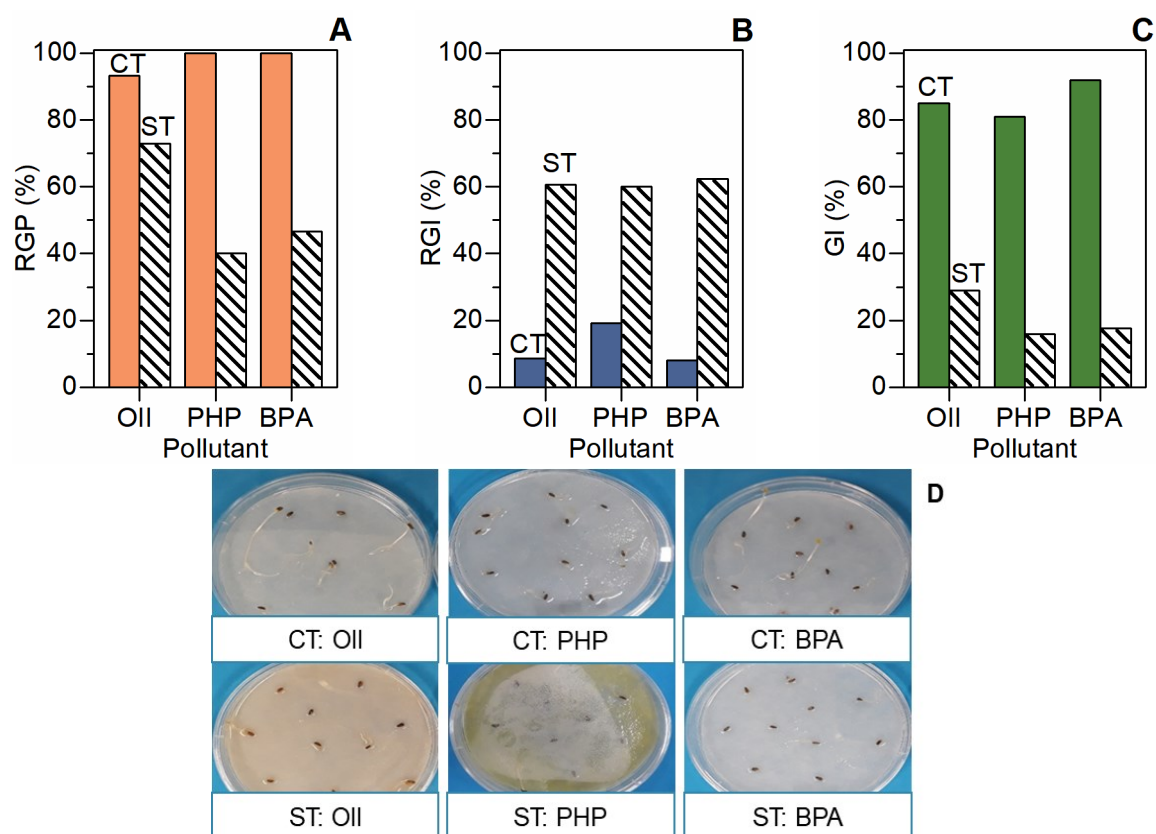
Além disso, a toxicidade em termos de inibição de crescimento (RGI) (Figura 4.2.9 (B)) das raízes de *L. sativa* foi avaliada em 8.5%, 19%, e 8% para as soluções dos poluentes tratados (CT) de OII, PHP e BPA, respectivamente. A partir dos resultados, constatou-se que a solução de PHP tratada apresentou um certo nível de fitotoxicidade que impediu o desenvolvimento correto da raiz de *L. sativa*. O efeito tóxico foi atrelado aos produtos de degradação remanescentes na solução, observados anteriormente por espectroscopia UV-Vis (Figura 4.2.4 (C)). Todavia, esses produtos de oxidação apresentaram ser menos prejudiciais para *L. sativa*, uma vez que a solução PHP sem tratamento apresentou um RGI de 60%.

Ainda, constatou-se que o efeito tóxico de OII foi mais elevado na etapa de crescimento com RGI de 61%. Portanto, considerando ambos os resultados de RGP e RGI para a solução de OII não tratada (70% e 61%, respectivamente); pode-se afirmar que, embora as sementes tenham germinado, o crescimento posterior da raiz foi deficiente. De maneira análoga, as soluções de BPA e PHP apresentaram elevado atraso no crescimento radicular (60%).

De acordo com a literatura, o índice de germinação (GI) pode ser utilizado para indicar o grau de toxicidade, pois fornece informações de ambos os fatores: a germinação e o crescimento da radícula. Em geral, GI acima de 80% não indica

substâncias fitotóxicas, ou baixa concentração de compostos tóxicos; enquanto, valores de GI abaixo de 50% são considerados substâncias fortemente tóxicas (CARVALHO NEVES *et al.*, 2020; MAÑAS; DE LAS HERAS, 2018).

Figura 4.2.9 – **A-C**, Resultados dos testes de fitotoxicidade com *Lactuca sativa* para soluções OII, PHP e BPA tratadas com catalisador BNC (CT) e sem tratamento (ST): **(A)** Germinação relativa (RGP%); **(B)** Inibição do crescimento da raiz (RGI%) e **(C)** Índice de germinação (GI%). **D**, Imagens do teste de fitotoxicidade, após o período de 7 dias, com tratamento (CT) e sem tratamento (ST): OII, PHP e BPA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Destaca-se na Figura 4.2.9 (C) que o GI foi maior que 80% para as sementes em contato com as soluções CT, ou seja, alcançaram alto índice de germinação e um crescimento de raiz próximo ao controle (água). Portanto, pode-se afirmar que o tratamento proporcionado pelo catalisador BNC foi eficaz para diminuição da

toxicidade das soluções de poluentes analisadas. Em compensação, as soluções não tratadas foram altamente tóxicas, pois resultaram em um GI inferior à 30%.

4.2.4 Conclusão

Óxidos ternários de perovskitas MNiCuO_3 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba) foram sintetizados por meio de uma rota química de sol-gel modificado. Os pós resultantes são constituídos por micropartículas compactamente agregadas contendo fases cristalinas do tipo perovskita e óxidos metálicos. Os óxidos metálicos mistos de CNC, SNC e BNC foram testados como catalisadores na degradação de contaminantes orgânicos (OII, PHP e BPA) no escuro à temperatura ambiente sem adição de energia/luz ou sacrificar reagentes (O_3 , H_2O_2 ou SO_4). Os catalisadores SNC e BNC degradaram o OII de maneira eficiente ($\geq 95\%$) em 180 min. Todavia, o catalisador BNC foi mais cataliticamente ativo para degradação de PHP e BPA, as taxas de degradação foram de 96% e 93%, respectivamente. Em contrapartida, constatou-se que a mineralização dos poluentes alvos foi parcial.

Os resultados de FTIR e reciclo evidenciam que o catalisador SNC apresentou uma maior passivação da superfície, em decorrência da absorção de produtos intermediários, como carbonatos. O átomo do local A distorce a célula cristalina enquanto estabiliza a estrutura, permitindo salto de valência no local B e transporte de espécies mais rápido. Logo, a eficiência de degradação superior das partículas de BNC foi atribuído às vacâncias de oxigênio, uma vez que Ba^{2+} indiretamente introduziu um aumento nas valências dos cátions no local B (Ni e Cu), o que foi benéfico para aumentar a atividade catalítica. Os radicais hidroxila e oxigênio singlete foram as principais espécies ativas para degradação dos compostos orgânicos. A partir do teste de fitotoxicidade com *L. sativa* as soluções tratadas com o catalisador BNC apresentaram um melhor índice de germinação ($\text{GI} > 80\%$) e menor inibição de crescimento de raiz ($\text{RGI} < 18\%$), quando comparadas às amostras dos poluentes sem tratamento. Desta forma, o catalisador BNC relatado mostrou alta aplicabilidade para tratamento de poluentes orgânicos em condições de ambiente escuro, além disso, com baixa toxicidade.

4.3 ÓXIDO MISTO $\text{SrNi}_{0,5}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_{3\pm\Delta}$ BASEADO NO TIPO PEROVSKITA

Nesta seção, apresentamos o catalisador baseado em estrutura do tipo perovskita $\text{AB}_{0,5}\text{B}'_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$ contendo íons metálicos de Sr, Ni e Fe. O material exibido na Tabela 4.3.1 foi aplicado como catalisador, em ambiente escuro e sem adição de reagente sacrificante, para degradação dos contaminantes: Laranja Ácido II (OII) e Bisfenol A (BPA).

Tabela 4.3.1 – Composição e nomenclatura das amostras sintetizadas no Capítulo 4.3.

Composição		Amostra	
Sítio A	Sítio B	Fórmula Geral	Nomenclatura
Estrôncio	Ferro e Níquel	$\text{SrNi}_{0,5}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_{3\pm\delta}$	SNF

Fonte: Elaborado pelo autor.

O pó resultante foi investigado por MEV, DRX, FTIR e adsorção-dessorção de N_2 , sistematicamente. A eficiência de degradação, mineralização e geração de produtos de degradação foram avaliados sob condições restritas de operação. Ainda, examinou-se o efeito da concentração inicial de contaminante, dosagem e estabilidade do catalisador. Por fim, foram identificados os principais radicais envolvidos no mecanismo de degradação.

4.3.1 Introdução

Uma grande quantidade de compostos orgânicos, incluindo corantes, produtos farmacêuticos, surfactantes e aditivos orgânicos industriais tem sido lançados no meio ambiente (ar, água e solo) (BRACK *et al.*, 2017). Devido aos danos acarretados, a poluição da água tornou-se um dos maiores desafios ambientais da atualidade (BRACK *et al.*, 2017; TEODOSIU *et al.*, 2018). Desta forma, encontrar uma maneira rápida e eficiente de mitigar, ou mesmo, eliminar os efeitos nocivos da poluição da água é essencial (SHARMA; SHARMA; SONI, 2021). Nos últimos anos,

diversos métodos convencionais tem sido utilizados para a descontaminação de poluentes orgânicos da água (VARJANI *et al.*, 2021), tais como biodegradação, adsorção (METEKU *et al.*, 2020) e floculação (WEI *et al.*, 2018). No entanto, esses métodos têm apresentado muitas lacunas, incluindo baixa eficiência de degradação, longo tempo de processo e alto custo de remoção (DEWIL *et al.*, 2017; TEODOSIU *et al.*, 2018; VARJANI *et al.*, 2021).

Portanto, tratamentos alternativos têm sido propostos para águas poluídas. Os processos de oxidação avançadas baseados na geração de espécies reativas de oxigênio, oferecem a vantagem de mineralizar poluentes orgânicos de maneira ideal, em vez de simplesmente concentrá-los (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018; MIKLOS *et al.*, 2018). Entre os métodos de ativação, a catálise heterogênea em condições ambientais é considerada uma abordagem particularmente aprimorada, pois minimiza a necessidade de reatores complexo, uso excessivo de reagentes químicos e energia (CHU *et al.*, 2018; JAYARAMAN; WARRIER, 2020). Nesse sentido, um grupo seletivo de óxidos metálicos mistos, perovskitas e estruturas relacionadas têm atraído atenção para uso como catalisadores para promover a degradação de poluentes orgânicos em água sob condições ambientais escuras (VERDUZCO *et al.*, 2020; ZHONG *et al.*, 2018).

Materiais do tipo perovskita são expressos como a estrutura geral ABO_3 , a excelente atividade desses materiais é atribuída a duas características principais, o canto compartilhado BO_6 da rede, que facilita a transferência de elétrons e de oxigênio (KONG *et al.*, 2019; MOURE; PEÑA, 2015) e a composição da superfície do catalisador, que pode melhorar a acessibilidade dos sítios ativos (GRABOWSKA, 2016; JEEN *et al.*, 2013). Assim sendo, a substituição parcial, a otimização estequiométrica e/ ou vacâncias de oxigênio permitem desempenhos catalíticos promissores (SUN *et al.*, 2019). Por exemplo, a perovskita em camada $La_4Ni_3O_{10}$ degradou cataliticamente o corante laranja de metila (MO), sem fornecimento de luz e em condições ambientais (WU; WEN, 2010). A porcentagem de degradação de MO (5 mg L^{-1}) em $1,5 \text{ g L}^{-1}$ $LaNiO_3$ foi de aproximadamente 94,3% e após 4 h (ZHONG *et al.*, 2018). O estudo conduzido por Leiw *et al.* (2013) examinou o catalisador $SrFeO_3$ na degradação de Bisfenol A (BPA) e MO em condições ambientais escuras. Dentre as composições na literatura, poucos estudos exploram perovskitas à base de níquel (Ni) e ferro (Fe) como substitutos de metais nobres nesses catalisadores para

degradação de contaminantes orgânicos, para não mencionar em condições ambientais escuras.

Desta forma, para examinar o potencial de aplicação do catalisador baseado em perovskita, selecionamos o corante ácido laranja 7 (OII), o qual é um corante azo usado amplamente na indústria têxtil e de cosmética. O corante OII apresenta potencial ecotóxico em nível celular de microrganismo (GOTTLIEB *et al.*, 2003; RAWAT *et al.*, 2018; XIA *et al.*, 2020), seus produtos de degradação afetam o crescimento de plantas e podem induzir efeitos carcinógenos (BRÜSCHWEILER; MERLOT, 2017) em células animais (BOMHARD; HERBOLD, 2005; GRELUK; HUBICKI, 2011). Além disso, o contaminante Bisfenol A (BPA), um composto alquilfenólico usado para fabricar produtos de consumo (garrafas de água, latas, copos e outros)(XIAO *et al.*, 2020), foi degradado com sucesso pelos catalisadores desenvolvidos. A exposição ao BPA ameaça à saúde humana, devido à sua capacidade de interromper as vias endócrinas (CATENZA *et al.*, 2021), muitos estudos têm demonstrado a ocorrência de anormalidades genéticas e impactos prejudiciais ao sistema reprodutivo (DI PIETRO *et al.*, 2020; HOEPNER, 2019; KHAN *et al.*, 2021).

Portanto, as partículas de $\text{SrNi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ (SNF) foram preparadas pelo método citrato modificado e aplicadas para degradação de contaminantes orgânicos (BPA e OII) no escuro. O catalisador foi caracterizado por DRX, MEV, FTIR e adsorção-dessorção de N_2 em detalhes. Os efeitos de dosagem do catalisador, concentração do contaminante e captador de radicais na degradação de OII foram sistematicamente estudados.

4.3.2 Metodologia experimental

4.3.2.1 Síntese e caracterização de materiais

$\text{SrNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ com razão de íons metálicos específico $x=0,5$ foi preparado usando o método químico sol-gel relatado em estudos anteriores (BESEGATTO *et al.*, 2021). A caracterização morfológica e microestrutural do material foi examinada por MEV. Adsorção de nitrogênio foi realizada usando o equipamento Quantachrome, modelo Autosorb-1. A área de superfície foi calculada pelo método Brunauer-Emmett-

Teller (BET). O padrão de difração de raios X (DRX, Rigaku MiniFlex600) foi registrado para analisar as características estruturais.

Os perfis de degradação de OII e BPA foram registrados usando um espectrofotômetro UV-Vis (Fenton, Cirrus 80). O sólido do catalisador SNF puro e gasto foi investigado usando técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), o equipamento utilizado foi Agilent Technologies (Cary 660). O grau de mineralização de OII e BPA foi determinado por um analisador TOC (Shimadzu, TOC – VCPH). Os perfis de degradação de OII e BPA foram investigados usando técnica de cromatografia líquida de alta eficiência HPLC (Shimadzu, SPD – 10 A) com uma coluna C – 18, conforme baseado em trabalhos anteriores (LEIW *et al.*, 2013).

4.3.2.2 Avaliação da atividade catalítica

A atividade catalítica de SNF foi avaliada usando OII (20 mg L⁻¹) e BPA (10 mg L⁻¹) como poluentes modelos à temperatura ambiente (25 ± 3 °C) sem outros reagentes. O ambiente escuro foi mantido ao longo da reação cobrindo um reator batelada revestido com folha de alumínio. A degradação do poluente começou uma vez que o catalisador SNF (1 g L⁻¹) foi adicionado com agitação magnética contínua. A suspensão aquosa foi periodicamente amostrada e filtrada para análise de espectroscopia óptica no comprimento de onda de 483 nm e 276 nm para OII e BPA, respectivamente.

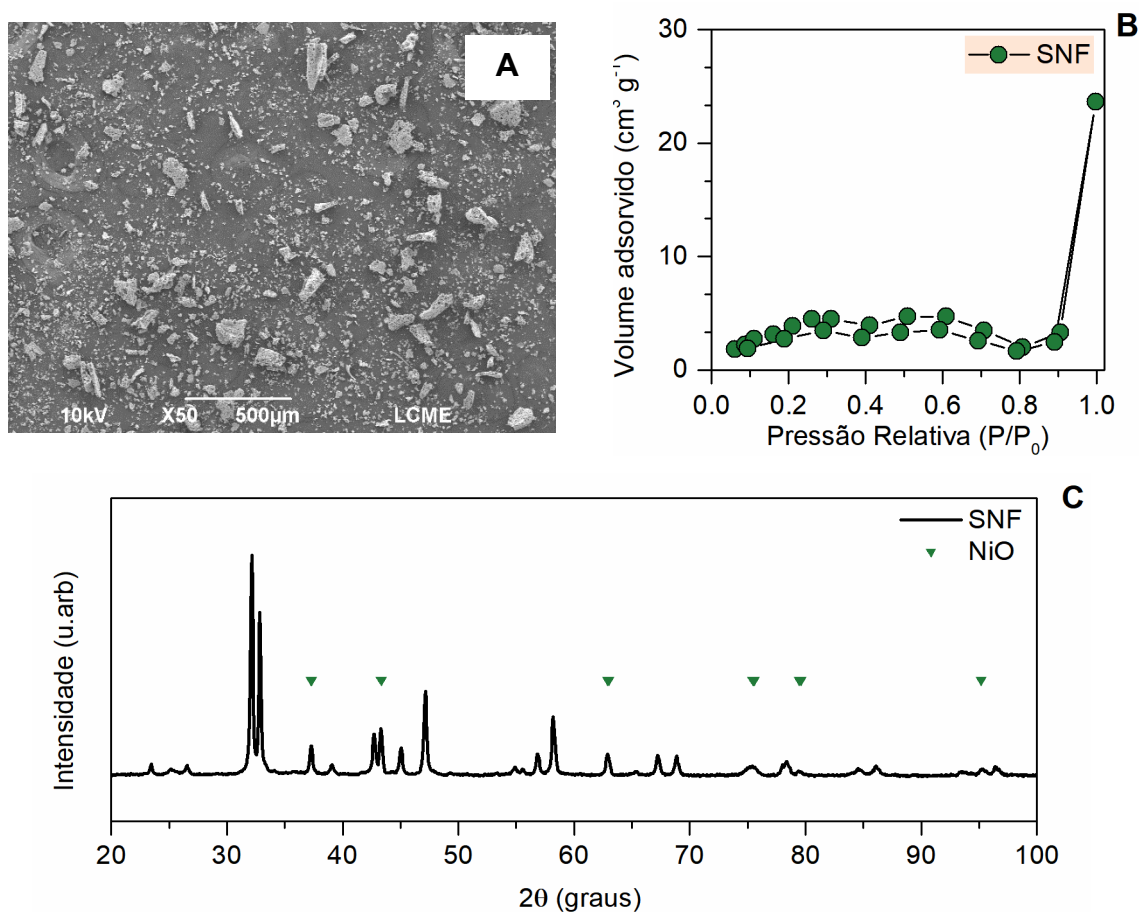
O experimento de captura radical foi realizado para determinar as espécies reativas potenciais envolvidas na degradação de poluentes orgânicos. EDTA-2Na (0,1 M) foi adotado para examinar o papel catalítico da superfície do catalisador na degradação de OII. KI (0,1 M) e DABCO (0,1 M) foram usados como captadores de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$), respectivamente. KBrO₃ (0,1 M) foi usado como captador de elétrons. Os sequestrantes acima mencionados foram adicionados à solução inicial de OII antes da reação catalítica, a fim de se obter uma solução homogênea.

4.3.3 Resultados e discussão

4.3.3.1 Caracterização

A morfologia e a microestrutura do material $\text{SrNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ (SNF, $x=0,5$) preparado foi investigado por análise de MEV, conforme exposto na Figura 4.3.1 (A).

Figura 4.3.1 – **A**, Micrografia eletrônica MEV de $\text{SrNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ $x=0,5$ pelo método sol-gel modificado. **B**, Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio da amostra SNF. **C**, Padrão de DRX da amostra SNF.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A imagem de MEV (Figura 4.3.1 (A)) mostra que a superfície do material SNF é pouco porosa, similar a outros óxidos metálicos mistos sintetizados pelo mesmo modo de produção em temperatura de até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (LU *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2017). Além disso, são partículas de tamanho variado de formato não uniforme e distribuídas aleatoriamente. A imagem de MEV está de acordo com os resultados de BET na

Figura 4.3.1 (B), na qual o material sintetizado SNF apresentou volume adsorvido limitado em função da baixa pressão relativa, e alto volume adsorvido na faixa de alta pressão relativa (0,8-1,0), o comportamento exibido é típico de materiais com isoterma do tipo IV (LU *et al.*, 2018). Além disso, a área superficial específica média, volume total dos poros e diâmetro médio dos poros determinados do catalisador SNF são de $18,12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0,0366 \text{ cm}^3 \text{ g}$ e mesoporo de 17,7 nm, respectivamente.

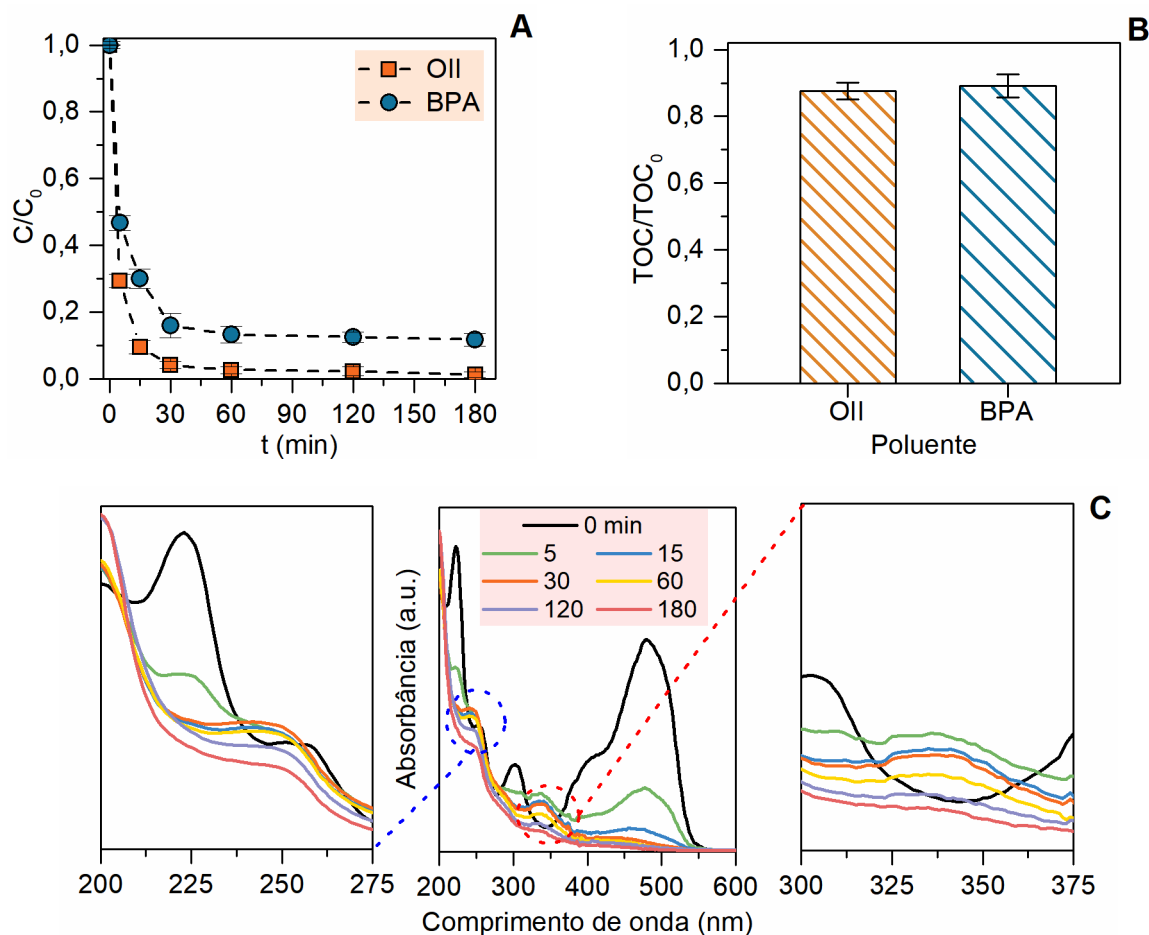
A identificação de fases e a cristalinidade da amostra SNF foram feitas usando um padrão de DRX mostrado na Figura 4.3.1 (C). A amostra apresenta um alto grau de cristalinidade, conforme verificado pelos picos de difração intensos e agudos. Os picos de difração puderam ser indexados à perovskita $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ (ICSD # 074437), enquanto uma segunda fase com picos em 37,28, 43,33, 62,98, 75,46, 79,61 e 95,19° foram atribuídos a fase do NiO (ICSD # 76640), como mostra a Figura 4.3.1 (C). Portanto, o material resultante é uma mistura de óxidos de metal e perovskita.

4.3.3.2 Atividade catalítica

A atividade catalítica de SNF foi avaliada para degradação no escuro dos contaminantes modelos (10 mg L^{-1}) BPA e (20 mg L^{-1}) OII, conforme mostrada na Figura 4.3.2 (A). Pode-se ver que o desempenho do catalisador SNF foi superior para degradação de corante (OII), a concentração de OII foi reduzida drasticamente (71%) nos primeiros 5 min de reação, em que a taxa de degradação final foi de 98,9% do OII atingida em 180 min de reação.

Por outro lado, o desempenho de degradação de BPA pelas partículas do catalisador SNF demonstrou-se inferior, atingindo somente 90% em 180 min de processo. Apesar da cinética de degradação dos contaminantes orgânicos serem diferentes, as mesmas são aceitáveis, uma vez que há uma grande diferença na estrutura molecular dos mesmos, bem como as vias de degradação podem ser diferenciadas (TUNA; SIMSEK, 2021). Além disso, os resultados obtidos neste trabalho demonstraram-se superiores aos relatados em literatura, utilizando o material SrFeO_3 (LEIW *et al.*, 2013) não substituído com níquel. Esses resultados indicam que o SNF possui um amplo potencial como catalisador para remoção de uma ampla gama de contaminantes orgânicos em águas residuais, sob condições de processo no escuro e temperatura e pressão ambiente.

Figura 4.3.2 – **A**, cinética de degradação dos contaminantes Oll e BPA. **B**, resultados de TOC. **C**, evolução de espectros UV-Vis da solução de Oll ao longo do tempo por SNF. **Condições experimentais:** $[Oll]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ e $[BPA]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, condições escuras e agitação magnética.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A taxa de mineralização (Figura 4.3.2 (B)) dos contaminantes Oll e BPA foram de ~ 12% e ~11% em 180 min de reação, respectivamente. A diferença entre a eficiência de remoção dos contaminantes orgânicos e a taxa de remoção de TOC pode ser atribuída à formação de subprodutos intermediários orgânicos, os quais são liberados na solução após a degradação dos contaminantes (Oll ou BPA), portanto, resultam em uma mineralização parcial.

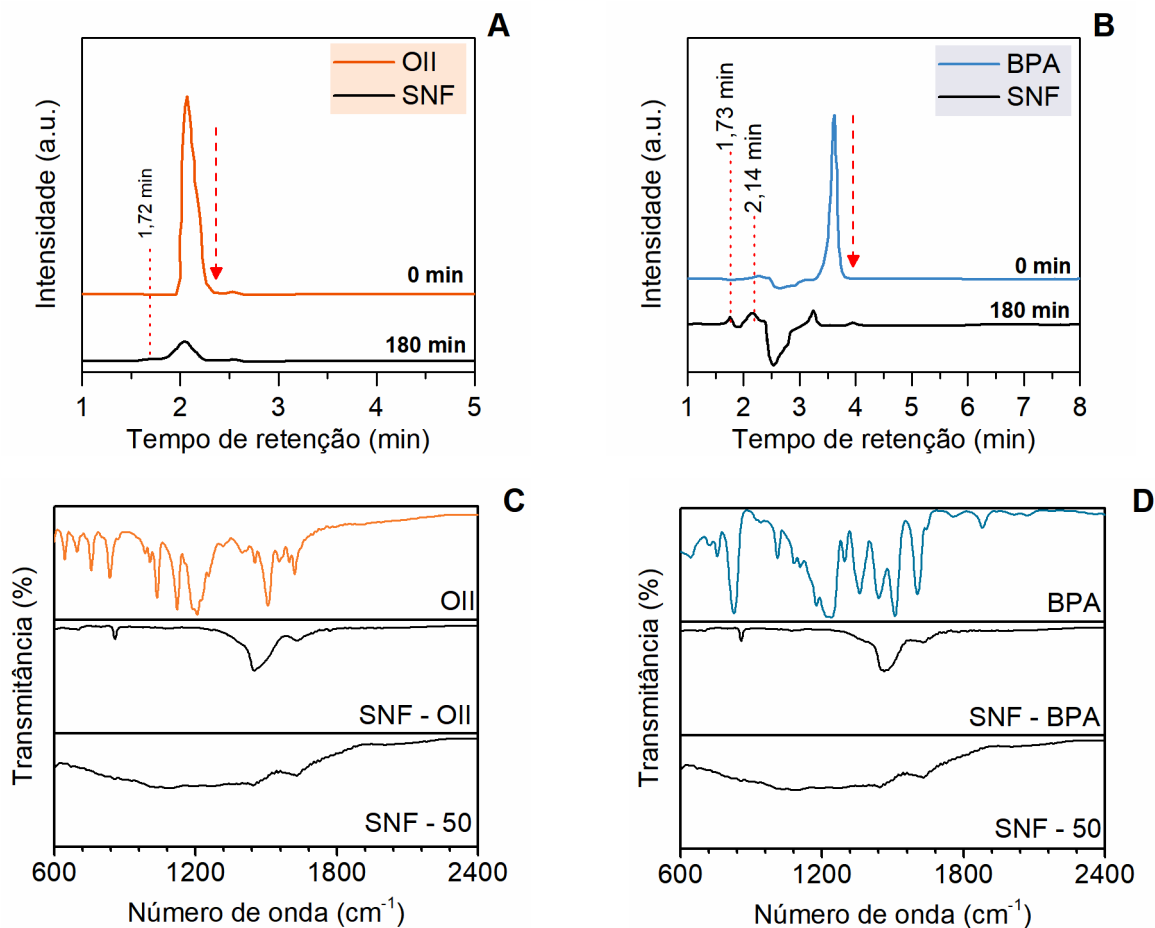
A partir da observação dos espectros UV-Vis do Oll ao longo do tempo de reação, Figura 4.3.2 (C), pode-se constatar um alinhamento com os resultados de remoção de TOC. Tendo em vista que, os espectros de UV-Vis de Oll são

característicos de dois picos de absorvência principais em 300 nm, 220 nm e o ombro em 255 nm correspondem às transições π - π^* relacionadas aos anéis aromáticos (PARK; CHOI, 2003; STYLIDI; KONDARIDES; VERYKIOS, 2004), e em 483 nm à transição do grupo -N=N (GRELUK; HUBICKI, 2011; KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004). Pode-se afirmar que ocorreu a destruição do sistema conjugado de OII (-N=N) com o tempo, devido a intensidade da banda visível (483 nm) diminuir de maneira drástica, quase que completamente, em 30 min de processo. Isto foi acompanhado pela mudança visual da cor da solução que apresentava cor laranja em $t = 0$ min para, praticamente, incolor em $t = 180$ min (Figura C1, Apêndice C), confirmando a atividade catalítica de SNF na Figura 4.3.2 (A).

No entanto, no comprimento de onda de 340 nm (seta vermelha) ocorreu o aumento da absorvência com o início da reação, tal constatação é um forte indício de novos subprodutos orgânicos, onde o pico em 340 nm apareceu aos 5 min e foi reduzindo até 180 min de reação, indicando que ocorreu a degradação adicional do composto intermediário. Todavia, observou-se que outros compostos não parecem ser degradados (seta azul). As bandas que surgiram na região UV em 200 nm e 249 nm no espectro UV-Vis são indícios da mineralização incompleta dos anéis benzóico e naftaleno de OII (STYLIDI; KONDARIDES; VERYKIOS, 2004). Trabalhos anteriores associam os picos à geração de 1-amino-2-naftol e ácido sulfanílico como possíveis intermediários (INCHAURRONDO *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2007).

Para identificar a formação de subprodutos de degradação dos contaminantes (OII e BPA) durante o tratamento catalítico com SNF, as amostras coletadas após o experimento foram analisadas por meio de HPLC. Os cromatogramas característicos dos contaminantes OII (Figura 4.3.3 (A), tempo 0 min) e BPA (Figura 4.3.3 (B), tempo 0 min) estão localizados em 2,07 min e 3,62 min, respectivamente (LEIW *et al.*, 2013). Observou-se no cromatograma característico após 180 min de reação para ambos os contaminantes são intensamente reduzidos, o que coincide com os resultados obtidos por espectrofotometria, na Figura 4.3.2 (C) e Figura C2 (Apêndice C). Na Figura 4.3.3 (A) pode-se observar um pequeno sinal com tempo de retenção em 1,72 min, este pode ser atribuído ao subproduto recente. Além disso, na Figura 4.3.3 (B) ao final do tratamento de BPA também são detectados novos picos com tempo de retenção de 1,73 min e 2,14 min.

Figura 4.3.3 – **A-B**, Cromatogramas de HPLC de degradação de **(A)** OII e **(B)** BPA inicial vs tempo final de reação. **C-D**, Espectros de FTIR das amostras sólidas de SNF para tratamento de: **(C)** OII e **(D)** BPA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

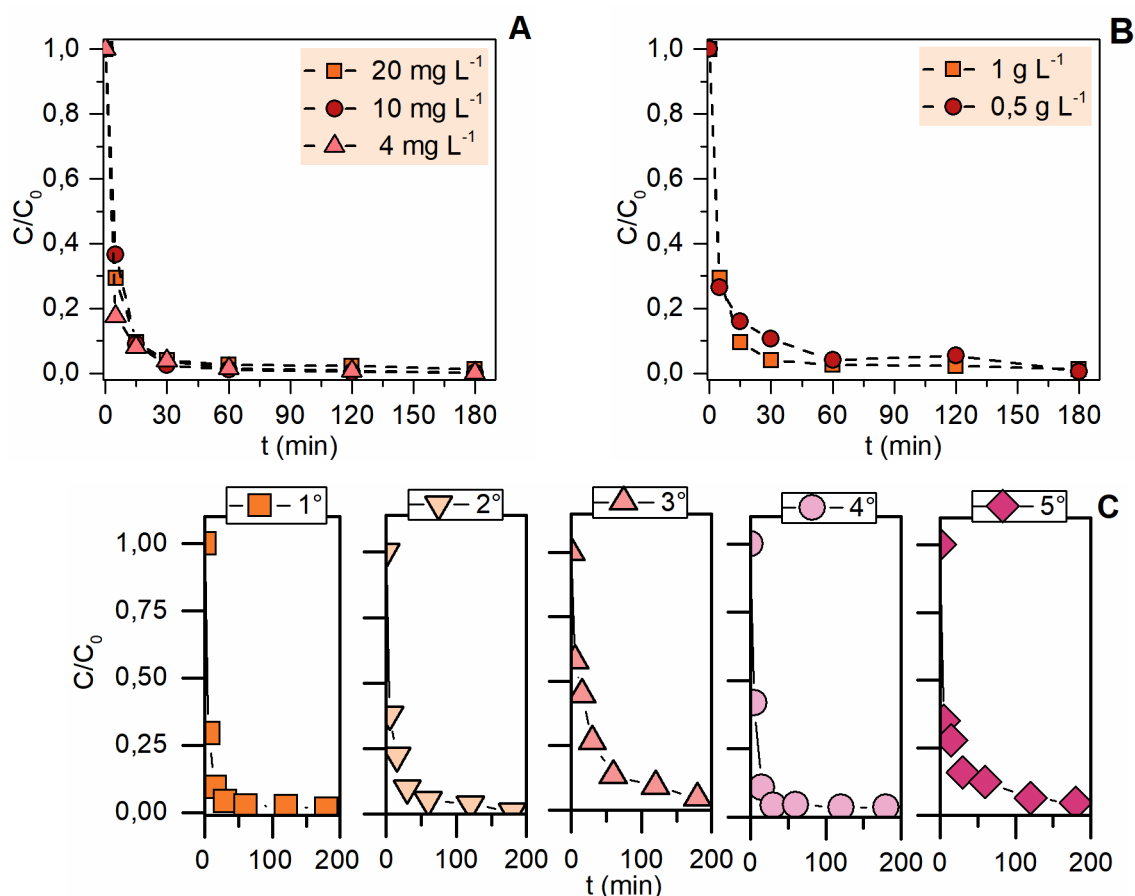
A análise espectral de FTIR foi realizada para verificar a presença dos grupos funcionais de superfície na faixa de frequência de 2400 cm^{-1} a 600 cm^{-1} nos pós retirados das suspensões de reação de OII e BPA, conforme Figura 4.3.3 (C) e Figura 4.3.3 (D) respectivamente. Exceto para o SNF recém preparado, todas as amostras gastas de SNF apresentaram uma banda intensa centrada em 1440 cm^{-1} e um sinal de absorção nítida em 845 cm^{-1} . Esses sinais são atribuídos às vibrações características de carbonatos metálicos (GUPTA; SINGH; RAMACHANDRA RAO, 2015). Pode-se inferir que a reação cria um ambiente com existência de carbonato, o que fornece um indicativo para a remoção de TOC da solução dos poluentes, e corrobora a degradação de OII e BPA por meio de sua reação com SNF. A análise de FTIR comparativa do corante OII ao catalisador SNF – OII gasto demonstrou que as

bandas vibracionais em 1223 cm^{-1} e 1256 cm^{-1} correspondentes aos modos de alongamento de vibração ν (N-N) ou ν (C-N), não foram identificadas no catalisador SNF – OII gasto (BAUER; JACQUES; KALT, 1999; HUA; MA; ZHANG, 2013; RAWAT *et al.*, 2018). De maneira análoga, as intensidades nítidas do BPA em 1174 cm^{-1} e 1226 cm^{-1} não foram identificadas na amostra de SNF exposta ao poluente (ULLAH; ISHAQ; YUXIANG, 2016). Os resultados obtidos sugerem que a adsorção dos contaminantes (OII e BPA) na superfície do catalisador foi desprezível.

O impacto da concentração inicial de OII e dosagem de catalisador na atividade catalítica de SNF são investigados e os resultados foram ilustrados na Figura 4.3.4 (A) e Figura 4.3.4 (B), respectivamente. A eficiência de remoção de OII foi comparável ($\geq 98,9\%$) nas concentrações estudadas, indicando que a degradação de OII por SNF é aplicável à ampla faixa de concentração. Assim como, a diminuição da dosagem de $1,0 - 0,5\text{ g L}^{-1}$ do catalisador SNF não alterou o rendimento de remoção de OII significativamente, o que é indicativo de alta concentração de sítios ativos disponível para a formação de $\cdot\text{OH}$.

Como a reciclagem de catalisador é fundamental para o tratamento de águas poluídas de maneira mais sustentável (TUNA; SIMSEK, 2021), o catalisador SNF foi utilizado por cinco testes de ciclos consecutivos e os resultados foram mostrados na Figura 4.3.4 (C). A estabilidade e reuso das partículas de SNF foram investigadas por teste de reciclagem alimentando o sistema reacional com estoque de OII concentrado para garantir a concentração inicial de OII em 20 mg L^{-1} . Observa-se que a atividade catalítica foi mantida estável em cinco execuções consecutivas sem etapa de regeneração, com ligeira diminuição na taxa de degradação de $98,9\%$ para $95,5\%$, sugerindo que o catalisador SNF é pouco propenso a desativação dos sítios ativos. A ligeira diminuição na eficiência catalítica pode ser devido à seleção de sítios ativos por moléculas orgânicas intermediárias (PAN *et al.*, 2021). Em comparação outros catalisadores à base de perovskita relatados anteriormente, como $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (15% de perda de atividade após 5 ciclos)(VERDUZCO *et al.*, 2020) e o fotocatalisador LaNiFeO_3 (14% de perda de atividade após 5 ciclos) (ZENG *et al.*, 2021) exibiram durabilidade catalítica expressivamente inferior.

Figura 4.3.4 – **A-B**, Cinética de degradação de OII em função: (**A**) da concentração inicial de OII e (**B**) da dosagem de catalisador. **C**, Teste de degradação em ciclo do pó SNF. **Condições experimentais:** $[OII]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, condições escuras e agitação magnética.

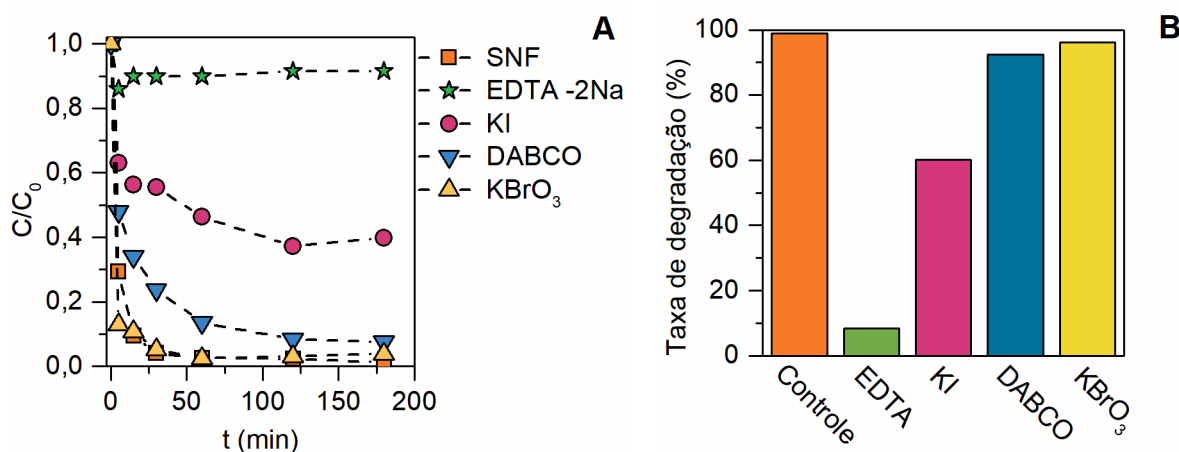


Fonte: Elaborado pelo autor.

A fim de identificar os principais ROS envolvido na degradação dos contaminantes orgânicos testados neste trabalho, diferentes testes de extinção foram conduzidos, os resultados foram expostos na Figura 4.3.5 (**A**). Como bem documentado, o EDTA é um reagente que pode atuar como agente quelante (WANG *et al.*, 2021), com a introdução de EDTA ao sistema reacional, a reação de degradação de OII foi fortemente extinguida em ~91%. Isso confirma que a clivagem de ligações azo nas moléculas de OII ocorre na superfície do catalisador através dos sítios ativos dos cátions metálicos (Ni e Fe). Além disso, o sequestrador de radical hidroxila KI

inibiu notavelmente a degradação de OII, implicando que $\cdot\text{OH}$ é a espécie ativa, predominante, na degradação.

Figura 4.3.5 – **A**, efeito dos agentes de captura na degradação de OII sob condições ambientais escuras por SNF. **B**, taxa de concentração em função do agente de captura. **Condições experimentais:** $[\text{OII}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, condições escuras e agitação magnética.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 4.3.5 (**B**) mostra como a introdução da série de agentes de captura afetaram negativamente a taxa de degradação em diferentes graus. Os resultados com uso de KBrO_3 e DABCO mostraram que os radicais livres e^- e $^1\text{O}_2$, respectivamente, desempenharam um papel no processo de degradação, mas não papéis principais.

4.3.4 Conclusão

Neste trabalho, mostramos que a amostra SNF contendo a fase perovskita $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ foi eficiente para degradação de OII e BPA, em condição de ausência de luz, temperatura e pressão ambiente e sem adição de ativos químicos. O catalisador SNF apresentou maior atividade catalítica para degradação de OII, a eficiência alcançada foi de 98,9%. Enquanto, o desempenho obtido para degradação de BPA foi de 90%. A superfície do catalisador SNF foi cataliticamente ativa para oxidação parcial do contaminante, levando à formação de espécies reativas, como o radical hidroxila, para

rápida degradação dos compostos OII e BPA. A via de degradação resultou na destruição das ligações azo do corante OII e clivagem das ligações aromáticas do BPA, embora tenham gerado subprodutos, conforme confirmado por análises de HPLC, pela mineralização incompleta e observações espectrais no UV-Vis. A superfície do catalisador SNF demonstrou baixa desativação (~3,4 %) após 5 ciclos de reuso, a alta capacidade de reutilização é extremamente importante para a viabilidade do processo.

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

As principais conclusões desta tese são:

- A rota de preparação EDTA-citrato escolhida para preparação dos catalisadores foi eficiente para obtenção de estruturas do tipo perovskita. No entanto, não foi possível obter um componente único, a maioria dos catalisadores apresentou ser composto por uma mistura de óxidos simples e óxidos metálicos mistos;
- Por meio da análise de MEV, confirmou-se que os catalisadores sintetizados apresentaram superfícies distintas, compostas por aglomerado de partículas não homogêneas de tamanho micrométrico. Os resultados da análise de isoterma BET foram característicos de materiais pouco porosos. As fases presentes nos catalisadores foram identificadas por DRX com êxito, tanto qualitativa como quantitativamente. A partir da análise pode-se constatar que as fases de perovskitas apresentavam deficiências (vacâncias) de oxigênio na rede;
- Os resultados de degradação mostram que os catalisadores foram eficientes para degradação parcial de compostos orgânicos em ambientes escuros sem fontes externas de irradiação ou entrada de produtos químicos. Os catalisadores investigados foram muito eficazes para degradação de azo compostos (-N=N-). Além disso, o catalisador BNC apresentou ser cataliticamente ativo para degradação de BPA, a atividade aprimorada do catalisador foi atribuída a sua superfície distinta apresentar diferentes estados de oxidação de Ni e vacâncias de oxigênio.
- Por meio do uso de supressores de espécie reativa foi possível comprovar que a descoloração rápida ocorreu através do contato do poluente com a superfície do catalisador, induzindo a geração de ROS, sendo os radicais hidroxila ou oxigênio singleto os principais responsáveis pela degradação parcial posterior dos poluentes;

- Os catalisadores produzidos apresentaram capacidade adsortiva na superfície. No entanto, a análise de FTIR do catalisador gasto (após a reação) indicou que as espécies adsorvidas não foram correlacionadas aos contaminantes diretamente, mas aos compostos resultantes da degradação. Além disso, a contribuição da adsorção durante a catálise foi atribuída à necessidade do contato do contaminante-superfície do catalisador para dar início à oxidação do poluente;
- Além das contribuições acima mencionadas, a avaliação comparativa dos catalisadores sintetizados neste trabalho, com aqueles reportados na literatura, confirmou que os materiais aqui sintetizados apresentaram elevada eficiência de degradação de corantes em um curto período de tempo;

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Esta tese forneceu informações sobre o desempenho catalítico de catalisadores heterogêneos baseados em óxidos metálicos mistos que atuam sob condição ambiental escura. Para continuidade em trabalhos futuros, as seguintes recomendações são propostas:

- Desenvolver estratégias de recuperação ou separação dos catalisadores, como por exemplo, a aplicação em sistemas imobilizados;
- Uma investigação adicional deve ser conduzida para desenvolver métodos eficazes para produção de catalisadores em larga escala;
- Avaliar efeito sinérgico com outros processos oxidativos avançados (por exemplo, fotocatalise), pois em termos práticos podem melhorar a eficiência e, sobretudo, resultar em maior remoção de TOC ou auxiliar a estabilidade em longo prazo;
- Avaliar a eficiência em águas reais industriais, pois a presença de matéria orgânica natural na água real tende a atenuar a eficiência catalítica;
- Avaliar o potencial de contaminação secundária pelas partículas de catalisador.

7 REFERÊNCIAS

ABE, Y.; SATOH, I.; SAITO, T.; KAN, D.; SHIMAKAWA, Y. Oxygen Reduction Reaction Catalytic Activities of Pure Ni-Based Perovskite-Related Structure Oxides. **Chemistry of Materials**, v. 32, n. 19, p. 8694–8699, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03320>

ABOUKAIS, A.; ZHILINSKAYA, E. A.; LAMONIER, J.-F.; FILIMONOV, I. N. EPR study of ceria–silica and ceria–alumina catalysts: Localization of superoxide radical anions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 260, n. 1, p. 199–207, 2005. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.02.036>

AKHTAR, S.; KHAN, A. A.; HUSAIN, Q. Potential of immobilized bitter gourd (*Momordica charantia*) peroxidases in the decolorization and removal of textile dyes from polluted wastewater and dyeing effluent. **Chemosphere**, v. 60, n. 3, p. 291–301, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.017>

AL-AREQI, N. A. S.; AL-ALAS, A.; AL-KAMALI, A. S. N.; GHALEB, K. A. S.; AL-MUREISH, K. Photodegradation of 4-SPPN dye catalyzed by Ni (II) -substituted Bi₂VO_{5.5} system under visible light irradiation : Influence of phase stability and perovskite vanadate – oxygen vacancies of photocatalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 381, p. 1–8, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.09.035>

ALAMMAR, T.; HAMM, I.; WARK, M.; MUDRING, A. V. Low-temperature route to metal titanate perovskite nanoparticles for photocatalytic applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 20–28, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.010>

ALBAHNASAWI, A.; YÜKSEL, E.; GÜRBULAK, E.; DUYUM, F. Fate of aromatic amines through decolorization of real textile wastewater under anoxic-aerobic membrane bioreactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104226, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104226>

ALCANTARA-COBOS, A.; GUTIÉRREZ-SEGURA, E.; SOLACHE-RÍOS, M.; AMAYA-CHÁVEZ, A.; SOLÍS-CASADOS, D. A. Tartrazine removal by ZnO nanoparticles and a zeolite-ZnO nanoparticles composite and the phytotoxicity of ZnO nanoparticles. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 302, n. April, p. 1–9, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110212>

ALI, H. Biodegradation of Synthetic Dyes — A Review. **Water Air Soil Pollutet**, n. 213, p. 251–273, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0382-4>

ALSALKA, Y.; GRANONE, L. I.; RAMADAN, W.; HAKKI, A.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. W. Iron-based photocatalytic and photoelectrocatalytic nanostructures: Facts, perspectives, and expectations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, n. November 2018, p. 1065–1095, 2019. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.014>

ASENATH-SMITH, E.; LOKUHEWA, I. N.; MISTURE, S. T.; EDWARDS, D. D. p-Type thermoelectric properties of the oxygen-deficient perovskite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ in the brownmillerite structure. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 7, p. 1670–1677, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.05.016>

ATALAY, S.; PALAS, B.; ERS, G. Catalytic wet air oxidation of Reactive Black 5 in the presence of LaNiO_3 perovskite catalyst as a green process for azo dye removal. **Chemosphere**, v. 209, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.151>

ATHAYDE, D. D.; SOUZA, D. F.; SILVA, A. M. A.; VASCONCELOS, D.; NUNES, E. H. M.; DINIZ, J. C.; VASCONCELOS, W. L. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 6555–6571, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.130>

AYOUB, H.; ROQUES-CARMES, T.; POTIER, O.; KOUBAISSY, B.; PONTVIANNE, S. Iron-impregnated zeolite catalyst for efficient removal of micropollutants at very low concentration from Meurthe river. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 34950–34967, 2018.

BALAPURE, K.; BHATT, N.; MADAMWAR, D. Mineralization of reactive azo dyes present in simulated textile waste water using down flow microaerophilic fixed film bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 1–7, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.040>

BALL, P.; NICHOLLST, C. H. Azo-hydrazone Tautomerismo of Hydroxyazo compounds - A review. **Dyes and Pigments**, v. 3, p. 5–26, 1982. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0143-7208\(82\)80010-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0143-7208(82)80010-7)

BAUER, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Investigation of the interaction between a sulfonated azo dye (AO7) and a TiO_2 surface. **Chemical Physics Letters**, v. 307, n. 5–6, p. 397–406, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00518-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00518-7)

BAUER, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO_2 . **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 140, n. 1, p. 87–92, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00391-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00391-4)

BENKHAYA, S.; M'RABET, S.; HARFI EL, A. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. **Heliyon**, v. 6, n. January, p. 1–26, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>

BESEGATTO, S. V.; CAMPOS, C. E. M.; DA SILVA, A.; GUELLI ULSON DE SOUZA, S. M. A.; ULSON DE SOUZA, A. A.; GÓMEZ, S. Y. Perovskite-based Ca-Ni-Fe oxides for azo pollutants fast abatement through dark catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 284, n. August 2020, 2021. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119747>

BOKARE, A. D.; CHIKATE, R. C.; RODE, C. V.; PAKNIKAR, K. M. Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. v. 79, p. 270–278, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.10.033>

BOLDRIN, P.; BRANDON, N. P. Progress and outlook for solid oxide fuel cells for transportation applications. **Nature Catalysis**, v. 2, n. 7, p. 571–577, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0310-y>

BOMHARD, E. M.; HERBOLD, B. A. Genotoxic Activities of Aniline and its Metabolites and Their Relationship to the Carcinogenicity of Aniline in the Spleen of Rats. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 35, n. 10, p. 783–835, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408440500442384>

BORETTI, A.; ROSA, L. Reassessing the projections of the World Water Development Report. **npj Clean Water**, v. 2, n. 1, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41545-019-0039-9>

BRACK, W. *et al.* Towards the review of the European Union Water Framework management of chemical contamination in European surface water resources. **Science of the Total Environment**, v. 576, p. 720–737, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.104>

BRILLAS, E.; GARCIA-SEGURA, S. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton , photo-Fenton , electro-Fenton , and related processes : A review on the relevance of phenol as model molecule. **Separation and Purification Technology**, v. 237, n. September 2019, p. 116337, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116337>

BRÜSCHWEILER, B. J.; MERLOT, C. Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 88, p. 214–226, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2017.06.012>

CARVALHO NEVES, L.; BEBER DE SOUZA, J.; DE SOUZA VIDAL, C. M.; HERBERT, L. T.; DE SOUZA, K. V.; GERONAZZO MARTINS, K.; YOUNG, B. J. Phytotoxicity indexes and removal of color, COD, phenols and ISA from pulp and paper mill wastewater post-treated by UV/H₂O₂ and photo-Fenton. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 202, n. June, p. 110939, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110939>

CATENZA, C. J.; FAROOQ, A.; SHUBEAR, N. S.; DONKOR, K. K. A targeted review on fate, occurrence, risk and health implications of bisphenol analogues. **Chemosphere**, v. 268, p. 129273, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129273>

CENTI, G.; PERATHONER, S. 7.07 - Mixed-Metal Oxides. *In*: REEDIJK, J.;

POEPPELMEIER, K. (org.). **Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)**. Second Edi ed. Amsterdam: Elsevier, 2013. p. 153–184. *E-book*.
Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00718-X>

CHAKMA, S.; DAS, L.; MOHOLKAR, V. S. Dye decolorization with hybrid advanced oxidation processes comprising sonolysis/Fenton-like/photo-ferrioxalate systems: A mechanistic investigation. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 596–607, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.055>

CHEARY, R. W.; A. COELHO. A Fundamental Parameters Approach to X-ray Line-Profile Fitting. **J. Appl. Cryst.**, v. 25, p. 109–121, 1992.

CHEN, H.; MOTUZAS, J.; MARTENS, W.; DINIZ, J. C. Ceramic metal oxides with Ni²⁺ active phase for the fast degradation of Orange II dye under dark ambience. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 6634–6640, 2018 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.071>

CHEN, H.; MOTUZAS, J.; MARTENS, W.; DINIZ, J. C. Degradation of orange II dye under dark ambient conditions by MeSrCuO (Me= Mg and Ce) metal oxides. **Separation and Purification Technology**, v. 205, n. March, p. 293–301, 2018 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.05.029>

CHEN, H.; MOTUZAS, J.; MARTENS, W.; DINIZ DA COSTA, J. C. Surface and catalytic properties of stable Me(Ba, Ca and Mg)SrCoO for the degradation of orange II dye under dark conditions. **Applied Surface Science**, v. 450, p. 292–300, 2018 c. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.193>

CHEN, H.; MOTUZAS, J.; MARTENS, W.; DINIZ DA COSTA, J. C. Effective degradation of azo dyes in the dark by Cu²⁺ active sites in CaSrNiCu oxides. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 5870–5878, 2018 d. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.060>

CHEN, H.; MOTUZAS, J.; MARTENS, W.; DINIZ DA COSTA, J. C. Improved dark ambient degradation of organic pollutants by cerium strontium cobalt perovskite. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 90, p. 110–118, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.11.013>

CHEN, J.; QIU, F.; XU, W.; CAO, S.; ZHU, H. Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂-based materials. **“Applied Catalysis A, General”**, v. 495, p. 131–140, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.013>

CHEN, L.; TANG, J.; SONG, L. N.; CHEN, P.; HE, J.; AU, C. T.; YIN, S. F. Heterogeneous photocatalysis for selective oxidation of alcohols and hydrocarbons. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 242, n. July 2018, p. 379–388, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.025>

CHEN, Y.; YANG, S.; WANG, K.; LOU, L. Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7. **Journal**

of **Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 172, p. 47–54, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.11.006>

CHERRAD, D.; MAOUCHE, M.; MAAMACHE, M.; KRACHE, L. Influence of valence electron concentration on elastic, electronic and optical properties of the alkaline-earth tin oxides A_3SnO ($A=Ca, Sr$ and Ba): A comparative study with $ASnO_3$ compounds. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 14, p. 2714–2722, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.04.014>

CHU, K. Bin; XIE, J. L.; CHEN, W. J.; LU, W. X.; SONG, J. L.; ZHANG, C. A novel bismuth-based hybrid material with highly activity for fast removal of rhodamine B under dark conditions. **Polyhedron**, v. 151, p. 146–151, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.05.008>

COHA, M.; FARINELLI, G.; TIRAFERRI, A.; MINELLA, M.; VIONE, D. Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs. **Chemical Engineering Journal**, v. 414, n. January, p. 128668, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128668>

COJOCARU, C.; CLIMA, L. Polymer assisted ultrafiltration of AO7 anionic dye from aqueous solutions: Experimental design, multivariate optimization, and molecular docking insights. **Journal of Membrane Science**, v. 604, n. January, p. 1–11, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118054>

DANG, S. N.; LU, S. X.; XU, W. G.; SA, J. Dark-degradation of reactive brilliant blue X-BR in aqueous solution using $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 45–46, p. 5018–5021, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.027>

DEL TORO, R.; HERNÁNDEZ, P.; DÍAZ, Y.; BRITO, J. L. Synthesis of $\text{La}_0.8\text{Sr}_0.2\text{FeO}_3$ perovskites nanocrystals by Pechini sol-gel method. **Materials Letters**, v. 107, p. 231–234, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.139>

DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>

DI PIETRO, P.; D'AURIA, R.; VIGGIANO, A.; CIAGLIA, E.; MECCARIELLO, R.; RUSSO, R. Dello; PUCA, A. A.; VECCHIONE, C.; NORI, S. L.; SANTORO, A. Bisphenol A induces DNA damage in cells exerting immune surveillance functions at peripheral and central level. **Chemosphere**, v. 254, p. 126819, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126819>

DUARTE BAUMER, J.; VALÉRIO, A.; DE SOUZA, S. M. A. G. G. U.; ERZINGER, G. S.; FURIGO, A.; DE SOUZA, A. A. U. Toxicity of enzymatically decolored textile dyes solution by horseradish peroxidase. **Journal of Hazardous Materials**, v. 360, n. May, p. 82–88, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.102>

DUMEIGNIL, F.; PAUL, J. F.; PAUL, S. Heterogeneous Catalysis with Renewed Attention: Principles, Theories, and Concepts. **Journal of Chemical Education**, v. 94, n. 6, p. 675–689, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00611>

DUMITRASCU, M. C.; MARES, C.; PETCA, R. C.; SANDRU, F.; POPESCU, R. I.; MEHEDINTU, C.; PETCA, A. Carcinogenic effects of bisphenol A in breast and ovarian cancers (Review). **Oncology Letters**, v. 20, n. 6, p. 1–7, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3892/OL.2020.12145>

EL HASSANI, K.; KALNINA, D.; TURKS, M.; BEAKOU, B. H.; ANOUAR, A. Enhanced degradation of an azo dye by catalytic ozonation over Ni-containing layered double hydroxide nanocatalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 210, n. June 2018, p. 764–774, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.074>

ENGIN, A. B.; ENGIN, A. The effect of environmental Bisphenol A exposure on breast cancer associated with obesity. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 81, n. August 2020, p. 103544, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103544>

EREN, Z. Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation : A review. **Journal of Environmental Management**, v. 104, p. 127–141, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.028>

FATHINIA, M.; KHATAEE, A. Photocatalytic ozonation of phenazopyridine using TiO₂ nanoparticles coated on ceramic plates: Mechanistic studies, degradation intermediates and ecotoxicological assessments. **Applied Catalysis A: General**, v. 491, p. 136–154, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.049>

FELDHOFF, A.; ARNOLD, M.; MARTYNCZUK, J.; GESING, T. M.; WANG, H. The sol-gel synthesis of perovskites by an EDTA/citrate complexing method involves nanoscale solid state reactions. **Solid State Sciences**, v. 10, n. 6, p. 689–701, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.030>

FENG, W.; NANSHENG, D.; HELIN, H. Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 41, n. 8, p. 1233–1238, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00538-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00538-X)

FERARU, S.; BORHAN, A. I.; SAMOILA, P.; MITA, C.; CUCU-MAN, S.; IORDAN, A. R.; PALAMARU, M. N. Development of visible-light-driven Ca₂Fe_{1-x}Sm_xBiO₆ double perovskites for decomposition of Rhodamine 6G dye. “**Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**”, v. 307–308, p. 1–8, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.04.004>

GADE, R.; AHMED, J.; YANAPU, K. L.; ABATE, S. Y.; TAO, Y. T.; POLA, S. Photodegradation of organic dyes and industrial wastewater in the presence of layer-type perovskite materials under visible light irradiation. **Journal of Environmental**

Chemical Engineering, v. 6, n. 4, p. 4504–4513, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.057>

GANIYU, S. O.; ZHOU, M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 235, n. April, p. 103–129, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.044>

GARAY-RODRÍGUEZ, L. F.; ZERMEÑO, B.; KARLA ALEJANDRA LÓPEZ DE LA, O.; LEYVA, E.; MOCTEZUMA, E. Photocatalytic degradation of Bisphenol A: Kinetic studies and determination of the reaction pathway. **Journal of Applied Research and Technology**, v. 16, n. 5, p. 334–345, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.22201/icat.16656423.2018.16.5.737>

GARCIA-MUÑOZ, P.; LEFEVRE, C.; ROBERT, D.; KELLER, N. Environmental Ti-substituted LaFeO₃ perovskite as photoassisted CWPO catalyst for water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 248, n. January, p. 120–128, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.030>

GARCIA-SEGURA, S.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L.; BRILLAS, E. Comparative decolorization of monoazo, diazo and triazo dyes by electro-Fenton process. **Electrochimica Acta**, v. 58, p. 303–311, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.09.049>

GHAFFARI, M.; TAN, P. Y.; ORUC, M. E.; TAN, O. K.; TSE, M. S.; SHANNON, M. Effect of ball milling on the characteristics of nano structure SrFeO₃ powder for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation and its reaction kinetics. **Catalysis Today**, v. 161, n. 1, p. 70–77, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.031>

GHANBARI ADIVI, F.; HASHEMI, P.; DADKHAH TEHRANI, A. Agarose-coated Fe₃O₄ @SiO₂ magnetic nanoparticles modified with sodium dodecyl sulfate, a new promising sorbent for fast adsorption/desorption of cationic drugs. **Polymer Bulletin**, v. 76, n. 3, p. 1239–1256, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2418-7>

GHOLIZADEH, A. M.; ZAREI, M.; EBRATKHAHAN, M.; HASANZADEH, A. Phenazopyridine degradation by electro-Fenton process with magnetite nanoparticles-activated carbon cathode, artificial neural networks modeling. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104999, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104999>

GHUGE, S. P.; SAROHA, A. K. Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents - Application of mesoporous materials: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p. 83–102, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.052>

GLEICK, P. H. Water and Conflict: Fresh Water Resources and International

Security. **International Security**, v. 18, n. 1, p. 79–112, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.2307/2539033>

GÓMEZ, S. Y.; HOTZA, D. Current developments in reversible solid oxide fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 61, p. 155–174, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.005>

GOTTLIEB, A.; SHAW, C.; SMITH, A.; WHEATLEY, A.; FORSYTHE, S. The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. **Journal of Biotechnology**, v. 101, n. 1, p. 49–56, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(02\)00302-4](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(02)00302-4)

GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties-A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p. 97–126, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.035>

GREEN, E. D.; ZIMMERMAN, R. C.; GHURABI, W. H.; COLOHAN, D. P. Phenazopyridine hydrochloride toxicity: A cause of drug-induced methemoglobinemia. **Journal of the American College of Emergency Physicians**, v. 8, n. 10, p. 426–431, 1979. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0361-1124\(79\)80409-8](https://doi.org/10.1016/S0361-1124(79)80409-8)

GRELUK, M.; HUBICKI, Z. Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958. **Desalination**, v. 278, n. 1–3, p. 219–226, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.024>

GUPTA, K.; SINGH, S.; RAMACHANDRA RAO, M. S. Fast, reversible CO₂ capture in nanostructured Brownmillerite CaFeO_{2.5}. **Nano Energy**, v. 11, p. 146–153, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.016>

HAFDI, H.; JOUDI, M.; MOULDAR, J.; HATIMI, B.; NASRELLAH, H.; EL MHAMMEDI, M. A.; BAKASSE, M. Design of a new low cost natural phosphate doped by nickel oxide nanoparticles for capacitive adsorption of reactive red 141 azo dye. **Environmental Research**, v. 184, n. August 2019, p. 109322, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109322>

HE, Y.; ZHANG, J.; ZHOU, H.; YAO, G.; LAI, B. Synergistic multiple active species for the degradation of sulfamethoxazole by peroxymonosulfate in the presence of CuO@FeOx@Fe₀. **Chemical Engineering Journal**, v. 380, n. June 2019, p. 122568, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122568>

HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Environmental Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. **“Applied Catalysis B, Environmental”**, v. 98, n. 1–2, p. 10–26, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.004>

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutant. **Catalysis Today**, v. 53, p. 115–129, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1115/IMECE200743738>

HILAL, H. S.; AL-NOUR, G. Y. M.; ZYUOD, A.; HELAL, M. H.; SAADEDDIN, I. Pristine and supported ZnO-based catalysts for phenazopyridine degradation with direct solar light. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 4, p. 578–586, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.01.008>

HODGES, B. C.; CATES, E. L.; KIM, J. Challenges and prospects of advanced oxidation water treatment processes using catalytic nanomaterials. **Nature Nanotechnology**, v. 13, n. August, p. 642–650, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0216-x>

HOEPNER, L. A. Bisphenol A: A narrative review of prenatal exposure effects on adipogenesis and childhood obesity via peroxisome proliferator-activated receptor gamma. **Environmental Research**, v. 173, n. March, p. 54–68, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.03.012>

HOLSTEGE, C. P. Phenazopyridine. In: WEXLER, P. (org.). **Encyclopedia of Toxicology (Second Edition)**. Second Edi ed. New York: Elsevier, 2005. p. 394–395. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-12-369400-0/00749-3>

HOSSEINI, S. A. Preparation and characterization of calcium titanate nanoparticles with the aid of different acids and study of their photocatalytic properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 4, p. 3703–3708, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5976-1>

HSUEH, C. C.; CHEN, B. Y.; YEN, C. Y. Understanding effects of chemical structure on azo dye decolorization characteristics by *Aeromonas hydrophila*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 995–1001, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.077>

HSUEH, C. C.; CHEN, C. T.; HSU, A. W.; WU, C. C.; CHEN, B. Y. Comparative assessment of azo dyes and nitroaromatic compounds reduction using indigenous dye-decolorizing bacteria. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 79, p. 134–140, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.04.017>

HUA, L.; MA, H.; ZHANG, L. Degradation process analysis of the azo dyes by catalytic wet air oxidation with catalyst CuO/ γ -Al₂O₃. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 143–149, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.018>

HUANG, C. K.; KONN, P. F.; LINIAERSITY, C.; YORK, N.; YORH, N. Infrared study of the carbonates minerals. **The american mineralogist**, v. 45, n. Table 1, 1960.

HUANG, X.; YAN, X.; WU, H.; FANG, Y.; MIN, Y. Preparation of Zr-doped CaTiO₃ with enhanced charge separation efficiency and photocatalytic activity. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 26, n. 2, p. 464–471, 2016. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64097-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64097-9)

HUANG, Z.; LIU, X.; SUN, S.; TANG, Y.; YUAN, X.; TANG, Q. Global assessment of

future sectoral water scarcity under adaptive inner-basin water allocation measures. **Science of the Total Environment**, v. 783, p. 146973, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146973>

HUSSIEN, M. S. A.; YAHIA, I. S. Fabrication progress of selective and durable Ni²⁺ doped Ag₃PO₄ for visible-light degradation of various textile dyes. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 368, n. August 2018, p. 210–218, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.09.051>

IBEKWE, A. M.; GONZALEZ-RUBIO, A.; SUAREZ, D. L. Impact of treated wastewater for irrigation on soil microbial communities. **Science of the Total Environment**, v. 622–623, p. 1603–1610, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.039>

INCHAURRONDO, N.; FONT, J.; RAMOS, C. P.; HAURE, P. Natural diatomites: Efficient green catalyst for Fenton-like oxidation of Orange II. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 481–494, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.022>

JAYARAMAN, S.; WARRIER, A. R. Dark catalytic degradation of industrial dye effluents using orthorhombic Tin monosulphide nanocatalyst. **Journal of Molecular Liquids**, v. 301, p. 112360, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112360>

JEEN, H.; BI, Z.; CHOI, W. S.; CHISHOLM, M. F.; BRIDGES, C. A.; PARANTHAMAN, M. P.; LEE, H. N. Orienting oxygen vacancies for fast catalytic reaction. **Advanced Materials**, v. 25, n. 44, p. 6459–6463, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201302919>

JI, Y.; XIE, Y.; ZHENG, L.; XU, F. Efficient activation of peroxymonosulfate by porous Co-doped LaFeO₃ for organic pollutants degradation in water. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 297, n. February, p. 1–8, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122077>

JIA, A.; LIANG, X.; SU, Z.; ZHU, T.; LIU, S. Synthesis and the effect of calcination temperature on the physical – chemical properties and photocatalytic activities of Ni, La codoped SrTiO₃. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1–3, p. 233–242, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.068>

JIA, L.; DING, T.; LI, Q.; TANG, Y. Study of photocatalytic performance of SrFeO_{3-x} by ultrasonic radiation. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 6, p. 963–966, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.08.026>

JOHNSSON, M.; LEMMENS, P. Perovskites and thin films — crystallography and chemistry. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, p. 1–7, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/26/264001>

JOSHI, U. A.; DVININOV, E.; XU, Z.; ROSSEINSKY, M. J.; CLARIDGE, J. B.; DARWENT, J. R. Room temperature oxidation of methyl orange and methanol over

Pt–HCa 2 Nb 3 O 10 and Pt–WO 3 catalysts without light . **Chem. Commun.**, v. 47, n. 3, p. 881–883, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c0cc03553j>

JUABRUM, S.; CHANKHANITTHA, T.; NANAN, S. Hydrothermally grown SDS-capped ZnO photocatalyst for degradation of RR141 azo dye. **Materials Letters**, v. 245, p. 1–5, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.080>

JUNIOR, V. P.; RACHADEL, P. L.; QUADRI, M. N.; HOTZA, D.; GONZÁLEZ, S. Y. G. Enhanced LSCF oxygen deficiency through hydrothermal synthesis. **Ceramics International**, v. 44, n. 17, p. 20671–20676, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.060>

KAKARNDEE, S.; NANAN, S. SDS capped and PVA capped ZnO nanostructures with high photocatalytic performance toward photodegradation of reactive red (RR141) azo dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. November 2017, p. 74–94, 2018.

KALYANI, D. C.; TELKE, A. A.; DHANVE, R. S.; JADHAV, J. P. Ecofriendly biodegradation and detoxification of Reactive Red 2 textile dye by newly isolated Pseudomonas sp. SUK1. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2–3, p. 735–742, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.020>

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>

KARIMI-MALEH, H.; SHA, M.; TAHER, M. A.; OPOKU, F.; MURIITHI, E.; PENNY, P.; RANJBARI, S.; REZAPOUR, M.; OROOJI, Y. The role of magnetite / graphene oxide nano-composite as a high-efficiency adsorbent for removal of phenazopyridine residues from water samples , an experimental / theoretical investigation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 298, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112040>

KHAN, N. A.; ULLAH, S.; AHMED, S.; HAQ, I.; YOUSE, M.; AKBAR, A.; CHANGANI, F. Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging- pollutants- A critical review. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 122, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115744>

KHAN, N. G.; CORREIA, J.; ADIGA, D.; RAI, P. S.; DSOUZA, H. S.; CHAKRABARTY, S.; KABEKKODU, S. P. A comprehensive review on the carcinogenic potential of bisphenol A: clues and evidence. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 16, p. 19643–19663, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13071-w>

KHATAEE, A.; SADEGHI, T.; VAHID, B.; KHORRAM, S. Preparation of zeolite nanorods by corona discharge plasma for degradation of phenazopyridine by heterogeneous sono-Fenton-like process. **Ultrasonics - Sonochemistry**, v. 33, p. 37–46, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.04.015>

KONG, J.; YANG, T.; RUI, Z.; JI, H. Perovskite-based photocatalysts for organic contaminants removal: Current status and future perspectives. **Catalysis Today**, v. 327, n. February, p. 47–63, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.045>

KONSTANTINOOU, 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>

KRITIKOS, D. E.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; PSILLAKIS, E.; MANTZAVINOS, D. Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation. **Water Research**, v. 41, n. 10, p. 2236–2246, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.048>

KUCHARCZYK, B.; OKAL, J.; WINIARSKI, J.; SZCZYGIE, B. The effect of the calcination temperature of LaFeO₃ precursors on the properties and catalytic activity of perovskite in methane oxidation. **Ceramics International journal**, n. xxxx, 2018.

KUMAR, A.; KRISHNAN, V.; KUMAR, A. Perovskite Oxide Based Materials for Energy and Environment-Oriented Photocatalysis. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 17, p. 10253–10315, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02947>

LEHMLER, H. J.; LIU, B.; GADOGBE, M.; BAO, W. Exposure to Bisphenol A, Bisphenol F, and Bisphenol S in U.S. Adults and Children: The National Health and Nutrition Examination Survey 2013-2014. **ACS Omega**, v. 3, n. 6, p. 6523–6532, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00824>

LEIW, M. Y.; GUAI, G. H.; WANG, X.; TSE, M. S.; NG, C. M.; TAN, O. K. Dark ambient degradation of Bisphenol A and Acid Orange 8 as organic pollutants by perovskite SrFeO_{3-δ} metal oxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 1–8, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.031>

LEONEL, E. C. R.; CAMPOS, S. G. P.; BEDOLO, C. M. B.; GUERRA, L. H. A.; VILAMAIOR, P. S. L.; CALMON, M. F.; RAHAL, P.; AMORIM, C. A.; TABOGA, S. R. Perinatal exposure to bisphenol A impacts in the mammary gland morphology of adult Mongolian gerbils. **Experimental and Molecular Pathology**, v. 113, n. October 2019, p. 104374, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.yexmp.2020.104374>

LI, J.; MA, X.; QIAN, M.; LIU, H.; LIU, Q.; ZHAO, C.; TIAN, L.; CHEN, L.; TANG, J. A novel ZrHfO₆·4 H₂O catalyst for degradation of organic dyes at room temperature. **Functional Materials Letters**, v. 10, n. 5, p. 4–7, 2017 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1142/S1793604717500552>

LI, J.; MA, X.; ZHAO, C.; LAN, F.; CHEN, F.; LIU, X.; TANG, J. A novel Ce(IV)O₃ catalyst: Facile preparation and high activity in degradation of organic dyes without light irradiation at room temperature. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 100, p. 33–39, 2017 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.09.007>

LI, J.; ZHANG, G.; HAN, S.; CAO, J.; DUAN, L.; ZENG, T. Enhanced solar absorption and visible-light photocatalytic and photoelectrochemical properties of aluminium-reduced BaTiO₃ nanoparticles. **Chemical Communications**, v. 54, n. 7, p. 723–726, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7cc07636c>

LI, J.; ZHAO, C.; LAN, F.; CHEN, F.; TENG, C.; YAN, Q.; TANG, J. An efficient CeGeO₄ catalyst for degradation of organic dyes without light irradiation at room temperature. **Catalysis Communications**, v. 77, n. 3, p. 26–31, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.01.011>

LI, K.; LUO, X.; LIN, X.; QI, F.; WU, P. Novel NiCoMnO₄ thermocatalyst for low-temperature catalytic degradation of methylene blue. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 383–384, p. 1–9, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.11.017>

LI, L.; WANG, X.; ZHANG, Y. Enhanced visible light-responsive photocatalytic activity of LnFeO₃ (Ln = La , Sm) nanoparticles by synergistic catalysis. **Materials Research Bulletin**, v. 50, n. 200, p. 18–22, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.027>

LIANG, P.; MENG, D.; LIANG, Y.; WANG, Z.; ZHANG, C.; WANG, S.; ZHANG, Z. Cation deficiency tuned LaCoO_{3-δ} perovskite for peroxymonosulfate activation towards bisphenol A degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 409, p. 1–10, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128196>

LIN, K. A.; CHEN, Y.; LIN, Y. LaMO₃ perovskites (M = Co, Cu, Fe and Ni) as heterogeneous catalysts for activating peroxymonosulfate in water. **Chemical Engineering Science**, v. 160, n. July 2016, p. 96–105, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.11.017>

LIU, H.; LI, G.; QU, J.; LIU, H. Degradation of azo dye Acid Orange 7 in water by FeO/granular activated carbon system in the presence of ultrasound. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 1–2, p. 180–186, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.009>

LIU, J.; WU, P.; LI, S.; CHEN, M.; CAI, W.; ZOU, D.; ZHU, N.; DANG, Z. Synergistic deep removal of As(III) and Cd(II) by a calcined multifunctional MgZnFe-CO₃ layered double hydroxide: Photooxidation, precipitation and adsorption. **Chemosphere**, v. 225, p. 115–125, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.009>

LIU, J.; WU, P.; YANG, S. S.; REHMAN, S.; AHMED, Z.; ZHU, N.; DANG, Z.; LIU, Z. A photo-switch for peroxydisulfate non-radical/radical activation over layered CuFe oxide: Rational degradation pathway choice for pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 261, n. July 2019, p. 118232, 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118232>

LIU, J.; YANG, H.; GOSLING, S. N.; KUMMU, M.; FLÖRKE, M.; HANASAKI, N.; WADA, Y.; ZHANG, X.; ZHENG, C. Water scarcity assessments in the past, present,

and future. **Earth's Future**, v. 5, p. 545–559, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ef2.200>

LIU, X.; HUANG, Y.; ZHAO, P.; MENG, X.; ASTRUC, D. Precise Cu Localization-Dependent Catalytic Degradation of Organic Pollutants in Water. p. 175–180, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cctc.201901440>

LIU, Y.; ZHAO, Y.; WANG, J. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects. **Journal of Hazardous Materials**, v. 404, n. PB, p. 124191, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124191>

LOMBARDO, E. A.; ULLA, M. A. Perovskite oxides in catalysis: Past, present and future. **Research on Chemical Intermediates**, v. 24, n. 5, p. 581–592, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1163/156856798X00104>

LOURDES, M. De; PERALTA, R.; SÁNCHEZ-CANTÚ, M.; PUENTE-LÓPEZ, E.; RUBIO-ROSAS, E.; TZOMPANTZI, F. Evaluation of calcium oxide in Rhodamine 6G photodegradation. **Catalysis Today**, v. 305, n. June 2017, p. 75–81, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.09.057>

LU, S.; WANG, G.; CHEN, S.; YU, H.; YE, F.; QUAN, X. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by LaCo_{1-x}Cu_xO₃ perovskites for degradation of organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 353, n. November 2017, p. 401–409, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.021>

LUCENA, G. L.; LIMA, L. C. De; OLIVEIRA, A. L. M. De; TRANQUILIM, R. L.; LONGO, E.; SOUZA, A. G. De; CARLOS, S.; PAULISTA, U. E. CaSnO₃ obtained by modified Pechini method applied in the photocatalytic degradation of an azo dye. **Ceramica**, v. 63, p. 536–541, 2017.

LUO, X.; ZHANG, S.; LIN, X. New insights on degradation of methylene blue using thermocatalytic reactions catalyzed by low-temperature excitation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 112–121, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.005>

MA, T.; LIU, L.; MENG, B.; GAO, J.; WANG, S.; LIU, S. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate via a Ag- degradation. **Separation and Purification Technology**, v. 211, n. September 2018, p. 298–302, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.077>

MA, X.; LI, J.; LIU, H.; TANG, J. CeHfO₆·4H₂O: A novel, highly efficient catalyst for degrading organic dyes without light illumination at room temperature. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 118, n. February, p. 150–157, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.02.029>

MADHAVAN, J.; SATHISH KUMAR, P. S.; ANANDAN, S.; GRIESER, F.; ASHOKKUMAR, M. Degradation of acid red 88 by the combination of sonolysis and photocatalysis. **Separation and Purification Technology**, v. 74, n. 3, p. 336–341,

2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.07.001>

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>

MAÑAS, P.; DE LAS HERAS, J. Phytotoxicity test applied to sewage sludge using *Lactuca sativa* L. and *Lepidium sativum* L. seeds. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 2, p. 273–280, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1386-z>

MARTINS, A. de O.; CANALLI, V. M.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M. Degradation of pararosaniline (C.I. Basic Red 9 monohydrochloride) dye by ozonation and sonolysis. **Dyes and Pigments**, v. 68, n. 2–3, p. 227–234, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.02.002>

MARTYNCZUK, B. J.; ARNOLD, M.; WANG, H.; CARO, J.; FELDHOFF, A. Perovskites Form via an EDTA / Citric Acid Complexing Method. **Advanced Materials**, v. 510640, p. 2134–2140, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.200700322>

MENG, L.; LIU, J.; WANG, C.; OUYANG, Z.; KUANG, J.; PANG, Q.; FAN, R. Sex-specific oxidative damage effects induced by BPA and its analogs on primary hippocampal neurons attenuated by EGCG. **Chemosphere**, v. 264, p. 128450, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128450>

METEKU, B. E.; HUANG, J.; ZENG, J.; SUBHAN, F.; FENG, F.; ZHANG, Y.; QIU, Z.; ASLAM, S.; LI, G.; YAN, Z. Magnetic metal–organic framework composites for environmental monitoring and remediation. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 413, p. 213261, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213261>

MIAO, J.; SUNARSO, J.; SU, C.; ZHOU, W.; WANG, S.; SHAO, Z. SrCo_{1-x}Ti_xO_{3-δ} perovskites as excellent catalysts for fast degradation of water contaminants in neutral and alkaline solutions. **Scientific Reports**, v. 7, n. December 2016, p. 1–10, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep44215>

MICHAŁOWICZ, J. Bisphenol A - Sources, toxicity and biotransformation. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 37, n. September 2013, p. 738–758, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2014.02.003>

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes : A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>

- MOURE, C.; PEÑA, O. Recent advances in perovskites : Processing and properties. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 43, p. 123–148, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2015.09.001>
- MOUSSA, C.; MONNIER, L.; PELLOQUIN, D.; MAIGNAN, A. Cation order imaging and magnetic properties in the $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_5$ brownmillerite ($0 \leq x \leq 1$). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 265, n. February, p. 129–134, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.05.032>
- NAWROCKI, J.; KASPRZYK-HORDERN, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1–2, p. 27–42, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.033>
- NEYENS, E.; BAEYENS, J.; DEWIL, R.; DE HEYDER, B. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering. **Journal of Hazardous Materials**, v. 106, n. 2–3, p. 83–92, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.11.014>
- NIDHEESH, P. V; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210–227, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.195>
- OCHIAI, T.; FUJISHIMA, A. Photoelectrochemical properties of TiO_2 photocatalyst and its applications for environmental purification. **Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 4, p. 247–262, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001>
- OFORI, S.; PU, A.; IVETA, R. Treated wastewater reuse for irrigation: Pros and cons. **Science of the Total Environment**, v. 760, p. 144026, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144026>
- ORAK, C.; ATALAY, S.; ERSÖZ, G. Photocatalytic and photo-Fenton-like degradation of methylparaben on monolith-supported perovskite-type catalysts. **Separation Science and Technology**, v. 52, n. 7, p. 1310–1320, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1284866>
- ORGE, C. A.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R.; BARBERO, B. P.; CADÚS, L. E. Lanthanum-based perovskites as catalysts for the ozonation of selected organic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140–141, p. 426–432, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.045>
- ORTIZ, I.; RIVERO, M. J.; MARGALLO, M. Chapter 6 - Advanced oxidative and catalytic processes. In: GALANAKIS, C. M.; AGRAFIOTI, E. (org.). **Sustainable Water and Wastewater Processing**. [S. l.]: Elsevier, 2019. p. 161–201. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816170-8.00006-5>
- OUSJI, O.; OHLUND, L.; SLENO, L. Comprehensive in Vitro Metabolism Study of Bisphenol A Using Liquid Chromatography-High Resolution Tandem Mass

Spectrometry. **Chemical Research in Toxicology**, v. 33, n. 6, p. 1468–1477, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.0c00042>

PAN, Q.; GAO, Q.; GAO, G.; LIU, M.; HAN, B.; XIA, K.; ZHOU, C. Composition-engineered LaCoO₃-based monolithic catalysts for easily operational and robust peroxymonosulfate activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 424, n. March, p. 130574, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130574>

PARK, H.; CHOI, W. Visible light and Fe(III)-mediated degradation of Acid Orange 7 in the absence of H₂O₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 159, n. 3, p. 241–247, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00141-2](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00141-2)

PELALAK, R.; HEIDARI, Z.; FOROUZESH, M.; GHARESHABANI, E.; ALIZADEH, R.; MARJANI, A.; SHIRAZIAN, S. High performance ozone based advanced oxidation processes catalyzed with novel argon plasma treated iron oxyhydroxide hydrate for phenazopyridine degradation. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–18, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80200-9>

PELCH, K. *et al.* A scoping review of the health and toxicological activity of bisphenol A (BPA) structural analogues and functional alternatives. **Toxicology**, v. 424, n. June, p. 152235, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tox.2019.06.006>

PENÃ, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981–2017, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr980129f>

PENG, Q.; SHAN, B.; WEN, Y.; CHEN, R. Enhanced charge transport of LaFeO₃ via transition metal (Mn, Co, Cu) doping for visible light photoelectrochemical water oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 45, p. 15423–15431, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.072>

PEYDAYESH, M.; SUTER, M. K.; BOLISSETTY, S.; BOULOS, S.; HANDSCHIN, S.; NYSTRÖM, L.; MEZZENGA, R. Amyloid Fibrils Aerogel for Sustainable Removal of Organic Contaminants from Water. **Advanced Materials**, v. 1907932, p. 1–6, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201907932>

PHAN, T. T. N.; NIKOLOSKI, A. N.; BAHRI, P. A.; LI, D. Heterogeneous photo-Fenton degradation of organics using highly efficient Cu-doped LaFeO₃ under visible light. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 61, p. 53–64, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.11.046>

PIEWNUAN, C.; WOOTHIKANOKKHAN, J.; NGAOTRAKANWIWAT, P.; MEEYOO, V.; CHIARAKORN, S. Preparation of TiO₂/(TiO₂-V₂O₅)/polypyrrole nanocomposites and a study on catalytic activities of the hybrid materials under UV/Visible light and in the dark. **Superlattices and Microstructures**, v. 75, p. 105–117, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.07.026>

QIAN, R.; ZONG, H.; SCHNEIDER, J.; ZHOU, G.; ZHAO, T.; LI, Y.; YANG, J.;

BAHNEMANN, D. W.; PAN, J. H. Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO₂ photocatalysis: An overview. **Catalysis Today**, n. October, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.053>

RAHIMI-NASRABADI, M.; EGHBALI-ARANI, F. A. M. Novel route to synthesize nanocrystalline nickel titanate in the presence of amino acids as a capping agent. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 11, p. 11873–11878, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5331-6>

RASHEED, T.; BILAL, M.; NABEEL, F.; ADEEL, M.; IQBAL, H. M. N. Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. **Environment International**, v. 122, n. November 2018, p. 52–66, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.11.038>

RAWAT, D.; SHARMA, R. S.; KARMAKAR, S.; ARORA, L. S. Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, n. November 2017, p. 528–537, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.049>

REDDY, P. V. L.; KIM, K. H.; KAVITHA, B.; KUMAR, V.; RAZA, N.; KALAGARA, S. Photocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous media: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 213, p. 189–205, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.059>

RIBEIRO, P.; NUNES, M. I. Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review. **Environmental Research**, v. 197, n. February, p. 110957, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110957>

ROVIRA, J.; DOMINGO, J. L. Human health risks due to exposure to inorganic and organic chemicals from textiles: A review. **Environmental Research**, v. 168, n. August 2018, p. 62–69, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.09.027>

RUIZ-ROSA, I.; GARCÍA-RODRÍGUEZ, F. J.; MENDOZA-JIM, J. Development and application of a cost management model for wastewater treatment and reuse processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 113, p. 299–310, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.044>

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York (USA): John Wiley and Sons, Inc., 1984.

SACHINELLI, G.; LEMES, P.; ANTONIO, R.; MACHADO, F.; HOTZA, D. Membranas de condução mista iônica e eletrônica (MIEC): Composições, preparação e desempenho. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 302–307, 2014. Disponível em: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140051>

SALAVATI-NIASARI, M.; HOSSEINZADEH, G.; DAVAR, F. Synthesis of lanthanum

hydroxide and lanthanum oxide nanoparticles by sonochemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 10, p. 4098–4103, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.083>

SALIM, M. M. F. F.; NOVACK, A.; SOARES, P. A.; MEDEIROS, Â.; GRANATO, M. A.; SOUZA, A. A. U.; VILAR, V. J. P.; GUELLI, S. M. A. Photochemical UVC/H₂O₂ oxidation system as an effective method for the decolourisation of bio-treated textile wastewaters: Towards onsite water reuse. **RSC Advances**, v. 6, n. 93, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6ra15615k>

SÁNCHEZ-CANTÚ, M.; LOURDES, M. De; PERALTA, R.; GALINDO-RODRÍGUEZ, A. B.; PUENTE-LÓPEZ, E.; RUBIO-ROSAS, E.; GÓMEZ, C. M.; TZOMPANTZI, F. Calcium-containing materials as alternative catalysts in advanced oxidation process. **Fuel**, v. 198, p. 76–81, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.092>

SAROYAN, H.; KYZAS, G.; DELIYANNI, E. Effective Dye Degradation by Graphene Oxide Supported Manganese Oxide. **Processes**, v. 7, n. 1, p. 40, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/pr7010040>

SEN, A.; CHATTOPADHYAY, K. K. Nanostructured CaCu₃Ti₄O₁₂ for environmental remediation through visible light active catalysis. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 10, p. 10393–10398, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5125-x>

SHAO, Z.; YANG, W.; CONG, Y.; DONG, H.; TONG, J.; XIONG, G. Investigation of the permeation behavior and stability of a Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} oxygen membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 172, n. 1–2, p. 177–188, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00337-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00337-9)

SHARMA, J.; SHARMA, S.; SONI, V. Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora : A review. **Regional Studies in Marine Science**, v. 45, p. 101802, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101802>

SHI, X.; QIN, H.; ZHANG, Q.; ZHANG, S. Dual-responsive F-N-W-codoped TiO₂ nanoparticles with strong visible light response and low-temperature thermo-oxidation activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135, n. 2–3, p. 818–825, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.05.064>

SHU, H.; XIE, J.; XU, H.; LI, H.; GU, Z.; SUN, G.; XU, Y. Structural characterization and photocatalytic activity of NiO / AgNbO₃. v. 496, p. 633–637, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.148>

SIMBÖCK, J.; GHIASI, M.; SCHÖNEBAUM, S.; SIMON, U.; DE GROOT, F. M. F.; PALKOVITS, R. Electronic parameters in cobalt-based perovskite-type oxides as descriptors for chemocatalytic reactions. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 1–10, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14305-0>

SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical

residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. **Environment International**, v. 40, n. 1, p. 212–229, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.07.012>

SOLTANI, T.; LEE, B. Novel and facile synthesis of Ba-doped BiFeO₃ nanoparticles and enhancement of their magnetic and photocatalytic activities for complete degradation of benzene in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 316, p. 122–133, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.052>

SONG, E.; REN, G. The photocatalytic destruction of dyes by perovskite-type CaCoO₃. **2011 International Conference on Electric Technology and Civil Engineering (ICETCE)**, p. 7006–7009, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/ICETCE.2011.5776187>

SONG, L.; ZHANG, S. A simple mechanical mixing method for preparation of visible-light-sensitive NiO – CaO composite photocatalysts with high photocatalytic activity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 563–566, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.088>

SONG, S.; YING, H.; HE, Z.; CHEN, J. Mechanism of decolorization and degradation of CI Direct Red 23 by ozonation combined with sonolysis. **Chemosphere**, v. 66, n. 9, p. 1782–1788, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.090>

SRIKHAOW, A.; MEEJOO, S. Environmental Preparation of Cu₂(OH)₃ NO₃/ZnO , a novel catalyst for methyl orange oxidation under ambient conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 130–131, n. 3, p. 84–92, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.10.018>

STAPLES, C. A.; DORN, P. B.; KLECKA, G. M.; O'BLOCK, S. T.; HARRIS, L. R. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. **Chemosphere**, v. 36, n. 10, p. 2149–2173, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)10133-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)10133-3)

STYLIDI, M.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 3, p. 189–201, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.014>

SUBBAN, C. V; GADGIL, A. J.; AREA, E. T.; BERKELEY, L.; STATES, U. Electrically regenerated ion-exchange technology for desalination of low- salinity water sources. **Desalination**, v. 465, n. May, p. 38–43, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.04.019>

SUN, M.; JIANG, Y.; LI, F.; XIA, M.; XUE, B.; LIU, D. Structure , Dye Degradation Activity and Stability of Oxygen Defective BaFeO₃-X. **Materials Transactions**, v. 51, n. 11, p. 1981–1989, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010206>

SUN, M.; JIANG, Y.; LI, F.; XIA, M.; XUE, B.; LIU, D. Effect of oxygen vacancy variation on the photo-assisted degradation and structural phase transition of oxygen defective Ba(Fe,Co)O_{3-x}. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 6, p. 801–809, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.02.036>

SUN, W.; WEI, H.; JIN, C.; WU, H.; XIONG, Z. Oxygen vacancy mediated La_{1-x}Ce_xFeO_{3-δ} perovskite oxides as efficient catalysts for CWAO of acrylic acid by A-site Ce doping. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 245, n. December 2018, p. 20–28, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.024>

SUN, W.; ZHANG, C.; CHEN, J.; ZHANG, B.; ZHANG, H.; ZHANG, Y.; CHEN, L. Accelerating biodegradation of a monoazo dye Acid Orange 7 by using its endogenous electron donors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 324, p. 739–743, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.052>

ŠVARCOVÁ, S.; WIJK, K.; TOLCHARD, J.; BOUWMEESTER, H. J. M.; GRANDE, T. Structural instability of cubic perovskite Ba_xSr_{1-x}Co_{1-y}Fe_yO_{3-δ}. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 35–36, p. 1787–1791, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.11.031>

TANG, P.; SUN, H.; CAO, F.; YANG, J.; NI, S.; CHEN, H. Visible-light Driven LaNiO₃ Nanosized Photocatalysts Prepared by a Sol-gel Process. v. 279, n. 3, p. 83–87, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.279.83>

TELKE, A.; KALYANI, D.; JADHAV, J.; GOVINDWAR, S. Kinetics and Mechanism of Reactive Red 141 Degradation by a Bacterial Isolate Rhizobium radiobacter MTCC 8161. **Acta Chim. Slov.**, v. 55, n. October, 2007, p. 320–329, 2008.

TEODOSIU, C.; GILCA, A.; BARJOVEANU, G.; FIORE, S. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment : A review on processes and environmental performances assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 197, p. 1210–1221, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>

THEERTHAGIRI, J.; LEE, S. J.; KARUPPASAMY, K.; ARULMANI, S.; VEERALAKSHMI, S.; ASHOKKUMAR, M.; CHOI, M. Y. Application of advanced materials in sonophotocatalytic processes for the remediation of environmental pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 412, n. January, p. 125245, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125245>

TIQUIA, S. M. Reduction of compost phytotoxicity during the process of decomposition. **Chemosphere**, v. 79, n. 5, p. 506–512, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.040>

TUMMINO, M. L.; LAURENTI, E.; DEGANELLO, F.; BIANCO PREVOT, A.; MAGNACCA, G. Revisiting the catalytic activity of a doped SrFeO₃ for water pollutants removal: Effect of light and temperature. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 207, p. 174–181, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.007>

TUNA, Ö.; SIMSEK, E. B. Anchoring LaFeO₃ perovskites on the polyester filters for flowthrough photocatalytic degradation of organic pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 418, n. January, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113405>

ULLAH, K.; SUN-BOK, J.; YE, S.; ZHU, L.; MUKHOPADHYAY, G.; ULLAH, K.; JO, S.; YE, S. H. U.; ZHU, L. E. I.; MUKHOPADHYAY, G. Degradation of Organic Dyes by CdSe Decorated Graphene Nanocomposite in Dark Ambiance Degradation of Organic Dyes by CdSe Decorated Graphene Nanocomposite in Dark Ambiance. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 23, p. 437–448, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2014.885954>

ULLAH, R.; ISHAQ, A.; YUXIANG, Z. Fourier Transform Infrared Spectroscopy of (Bisphenol A). **Journal of Spectroscopy**, v. 2016, n. 4, p. 331–342, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1243/1464420042722291>

VARJANI, S.; RAKHOLIYA, P.; SHINDHAL, T.; SHAH, A. V; HAO, H. Trends in dye industry effluent treatment and recovery of value added products. **Journal of Water Process Engineering**, v. 39, n. June 2020, p. 101734, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101734>

VELEMPINI, T.; PRABAKARAN, E.; PILLAY, K. Recent developments in the use of metal oxides for photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants in water—a review. **Materials Today Chemistry**, v. 19, p. 100380, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100380>

VERDUZCO, L. E.; GARCIA-DÍAZ, R.; MARTINEZ, A. I.; SALGADO, R. A.; MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; LOZANO-MORALES, S. A.; AVENDAÑO-ALEJO, M.; PADMASREE, K. P. Degradation efficiency of methyl orange dye by La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ perovskite oxide under dark and UV irradiated conditions. **Dyes and Pigments**, v. 183, n. June, p. 1–8, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108743>

VÖRÖSMARTY, C. J.; MCINTYRE, P. B.; GESSNER, M. O.; DUDGEON, D.; PRUSEVICH, A.; GREEN, P.; GLIDDEN, S.; BUNN, S. E.; SULLIVAN, C. A.; LIERMANN, C. R.; DAVIES, P. M. Global threats to human water security and river biodiversity. **Nature**, v. 467, n. 7315, p. 555–561, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nature09440>

WAN, X.; YANG, J.; HUANG, X.; TIE, S.; LAN, S. A high-performance room temperature thermocatalyst Cu₂O/Ag₀@Ag-NPs for dye degradation under dark condition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 785, p. 398–409, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.215>

WANG, G.; CHENG, C.; ZHU, J.; WANG, L.; GAO, S.; XIA, X. Enhanced degradation of atrazine by nanoscale LaFe_{1-x}Cu_xO_{3-δ} perovskite activated peroxymonosulfate: Performance and mechanism. **Science of the Total Environment**, v. 673, p. 565–575, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.098>

WANG, G.; DAI, J.; LUO, Q.; DENG, N. Photocatalytic degradation of bisphenol A by TiO₂@aspartic acid-β-cyclodextrin@reduced graphene oxide. **Separation and Purification Technology**, v. 254, n. August 2020, p. 1–12, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117574>

WANG, H.; LIU, Z. hua; ZHANG, J.; HUANG, R. ping; YIN, H.; DANG, Z.; WU, P. xiao; LIU, Y. Insights into removal mechanisms of bisphenol A and its analogues in municipal wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 692, p. 107–116, 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.134>

WANG, H.; ZHANG, L.; HU, C.; WANG, X.; LYU, L.; SHENG, G. Enhanced degradation of organic pollutants over Cu-doped LaAlO₃ perovskite through heterogeneous Fenton-like reactions. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, n. September 2017, p. 572–581, 2018 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.058>

WANG, J.; WANG, S. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 401, n. July, p. 125158, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126158>

WANG, W.; ZHANG, J.; CHEN, T.; SUN, J.; MA, X.; WANG, Y.; WANG, J.; XIE, Z. Preparation of TiO₂-modified Biochar and its Characteristics of Photo-catalysis Degradation for Enrofloxacin. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–12, 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62791-5>

WANG, Y.; AIMUZI, R.; NIAN, M.; ZHANG, Y.; LUO, K.; ZHANG, J. Bisphenol A Substitutes and Sex Hormones in Children and Adolescents. **Chemosphere**, p. 135907, 2019 c. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130396>

WANG, Y.; CHEN, L.; CAO, H.; CHI, Z.; CHEN, C.; DUAN, X.; XIE, Y.; QI, F.; SONG, W.; LIU, J.; WANG, S. Role of oxygen vacancies and Mn sites in hierarchical Mn₂O₃/LaMnO₃-Δ perovskite composites for aqueous organic pollutants decontamination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 245, n. August 2018, p. 546–554, 2019 d. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.025>

WANG, Y.; HE, Y.; LI, T.; CAI, J.; LUO, M.; ZHAO, L. Photocatalytic degradation of methylene blue on CaBi₆O₁₀ / Bi₂O₃ composites under visible light. **Chemical Engineering Journal**, v. 189–190, p. 473–481, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.079>

WANG, Y.; SONG, H.; CHEN, J.; CHAI, S.; SHI, L.; CHEN, C. A novel solar photo-Fenton system with self-synthesizing H₂O₂: Enhanced photo-induced catalytic performances and mechanism insights. **Applied Surface Science**, v. 512, n. January, p. 145650, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145650>

WANG, Y.; WANG, J.; DU, B.; WANG, Y.; XIONG, Y.; YANG, Y.; ZHANG, X. Synthesis of hierarchically porous perovskite-carbon aerogel composite catalysts for the rapid degradation of fuchsin basic under microwave irradiation and an insight into

probable catalytic mechanism. **Applied Surface Science**, v. 439, p. 475–487, 2018
b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.196>

WANG, Y.; WANG, Y.; YU, L.; WANG, R.; ZHANG, X. Highly effective microwave-induced catalytic degradation of Bisphenol A in aqueous solution using double-perovskite intercalated montmorillonite nanocomposite. **Chemical Engineering Journal**, v. 390, n. October 2019, p. 124550, 2020 c. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124550>

WEI, K.; FARAJ, Y.; YAO, G.; XIE, R.; LAI, B. Strategies for improving perovskite photocatalysts reactivity for organic pollutants degradation: A review on recent progress. **Chemical Engineering Journal**, v. 414, n. November 2020, p. 128783, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128783>

WEI, T.; WU, L.; YU, F.; LV, Y.; CHEN, L.; SHI, Y.; DAI, B. pH-responsive chitosan-based flocculant for precise dye flocculation control and the recycling of textile dyeing effluents. **RSC Advances**, v. 8, n. 69, p. 39334–39340, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8ra07424k>

WEI, Z.-X.; WANG, Y.; LIU, J. P.; XIAO, C. M.; ZENG, W. W. Synthesis, magnetization and photocatalytic activity of LaFeO₃ and LaFe_{0.5}Mn_{0.5-x}O_{3-δ}. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, n. 2–3, p. 755–761, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.07.052>

WEI, Z. X.; WANG, Y.; LIU, J. P.; XIAO, C. M.; ZENG, W. W.; YE, S. B. Synthesis, magnetization, and photocatalytic activity of LaFeO₃ and LaFe_{0.9}Mn_{0.1}O_{3-δ}. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 3, p. 1117–1126, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6845-9>

WU, J. M.; WEN, W. Catalyzed degradation of azo dyes under ambient conditions. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 9123–9127, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es1027234>

WU, P.; LUO, X.; ZHANG, S.; LI, K.; QI, F. Novel near room-temperature and / or light driven Fe-doped Sr₂Bi₂O₅ photo / thermocatalyst for methylene blue degradation. **Applied Catalysis A: General**, v. 497, p. 216–224, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.032>

WYNDAELE, J. J.; AIZAWA, N. Re: Effects of phenazopyridine on rat bladder primary afferent activity, and comparison with lidocaine and acetaminophen. **Journal of Urology**, v. 186, n. 5, p. 2128–2129, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.juro.2011.08.126>

XIA, Y.; WANG, G.; GUO, L.; DAI, Q.; MA, X. Electrochemical oxidation of Acid Orange 7 azo dye using a PbO₂ electrode: Parameter optimization, reaction mechanism and toxicity evaluation. **Chemosphere**, v. 241, p. 125010, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125010>

XIAO, C.; WANG, L.; ZHOU, Q.; HUANG, X. Hazards of bisphenol A (BPA)

exposure: A systematic review of plant toxicology studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, n. October 2019, p. 121488, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121488>

XIAO, K.; PEI, K.; WANG, H.; YU, W.; LIANG, S.; HU, J.; HOU, H.; LIU, B.; YANG, J. Citric acid assisted Fenton-like process for enhanced dewaterability of waste activated sludge with in-situ generation of hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 140, p. 232–242, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.04.051>

XU, L.; QIN, C.; WAN, Y.; XIE, H.; HUANG, Y.; QIN, L.; JIN, H. Sol – gel preparation, band structure, and photochemical activities of double perovskite A_2NiWO_6 ($A = Ca, Sr$) nanorods. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 71, p. 433–440, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.11.034>

XU, X.; LI, S.; WANG, X.; MA, Y.; WANG, X.; GAO, K. Fabrication and characterization of $Ca_2Fe_2O_5$ nanofibers photocatalyst by sol-gel assisted electrospinning at low-temperature. **Materials Letters**, v. 143, n. 3, p. 75–79, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.12.065>

XU, Y.; HU, A.; LI, Y.; HE, Y.; XU, J.; LU, Z. Determination and occurrence of bisphenol A and thirteen structural analogs in soil. **Chemosphere**, v. 277, p. 130232, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130232>

YAHYA, N.; AZIZ, F.; JAMALUDIN, N. A.; MUTALIB, M. A.; ISMAIL, A. F.; SALLEH, W. N. W. A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7411–7425, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.051>

YAMADA, I.; FUJII, H.; TAKAMATSU, A.; IKENO, H.; WADA, K.; TSUKASAKI, H.; KAWAGUCHI, S.; MORI, S.; YAGI, S. Bifunctional Oxygen Reaction Catalysis of Quadruple Manganese Perovskites. **Advanced Materials**, v. 29, n. 4, p. 1–6, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201603004>

YANG, L.; WANG, J.; WAN, Y.; LI, Y.; XIE, H.; CHENG, H.; JIN, H. Structure and effective visible-light-driven photocatalytic activity of a $-NiMoO_4$ for degradation of methylene blue dye. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 664, p. 756–763, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.037>

YANG, S.; HUANG, Z.; WU, P.; LI, Y.; DONG, X.; LI, C.; ZHU, N.; DUAN, X.; DIONYSIOU, D. D. Rapid removal of tetrabromobisphenol A by $A-Fe_2O_3-x@Graphene@Montmorillonite$ catalyst with oxygen vacancies through peroxymonosulfate activation: Role of halogen and A-hydroxyalkyl radicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 260, n. August 2019, p. 118129, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118129>

YANG, Y.; CAO, Z.; JIANG, Y.; LIU, L.; SUN, Y. Photoinduced structural transformation of $SrFeO_3$ and $Ca_2Fe_2O_5$ during photodegradation of methyl orange. **Materials Science and Engineering B**, v. 132, p. 311–314, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.03.031>

YE, Q.; WU, J.; WU, P.; WANG, J.; NIU, W.; YANG, S.; CHEN, M.; REHMAN, S.; ZHU, N. Enhancing peroxymonosulfate activation of Fe-Al layered double hydroxide by dissolved organic matter: Performance and mechanism. **Water Research**, v. 185, n. July 2020, p. 116246, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116246>

YU, K.; YANG, S.; BOYD, S. A.; CHEN, H.; SUN, C. Efficient degradation of organic dyes by BiAgxOy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 197, p. 88–96, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.056>

YUAN, R.; RAMJAUN, S. N.; WANG, Z.; LIU, J. Effects of chloride ion on degradation of Acid Orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process : Implications for formation of chlorinated aromatic compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 196, p. 173–179, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.007>

ZAZYCKI, M. A.; GODINHO, M.; PERONDI, D.; FOLETTI, E. L.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 57–65, 2018.

ZENG, L.; PENG, T.; SUN, H.; YANG, J.; LI, Y.; QIN, Y. Fe-doped LaNi_{1-x}Fe_xO₃ perovskite oxides for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 297, n. February, p. 122033, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122033>

ZEPP, R. G.; WOLFE, N. L. E. E.; BAUGHMAN, G. L.; HOLLIS, R. C. Singlet oxygen in natural waters. **Nature**, v. 267, n. 5610, p. 421–423, 1977. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/267421a0>

ZHANG, G.; GONG, J.; GAN, H.; LÜ, F. The induced synthesis of mixed phase niobate by Cu doping and its photocatalytic property. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 41, p. 9791–9797, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.108>

ZHANG, L.; NIE, Y.; HU, C.; QU, J. Enhanced Fenton degradation of Rhodamine B over nanoscaled Cu-doped LaTiO₃ perovskite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 418–424, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.015>

ZHANG, S.; DING, F.; LUO, X.; LIN, X. Facile synthesis of hierarchical Mo-doped S / BiOCl heterostructured spheres and its excellent photo / thermocatalytic activity under near room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 673, p. 93–101, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.230>

ZHANG, Y.; SHEN, Y. Wastewater irrigation : past, present, and future. **Wires Water**, v. 6, n. June, p. 1–6, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/wat2.1234>

ZHANG, Y.; ZENG, Z.; HO, D. Mn dopant induced high-valence Ni³⁺ sites and

oxygen vacancies for enhanced water oxidation. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 4, n. 7, p. 1993–1999, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0qm00300j>

ZHANG, Y.; ZHOU, M. A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values. **Journal of Hazardous Materials**, v. 362, n. September 2018, p. 436–450, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.035>

ZHAO, E.; KUO, Y. M.; CHEN, N. Assessment of water quality under various environmental features using a site-specific weighting water quality index. **Science of the Total Environment**, v. 783, p. 146868, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146868>

ZHAO, H.; DUAN, Y.; SUN, X. Synthesis and characterization of CaTiO₃ particles with controlled shape and size. **New Journal of Chemistry**, v. 37, n. 4, p. 986–991, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3nj40974k>

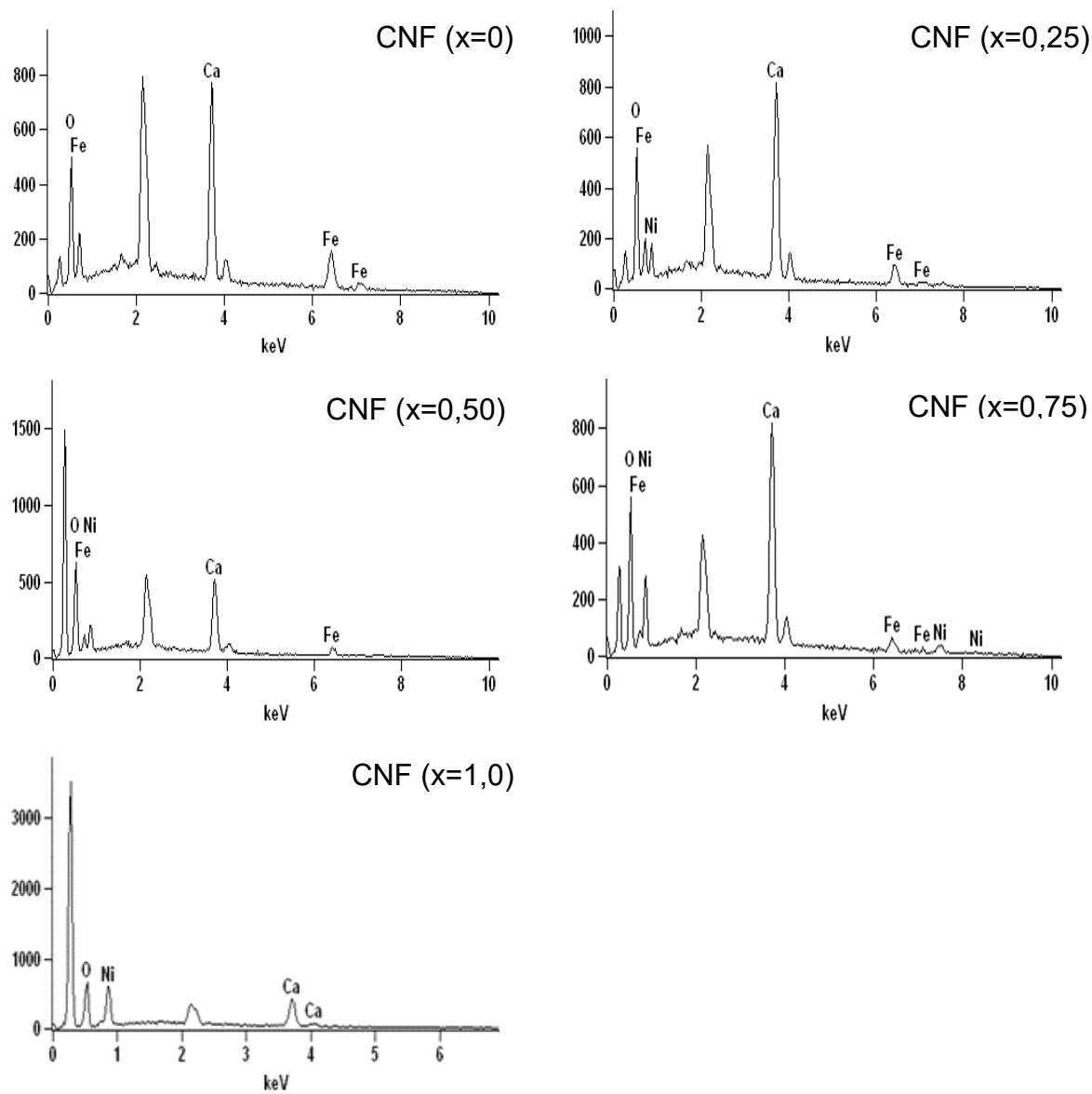
ZHAO, Y.; HUANG, B.; AN, H.; DONG, G.; FENG, J.; WEI, T.; REN, Y.; MA, J. Enhanced activation of peroxymonosulfate by Sr-doped LaFeO₃ perovskite for Orange I degradation in the water. **Separation and Purification Technology**, v. 256, n. October 2020, p. 117838, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117838>

ZHONG, W.; JIANG, T.; DANG, Y.; HE, J.; CHEN, S.; KUO, C.; KRIZ, D.; MENG, Y.; MEGUERDICHIAN, A. G.; SUIB, S. L. Mechanism studies on methyl orange dye degradation by perovskite-type LaNiO_{3-δ} under dark ambient conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 549, p. 302–309, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.10.013>

ZHU, H.; ZHANG, P.; DAI, S. Recent Advances of Lanthanum-Based Perovskite Oxides for Catalysis. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 11, p. 6370–6385, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01667>

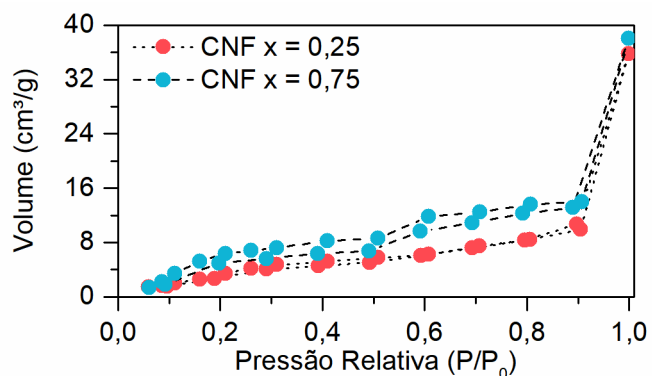
ZHU, J.; LI, H.; ZHONG, L.; XIAO, P.; XU, X.; YANG, X.; ZHAO, Z.; LI, J. Perovskite oxides: Preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. **ACS Catalysis**, v. 4, n. January 2014, p. 2917–2940, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cs500606g>

APÊNDICE A

Figura A1 – EDX dos catalisadores CNF ($0 \leq x \leq 1,0$)

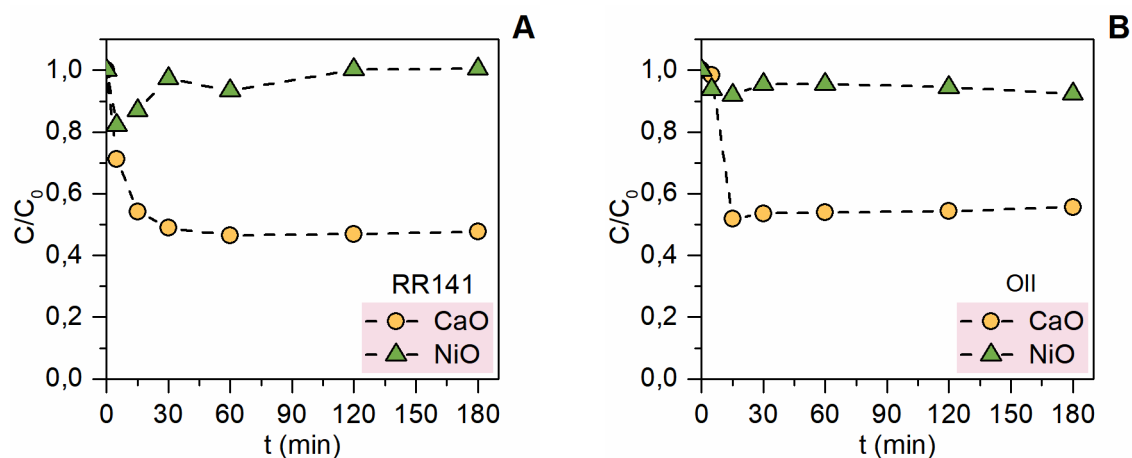
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A2 – Isoterma de adsorção de N_2 : **A**, CNF(x=0.25). **B**, CNF x=0,75.



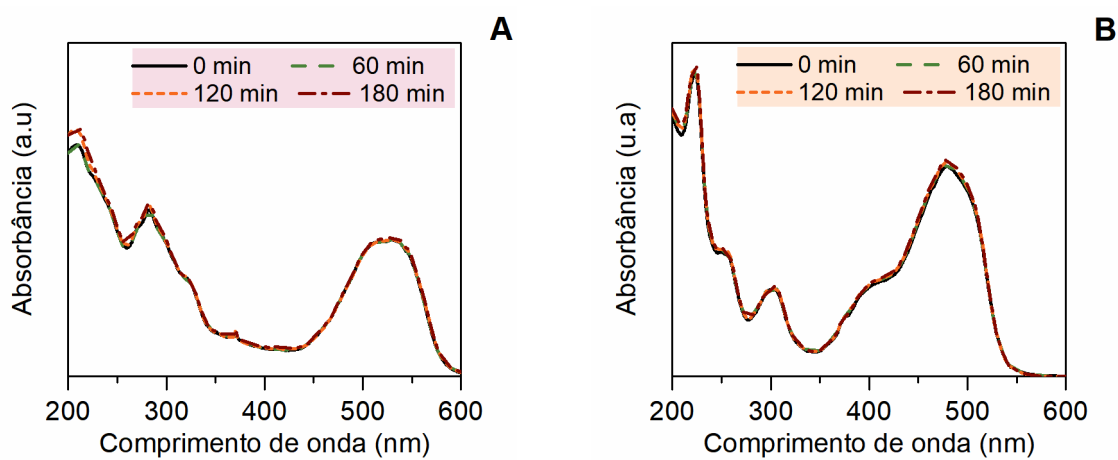
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A3 – Degradação de contaminantes por CaO e NiO após 3h: **A**, corante RR 141. **B**, corante Oil. **Condições experimentais:** dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, agitação magnética e condição escura.



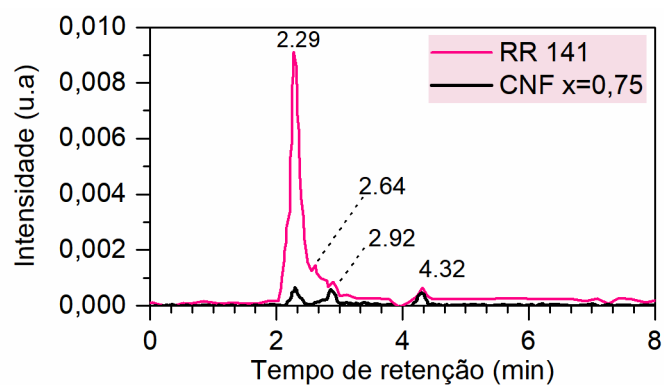
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A4 – Espectros UV-Vis das soluções de controle (20 g L⁻¹) contendo os corantes: **(A)** RR 141 e **(B)** OII.



Fonte: Elaborado pelo autor.

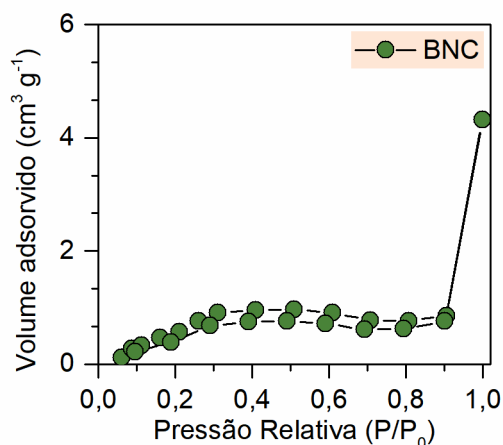
Figura A5 – Corrida cromatográfica de HPLC da solução inicial RR 141 e da solução RR 141 degradada por CNF x=0,75 por 180 min.



Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE B

Figura B1 – **A**, Isoterma B. E. T. de adsorção-dessorção de N₂: do catalisador BNC



Fonte: Elaborado pelo autor.

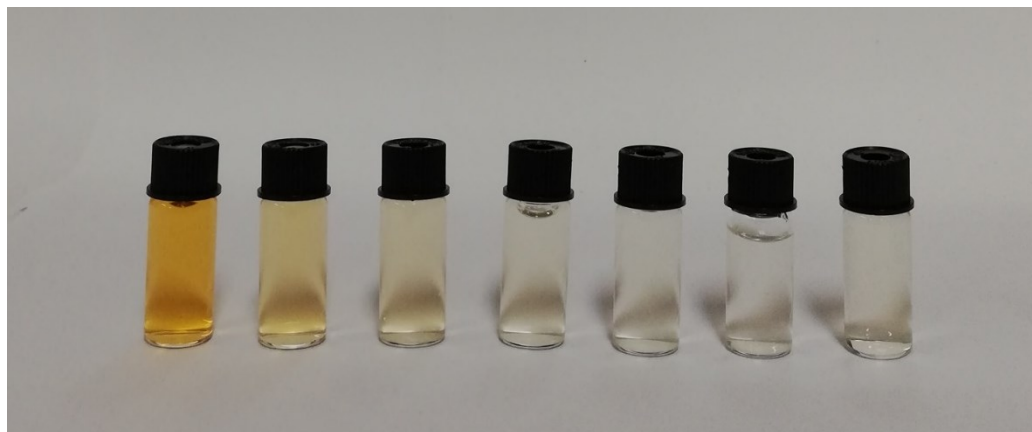
Tabela B1 – Análise quantitativa de fases a partir do método de Rietveld, dos catalisadores MNiCuO₃ preparados.

Amostra	Resultados Rietveld (TOPAS)			
BNC	71.5 % BaCuO ₂ (ICSD 1049)	21 % BaNi _{0,83} O _{2,5} (ICSD 078016)	7.5 % NiO (ICSD 76640)	Rwp : 4.98 GOF : 3.89
	58 % Sr ₂ CuO ₃ (ICSD 151812)	13 % SrCuO ₂ (ICSD 83051)	22 % NiO (ICSD 76640)	7 % Sr ₂ (OH) ₂ (Cu(OH) ₄) (ICSD 200776)
SNC	58 % Sr ₂ CuO ₃ (ICSD 151812)	13 % SrCuO ₂ (ICSD 83051)	22 % NiO (ICSD 76640)	7 % Sr ₂ (OH) ₂ (Cu(OH) ₄) (ICSD 200776)
	58 % Sr ₂ CuO ₃ (ICSD 151812)	13 % SrCuO ₂ (ICSD 83051)	22 % NiO (ICSD 76640)	7 % Sr ₂ (OH) ₂ (Cu(OH) ₄) (ICSD 200776)
CNC	64 % Ca ₂ CuO ₃ (ICSD 16216)	34% Ni _{0,75} Cu _{0,25} O (ICSD_61549)	2 % CaO (ICSD 26959)	Rwp: 3.42 GOF : 1.96
	64 % Ca ₂ CuO ₃ (ICSD 16216)	34% Ni _{0,75} Cu _{0,25} O (ICSD_61549)	2 % CaO (ICSD 26959)	Rwp: 3.42 GOF : 1.96

Fonte: Elaborado pelo autor.

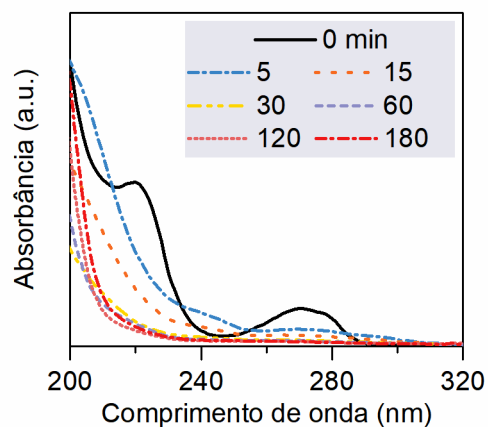
APÊNDICE C

Figura C1 – Variação da intensidade de cor da solução de OII ao longo do tratamento por SNF.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura C2 – Mudanças espectrais de UV-Vis de BPA pelo catalisador SNF em função do tempo de reação.



Fonte: Elaborado pelo autor.