

UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA PRÓ REITORIA DE PÓS -GRADUAÇÃO E PESQUISA CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS -GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE DO SISTEMA DE FOTOCATALISADORES SrZrxSn_{1-x}O₃ DESTINADOS A DEGRADAÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO UTILIZANDO PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS

CAMPINA GRANDE 2016

YOHANNA RIBEIRO KLAFKE

Avaliação da performance do sistema de fotocatalisadores SrZr_xSn_{1-x}O₃ destinados a degradação do corante Remazol amarelo ouro utilizando planejamentos experimentais

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento aos requisitos necessários para obtenção do título de mestre.

ORIENTADOR(A): PROF^a.: SIMONE DA SILVA SIMÕES CO-ORIENTADOR(A): PROF^a. Dr^a. MARY CRISTINA FERREIRA ALVES

CAMPINA GRANDE – PB

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

K631a Klafke, Yohanna Ribeiro.

Avaliação da performance do sistema de fotocatalisadores SrZrxSn1-xO3 destinados a degradação do corante Remazol amarelo ouro utilizando planejamentos experimentais [manuscrito] / Yohanna Ribeiro Klafke. - 2016.

93 p. : il. color.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.

"Orientação: Profa. Dra. Simone da Silva Simões, Departamento de Química".

Tratamento de efluentes. 2. Efluentes têxteis. 3.

Processos oxidativos avançados. 4. Fotocatilasadores. I. Título.

 21. ed. CDD 628.445

YOHANNA RIBEIRO KLAFKE

AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE DO SISTEMA DE FOTOCATALISADORES SRZR_XSN_{1-X}O₃ DESTINADOS A DEGRADAÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO UTILIZANDO PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 31 105 12016.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento aos requisitos necessários para o título de mestre.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. SIMONE DA SILVA SIMÕES

(Orientadora – Universidade Estadual da Paraíba-UEPB)

Prof. Dra. MARY CRISTINA FERREIRA ALVES

Mary Bristing Ferrera Alvos

(Co-orientadora - Universidade Estadual da Paraíba-UEPB)

Prof. Dr. FERNANDO FERNANDES VIEIRA

(Examinador interno - Universidade Estadual da Paraíba-UEPB)

Dr. EDILENE DANTAS TELES MOREIRA

Edilene D.T. Moreira

(Examinador externo - Universidade Federal da Paraiba)



AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por tornar possível todas essas conquistas em minha vida.

A minha mãe Elaine, minha melhor amiga, quem me ajuda todos os dias e ao meu Pai Gildo por terem me dado a oportunidade de pertencer a essa família.

Ao meu noivo Gustavo Soares, meu maior incentivador para a conclusão deste trabalho, a quem esteve presente comigo em todos os momentos me ajudando me aconselhando, muito obrigada, você é um exemplo de determinação em minha vida.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Simone da Silva Simões por acreditar no meu potencial e tornar esse momento possível.

A minha co-orientadora Prof^a. Dr^a. Mary Alves, pelos ensinamentos e pela ajuda fundamental para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Á minha amiga Geovânia Cordeiro, pelas aulas de química, pelo incentivo, pela amizade e por toda ajuda sempre. Sem sua presença, todo esse período poderia ter sido muito mais difícil.

Aos meus amigos do laboratório, Aluízio, Virginia, Fernanda, Edilma, Andreza, Ysa, Wilza, Eyre sem os quais minha passagem por aqui não teria sido a mesma, nem tão alegre, nem tão proveitosa, nem tão especial. Pelas conversas, pelos desabafos, pelas trocas de conhecimentos e informações.

Ao Pós doc Josivandro, grande parceiro de laboratório, o qual me ajudou bastante ao longo deste mestrado.

A Emanuela Coutinho aluna do PIBIC pela inestimável ajuda, disponibilidade, preocupação e responsabilidade em relação a essa pesquisa. Pessoa muito especial, de um coração muito generoso, minha gratidão.

A Sabrina Lira aluna do PIBIC, por sua disponibilidade, competência e ajuda em relação a essa pesquisa.

Aos professores das disciplinas que cursei onde pude aprender e compartilhar conhecimentos.

Ao laboratório Estação experimental de tratamentos biológicos de esgoto (EXTRABES - UEPB) pela acolhida, pela disponibilidade de aparelhos e reagentes.

Ao Laboratório de pesquisas em Ciências Ambientais (LAPECA – UEPB) pela disponibilidade do aparelho para a realização das análises de fotodegradação.

Ao laboratório de combustíveis – LACOM-UFPB, pelas caracterizações dos materiais dessa pesquisa.

A minha banca de qualificação na pessoa do Prof^o. Dr^o Rodrigo Oliveira, e Prof^o. Dr^o Fernando Fernandes pelas inestimáveis contribuições em relação a este trabalho.

A minha banca de defesa na pessoa do Prof^o. Dr^o Fernando Fernandes e da Dr^a Edilene Moreira meu muito obrigada pela disponibilidade e contribuição para o enriquecimento deste trabalho.

E a CAPES pela concessão da bolsa e recursos financeiros para essa pesquisa.

RESUMO

A contaminação de águas por efluentes têxteis acarreta poluição visual. Além disso, muitos corantes ou seus subprodutos apresentam-se carcinogênicos e/ou mutagênicos para a biodiversidade aquática. O tratamento de efluentes contaminados pode ocorrer por processos físicos, biológicos ou químicos. Dentre os processos químicos, os POA's vem sendo bastante utilizados, principalmente por garantir uma efetiva degradação dos contaminantes. Dentre os POA's mais utilizados podem-se destacar a fotocatálise heterogênea. Os catalisadores mais aplicados são: TiO2, ZnO, FeO3, SiO2, ZnS. Os óxidos metálicos mistos, de fórmula geral ABO3, chamados de perovskita, atuam como fotocatalisadores e constituem em estruturas versáteis capazes de originar uma grande família de sólidos com excelentes propriedades físicas. As perovskitas do tipo ABO₃ modificadas, como o sistema semicondutor SrZr_xSn_{1-x}O₃, tem demonstrado bons resultados para a degradação de corantes têxteis em efluentes. O presente trabalho avaliou a performance dos óxidos resultantes de modificações estruturais do sistema de perovskitas SrZrxSn1-xO3 (x = 0,25; 0,50 e 0,75) em relação a descoloração do corante Remazol amarelo ouro. Os óxidos sintetizados foram caracterizados por Difração de Raio x, Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível. Para avaliar a performance desses óxidos foi elaborado dois tipos de planejamento experimental: o fatorial 2⁴, e o modelo de Box-Behnken 3⁴. Os fatores analisados foram: modificação estrutural, massa de óxido, tempo de exposição e número de lâmpadas UVC. A descoloração do corante foi relacionada a atenuação do comprimento de onda 411 nm, utilizando-se a espectroscopia UV-vis. De acordo com a análise dos resultados obtidos para o planejamento fatorial 2⁴, pode-se concluir que a melhor performance de descoloração é obtida quando utiliza-se o óxido SrZr_{0.25}Sn_{0.75}O₃, por um tempo de exposição de aproximadamente 3h com 1 lâmpada UVC. Para o modelo de box-behnken, a melhor performance de descoloração é obtida utilizando-se o óxido SrZr_{0.50}S_{n0.50}O₃ ou o SrZr_{0.25}Sn_{0.75}O₃, por um tempo de aproximadamente 6 horas em contato com 2 lâmpadas UVC.

Palavras chave: Peroviskta, fotocatálise heterogênea, planejamento experimental.

ABSTRACT

Water contamination by textile affluent has been consider an important environment problem in the modern society. It leads to visual pollution, DBO increasing, and many dyes and their sub products present themselves mutagens for the aquatic biodiversity. The treatment of contaminated affluent can be made by using physical, biological, or chemical process. Among the chemical processes, POA's has been frequently used, in special, to guarantee an effective degradation of the contaminants. Among the most used POA's, we highlight the heterogeneous photocatalysis. The most used catalysts are: TiO₂, ZnO, FeO₃, SiO₂, ZnS. The mixed metallic oxides, de general formula ABO₃, named as perovskite, act as photocatalysts and consist of versatile structurers capable of originating a big family of solids with excellent physical properties. The perovskites, such as the, such as the semiconductor system rZr_xSn_{1-x}O₃ has demonstrated good results for degrading the textile dyes in affluent. This work evaluated the performance of the oxides that result from structural modifications of the perovskite system $SrZr_xSn_{1-x}O_3$ (x = 0.25; 0.50 and 0.75) with respect to the discoloration of the yellow gold Remazol dye. The synthesized oxides were characterized by X-ray diffraction, Raman Spectroscopy, and Absorption Spectroscopy in the UV-Visible Region. To evaluate the performance of these oxides, we elaborated two types of experimental planning: the factorial design 2⁴, and the Box-Behnken design 3⁴. The analyzed factors were: structural modification, oxide mass, exposition time, and number of UV bulbs. The dye discoloration was related to the attenuation of the size of the wave 411 nm, by using UV-vis spectrophotometer. According to the analysis of the results of the factorial design 2⁴, the SrZr_{0.25}Sn_{0.75}O₃ oxide presented a better performance than the others in the conditions of 3h of exposition in the presence with 1 UVC bulb. In the Box-behnken model, the SrZr_{0.50}S_{n0.50}O₃ and the SrZr_{0.25}Sn_{0.75}O₃ presented the best discoloration in the time of 6h of exposition with 2 UVC bulbs.

Keywords: Perovskite, heterogeneus photocatalysis, experimental design

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Estruturas moleculares dos corantes Remazol: (a) preto remazol, (b)
alaranjado remazol 3R e (c) amarelo ouro remazol RNL
Figura 3.2: Esquema mostrando os princípios eletrônicos envolvidos no processo
fotocatalítico. 19
Figura 3.3: Níveis energéticos dos materiais
Figura 3.4: Modelo esquemático do SrSnO3 - Estrutura ortorrômbica
Figura 3.5: Distribuição simétrica dos pontos experimentais em torno de um experimento
ponto central
Figura 3.6: Cubo para o modelo Box-Behnken. 29
Figura 4.1: Fluxograma de síntese da resina polimérica no sistema SrZrxSn1-xO _{3.} 32
Figura 4.2: Esquema representado metodologia experimental utilizada
Figura 4.3: Reator fotocatalítico utilizado para a realização dos experimentos 38
Figura 5.1:Padrões de DRX do sistema SrZrxSn1-xO3 calcinado a 700 °C por 2 horas.
39
Figura 5.2: Espectros Raman do sistema modificado SrZr _x Sn _{1-x} O ₃ : (A) SrSnO ₃ ; (B)
$SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O_{3}; (C) \ SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O_{3}; (D)SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O_{3} \ e \ (E) \ SrZrO_{3}. \$
Figura 5.3: Espectros de absorção do Uv-visível para o sistema
Figura 5.4: Espectro de absorção UV-vis do corante remazol amarelo ouro, em destaque
sua banda e seu respectivo comprimento de onda (411 nm)
Figura 5.5: Gráfico de pareto para efeitos padronizados para o planejamento fatorial 2 ⁴ .
48
Figura 5.6: Interpretação conjunta dos dois efeitos significativos para o planejamento
fatorial 2 ⁴
Figura 5.7: Espectros de absorção UV-vis do corante remazol amarelo ouro na
concentração de 5 ppm
Figura 5.8: Média dos espectros de absorção UV-vis do corante remazol amarelo ouro na
concentração de 5 ppm, para os experimentos que ficaramsobre a bancada (branco -
padrão) em 0h (cinza), 3 horas (vermelho), 6 horas (azul) e 9 horas (roxo) 53
Figura 5.9: Espectros de absorção UV-vis dos experimentos para avaliação da capacidade
de degradação do corante remazol amarelo ouro na concentração 5 ppm, em relação a
modificação estrutural do óxido

Figura 5.10: Gráfico representado os tempos de 0h, 3h, 6h e 9h em relação a degradação
(valor de absorbância) do óxido
Figura 5.11: Soluções(a) e (b) do corante após serem utilizados nos testes fotocatalíticos
representados pelos experimentos 21 e 20, respectivamente. E solução (c) representando
o branco padrão (concentração inicial) do experimento
Figura 5.12: Gráfico de Pareto para efeitos padronizados, para o modelo Box-Behnken 3 ⁴
Figura 5.13: Gráfico de superficie de resposta, mostra o efeito da interação entre tempo e número de lâmpadas para o modelo Box-Behnken 3 ⁴
Figura 5.14: Gráfico de superficie de resposta, mostra a relação entre o tempo e a
composição do óxido para o modelo Box-Behnken 3 ⁴ 61

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados	13
Tabela 3.2: Niveis e fatores codificados para um modelo Box-Behnken de um sistema	l
de três variáveis.	29
Tabela 4.1: Fatores analisados e níveis mínimo e máximo	34
Tabela 4.2: Planejamento fatorial 2 ⁴ codificado	34
Tabela 4.3: Fatores analisados em mínimo, médio e máximo.	36
Tabela 4.4: Planejamento Box Behnken 3 ⁴ codificado.	37
Tabela 5.1: Frequências (cm-1) das bandas de absorção do Raman e designações para	as
amostras SrZrxSn1-xO3 tratadas a 700 °C por 2horas.	42
Tabela 5.2: Valores de "band gap" calculados a partir dos espectros de absorção do	
sistema SrZrxSn1-xO3 pelo método de Wood e Tauc (WOOD & TAUC, 1972)	44
Tabela 5.3: Decodificação da matriz de planejamento fatorial 2 ⁴	46
Tabela 5.4: Cálculos dos efeitos e erro padrão para o planejamento fatorial 2^4	47
Tabela 5.5: Análise de variância para o planejamento fatorial 2 ⁴	.50
Tabela 5.6: Decodificação da matriz do modelo Box Behnken 3 ⁴	51
Tabela 5.7: Análise de variância para o modelo Box-Behnken 3 ⁴	58
Tabela 5.8: Cálculos dos efeitos e erro padrão para o modelo de Box-Behnken 3 ⁴	.58

LISTA DE ABREVIATURAS

BC Banda de condução

BV Banda de valência

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

DQO Demanda Química de Oxigênio

DRX Difratometria de Raio-X

e⁻ Elétron

Eg Energia de *Band Gap*

Ev Elétron-volt

POA's Processos Oxidativos Avançados

RNL Remazol Amarelo Ouro

UV Ultra-violeta

Hv Energia em Volts

h_{bv}+ Sitio oxidante

ebe- Sitio redutor

M.O. Matéria orgânica

D.O.E. Design of experiments

DBO Demanda bioquimica de oxigênio

UV Ultra violeta

VIS Visível

RS Superficie de resposta

Sumário

1 INTRODUÇAO	1
2 OBJETIVO	4
2.1 Objetivos específicos	4
3. REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 Industria têxtil	5
3.2 Corantes	6
3.2.1 Corante Amarelo ouro remazol RNL	8
3.3 Qualidade da água e legislação	9
3.4 Tratamento de efluentes contaminados por corantes	10
3.4.1 Processos físicos	10
3.4.2 Degradação biológica	11
3.4.3 Degradação química	11
3.5 Processos oxidativos avançados (POA's)	12
3.5.1 Processo utilizando H ₂ O ₂ / UV	14
3.5.2 Processo utilizando reagentes de fenton	15
3.5.3 Fotocatálise heterogênea	16
3.6 Fotocatilasadores	20
3.6.1 Estrutura do óxido SrZrxSn _{1-x} O ₃	21
3.6.2 Método Pechini	22
3.7 Planejamento e otimização de experimentos	23
3.7.1 Planejamentos fatoriais	25
3.7.1.1 Tipos de planejamento fatorial	27
3.7.2 Modelo de Box-behnken	28
4. MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1. Síntese e caracterização do catalisador SrZr _x Sn _{1-x} O ₃	31
4.2 Caracterização dos Compostos	32
4.2.1 Difração de Raios X	32
4.2.2 Espectroscopia Raman	33
4.2.3 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível	33
4.3 Elaboração dos planejamentos experimentais	33
4.3.1 – Planejamento fatorial 2 ⁴	33
4.3.2 Modelo de Box – behnken 3 ⁴	36
4.4. Sistema fotocatalítico	37
4.5 Avaliação estatística	
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1 Caracterização do óxido	39
5 1 1 - Difração de Rajos-X	39

5.1.2 Espectroscopia Raman	40
5.1.3 Espectroscopia UV-visível	43
5.2 Planejamento fatorial 2 ⁴	45
5.2.1 Espectros de absorção do corante remazol Amarelo ouro	45
5.2.2 Análise estatistica Planejamento fatorial 2 ⁴	45
5.3 Modelo Box-Behnken	50
5.3.1 Espectros de absorção do corante Remazol Amarelo Ouro	52
5.3.2 Análise estatística do Modelo Box Behnken	57
6.CONCLUSÕES	62
7. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	64

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. No Brasil, apesar de existirem normas e legislações para minimizar esses impactos no ambiente, como a resolução CONAMA 357, as mesmas muitas vezes não são aplicadas e não tem fiscalização adequada (NOGUEIRA & JARDIM, 1998; MATTAR, et. al., 2012).

Nas últimas décadas o desenvolvimento populacional trouxe consigo a crescente demanda de bens de consumo, provocando um grande desenvolvimento industrial de diversos seguimentos comerciais, entre eles o setor têxtil. Com o avanço industrial, os corantes utilizados para tingimento passaram a ser sintéticos e potencialmente danosos ao meio ambiente. A demanda desse tipo de indústria vem aumentando gradativamente, e consequentemente, a contaminação de efluentes durante os processos de tingimento vem se tornando um problema grave para o meio ambiente. O setor têxtil gera diariamente grandes volumes de efluente contaminado, que se não tratado e disposto de forma correta podem causar sérios problemas ambientais (CATANHO et al., 2006).

A contaminação de águas por efluentes têxteis acarreta poluição visual, devido a cor que a mesma produz em rios e lagos e aumento da demanda química de Oxigênio. Além disso, muitos corantes ou seus subprodutos apresentam-se carcinogênicos e/ou mutagênicos para a biodiversidade aquática (KUNZ et al., 2002; CATANHO et al., 2006). Os efluentes têxteis costumam apresentar altas concentrações de cloro proveniente dos processos de alvejamento, o que pode levar a formação de compostos organoclorados, triahalometanos e cloraminas. (PINHEIRO *et al.*, 2004; THORGEIRSSON et al., 1999, KANG et al., 1999).

A remoção destes contaminantes vem se tornando objeto de estudo pois, são um dos maiores problemas ambientais enfrentados pela indústria. O tratamento de efluentes contaminados por corantes pode se dar a partir de processos físicos, biológicos ou químicos. A literatura tem reportado trabalhos envolvendo a degradação deste tipo de contaminante por processos biológicos (sistemas de lodo ativado, lagoas aeradas) (CORREA et al., 2009) processos físicos (filtração, coagulação/floculação), processos químicos (precipitação química, oxidação química, adsorção (KUNZ et al., 2002; VASQUES et al., 2011; DOTTO et al., 2011) e processos fotocatalíticos (CATANHO et al., 2006).

A maioria das técnicas físicas são conhecidas como pré tratamento já que não promovem a total eliminação do agente poluente, mas somente sua separação de fase, permitindo a concentração dos contaminantes em uma fase, para posterior degradação, como o caso da adsorção e filtração. Os tratamentos biológicos, como a utilização dos sistemas de lagoas aeradas e de lodos ativados, vêm sendo bastante aplicados, no entanto produzem grandes quantidades de lodo, o qual deve ser devidamente destinado, o que aumenta o custo do processo, como também requer um maior tempo para que os efluentes atinjam os padrões exigidos pelas normas e legislações, como as que estão descritas na Resolução CONAMA nº 357/2005 (REZENDE et al., 2012).

Dentre os processos químicos, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) vem sendo estudados e bastante utilizados, principalmente por garantir uma efetiva degradação dos contaminantes. Os POA's geram radicais hidroxila, que consiste em um poderoso agente oxidante, uma vez que os radicais hidroxila gerados são altamente reativos e pouco seletivos, podendo atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias (PERALTA-ZAMORA et al.,1999; MALATO el al., 2002).

Os POA's caracterizam-se por transformar poluentes com estruturas complexas em substâncias mais simples e biodegradáveis como o dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, por meio de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, como os radicais hidroxila, levando a uma degradação mais eficiente. Geralmente utilizam uma combinação de agentes de oxidação (tais como H₂0₂ ou O₃), irradiação (tal como ultra-som ou UV), e catalisadores (tal como iõns metálicos ou fotocatalisadores) como um meio para gerar radicais hidroxila.O radical hidroxila é um dos mais fortes oxidantes inorgânicos ao lado de flúor elementar. (HUANG et al., 1993; KSIBI et al., 2003) Seu uso têm a vantagem de não gerar resíduos sólidos (se utilizado no sistema um suporte) e que alcança ótimos níveis de mineralização para muitos poluentes orgânicos, pois este radical não é seletivo e promove a degradação de muitos compostos orgânicos.

Dentre os POA's mais utilizado pode-se destacar a Fotocatálise heterogênea que se baseia na ativação de um semicondutor (catalisador) por luz solar ou artificial. Os catalisadores mais aplicados são: TiO₂, ZnO, FeO₃, SiO₂, ZnS,. onde apresentam resultados promissores na degradação de corantes em água (COSTA et al.; 2004; CERVANTES et al., 2009). Os óxidos metálicos mistos, de fórmula geral ABO₃, também chamados perovskita (TONIOLO et al., 2012), tais como, SrSnO₃ e CaSnO₃, atuam como fotocatalisadores (JUNPLOY et al., 2013). Esses compostos constituem estruturas

versáteis capazes de originar uma grande família de sólidos e foram inicialmente estudados por possuírem excelentes propriedades físicas como:ferroeletricidade, piezoeletricidade, piroeletricidade e efeitos magnéticos (TONIOLO et al., 2012).

As perovskitas do tipo ABO₃ modificadas, como o sistema semi condutor SrZr_xSn_{1-x}O₃, tem demonstrado bons resultados para a degradação de corantes têxteis em efluentes, indicando que seu uso é adequado para efluentes industriais. No entanto, a fim de avaliar a capacidade de degradação dessas peroviskitas, é necessário otimizar alguns parâmetros experimentais como modificação estrutural, quantidade de óxido a ser utilizada, exposição a luz UVC e tempo de contato do óxido com o corante. Para isto, neste trabalho serão utilizados planejamentos experimentais do tipo fatorial e Box Behnken.

O planejamento é uma ferramenta baseada na abordagem estatística. Essa ferramenta permite determinar a influência de variáveis independentes e suas interações cruzadas em experimentos (SWAMINATHAN et al., 2003). O uso dessa metodologia possibilita o planejamento de experimentos de maneira eficiente e econômica, produzindo resultados confiáveis (BARROS NETO et al., 2010).

2 OBJETIVO

Avaliar a performance relativa dos óxidos resultantes de modificações estruturais do sistema de perovskitas $SrZr_xSn_{1-x}O_3$ em relação a degradação (descoloração) do corante remazol amarelo ouro utilizando métodos de planejamento e otimização de experimentos.

2.1 Objetivos específicos

Caracterizar as propriedades fotocatalíticas do sistema o SrZrxSn_{1-x}O₃;

Avaliar a degradação fotocatalítica do corante Remazol Amarelo Ouro pelas peroviskitas modificadas;

Otimizar os fatores experimentais para a otimização da fotodegradação de corantes têxteis;

Avaliar de forma simultânea os fatores que influenciam na fotodegradação do corante têxtil a partir de planejamentos experimentais.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Industria têxtil

O crescimento populacional e o aumento das atividades industriais, tem gerado graves problemas ambientais cada vez mais críticos e frequentes, podendo ser observados através de alterações na qualidade do solo, ar e água. (KUNZ et. al., 2002).

A indústria têxtil promove a transformação de fibras em fios, de fios em tecidos e de tecidos em peças de vestuário, artigos têxteis como: roupa de cama e mesa, tapetes, cortinas, cintos de segurança entre outros. A indústria têxtil desempenha importante papel na economia brasileira. De acordo com Instituto Brasileiro de Geografia e Estatistica IBGE (2005), ela é responsável por mais de 12% dos empregos do setor industrial (fabricação e confecção de vestuários), este setor é um dos que mais empregam no nordeste brasileiro (BAZZO, 2005). Podendo consumir de 25 a 250 m³ de água por tonelada de fibra processada, sendo que o consumo depende do tipo de processo, do equipamento utilizado, da qualidade do produto final e do tipo de fibra beneficiada (IGNACHEWSKI et al, 2010).

Existem vários tipos de corantes que são usados em muitas indústrias, tais como: têxteis, curtumes, de tintas, alimentícias, plásticas, de cosméticos, etc. Uma parte da quantidade de corantes utilizados é perdida durante o processo de fabricação que pode vir a causar problemas ambientais (TANAKA *et al.*, 2000). Estima-se que pelo menos 20% dos corantes têxteis utilizados no processo sejam descartados em efluentes devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação de tintura nas fibras (ZANONI e CARNEIRO, 2001). Dentro deste contexto, o setor têxtil, devido a seu grande parque industrial instalado no Brasil, gera grandes volumes de efluentes, caracterizados por apresentar-se coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento industrial (O'NEIL et. al., 1999).

Esses efluentes quando não corretamente tratados em ambientes aquáticos, pode causar uma interferência nos processos de fotossíntese, assim como seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos dependendo da classe de corantes utilizados (CATANHO et. al., 2006). Esses efluentes, apresentam características de grande quantidade de sólidos suspensos, elevada demanda química e bioquímica de oxigênio e coloração bastante relevante, constituindo um dos efluentes mais complexos e problemáticos a serem tratados (AKSU, 2005, VASQUES et. al., 2011).

São eliminados nos efluentes industriais cerca de 90% das espécies químicas utilizadas para beneficiamento de fibras, incluindo os corantes, estes fatores acarretam à geração de grandes volumes de efluentes, os quais se caracterizam por apresentar elevada carga orgânica (CISNEROS et al., 2002).

Os parâmetros geralmente analisados para os corantes e seus efluentes relacionam-se a quantidade e conteúdo de metais pesados, coloração, biodegradabilidade e toxicidade para organismos aquáticos (OLIVEIRA, 2006, MATTAR et al., 2012)

3.2 Corantes

Os corantes podem ser definidos como substâncias que, se adicionada a outra substância, altera a cor desta. Os corantes são retidos no material por solução, adsorção, retenção mecânica ou por ligações químicas covalentes ou iônicas. Pode-se utilizar corantes para colorir materiais transparentes como líquidos, plásticos e películas, objetos translúcidos como tecidos e papel e para dar acabamento com coloração superficial a objetos opacos, como couro, alumínio e madeira tingidos, como também serem utilizados em alimentos (ARAÚJO et al, 2002).

Os corantes possuem dois componentes principais: o grupo cromóforo, que é a parte ou conjunto de átomos de uma molécula responsável por sua cor (absorve luz), é geralmente um receptor de elétrons; e o grupo funcional, que permite a fixação nas fibras do tecido (SAUER et al., 2002). O grupo funcional é chamado de auxocromo, e é responsável pela solubilidade do corante, podendo intensificar a cor dos cromóforos. Os mais importantes grupos auxocromos são -NH₂, - NR₂, -NHR, -COOH, -SO₃H, -OH e - OCH₃ (ZILLE et al., 2005) e o grupos cromóforos são -C=C-, -C=N-, - C=O, -N=N-, - NO₂ e -NO (ZILLE et al., 2005).

Os corantes mais utilizados pelas indústrias têxteis são os corantes azos que se caracterizam pela presença do grupo –N=N- ligado a sistemas aromáticos (TANG et al., 1995 e POULOPOULOS et al., 2006), a função azo indica os principais tipos de corantes reativos.

De acordo com Catanho et al.,(2006), os corantes têxteis podem ser classificados de acordo com o tipo de fibra do tecido no qual é utilizado; os corantes para nylon, algodão, poliéster, etc., pela forma como são fixados à fibra têxtil (GUARATINI et al., 2000); ou pelo tipo de estrutura química, como por exemplo: azo, antroquinona e indigóides (GUARATINI et. al., 2000, KUNZ et. al., 2002). Segundo (TANG, et. al.,

1995, GUARATINI & ZANONI, 2002, KUNZ et. al., 2002, ZILLE et al., 2005), os corantes ácidos, básicos, diretos, azóicos e reativos, são os principais corantes utilizados na indústria têxtil e de curtume, que são classificados conforme sua forma de fixação à fibra têxtil (tinturaria):

<u>Corantes ácidos:</u> possuem como estruturas moleculares mais comuns: azo, antraquinona e triarilmetano. São altamente solúveis em água devido à presença de grupos sulfônicos ácidos, são corantes aniônicos e comumente apresentam um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular. Possuem boa resistência e fornecem cores geralmente brilhantes.

<u>Corantes básicos:</u> São utilizados para fibras sintéticas como acrílico, seda e lã, e em menor quantidade para fibras naturais. São conhecidos como corantes catiônicos, possuem cor brilhante, boa resistência (exceto em fibras naturais) e apresentam elevado número de cores além de serem solúveis em água. Contribuem para a alcalinização das estações de tratamento. As estruturas quimicas mais comuns são: azo, diarilmetano, triarilmetano e antraquinona.

Corantes diretos:. São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. São chamados de corantes substantivos. As estruturas mais comuns são corantes azos sulfonados (SANTOS, 2008).

<u>Corantes azoicos:</u> Possuem uma alta fixação, são compostos coloridos insolúveis, são sintetizados na própria fibra durante o processo de tingimento. Necessitam de impregnação na fibra de um composto solúvel chamado de agente de acoplamento, em seguida é adicionado um sal que reage com agente de acoplamento sobre a fibra formando um corante insolúvel em água (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Corante reativo: Os corantes reativos são assim chamados devido a sua capacidade de formar ligações covalentes com os grupos hidroxila das fibras celulósicas, grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas. Estes corantes podem ser utilizados no tingimento de fibras celulósicas com boas características de tingimento, solidez e estabilidade química. Os principais tipos de corantes reativos contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Baseado nos grupos cromóforos, cerca de 20 a 30 diferentes grupos podem ser citados, mas entre eles, os grupos mais usados são os triarilmetanos, antraquinonas, ftalocianinas e corantes azos (LUCAS & PERES, 2006). Tem-se como exemplo desse

grupo os corantes reativos com grupos azo: preto remazol B, o alaranjado remazol 3R e o amarelo ouro remazol RNL (CATANHO et. al., 2006). (figura 3.1)

Figura 3.1: Estruturas moleculares dos corantes Remazol: (a) preto remazol, (b) alaranjado remazol 3R e (c) amarelo ouro remazol RNL.

Fonte: CATANHO, et. al., (2006).

3.2.1 Corante Amarelo ouro remazol RNL

O corante Amarelo ouro remazol, é um corante da classe dos reativos da função azo, com massa molecular de 563 g/mol de formula molecular C₁₆H₁₃O₁₀S₃N₄Na₂. É solúvel em água e reage com algumas fibras têxteis, formando uma ligação do tipo covalente. Pode ser usado em fibras celulósicas, em seda ou lã. A alta solubilidade em água e o estabelecimento da ligação covalente entre a fibra e o corante proporciona uma boa fixação e uma maior estabilidade se comparada a outros corantes (SOBREIRA et al., 2009).

A linha remazol da Hoechst (SOBREIRA, 2009), é composta por corantes reativos que contêm em sua estrutura um grupo sulfato-etilsulfônico (SO₂CH₂CH₂-OSO₃H), que é hidrolizado para vinil sulfônico (SO₂CH=CH₂) e forma uma ligação covalente forte com uma amina livre ou outro grupo substituinte na fibra (CATANHO et al., 2006) como mostra as reações I e II (MATTAR et. al., 2012):

$$R - SO_2 - CH_2 - CH_2 - OSO_3Na$$
 OH $R - SO_2 - CH = CH_2 + Na_2SO_4$ Eq. (3.1)
 $R - SO_2 - CH = CH_2 + O$ - celulose OH $R - SO_2 - CH_2 - CH_2 - O$ - celulose Eq. (3.2)

3.3 Qualidade da água e legislação

A contaminação dos recursos hídricos com diversos poluentes químicos representa, atualmente, um enorme risco tanto para o meio ambiente quanto para a saúde pública (MATTAR et al., 2011). Para a manutenção da saúde e qualidade de vida dos seres humanos e outras formas de vida a qualidade da água é de fundamental importância. Por isso, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental nos recursos hídricos, em diversos países. No Brasil, no entanto, este controle ainda é insuficiente e a ausência de processos de tratamento adequados, principalmente para efluentes, é uma realidade (NOGUEIRA & JARDIM et al., 1998).

A legislação brasileira que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes é a Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. A mesma não fixa valores máximos para o parâmetro cor, entretanto estabelece que o lançamento de resíduos não poderá modificar a característica original do corpo receptor, ou seja, visualmente não pode existir alteração (CONAMA, 2005).

Entre os parâmetros físico-químicos são considerados, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), oxigênio dissolvido (OD), cor, turbidez e pH. A inexistência de valores numéricos para o parâmetro cor, pode causar dificuldades em classificar um efluente como próprio para o lançamento, especialmente quando a fiscalização é feita exclusivamente em função das características do efluente (PALÁCIO et al., 2012).

3.4 Tratamento de efluentes contaminados por corantes

O tratamento de efluentes contaminados por corantes pode se dar a partir de processos físicos, biológicos ou químicos. A literatura tem citado trabalhos envolvendo a degradação deste tipo de contaminante por processos biológicos (sistemas de lodo ativado, lagoas aeradas) (CORREA et al., 2009), processos físicos (filtração, membrana, adsorção) (AL-DEGS et. al., 2000), processos químicos (precipitação química, oxidação química, adsorção química) (KUNZ et al., 2002; VASQUES et al., 2011; DOTTO et al., 2011) e processos fotocatalíticos (CERVANTES et al, 2009).

3.4.1 Processos físicos (adsorção, filtração, sedimentação)

Dentre os processos físicos mais utilizados no tratamento de efluentes e corantes têxteis, a adsorção com carvão ativado ainda vem sendo intensamente estudada (AL-DEGS et. al., 2000). A adsorção é uma das técnicas empregadas com sucesso para remoção efetiva da cor presente em efluentes têxteis, como por exemplo o carvão ativado. Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio, e a temperatura e diâmetro molecular do adsorbato (FOUST, 1982, VASQUES et al., 2011). O estudo de alguns agentes alternativos utilizando-se de biomassa como adsorvente também tem despertado atenção. Existem algumas pesquisas utilizando como matéria prima para adsorção, carvão ativado de coco, bambu, casca de Eucalyptus e quitosana entre outras (KUNZ et al., 2002). Na maioria dos casos a utilização destes processos são economicamente viáveis e apresentam alta eficiência, mas outros fatores como a eliminação dos corantes e a regeneração das superfícies, ainda, devem ser levados em consideração para aplicação destas técnicas em escala industrial (ZOLLINGER, 1991; ROBINSON et al., 2001). Além da desvantagem de que alguns adsorventes apenas transferem os poluentes de uma fase para outra, sem destruí-los (TOOR et al.,2006).

Segundo Porter et al., 2000, a utilização de tecnologias de membranas, como osmose reversa (OR), microfiltração (MF), nanofiltração (NF) e ultrafitração (UF), têm se tornado muito atrativas devido ao fato de possibilitarem o reuso da água no processo industrial. O uso de membranas é altamente eficaz alcançando um nível excepcional da qualidade da água, porém as membranas utilizadas para este tipo de processo são extremamente caras (ROBINSON *et al.*, 2001), além de saturarem rapidamente com a

alta concentração de corantes e outros produtos presentes nos efluentes têxteis (MADAENI et al., 1999).

3.4.2 Degradação biológica

No caso da degradação biológica, ou biodegradação, utilizam-se microorganismos aérobios e anaérobios capazes de digerir os compostos orgânicos, mineralizando-os, apresentando como produto principal da degradação dióxido de carbono e metano respectivamente (BUITRÓN et al., 2004, RAZO-FLORES et al., 1997). Comumente o processo biológico mais utilizado para o tratamento de efluentes de indústrias têxteis é o sistema de lodos ativados (LEÃO et al, 2002), e isso se deve possivelmente à menor área requerida, ao baixo tempo de residência (quatro a oito horas) e à maior flexibilidade operacional (VON SPERLING, 2005). Mesmo com os avanços da microbiologia, o processo requer um tempo longo para que os efluentes atinjam os padrões exigidos pela legislação, também apresentam, alguns inconvenientes como de produzir um grande volume de lodo, de ser bastante suscetível à composição do efluente (cargas de choque), ter um alto custo operacional (VON SPERLING, 2005) e a maioria dos corantes sintéticos são muito resistentes ao ataque microbiológico (FORGACS et al., 2004). Devido ao inconveniente da grande produção de volume de lodo, sugere-se que o efluente seja pré-tratado antes da biodegradação, associando com técnicas de degradação química ou sedimentação (GHOREISHI & HAGHIGHI, 2003; KIM et al., 2003, CORREIA et al., 2009). Segundo Vasques et. al., 2011, devido à baixa biodegradabilidade dos corantes, os processos convencionais de tratamento biológico dos efluentes têxteis não são muito eficientes.

3.4.3 Degradação química

Existem algumas técnicas empregadas para degradação de corantes como: precipitação química, oxidação química, adsorção química, tratamento fotoeletroquímico (KUNZ et al., 2002; CATANHO, et al., 2006; VASQUES et al., 2011; DOTTO et al., 2011) e processos fotocatalíticos (CERVANTES et al, 2009).

O uso de processos de eletrólise do corante também tem sido empregado como medida alternativa (CATANHO et al., 2006). Neste sistema a deterioração da molécula é realizada eletroquimicamente através de potencial ou corrente controlada, ou através de

reagentes secundários gerados eletrolíticamente (GUARATINI et al., 2000). A produção de reações paralelas, tais como cloro e outras reações indesejáveis, como também o alto gasto com energia, tem diminuído a potencialidade do método.

O uso da técnica de coagulação (precipitação química) usando polieletrólitos e/ou floculantes inorgânicos (sais de ferro e alumínio) apresenta grau variável de sucesso como tratamento terciário para remoção da cor do efluente têxtil. O resultado depende da composição, concentração e do tipo de corante a ser retirado, como também do fluxo de produção do rejeito. Para se obter uma alta eficiência da técnica normalmente utiliza-se um excesso de polieletrólito (Al₂(SO4)₃, amônia, etc.), que pode deixar resíduo potencial no efluente (GUARATINI et al., 2000).

Dentre os processos que utilizam reações fotoquímicas com oxidação química para remoção de corantes o que tem recebido maior ênfase são os processos oxidativos avançados (POA's.). Têm sido empregadas as mais variadas técnicas como a utilização de reações Fenton (SWAMINATHAN et al., 2004; MARTINS *et al.*, 2011) de peróxido de hidrogênio (COSTA et al.; 2004), óxidos de alguns metais como titânio e zinco (CERVANTES et al., 2009), ozônio (ALMEIDA et al., 2004), e ainda a associação de alguns deles na presença de luz visível (Vis) (YU et al., 2004) ultravioleta (UV) (DANESHVAR et al., 2004), e até mesmo luz solar (GARCIA et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2014).

3.5 Processos oxidativos avançados (POA's)

A maioria dos procedimentos utilizados para a remoção de corantes em efluentes apresentam desvantagens que tornam sua aplicação menos viável (TUNAY, 1996, BRITO, 2012; CATANHO, 2006; AQUINO 2010). Como alternativa para este tipo de tratamento, uma metodologia que vêm sendo estudada e que mostra resultados promissores são os POA's, especialmente recomendados para a degradação rápida de compostos com grande estabilidade química e baixa biodegradabilidade, como álcoois, corantes, hidrocarbonetos clorados e pesticidas (POYATOS et al., 2009, SANTANA e FERNANDES-MACHADO, 2006 e CANTÃO et al., 2010). Dentre os POA's, destacamse os processos UV/H₂O₂, a reação foto-Fenton e a fotocatálise heterogênea (especialmente com óxido de titânio) (BESSEGATO et al., 2012). Os POAs se caracterizam por transformar poluentes com estruturas complexas em substâncias mais

simples e biodegradáveis (tais como, o dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos) por meio de reações de degradação que envolve espécies transitórias oxidantes, como os radicais hidroxila, levando a uma degradação mais eficiente. Deste modo, os POA's, especialmente a fotocatálise heterogênea, surgem como uma boa alternativa para tratamentos dos efluentes têxteis (CATANHO et al, 2006; AQUINO et al., 2010 BRITO et al., 2012).

A fotocatálise heterogênea, tem se mostrado uma metodologia promissora nas últimas décadas, nela utilizam-se semicondutores fotoativos atuando como fotocatalisadores para a degradação dos substratos (CERVANTES et al., 2009). Nos últimos anos tem ocorrido um grande interesse na utilização de materiais semicondutores em processos fotocatalíticos para degradação de poluentes orgânicos. Os óxidos semicondutores mais citados pela literatura são, TiO₂, ZnO, WO₃, SrO₃ e Fe₂O₃ e SnO₂ (AKYOL et al., 2004; YUAN, 2010). Por outro lado, os óxidos mistos com estrutura do tipo ABO₃ (perovskitas), também tem se destacado por apresentar bons rendimentos na degradação de poluentes orgânicos por processos fotocatalíticos (TEXEIRA e JARDIM, 1998).

De acordo com Teran et al, (2014), dentre os métodos fotoquímicos, existem duas estratégias para geração de radicais •OH: a fotocatálise homogênea o catalisador encontra-se dissolvido na solução formando uma única fase, contendo H₂O₂, O₃, Fe²⁺ ou uma combinação dos dois submetidos a luz ultravioleta, e a fotocatálise heterogênea onde o catalisador encontra-se no estado sólido, partículas coloidais de semicondutores absorvem a luz gerando o radical •OH na interface partícula/solução. Na tabela (3.1) abaixo encontra-se os tipos de POA, e sua classificação quanto a ser homogêneo ou heterogêneo.

.Tabela 3.1: Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

SISTEMAS	HOMOGÉNEOS	HETEROGENEOS
COM IRRADIAÇÃO	O ₃ /UV	TiO ₂ /O ₂ /UV
	H ₂ O ₂ /UV	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	FEIXE DE	A CONTRACTOR OF THE CONTRACTOR
	ELÉTRONS	
	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ /UV	
	(FOTO-FENTON)	
SEM IRRADIAÇÃO	O ₃ /H ₂ O ₂	ELETRO-FENTON
	O ₃ /OH	
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (FENTON)	

Fonte: HUANG et al., (1993).

Fatores como: concentração do substrato ou poluente, temperatura, absorção UV, pH, geometria do reator, tempo de vida da lâmpada, comprimento de onda, taxa de emissão de fótons, profundidade de penetração da radiação, produção de calor, transporte de massa e energia, formação de bolhas e/ou filmes e rendimento quântico influenciam na qualidade e eficiência do tratamento do efluente realizado pelos POA's (OPPENLANDER et al., 2003).

Os POA's apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar:

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- São muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamento);
- Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Geralmente não necessitam de um pós tratamento ou disposição final;
- Tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;Geralmente melhoram a qualidade organoléptica da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- Possibilitam tratamento in situ.

3.5.1 Processo utilizando H₂O₂/ UV

O processo que combina peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta é um dos POA's mais antigos utilizados na indústria para na remoção de contaminantes. O peróxido de hidrogênio é uma fonte de radicais hidroxila, é um dos mais poderosos agentes oxidantes, com potencial de oxidação de 1,8 V. O processo combinado é mais eficiente do que usá-los separadamente.

A oxidação de poluentes pode ser realizada pela incidência de luz ultravioleta sobre o peróxido de hidrogênio, gerando radical hidroxila. A clivagem da molécula em radical hidroxila é o mecanismo mais comum para fotólise de H₂O₂, com eficiência quântica de dois OH* formados por fóton de radiação absorvido como mostra a equação 3.3 (fotólise do peróxido):

$$H_2O_2 + hv \longrightarrow 2OH^*$$
 Eq (3.3)

A fotólise do peróxido de hidrogênio é a principal reação deste processo, porém não é única. Os radicais gerados reagem com matéria orgânica, oxidando-a (Equação 3.4): (ANDREOZZI et al., 1999).

$$OH^* + R \longrightarrow R^*$$
 Eq. (3.4)

Além da reação de fotólise do peróxido, irá ocorrer neste processo o ataque do radical hidroxil sobre o próprio peróxido de hidrogênio formando o radical hidroperoxil (Equação 3 5) (RATHI et al.,2003):

$$H_2O_2 + HO^* \longrightarrow H_2O + HO_2^*$$
 Eq. (3.5)

O potencial de oxidação do radical hidroperoxil é menor do que o do radical hidroxil, respectivamente E° = 1,42 V e 2,8 V. (NOGUEIRA et. al, 2007). reduzindo dessa forma a velocidade de degradação da matéria orgânica. Necessitando de altas concentrações do peróxido de hidrogênio.

3.5.2 Processo utilizando reagentes de fenton

Conforme Lucas e Peres (2006), são utilizados catalisadores no processo Fenton, como o íon Fe²⁺ que inicia e catalisa a decomposição do H₂O₂, resultando na geração de radicais HO⁻ altamente oxidantes (Equação 3.6), fazem parte do sistema homogêneo dos processos oxidativos avançados.

$$H_2O_2 + Fe^{2+}$$
 \longrightarrow $Fe^{3+} + HO^- + HO^*$ Eq. (3.6)

Esses radicais são capazes de rapidamente atacar substratos orgânicos (RH) (equação 3.7, 3.8 e 3.9), causando a decomposição química por abstração de H e adição em ligações insaturadas como: C-C (MARTINS et. al., 2010).

$$RH + HO^* \longrightarrow R^* + H_2O$$
 Eq. (3.7)

$$R^* + Fe^{3+} \longrightarrow R^+ + Fe^{2+}$$
 Eq (3.8)

$$R^* + H_2O \longrightarrow ROH + H^+$$
 Eq (3.9)

Este processo pode promover redução da toxicidade, facilitando a biodegradabilidade e remoção da cor e do cheiro. Pode ser aplicado em esgotos, águas residuais e solos contaminados (PERA-TITUS et al., 2004). Porém esse processo possui baixa mineralização e a quantidade de peróxido de hidrogênio necessária para alcançar a decomposição desejada é elevada não favorecendo o processo. Pois o preço do H₂O₂ comercial e os custos operacionais com manuseio e manutenção são elevados, tornandose um dos principais problemas para o largo uso do processo Fenton (PERALTA-HERNANDEZ et al., 2006).

A técnica do processo foto Fenton é um aperfeiçoamento do processo Fenton, utilizando o emprego de radiação (UV/VIS) para contornar a deficiência em relação ao processo de mineralização que é bastante reduzida nos processos Fenton (GUTOWSKA et al., 2006). É considerada a interação da radiação (UV ou Vis) com o reagente de Fenton (Fe²⁺e H₂O₂) de acordo com a equação abaixo: (PERA-TITUS et al., 2004).

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^*$$
 Eq. (3.10)

Pode-se fazer uso de radiação solar como fonte de energia, tornando-se simples e barata em relação a esse aspecto, pode ser eficiente para tratamento de água residual e solos (PERA-TITUS et al., 2004).

Porém é preciso empregar técnicas de re-dissolução e precipitação para remover os íons ferro remanescentes, existindo ainda o problema da formação do lodo pela etapa de coagulação/precipitação do ferro solúvel, aumentando os valores operacionais (MARTINEZ et al., 2005; SANTOS, 2008).

3.5.3 Fotocatálise heterogênea

O princípio da fotocatálise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO₂) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência e bandas de condução, sendo a região entre elas chamada de bandgap (CERVANTES et.al., 2009).

Alguns semi-condutores que atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais e a região de energia mais baixa corresponde a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre (DAVIS & HUANG, 1989). Entre essas duas bandas existe a zona de "band-gap". A energia de "band-gap" é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia (PALÁCIO et al., 2012).

Na fotocatálise heterogênea, uma espécie semicondutora é exposta a luz ultravioleta, absorve um fóton de luz com energia maior ou igual à de "band gap em seguida o elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Ou seja, o elétron é promovido a um estado eletronicamente excitado que se caracteriza pela geração de um buraco (h_{bv}+) ou sítio oxidante, e o sítio redutor (e_{bc}-) também chamado de par elétron-buraco (e-, h+), na superfície do semicondutor (Equação 3.11) (HOFFMANN, et al., 1995; KONSTANTINOU & ALBANIS, 2004; NIEHUES et al., 2010).

$$SrSnO_3$$
 $h_{bv}^+ + e_{bc}^-$ Eq. (3.11)

O buraco formado, h_{bv+}, na banda de valência reage com a água formando um radical hidroxila e um próton de acordo com a equação 12 (NIEHUES *et al.*, 2010):

$$H_{bv}^{+} + H_{2}O_{(ads)} \longrightarrow {}^{*}OH + H^{+}$$
 Eq. (3. 12)

O buraco formado H_{bv}^+ reage também com o íon hidroxila formando um radical hidroxila de acordo com a equação 3.13 (NIEHUES et al., 2010):

$$H_{bv}^+ + OH^- \longrightarrow {}^*OH$$
 Eq. (3.13)

Tanto a molécula da água quanto o íon hidroxila estão adsorvidos na superfície do semicondutor, para gerar •OH, ou ainda, oxida diretamente o corante (equação 3.14) (NIEHUES et al., 2010):

$$H_{bv}^+ + corante$$
 produto (s) oxidado (s) Eq. (3.14)

Além disso, o elétron da banda de condução reage com oxigênio molecular, reduzindo-o ao ânion radical superóxido, O_2^* de acordo com a equação 3.15 (NIEHUES et al., 2010):.

$$O_2 + e_{bc}^- \longrightarrow O_2^*$$
 Eq. (3.15)

Que, em seguida, reage com o próton para formar o radical hidroperóxido, HO₂* (equação 3 16). (KONSTANTINOU & ALBANIS, 2004):

$$O_2^* + H^+ \longrightarrow HO_2^*$$
 Eq. (3.16)

Os radicais hidroperóxidos HO₂* formam peróxido de hidrogênio e oxigênio (equação 3.17) (PALÁCIO el al., 2012):

$$HO_2^* + HO_2^* \longrightarrow H_2O_2 + O_2$$
 Eq. (3.17)

O radical superóxido também reage com o radical hidroperóxido formando o ânion hidroperóxido e oxigênio (equação 318) (PALÁCIO el al., 2012):

$$O_2^* + HO_2^* \longrightarrow HO_2^- + O_2$$
 Eq. (3.18)

O ânion hidroperóxido, reage com o cátion de hidrogênio produzindo peróxido de hidrogênio (equação 3 19) (PALÁCIO el al., 2012):

$$HO_2^- + H^+ \longrightarrow H_2O_2$$
 Eq. (3.19)

Em seguida ocorre a geração de radicais hidroxila pela quebra do peróxido de hidrogênio (equação 3.20 e 3.21) (PALÁCIO el al., 2012):

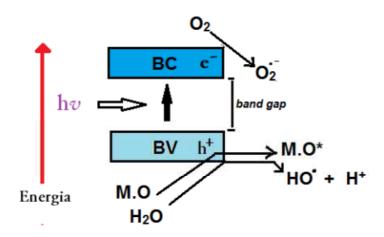
$$H_2O_2 + e_{bc}^ \longrightarrow$$
 *OH + OH⁻ Eq. (3.20)
 $H_2O_2 + O_2^{*-}$ \longrightarrow *OH + OH⁻ + O₂ Eq. (3.21)

$$H_2O_2 + O_2^*$$
 \longrightarrow * OH + OH + O₂ Eq. (3.21)

Os princípios eletrônicos envolvidos no processo fotocatalítico são apresentados resumidamente na Figura 3.2. Os sítios oxidantes e redutores (e-,h+) são capazes de catalisar reações químicas, que podem ser utilizados no tratamento de espécies contaminantes e efluentes industriais (BRITO et al., 2012 e PENA et al., 2001). As reações podem ocorrer através de hidroxilas produzidas no sítio oxidante na banda de valência ou por redução do oxigênio na banda de condução (PENA et al., 2001).

O radical OH resultante é um agente oxidante muito forte e pode oxidar a maioria dos corantes. Deve ser notado que a oxidação fotossensibilizada constitui da excitação por luz visível (não UV) do corante, e sua subsequente interação com o semicondutor (KONSTANTINOU et al., 2004).

Figura 3 2: Esquema mostrando os princípios eletrônicos envolvidos no processo fotocatalítico. **Onde: BV** = Banda de Valencia; **BC** = Banda de Condução; **e-,h+=** par eletron-buraco, **M.O** = Matéria Orgânica; **M.O*** = Matéria Orgânica oxidada;



Fonte: ALVES et al., (2009).

Os compostos orgânicos passíveis de degradação fotocatalítica são: compostos aromáticos (benzeno, fenol, tolueno, xileno e cresol), alcanos, halogenados (clorofórmio, bromofórmio, diclorometano, dibromometano), alcenos halogenados (tricloroetileno, dicloroetileno, tetracloroetileno), ácidos carboxílicos, álcoois, herbicidas, surfactantes, pesticidas e corantes. (TAFFAREL et al., 2006).

A utilização da fotocatálise heterogênea apresenta as seguintes vantagens:

- •. Alcança completa oxidação a CO₂;
- •. Capta o O₂ necessário da própria atmosfera;

- •. Ocorre em temperatura ambiente;
- •. Apresenta baixo custo, pois os catalisadores são relativamente mais baratos se comparados a outros reagentes, e dependendo do material do mesmo podem vir a ser reutilizados;
- •Os catalisadores podem ser moldados em matrizes (GALVEZ e RODRIGUEZ, 2004).

3.6 Fotocatilasadores

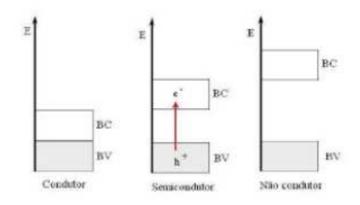
Um fotocatalisador é um material que muda a velocidade de uma reação química quando é exposto à luz. Geralmente é utilizado um óxido metal que seja semicondutor como catalisador e oxigênio como agente oxidante (ADREOZZI et al., 1999). Os fotocatalisadores mais usados como semicondutores são: TiO₂, ZnO, WO₃, CdS, CdTe, ZnS, SnO₃, SiTiO₃, FeO₃, sendo que TiO₂ é o mais referenciado por apresentar bons resultados de degradação de poluentes orgânicos, entre outras propriedades interessantes (SAUER et al., 2005; SCHRANK et al., 2004).

Alguns óxidos metálicos mistos chamados de Perovskitas do tipo ABO₃, tais como, SrSnO₃ e CaSnO₃ têm chamado atenção por apresentar distorções e inclinações de seus octaedros (MIZOGUCHI et al., 2004; ALVES et al., 2009 e TARRIDA et al., 2009). Em estudos relacionados com a fotocatalise heterogênea esses semicondutores atuam como fotocatalisadores (JUNPLOY et al., 2013).

Os semicondutores são materiais com propriedades elétricas intermediárias entre os condutores e os isolantes, é bastante sensível a pequenas mudanças, como a presença de impurezas. Em um material isolante o band gap é largo o suficiente para que os elétrons possam ser excitados da BV para a BC somente fornecendo bastante energia, tornando muito caro o processo. Em um sólido condutor não há barreira energética para o processo de condução, e em um semicondutor esse band gap é estreito, geralmente com energias entre 1,0 e 4,0 eV, (figura 3.3) (CALLISTER, 2007, JUMPLOY et al., 2013, YANG et al., 2016).

Nos catalisadores semicondutores existe uma descontinuidade de energia entre as bandas BV e BC, porém os elétrons, em algumas condições, (utilização de luz e geração de energia suficiente) podem superá-la, sendo promovidos da BV para a BC, gerando um par elétron/lacuna (e-/h+) e, com isso, apresentar condutividade elétrica (PALÁCIO et al., 2012)

Figura 3.3: Níveis energéticos dos materiais.



Fonte: Adaptado de TEIXEIRA e JARDIN, (2004).

3.6.1 Estrutura do óxido SrZrxSn_{1-x}O₃

Os óxidos mistos ABO₃ do tipo perovskita são assim chamados por possuírem sua estrutura molecular do tipo perovskita, que é um tipo de óxido de cálcio e titânio, (CaTiO₃) sendo um mineral relativamente raro que se apresenta na forma de cristais ortorrômbicos como mostra figura 3.4 , (pseudocúbicos), ocorrendo naturalmente em rochas metamórficas. Esses tipos de óxidos, tais como, SrSnO₃ e CaSnO₃ têm chamado atenção por apresentar distorções e inclinações de seus octaedros (MIZOGUCHI et al., 2004; ALVES et al., 2009 e TARRIDA et al., 2009). Estas distorções favorecem a obtenção de materiais com propriedades dielétricas e semicondutoras, levando a inúmeras aplicações no setor tecnológico, tais como, fabricação de capacitores termicamente estáveis, baterias de íon lítio, sensores de gases e fotocatalisadores (ZHANG et al., 2007; JUMPLOY et al., 2013 e WANG et al., 2009).

Em relação às propriedades fotocatalíticas, recentemente a literatura reporta trabalhos envolvendo as perovskitas CaSnO₃ e SrSnO₃, ambos envolvendo a degradação de poluentes orgânicos (ZHANG et al., 2007; JUMPLOY et al., 2013). Estes materiais têm sido obtidos por vários métodos de síntese, tais como, reação no estado sólido, técnicas hidrotérmicas, precursores peróxidos, sol gel, condensação a gás inerte, evaporação por plasma, pirólise spray ultra-sônica e método dos precursores poliméricos (ZHANG et al., 2007; ALVES et al., 2009; COSTA et al, 2006) Neste sentido, o presente trabalho fez uso de fotocatalisadores a partir do sistema modificado SrZrxSn_{1-x}O₃ (x =

0,25; 0,50; 0,75) pelo método dos precursores polimérico, visando a aplicação em processos degradação de corante RNL.

Sr Sr Sr Sr Sr Dodecahedral sites [SrO₁₂]

Figura 3.4: Modelo esquemático do SrSnO3 - Estrutura ortorrômbica.

Fonte: MENDES, (2013).

A caracterização estrutural do sistema $SrZrxSn_{1-x}O_3$, em função da concentração do cátion substituinte, avaliando a desordem a longo e curto alcance foi realizada por difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia Raman.

3.6.2 Método Pechini

O método dos precursores poliméricos é baseado no método de Pechini, tem se destacado como processo promissor e alternativo na síntese de nanoparticulas de vários tipos de óxidos, obtendo sucesso na aquisição de nanomateriais. Este método defini o tamanho das partículas obtidas e seu comportamento quando aplicadas em processos químicos (ZOCCAL et al., 2010).

O princípio do método Pechini é obter uma resina polimérica que inclui, casualmente, polímeros ramificados, e ao longo dos quais os cátions são distribuídos uniformemente (LIMA, 2006). Sendo a ideia principal deste método promover uma distribuição homogênea dos diferentes íons metálicos ao longo do polímero formado. A homogeneidade é muito importante para a síntese de óxidos multicomponentes com composição complicada, a homogeneidade composicional do óxido final está

frequentemente relacionada à homogeneidade química da distribuição de cátions (LIMA, 2006).

Desta forma, alguns parâmetros devem ser levados em consideração na escolha do procedimento a ser utilizado na síntese de nanoparticulas, como: melhor controle de área superficial, menor tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração. Sendo assim o método de precursores poliméricos se destaca em relação aos outros processos de síntese, pois garante uma composição química reprodutível, com granulometria controlada, estrutura cristalina estável e alta pureza (CARREÑO et al., 2002). Além disso apresenta em relação aos demais: custo baixo, controle estequiométrico, utilização de temperaturas relativamente baixa na obtenção de sistemas monofásicos, além de não necessitar de aparelhagem sofisticada para sua realização (COSTA et al., 2006; ALVES et al., 2009; ZOCCAL et al., 2010).

Pode-se encontrar na literatura alguns problemas relacionados ao método, como a dificuldade na remoção efetiva de grandes quantidades de matéria orgânica e grande redução de volume durante o tratamento térmico (ZOCCAL et al., 2010). Mesmo assim é bastante atrativo por produzir óxidos homogêneos até quando a composição é muito complexa.

3.7 Planejamento e otimização de experimentos

Quando se quer avaliar a influência de uma ou mais variáveis ou fatores sobre a resposta de um sistema, realiza-se um experimento inicial para determinar quais variáveis experimentais e as interações entre elas têm influência significativa sobre o sistema (LUNDSTEDT et al., 1998). Para avaliar a influência das variáveis e suas interações sobre o sistema de estudo deve-se utilizar planejamentos experimentais. No entanto, estudar processos afetados por inúmeras variáveis podem ser difíceis de serem analisados, para isto podem ser utilizadas ferramentas computacionais (BOX, et al., 1978; BARROS NETO et al., 2010). Geralmente a influência dos fatores que agem sobre um sistema é feita de forma univariada (CATANHO et al., 2006, CERVANTES et al., 2009), ou seja, os experimentos geralmente são feitos fixando algumas condições e variando apenas um fator. A otimização do experimento é feita por meio de procedimentos que avaliam o efeito de uma variável por vez, para obter a melhor condição do experimento (BARROS NETO et al, 2010; SILVA et al., 2010). Este tipo de procedimento faz com que o pesquisador não leve em conta a influência que uma variável pode exercer sobre a outra,

ou seja, as interações de fatores. Apresentando desvantagens tais como o consumo do tempo e recursos financeiros no processo de otimização.

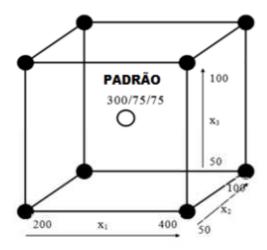
Planejamento de experimentos (DOE, do inglês design of experiments), pode ser considerada uma técnica multi-proposito (LUNDSTEDT et al., 1998), podendo ser usada para experimentos físicos, de simulação, para investigação de resultados calculados por expressões analíticas complexas cujos parâmetros são metodicamente variados ou para outros problemas de decisão em que devem ser examinados os efeitos de vários fatores (BOX et al., 2005). É uma técnica econômica, pois resultados confiáveis podem ser obtidos a partir de um número relativamente pequeno de observações. A análise criteriosa de dados a partir de um numero pequeno e bem planejado de experimentos irá produzir interpretações estatisticamente sólidas. Sua grande vantagem é o exame metódico dos efeitos dos fatores e, especialmente, de suas interações que podem esclarecer aspectos mais complexos de um problema estudado.

A interação entre os efeitos do fator é um conceito básico e importante na metodologia de planejamento de experimentos. A interação entre dois fatores ocorre quando o efeito de um fator não é o mesmo em todos os níveis do outro fator e vice-versa. (GHAFFAR et al., 2014) O DOE tem sido utilizado em muitos setores industriais, como indústria eletrônica, automotiva e farmacêutica. Na industria o DOE pode ser utilizado nas áreas de pesquisa, desenvolvimento e produção, como(GHAFFAR et al., 2014):

- Otimização dos processos de fabricação;
- Otimização de instrumentos analíticos;
- Triagem e identificação de fatores importantes;
- Testes de robustez dos métodos e produtos;
- Testes de formulações.

O DOE envolve a criação de um conjunto de experimentos que caracterizem ou representem, um sistema ou problema experimental. Sua complexidade estatística dependerá da complexidade do problema em estudo. Uma abordagem comum em DOE é definir um experimento padrão de referência e realizar novas experiências representativas em torno dele, como ilustra a figura 5. Os novos experimentos são dispostos de modo simétrico em torno do experimento padrão de referência. O experimento padrão de referência é chamado geralmente de ponto central (ERIKSSON et al., 2000).

Figura 3.5: Distribuição simétrica dos pontos experimentais em torno de um experimento ponto central.



Fonte: ERIKSSON et al., (2000).

Na figura 3.5 a condição operacional padrão foi utilizada mostrando que o primeiro fator (x1) deve ser definido com o valor 300, o segundo fator (x2) a 75, e o terceiro fator (x3) a 75. Em seguida, esses três fatores foram variados de acordo com o cubo padrão mostrado na Figura 5. Este padrão cúbico surge porque os três fatores são variados sistematicamente em torno do experimento ponto central. Assim, o primeiro fator, X1, é testado a um nível ligeiramente abaixo do ponto central, o valor 200, e a um nível ligeiramente acima do ponto central, o valor 400. Um raciocínio semelhante aplicase a fatores de X2 e X3. Além disso, numa fase posterior do processo experimental, experimentos ja realizados podem ser utilizados para prever um experimento de referência apropriado para um modelo de otimização.

Existem diversas técnicas de planejamento e otimização de experimentos, dentre elas o planejamento fatorial e o modelo de Box Bekhen.

3.7.1 Planejamentos fatoriais

O planejamento fatorial é uma ferramenta baseada em princípios estatísticos, bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes, que podem ser analisadas simultaneamente.

Para executar um planejamento fatorial é necessário, em primeiro lugar especificar, os níveis em que cada fator será estudado. Ou seja, definir, os valores dos fatores que serão empregados nos experimentos. Cada um desses experimentos, em que

o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido, define um ensaio experimental. De forma geral, se houver n_1 níveis do fator 1, n_2 do fator 2, ..., e n^k do fator k, o planejamento será um fatorial $n_1 \times n_2 \dots \times n_k$. Isto não significa obrigatoriamente que serão realizados apenas $n_1 \times \dots \times n_k$ experimentos. Este é o número mínimo, para se ter um planejamento fatorial completo.

O experimentador pode querer repetir ensaios, para ter uma estimativa do erro experimental, e nesse caso o número de experimentos será maior (DEMING, 1981). Para estudar o efeito de um dado fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação. Isso obviamente implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator. Um planejamento em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é, portanto, o mais simples de todos eles. Havendo k fatores, isto é, k variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de 2 x 2 x ... x 2 = 2^k ensaios diferentes, sendo chamado por isso de planejamento fatorial 2^k (BOX et. al, 1951). Em alguns casos,quando o número de ensaios necessários para realizar um planejamento fatorial completo, se torna grande ou quando se quer fazer apenas uma sondagem e a realização de um planejamento fatorial completo não se torna conveniente, pode-se usar uma fração do planejamento fatorial completo, também chamada de planejamento fatorial 2^{k-1}. (BARROS NETO et al., 2003).

Dentre as diversas vantagens da utilização do planejamento fatorial, destacam-se as seguintes (BUTTON, 2005; CUNICO et al., 2008):

- Redução do número de ensaios sem danos da qualidade da informação;
- Estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- Realização da pesquisa em etapas, num processo interativo de acréscimo de novos ensaios;
- Determinação da confiabilidade dos resultados;
- Representação do processo estudado através de expressões matemáticas;
- Seleção das variáveis que influenciam um processo com número reduzido de ensaios;
- •Elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

Os três princípios básicos de um planejamento são, replicação, aleatoriedade e blocagem. As réplicas são repetições do experimento feitas sob as mesmas condições experimentais (BARROS NETO et al., 2010). A realização de réplicas é importante pois permitem a obtenção de uma estimativa da variabilidade devido ao erro experimental.

Essa estimativa permite avaliar se a variabilidade presente nos dados é devido somente ao erro experimental ou se existe influência das diferentes condições avaliadas pelo pesquisador. Também é possível detectar com precisão adequada, por meio da escolha adequada do número de réplicas, quaisquer efeitos produzidos pelas diferentes condições experimentais que sejam consideradas significantes do ponto de vista prático (LOPES, 2012). A aleatorização se refere ao fato de que tanto às diversas condições de experimentação, o lugar aonde o material experimental vai ficar, a ordem segundo o qual os ensaios individuais do experimento serão realizados, são determinados ao acaso. A aleatorização torna possível aplicação dos métodos estatísticos para a análise dos dados, permite ainda que os efeitos de fatores não-controlados, que podem estar presentes durante a realização do experimento sejam balanceados entre todas as possíveis medidas, pois caso contrário podem afetar a variável resposta (LOPES, 2012).

A formação de blocos refere-se à formação de unidades experimentais homogêneas, são agrupamentos de dados para eliminar fontes de variabilidade que não são de interesse do expectador. Deve-se formar blocos para os vários fatores externos de influência, e realizar repetições completas do experimento em cada bloco, dessa forma poderão ser observadas as diferenças existentes devido ao fator de interesse, minimizando assim o efeito dos fatores perturbadores no resultado final do experimento (PERALTA-ZAMORA et al., 2005).

3.7.1.1 Tipos de planejamento fatorial

Existem alguns tipos de planejamento fatorial como:

- **Planejamento fatorial com Blocos** é utilizado quando existe a presença de um fator perturbador que pode ser contornado pelo uso da blocagem.
- Planejamento do composto central: deve ser utilizado quando se quiser verificar a curvatura de um plano, quando se quiser verificar a existência de termos quadráticos no modelo de regressão (CALLADO & MONTGOMERY, 2003). Os experimentos de composto central são os mais populares dentre os planejamentos de experimentos de segunda ordem. Basicamente, estes experimentos são compostos de um ponto central, que será executado com réplicas e dará uma estimativa interna do erro puro e de pontos axiais, que irão determinar os termos quadráticos.
- Planejamento fatorial completo inclui todas as possíveis combinações entre os níveis dos fatores do experimento. Assim, em um experimento aleatório completo todos os

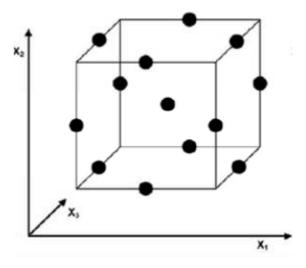
tratamentos possíveis devem ser utilizados no experimento, mas a ordem das corridas é aleatorizada.

- Planejamento fatorial fracionado permite reduzir o número de experimentos e consequentemente o custo de realização do experimento, ele é bastante utilizado na indústria. Geralmente é feita a escolha por este tipo de planejamento quando se deseja realizar uma triagem entre um grande número de variáveis para verificar quais são significativas (ANACLETO & SANTOS, 2007).
- Planejamento fatoriais com ponto central (níveis zero) é um experimento que normalmente é incluído no centro do planejamento em que o valor médio dos níveis de todas as variáveis é empregado. Ele é utilizado para evitar a realização de repetições autênticas desnecessárias que pode ser algo inconveniente e conseguir obter uma boa estimativa dos erros (TEÓFILO & FERREIRA, 2005). Planejamentos de composição central são os mais utilizados no que diz respeito a planejamentos de superfície de resposta de ordem 2, entretanto existem outros tipos de modelos como o de Box-Behnken (1960), onde foi desenvolvido um grande número de planejamentos de 3 níveis eficientes para modelar superfície de resposta de ordem 2 (CALLADO E MONTGOMERY, 2003).

3.7.2 Modelo de Box-behnken

É um tipo de experimento de superfície de resposta que não contém um experimento fatorial completo ou fracionário incorporado. Apenas 3 níveis para cada fator são empregados e os planejamentos Box-Behnken não têm pontos de vértices (figura 3.6) sendo assim, muito utilizados e preferido ao invés de planejamentos de composição central, pois quando há restrições físicas ou econômicas, eles impedem a utilização de pontos de vértices, ou seja, quando todos os níveis dos fatores estão em um extremo (CALLADO E MONTGOMERY, 2003). São uma classe de modelos rotacionais ou quase rotacionais de segunda ordem baseados nos modelos fatoriais incompletos de 3 níveis (baixo, médio e alto).

Figura 3.6: Cubo para o modelo Box-Behnken, que consiste em um ponto central e pontos centrais nas arestas, não tem pontos nos vértices.



Fonte: LOURES, (2011).

A tabela 3.2 apresenta os níveis de fatores codificados para um modelo Box-Behnken, de um sistema de três variáveis.

Tabela 3.2: Niveis e fatores codificados para um modelo Box-Behnken de um sistema de três variáveis.

Experimento	X_1	x_2	X_3
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
C	0	0	0
C	0	0	0
C	0	0	0
C	0	0	0

Fonte: LOURES, (2011).

O número de experimento (N) utilizado para a elaboração do modelo Box-Behnken é definido por N = 2k (k-1) + C0. Para comparação, a equação para número de experimentos para composto central é N= 2k + 2k + C0 (BOX & BEHNKEN. 1960). Onde k é o número de fatores e C0 é o número de repetições do composto central.

As principais características e vantagens do planejamento Box-Behnken são:

- É aplicado quando o número de fatores é igual ou superior a três;
- Os intervalos entre os níveis dos fatores estudados são uniformes;
- Todos os fatores são estudados a três níveis (-1, 0, +1);
- Não há ensaios onde as variáveis estejam todas em condições extremas, ou seja, todas em seu nível positivo ou todas em seu nível negativo.
- Redução do número de experimentos em relação ao planejamento fatorial completo.
- Os Designs são disponíveis para permitir o uso dos blocos de forma que a estimativa dos parâmetros de regressão pelos efeitos de fator não é afetados pelo blocos (BOX & BEHNKEN 1960; LOURES, 2011).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Síntese e caracterização do catalisador SrZr_xSn_{1-x}O₃

Os óxidos no sistema modificado SrZr_xSn_{1-x}O₃ (x = 0,25; 0,50 e 0,75) foram sintetizados com base no método de Pechini (figura 4.1) (ALVES et al., 2009). O método consiste na formação de um quelato entre os cátions metálicos e um ácido carboxílico, como o ácido cítrico. O quelato produzido foi polimerizado utilizando-se o etilenoglicol, formando um poliéster (cadeia polimérica), que posteriormente foi tratado termicamente para a obtenção do material cristalino.

Os citratos de estanho e Zircônia foram obtidos conforme descrito na literatura (CAVALCANTE et al., 2007; ALVES et al., 2009).

O processo de síntese dos materiais puros e modificados foi realizado colocandose em um béquer a solução de citrato de estanho (solução 1), preparada sob a presença de ácido nítrico em agitação constante e temperatura de 60 °C, em seguida a esta solução foi adicionada quantidades estequiométricas adequadas da solução de citrato de zircônia para dar origem aos óxidos substituídos (solução 2).

Posteriormente, uma solução de citrato de estrôncio (solução 3) foi preparada a partir do nitrato de estrôncio e adicionada em quantidades estequiométricas a solução mãe (solução1) sob agitação constante e temperatura a 70 °C.

Por fim, foi adicionado o etilenoglicol, afim de promover a reação de polimerização. A solução resultante foi deixada sob agitação constante e aquecimento até atingir 70 °C para a total eliminação do NO_x presente na solução e para que ocorresse a formação do gel polimérico chamado de resina, que foi deixado em capela para que ocorresse a evaporação e a redução do volume inicial à metade, conforme representado na Figura 4.1.

A adição de cada uma das soluções foi realizada em um forno tipo mufla para a calcinação primária a 250°C por 1 h. A calcinação primária foi realizada de forma gradativa, utilizando-se uma razão de aquecimento de 2 °C. min⁻¹.

O pó precursor foi desagregado com o auxílio de um pistilo e almofariz, e passado por uma peneira de 100 mesh para homogeneização da granulometria. Em seguida este pó foi tratado a 250 °C por 2 h em atmosfera de ar sintético, com uma razão de aquecimento de 2 °C.min⁻¹, e cristalizado a 700 °C no forno tipo mufla. Após o processo

de cristalização, os materiais foram caracterizados por difração de raio X e Espectroscopia Raman.

Citrato de Sn Agitação Acido nítrico constante T= 60°C Citrato de Zr Citrato de Sr Agitação constante T= 70°C SrZr_xSn_{1-x}O₃ Etileno Glicol Resina polimérica (Reações de poliesterificação) Eliminar parcial. Calcinação primária (250 °C) Tratamentos térmicos Calcinação à 700 °C Obtenção das fases cristalinas SrZr_{0.50}Sn_{0,50}O₃ SrZr_{0.25}Sn_{0,75}O₃ SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O₃

Figura 4.1: Fluxograma de síntese da resina polimérica no sistema SrZrxSn1-xO₃.

Fonte: Adaptado de ALVES et al., (2009).

4.2 Caracterização dos Compostos

A difração de raio X, Espectroscopia Raman e Espectroscopia na região do UV-VIS, para a caracterização dos óxidos foram realizados em parceria com o Laboratório de Combustíveis e Materiais do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, LACOM/DQ/CCEN/UFPB.

4.2.1 Difração de Raios X

As amostras foram analisadas utilizando um espectrômetro de difração de raios X, XRD-6000, da SHIMADZU, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. As fendas utilizadas foram: divergência 1° , dispersão 1° e a fenda de recepção de 0,3 mm, com varreduras na faixa de 2θ = 10- 90° .

4.2.2 Espectroscopia Raman

As medidas foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Raman com acessório para fotoluminescência, acoplado a um microscópio Renishaw Raman equipado com in Via um diodo de laser de estado sólido operando a 5 minutos tempos de exposição do detector.

4.2.3 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível

Os espectros de absorção na região do UV-Visível foram obtidos em um Espectrofotômetro, marca SHIMADZU, modelo UV-2550. Os espectros foram registrados na região de 900 a 190 nm.

4.3 Elaboração dos planejamentos experimentais

4.3.1 – Planejamento fatorial 2⁴

Para avaliar a performance dos óxidos resultantes das modificações estruturais do sistema de perovskita SrZr_xSn_{1-x}O₃, as condições experimentais como modificação estrutural, quantidade de óxido utilizado, tempo de exposição e número de lâmpadas UV foram otimizadas com o auxílio de técnicas de planejamento e otimização de experimentos.

A escolha dos fatores experimentais estudados foi feita tendo como base o conhecimento adquirido durante o acompanhamento do processo de síntese dos óxidos modificados e leitura de artigos científicos (YUAN & XU, 2010; SINGH & NAKATE, 2013; AJMAL et al.; 2016).

A elaboração dos planejamentos e análise estatística dos dados foram realizadas com o auxílio do programa Statistica®.

No planejamento fatorial variou-se 4 fatores em dois níveis, como mostra a tabela 4.1. Deste modo obteve-se um planejamento 2⁴, totalizando 16 experimentos como mostra a tabela 4.2.

. Tabela 4.1: Fatores analisados e níveis mínimo e máximo

Fator	Nível mínimo	Nível máximo
	(-)	(+)
X1: Modificação do óxido	SrZr _{0,25} Sn _{0,75} O ₃	SrZr _{0,75} Sn _{0,25} O ₃
X2: Massa do óxido (g)	0,0100	0,0500
X3: Número de lâmpadas UV	1	2
X4: Tempo de Exposição (horas)	3	6

Fonte: Própria autoria

Tabela 3.2: Planejamento fatorial 2⁴ codificado.

Experimento	Modificação do	Massa do	Número de	Tempo exposição
	óxido	óxido(g)	lâmpadas (und)	(h)
01	_	-	-	-
02	+	-	-	-
03	-	+	-	-
04	+	+	-	-
05	-	-	+	-
06	+	-	+	-
07	-	+	+	-
08	+	+	+	-
09	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

Legenda: -: nível mínimo / +: nível máximo.

Fonte: Statistica versão 12.0

Neste estudo inicial, para a realização dos experimentos definidos pelo planejamento experimental foi utilizada uma solução de 1 ppm do corante têxtil em água. O corante utilizado foi o Remazol Amarelo Ouro RNL, cedido pela Dystes Ltda, Suzano – SP.

Cada linha da tabela 4 representa um experimento que foi realizado em triplicata, para minimização de erros aleatórios. Cada um desses experimentos foi representado por um bequer no qual foi adicionado 100 mL da solução do corante e a massa adequada do óxido (definida pelo planejamento experimental), em seguida cada bequer foi colocado dentro do reator fotocatalítico (contendo 2 lâmpadas UV) para exposição a quantidade adequada de radiação UV pelo tempo adequado (definidos pelo planejamento experimental). Foram colocados bequeres fora do reator, sobre a bancada, contendo a mesma solução preparada para cada ensaio, sem adição do óxido, representando o branco padrão do experimento. A metodologia experimental adotada pode ser visualizada no esquema da figura 4.2.

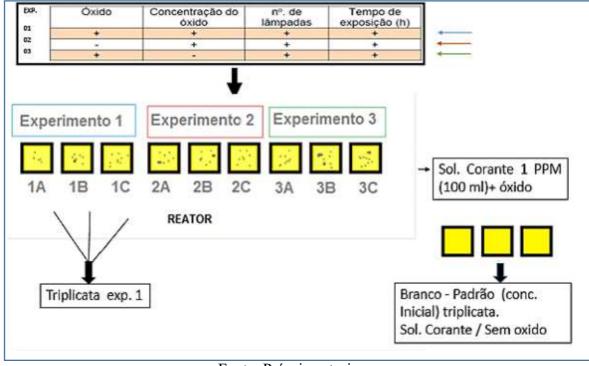


Figura 4.2: Esquema representado metodologia experimental utilizada.

Fonte: Própria autoria

A resposta analisada foi a atenuação da absorbância no comprimento de onda 411 nm, característico do cromóforo responsável pela cor da solução. Este parâmetro esta diretamente relacionado a capacidade de degradação do corante pelo óxido (modificado) (AJMAL et al., 2016).

4.3.2 Modelo de Box – behnken 3⁴

Na segunda etapa do experimento foi avaliado a potencialidade do planejamento experimental do tipo Box Behnker. Este tipo de planejamento foi utilizado pois a partir do mesmo é possível analisar o mesmo número de fatores estudados no planejamento fatorial em mais níveis. Neste caso específico foram estudados 4 fatores em 3 níveis utilizando apenas 27 experimentos, tabela 4.3 e 4.4. Ao passo que se fosse utilizado um planejamento fatorial 3⁴ deveriam ser realizados 81 experimentos. Pois não há ensaios onde as variáveis estejam todas em condições extremas. Devido a redução do número de experimentos poupa-se tempo, trabalho laboratorial, como também recursos financeiros (.YETILMEZSOY et al., 2009).

Além do mais o uso deste tipo de experimento ainda é pouco reportada na literatura, sendo esta uma boa oportunidade para se estudar suas potencialidades.

Tabela4.3: Fatores analisados em mínimo, médio e máximo.

Fator	Nível mínimo	Nível	Nível máximo
	(-1)	intermediário	(+1)
		(0)	
X1: Modificação do óxido	$SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O_{3}$	$SrZr_{0,5}Sn_{0,5}O_3$	SrZr _{0,75} Sn _{0,25} O ₃
X2: Massa do óxido (g)	0,0500	0,1000	0,2500
X3: Tempo de Exposição (h)	3	6	9
X4: Número de lâmpadas UV	1	2	3

Fonte: Própria autoria

O desenvolvimento de cada experimento foi realizado seguindo a mesma metodologia utilizada para a realização do planejamento fatorial 2⁴. No entanto aumentou-se a concentração do corante para 5 mg/L para aproximar-se mais da realidade industrial, consequentemente o valor dos outros fatores.

Tabela 4.4: Planejamento Box Behnken 3⁴ codificado.

Experimento	Modificação do óxido	Massa óxido (g)	Tempo (h)	Nº de
				Lâmpadas
1	-1	-1	0	0
2	1	-1	0	0
3	-1	1	0	0
4	1	1	0	0
5	0	0	-1	-1
6	0	0	1	-1
7	0	0	-1	1
8	0	0	1	1
9	0	0	0	0
10	-1	0	0	-1
11	1	0	0	-1
12	-1	0	0	1
13	1	0	0	1
14	0	-1	-1	0
15	0	1	-1	0
16	0	-1	1	0
17	0	1	1	0
18	0	0	0	0
19	-1	0	-1	0
20	1	0	-1	0
21	-1	0	1	0
22	1	0	1	0
23	0	-1	0	-1
24	0	1	0	-1
25	0	-1	0	1
26	0	1	0	1
27	0	0	0	0

Fonte: Statistica versão 12.0

4.4. Sistema fotocatalítico

O sistema fotocatalítico é composto por uma câmara de radiação confeccionada em madeira com capacidade para 3 lâmpadas UVC (254 nm) Phillips de 30 W de potência

acopladas na parte superior do reator (figura 4.3). As lâmpadas têm circuito independente de modo que as mesmas podem ser utilizadas isoladamente.

A descoloração fotocatalítica dos corantes foi monitorada registrando-se espectros na região UV-vis, utilizando-se um espectrômetro UV-vis (SHIMADZU), modelo UV – 2550.

Figura 4.3: Reator fotocatalítico utilizado para a realização dos experimentos.

Fonte: Própria autoria.

4.5 Avaliação estatística

A partir da realização dos experimentos definidos nos planejamentos experimentais, foi feito um tratamento dos dados obtidos utilizando-se o software Statistica ® (notadamente, valores das absorbâncias no comprimento de onda 411 nm)

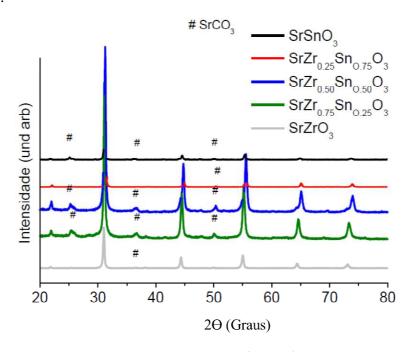
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do óxido

5.1.1 - Difração de Raios-X

Os espectros de DRX dos padrões do sistema SrZr_xSn_{1-x}O₃ calcinado a 700 °C por 2h são apresentados na figura 5.1 e apresentam picos bem definidos, assim como, fase principal da estrutura perovskita ortorrômbica (Pbnm). As fases foram confirmadas através da indexação dos picos utilizando as fichas cristalográfica JCPDS 00-044-0161 (ZrSnO₃) e 01-077-1798 (SrSnO₃) para amostras substituídas. Esta análise permite avaliar o comportamento estrutural a longo alcance das amostras, dentro do seu limite de detecção. As medidas de difração mostram a obtenção de um sistema cristalino com estrutura perovskita.

Figura5.1: Espectros DRX dos padrões do sistema SrZrxSn1-xO3 calcinado a 700 °C por 2 horas.



Fonte: Própria autoria

Foi observado na figura 5.1, a presença de picos referentes ao carbonato de estrôncio, em torno 25,3°; 36,2°; 44,2° e 50,0°, conforme a ficha JCPDS (01-077-198). Os cátions que ocupam os sítios A-B possuem um papel importante no que diz respeito às distorções nas Perovskitas, pois estas podem ser descritas levando em consideração os

tamanhos médios dos cátions nos seus respectivos sítios. Observou-se uma mudança no perfil dos picos em função do aumento da concentração de Zr⁴⁺ no sistema SrZrxSn_{1-x}O₃, o qual promove um deslocamento dos picos para menores valores de teta. Este comportamento pode estar relacionado ao rearranjo do cátion substituinte no sítio octaedro do sistema cristalino, gerando maior desordem a longo alcance.

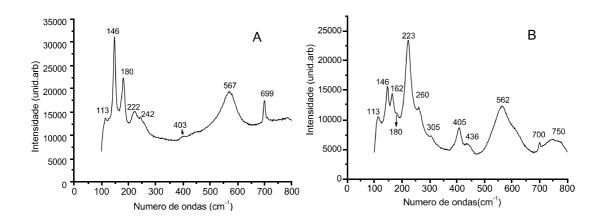
Foi observado que o sistema SrZrxSn_{1-x}O₃ apresenta picos bem definidos e com menores deslocamentos. Desta forma, pode-se dizer que o sistema SrZrxSn_{1-x}O₃ é mais ordenado, devido a mudança do cátion A. em seu respectivo sítio (CAVALCANTE et al., 2007; TARRIDA et al., 2009; BOHNEMANNA et al., 2009).

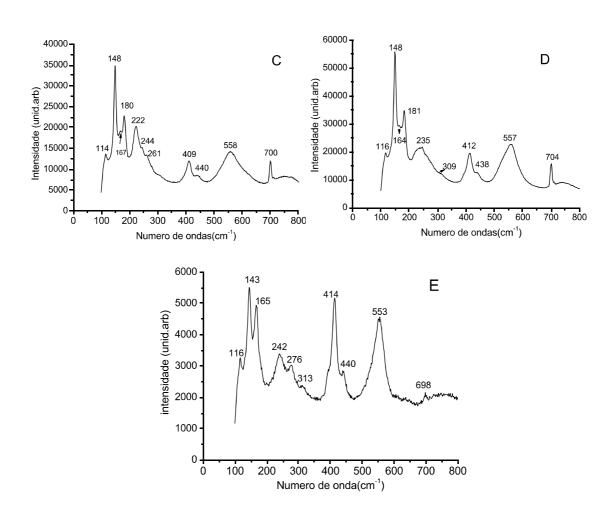
5.1.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma sonda mais sensível, utilizada para detectar distorções estruturais a curto alcance, e simetria em sólidos, em comparação com o DRX, que geralmente revela informações estruturais a longo alcance dos materiais. Os resultados do Raman para as amostras puras $SrZrO_3$ e $SrSnO_3$ apresentam modos ativos típico de perovskitas ortorrômbicas (TARRIDA et al., 2009, ZHANG et al., 2006). As perovskitas ortorrômbicas apresentam 24 modos ativos no Raman, de acordo com a representação irredutível, Γ Raman = 7Ag + 5B1g + 7B2g + 5B3g, porém nem todos os modos são normalmente observados, devido a sobreposição de alguns modos previstos ou baixa polarizabilidade das ligações químicas, como previamente sugerido (TARRIDA 2009 e NAKAMOTO, 1986.).

A Figura 5.2 apresenta os espectros Raman do sistema substituído SrZr_xSn_{1-x}O₃. Pode-se observar uma mudança do perfil na região entre 147 a 180 cm⁻¹, relacionada com os modos vibracionais de rede (Sítio dodecaedro, cátion A da estrutura ABO₃), também conhecida como região do modificador de rede (TARRIDA et al., 2009 e Zhang et.al, 2006). A substituição de Sn⁴⁺(cation menor) por Zr⁴⁺(cátion maior) no sistema SrZr_xSn_{1-x}O₃, promove mudanças significativas em relação aos modos ativos nos espectros Raman dessas amostras, principalmente em relação a amostra SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃ (Ver Figura 5.2B), a qual exibe mudanças expressivas em relação a região do formador de rede (sítio octaedro, cátion B da estrutura ABO₃), principalmente em relação a região 223 cm⁻¹ (modo de ligação, B-O), quando comparado com as demais amostras (ver Figura 5.2), apresentando assim maior número de modos ativos no espectro Raman (ver Tabela 5.1).

Figura 5.2: Espectros Raman do sistema modificado $SrZr_xSn_{1-x}O_3$: (A) $SrSnO_3$; (B) $SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O_3$; (C) $SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O_3$; (D) $SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O_3$ e (E) $SrZrO_3$.





Fonte: Espectrofotômetro RAMAM.

Tabela 5.1: Frequências (cm-1) das bandas de absorção do Raman e designações para as amostras SrZrxSn1-xO3 tratadas a 700 °C por 2horas.

MODOS		PRESENT	TE NESTE T	RABALHO		SrZr	SrSnO ₃
	Sr100%	Zr25%	Zr50%	Zr75%	Zr100%	O ₃ (Tarr ida, 2009)	(Zang, 2006)
Rede (Sr-BO ₃)	113(mfc)* 147(mft)* 180(ft)*	113(mfc)* 146(m)* 162 (m)* 180(mfc)*	114(fc)* 148 (ft)* 167(mfc)* 180(m)*	116(mfc)* 148(mft)* 164(mfc)* 181(fc)*	116(fc)* - 143(mft)* 163(ft)*	95 109 118 134 146 169 193	119 150 168
Ligação (B-O)	222(m)* 242(fc)*	223(mft)* 262(mfc)* 305(mfc)*	222(m)* 244(mfc)* 261(mfc)*	235(fc)*	242(m)* 276(fc)*	239 279	220 257 305
Torsional (B-O ₃)	403(mfc)*	405(m)* 436(fc)*	409(m)* 440(mfc)*	309(mfc)* 412(m)* 438(mfc)*	313(fc)* 414(mft)* 440(fc)*	316 395 415 442	403
Estiramento (B-O)	567(ft)*	562(ft)*	558(m)*	557(m)*	553(mft)*	478 554	511 596
Vibrações de segunda ordem (sobreposição)	699(m)*	700(fc)* 750(m)*	700(m)*	704(m)*	698(fc)*	621 655 755	713 890
Total de modos Ativos	08	12	11	10	10	18	11

Fonte: Própria autoria

Pode-se também observar variações nos perfis das bandas em relação à região entre 407-412 cm⁻¹ (modo torsional, B-O₃) e 558-560 cm⁻¹ (modo estiramento, B-O), para todas as amostras (Figura 5.2 e Tabela 5.1). Além, da presença de bandas entre 698-750 cm⁻¹ (Figura 5.2), que de acordo com a literatura, estão relacionadas com vibrações de segunda ordem, que é resultado de sobreposições de vários modos ativos (TARRIDA 2009; ZHANG, 2006 e NAKAMOTO, 1986

O comportamento observado nos espectros Raman das amostras no sistema SrZr_xSn_{1-x}O₃, evidenciou que a composição SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃ pode apresentar melhor potencial de fotodegradação do corante em relação as demais composições, pois

^{*} mfc: muito fraca; mft: muito forte; m: médio; fc: fraco; ft: forte

apresentou maior número de bandas nos espectros Raman. De acordo com a literatura, quanto maior o número de bandas observadas nos espectros Raman, maior o grau de distorção da estrutura perovskita ortorrômbica, maior polarizabilidade da molécula e consequentemente maior migração de elétrons na rede cristalina (ZHANG 2006 e NAKAMOTO, 1986).

5.1.3 Espectroscopia UV-visível

A partir das curvas de absorbância, representada na Figura 5.3, foi calculada a energia do "gap", utilizando o método de TAUC (WOOD e TAUC, 1972), Equação (5.1). Esse modelo divide o espectro em três regiões: A: região dos altos valores de energia do fóton (E); B: região dos valores médios de E; e C: Região dos baixos valores de E. Normalmente, apenas é levantado o valor do "Gap" Ótico, a partir de dados da Região A (SOLEDADE, 2003; WOOD e TAUC, 1972).

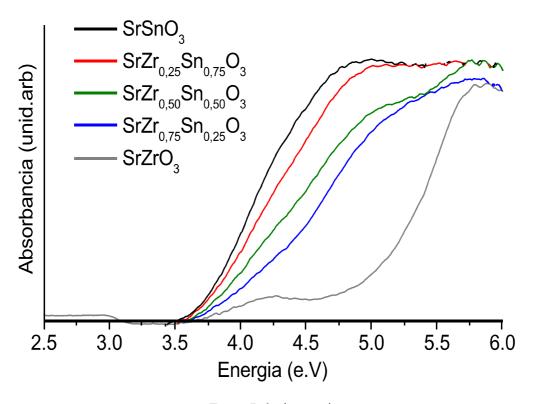
$$\mathbf{E}\alpha = (\mathbf{E} - \mathbf{E}\mathbf{g})^{1/n} \tag{Eq. 5.1}$$

Sendo: E = Energia; Eg = Energia do gap óptico; $\alpha = absorbância$; n = coeficiente experimental.

Pode-se observar que aumento da quantidade do cátion substituinte no sistema SrZr_xSn_{1-x}O₃ (Tabela 5.1), promove o aumento dos valores de energia de "band gap" dos materiais substituídos devido a substituição gradativa do cátion Sn⁴⁺⁽menor) por Zr⁴⁺⁽maior) nos sítios dodecaedro e octaedro na estrutura perovskita ortorrômbica, corroborando com o que foi observado nos espectros Raman destes materiais (ver Figura 5.2), onde a composição SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃, apresenta maior grau de assimetria, devido a presença de maior número de modos ativos no espectro Raman (TARRIDA, 2009; ZHANG 2006 e UDAWATTE, 2000) em relação as demais amostras substituídas.

Acredita-se que a competição simultânea entre os diferentes cátions B nos sítios octaedros, promove diferentes níveis de polarizabilidade eletrônica na estrutura perovskita ortorrômbica (ZHANG 2006, MOUNTSTEVENS 2003), o que pode ser evidenciado pelos diferentes perfis e números de bandas apresentados nos espectros Raman (Figura 5.2), bem como, nos valores de "band gap" obtidos a partir das curvas de absorção na região do visível destes materiais (ver Figura 5.3 e Tabela 5.2).

Figura 5.3: Espectros de absorção do Uv-visível para o sistema $SrZr_xSn_{1-x}O_3$.



Fonte: Própria autoria.

Tabela 5.2: Valores de "band gap" calculados a partir dos espectros de absorção do sistema SrZrxSn1-xO3 pelo método de Wood e Tauc (WOOD & TAUC, 1972)

Concentração de Zr ⁴⁺ no Sistema SrZr _x Sn _{1-x} O ₃	Energia do gap exp. / eV
0	3,9
0,25	4.0
0,50	4.2
0,75	4.4
1	5.2

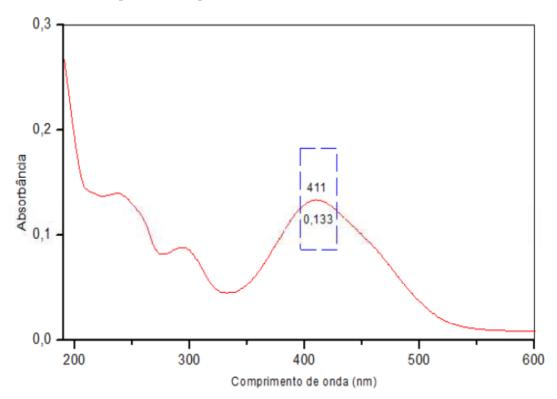
Fonte: Própria autoria

5.2 Planejamento fatorial 2⁴

5.2.1 Espectros de absorção do corante remazol

A figura 5.4 representa o espectro de absorção UV-vis do corante remazol amarelo ouro. Nela pode-se observar a banda referente ao composto azo (411 nm) e as bandas referentes ao anel aromático (238 e 293 nm). A capacidade de degradação do óxido estudado foi relacionada a atenuação da absorbância no comprimento de onda 411 nm (descoloração).

Figura 5.4: Espectro de absorção UV-vis do corante remazol amarelo ouro, em destaque sua banda e seu respectivo comprimento de onda (411 nm).



Fonte: Própria autoria.

5.2.2 Análise estatística do Planejamento fatorial 2⁴

A tabela 5.3 mostra o planejamento fatorial 2⁴ decodificado. O planejamento em questão foi composto por 16 experimentos, realizados em triplicata.totalizando 48 experimentos. Nele levou-se em consideração a modificação relativa a quantidade de Zircônia e Estanho contida na peroviskita; a massa de óxido adicionada a solução do

corante; o número de lâmpadas contidas no reator e o tempo de exposição das soluções de corante a radiação UV dentro do reator. A penúltima coluna da tabela traz a média das absorbâncias no comprimento de onda 411 nm e a ultima traz a poecentagem de descoloração relativa a cada experimento

Tabela 5.3: Decodificação da matriz de planejamento fatorial 2⁴.

Exp	Modificação	Massa do	N.de	Tempo de	Absorbância	Porcentagem de
	do óxido	óxido (g)	lâmpadas	exposição	média	descoloração
			(und)	(h)	(411 nm)	
01	$SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O$	3 0,0100	1	3	0,0123	65,8
02	$SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O$	3 0,0100	1	3	0,0217	39,7
03	$SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O$	3 0,0500	1	3	0,0133	63
04	$SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O$	3 0,0500	1	3	0,0230	36
05	$SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O$	3 0,0100	2	3	0,0130	63,9
06	$SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O$	3 0,0100	2	3	0,0233	35,3
07	$SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O$	3 0,0500	2	3	0,0133	63
08	$SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O$	3 0,0500	2	3	0,0197	45,2
09	$SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O$	3 0,0100	1	6	0,0100	72,2
10	$SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O$	3 0,0100	1	6	0,0123	65,8
11	$SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O$	3 0,0500	1	6	0,0133	63
12	$SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O$	3 0,0500	1	6	0,0157	56,3
13	$SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O$	3 0,0100	2	6	0,0207	42,5
14	SrZr _{0,75} Sn _{0,25} O	3 0,0100	2	6	0,0123	65,8
15	$SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O$	3 0,0500	2	6	0,0085	76,4
16	SrZr _{0,75} Sn _{0,25} O	3 0,0500	2	6	0,0137	62

Fonte: Própria autoria

De acordo com os resultados de absorbância de cada experimento (tabela 5.3) pode se observar, que o experimento 01, em relação aos executados em 3h de exposição a luz UV, foi o que apresentou maior taxa de descoloração, apresentando diminuição na absorção da banda 411 nm, com média de absorbância de 0,0123. E em relação ao experimento com 6h de exposição o que apresentou melhor taxa de descoloração foi o experimento 15, com média de absorbância de 0,0085.

A partir dos valores de absorbância obtidos para os experimentos realizados a partir da tabela 5.3, contendo o planejamento fatorial 2⁴, pode-se determinar quais dos 4

fatores principais estudados foram significativos, bem como as interações de 2 e 3 fatores. A estimativa dos efeitos mostrou, em relação aos fatores principais, que apenas a modificação realizada no óxido, em termos de quantidade de Zr e Sn, foi significativa. O efeito tempo de exposição não foi considerado significativo isoladamente, no entanto como interação de fatores a modificação estrutural do óxido + tempo de exposição foi considerada significativa. Na tabela 5.4, os efeitos principais e interações de 2 fatores consideradas significativas são destacadas em vermelho. De acordo com esta tabela, o modelo ajustado contendo apenas os efeitos significativos é: y=0,0077+0,0023(X1) - 0,0021(X1*X4).

Tabela 5.4: Cálculos dos efeitos e erro padrão para o planejamento fatorial 2⁴.

Factor	Effect	Std.Err.	t(5)	р	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	0.015381	0.000825	18,64683	0,000008	0,013261	0,017502	0,015381	0.000825	0.013261	0,017502
(1)mod.estrut	0.004663	0.001650	2,82620	0,036839	0.000422	0,008903	0,002331	0.000825	0.000211	0.004452
(2)massa	-0.000637	0,001650	-0,38642	0,715080	-0.004878	0.003603	-0,000319	0.000825	-0.002439	0,001802
(3)lamp	0,000362	0,001650	0,21973	0,834770	-0,003878	0,004603	0,000181	0,000825	-0,001939	0,002302
(4)tempo	-0,004138	0,001650	-2,50796	0,053962	-0,008378	0,000103	-0,002069	0,000825	-0,004189	0,000052
1 by 2	0,001263	0,001650	0,76527	0,478656	-0.002978	0.005503	0,000631	0.000825	-0.001489	0,002752
1 by 3	-0,001288	0,001650	-0,78042	0,470456	-0,005528	0,002953	-0,000644	0,000825	-0,002764	0,001477
1 by 4	-0,004288	0,001650	-2,59889	0,048314	-0,008528	-0,000047	-0,002144	0,000825	-0.004264	-0,000023
2 by 3	-0.002888	0,001650	-1,75027	0,140473	-0,007128	0,001353	-0.001444	0.000825	-0.003564	0,000677
2 by 4	-0,000387	0,001650	-0,23488	0,823614	-0,004628	0,003853	-0,000194	0,000825	-0,002314	0,001927
3 by 4	0,000613	0,001650	0,37127	0,725649	-0,003628	0,004853	0,000306	0,000825	-0,001814	0,002427

Fonte: Statistica versão 12.0

A figura 5.5 apresenta o Gráfico de Pareto. Os efeitos com significância maior que 0,05 (p>0,05) são considerados significativos, como mostra figura 5.5. Deste modo, a quantidade de lâmpadas, massa de óxido adicionada a solução de corantes e o tempo de exposição a radiação UVC, não são significativos para a eficiência de degradação dos óxidos modificados estudados. Deste modo, o fator modificação estrutural foi significativo para a performance do oxido na degradação do corante estudado. No entanto, fenomenologicamente o tempo é um fator considerado importante. Com relação aos sinais dos efeitos padronizados, a modificação estrutural tem sinal positivo pois o nível máximo é o óxido com maior modificação estrutural, o que implica num maior grau de distorção o que favorece a maior polarizabilidade da molécula (ZHANG 2006 e NAKAMOTO, 1986), contribuindo para uma melhor performance de degradação do corante estudado. Os fatores número de lâmpada, massa do óxido e tempo de exposição a lâmpada UV se relacionam de forma inversa com a performance de degradação, já que o uso de uma menor quantidade de óxido por um menor tempo implica numa melhor performance do

óxido. Já o número de lâmpadas, ou seja a intensidade de radiação UVC, se relaciona de forma positiva com a degradação, pois quanto maior a intensidade de radiação maior será a degradação.

Pareto Chart of Standardized Effects; Variable: abs411 2**(4-0) design; MS Residual=,0000109 DV: abs411 (1)mod.estrut 2,826196 1by4 2,59889 (4)tempo 2,50796 2by3 1,75027 1by3 780424 1by2 7652701 (2)massa 386424 2697 3712697 3by4 234885 2by4 219731 (3)lamp p=,05 Standardized Effect Estimate (Absolute Value)

Figura 5.5: Gráfico de Pareto para efeitos padronizados, para o planejamento fatorial 2⁴.

Fonte: Statistica versão 12.0

A figura 5.6 mostra o gráfico que traz a interpretação conjunta dos dois efeitos significativos. Pode-se notar que o menor valor de absorbância (melhor eficiência de degradação) é obtido quando se utiliza o óxido modificado SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃, aqui chamado de OX1, deixando-o por 3 horas no reator. O aumento do tempo por mais 3h, perfazendo um total de 6h de exposição da solução de corante contendo o OX1 no reator não provoca melhora na eficiência de degradação do mesmo. No caso de utilizar-se o óxido SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O₃, aqui chamado de OX2, pode-se notar que não ocorre uma diminuição tão efetiva da absorbância no comprimento de onda 411 nm. No entanto, expondo-se a solução de corante contendo o OX2 por 6 horas a luz UV, a eficiência de degradação é melhorada, decaindo a absorbância de 0,0220 para 0,0140 unidades de absorbância. Porém, não conseguiu apresentar um melhor resultado do que o OX1, que

obteve um melhor desempenho em apenas 3h de exposição, mostrando que a interação da modificação estrutural com o tempo de exposição a radiação UVC é significativo.

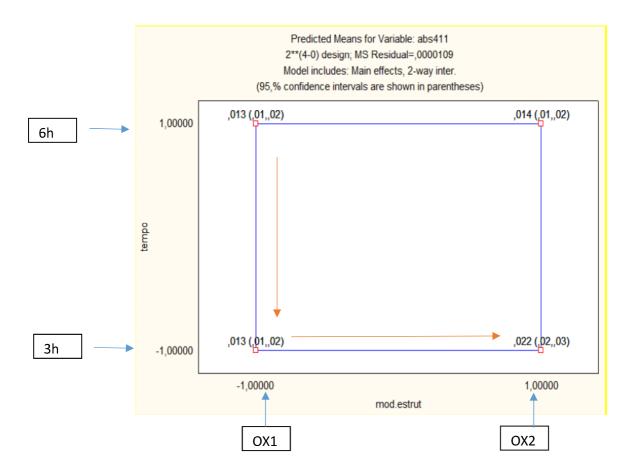


Figura 5.6: Interpretação conjunta dos dois efeitos significativos.

Fonte: Statistica versão 12.0

A melhor eficiência de fotodegradação do corante remazol amarelo ouro obtido para a composição SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃, pode ser justificada a partir da análise dos espectros Raman, pois acredita-se que a competição simultânea entre os diferentes cátions B nos sítios octaedros, promovem diferentes níveis de polarizabilidade eletrônica na estrutura perovskita ortorrômbica (ZHANG 2006, MOUNTSTEVENS 2003), o que pode ser evidenciado pelos diferentes perfis e números de bandas apresentados nos espectros Raman, principalmente no espectro para a composição SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃ (ver Figura 5.2), bem como, nos valores de "band gap" obtidos a partir das curvas de absorção na região do visível destes materiais (ver Figura 5.3 e Tabela 5.2).

Estes resultados são confirmados pelos dados da análise de variância mostrados na tabela 5.5.

Tabela 5.5: Análise de variância para o planejamento fatorial 2⁴.

FATOR	SOMA	MEDIA	VALOR DE F	VALOR DE P
	QUADRÁTICA	QUADRÁTICA (MQ)		
	(SS)			
Modificação	0,000087	0,000087	7,987381	0,036839
estrutural (1)				
Massa (2)	0,000002	0,000002	0,149323	0,715080
Lâmpada (3)	0,000001	0,000001	0.048282	0,834770
Tempo (4)	0,000068	0,000068	6,289886	0,834770
1 por 2	0,000006	0,000006	0,585638	0,478656
1 por 3	0,000007	0,000007	0,609062	0,470456
1 por 4	0,000074	0,000074	6.754217	0,048314
2 por 3	0,000033	0,000033	3,063449	0,140473
2 por 4	0,000001	0,000001	0,055171	0,0823614
3 por 4	0,000002	0,000002	0,137841	0,725649
Resíduo	0,000054	0,000011		
Total SS	0,000334			

Fonte: Própria autoria

Para que os efeitos calculados sejam estatisticamente significativos, o valor de p, o qual representa a probabilidade de significância da variável ou interação, deve ser menor que 0,05, para o nível de confiança considerado. Observando o valor de p, na tabela 5.5, nota-se que a variável modificação estrutural e a interação entre modificação estrutural e tempo, que tem efeito negativo, influenciaram a degradação fotocatalítica do corante.

De posse dos valores da tabela de análise de variância foram utilizadas as médias quadráticas para testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa. De acordo com estes valores o valor de Fcalculado maior que o Ftabelado ($F_{calc}=7,99 > F_{(1,14)}=4,60$), o que indica haver uma relação linear entre as variáveis x e y. A um nível de 95% de confiança.

5.3 Modelo Box-Behnken

A tabela 5.6 mostra o planejamento Box Benkhen decodificado, composto por 27 experimentos, realizados em triplicata. Nele levou-se em consideração a modificação relativa a quantidade de Zircônio e Estanho contida na peroviskita; a massa de óxido adicionada a solução do corante; o número de lâmpadas contidas no reator e o tempo de

exposição das soluções de corante a radiação UV dentro do reator em três níveis. A última coluna da tabela traz a média das absorbâncias no comprimento de onda 411 nm.

Tabela 5.6: Decodificação da matriz do modelo Box Behnken 3⁴.

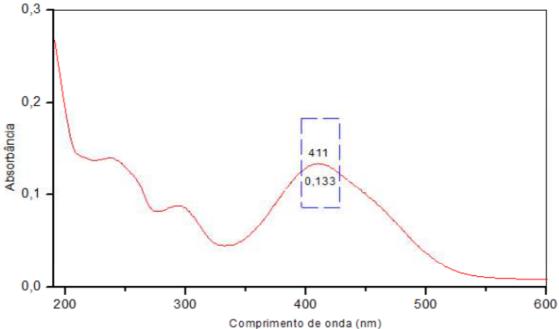
Exp	Comp.do óxido	Massa óxido	Tempo (h)	Nº de	Absorbância	Porcentagem
		(g)		Lâmpadas	média em	de
					411 nm	descoloração
						(%)
1	$SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O_{3}$	0,05	6	2	0,0127	89,8
2	$SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O_{3}$	0,05	6	2	0,0083	93,3
3	$SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O_{3}$	0,25	6	2	0,0240	80,7
4	$SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O_{3}$	0,25	6	2	0,0070	94,4
5	$SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O_{3} \\$	0,1	3	1	0,0533	57,3
6	$SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O_{3} \\$	0,1	9	1	0,0095	92,4
7	$SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O_{3} \\$	0,1	3	3	0,0040	96,8
8	$SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O_{3} \\$	0,1	9	3	0,0063	94,5
9	$SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O_{3}$	0,1	6	2	0,0037	97
10	$SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O_{3}$	0,1	6	1	0,0143	88,5
11	$SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O_{3}$	0,1	6	1	0,0263	79
12	$SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O_{3}$	0,1	6	3	0,0063	95
13	$SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O_{3}$	0,1	6	3	0,0120	90,3
14	$SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O_{3}$	0,05	3	2	0,0623	50
15	$SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O_{3}$	0,25	3	2	0,0580	53,5
16	$SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O_{3}$	0,05	9	2	0,0030	97,6
17	$SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O_{3}$	0,25	9	2	0,0090	92,8
18	$SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O_{3}$	0,1	6	2	0,0036	97,1
19	$SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O_{3}$	0,1	3	2	0,0960	23
20	$SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O_{3}$	0,1	3	2	0,0567	54,5
21	$SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O_{3}$	0,1	9	2	0,0067	94,6
22	$SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O_{3}$	0,1	9	2	0,0220	82,4
23	$SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O_{3}$	0,05	6	1	0,0067	94,6
24	$SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O_{3}$	0,25	6	1	0,0103	91,7
25	$SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O_{3}$	0,05	6	3	0,0087	93
26	$SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O_{3}$	0,25	6	3	0,0140	88,8
27	$SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O_{3}$	0,1	6	2	0,0037	97

Fonte: Propria autoria

5.3.1 Espectros de absorção do corante Remazol Amarelo Ouro

Para o modelo Box Behnken 3⁴, obteve-se os seguintes resultados. A figura 5.7 representa o espectro de absorção UV-vis do corante remazol amarelo ouro nas concentrações 5 ppm. Nela pode-se observar a banda referente ao composto azo (411 nm) e as bandas referentes ao anel aromático (238 e 293 nm). A eficiência da capacidade de descoloração do óxido estudado foi relacionada a atenuação da absorbância no comprimento de onda 411 nm Os resultados referentes ao teste fotocatalítico estão representados na figura 5.9 e 5.11.

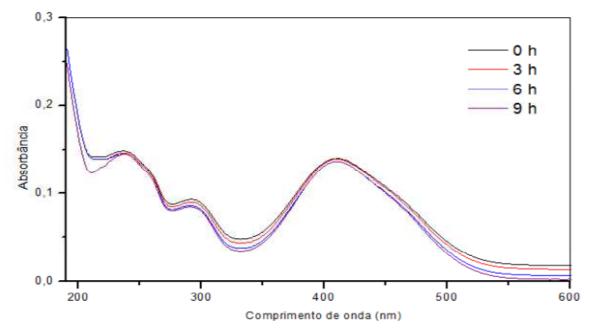
Figura 5.7: Espectros de absorção UV-vis do corante remazol amarelo ouro na concentração de 5 ppm.



Fonte: Própria autoria

Na figura 5.8, pode-se observar as médias dos espectros dos experimentos do branco padrão que ficaram sobre a bancada (fora do reator) nos tempos de 0h, 3h, 6h e 9h. A cada coleta da solução com o óxido dentro do reator em seus tempos definidos pelo planejamento, foi retirado também uma alíquota do branco padrão. Onde pode-se visualizar que não houve descoloração da solução do corante fora do reator. No qual comprova-se que o sistema fotocatalítico junto com a presença do óxido na solução, foi responsável pela descoloração da solução analisada (AJMAL et al., 2016).

Figura 5.8: Média dos espectros de absorção UV-vis do corante remazol amarelo ouro na concentração de 5 ppm, para os experimentos que ficaramsobre a bancada (branco – padrão) em 0h (cinza), 3 horas (vermelho), 6 horas (azul) e 9 horas (roxo).



Fonte: Própria autoria

A cor de um corante azo, como o Remazol, é resultado da interação entre um grupo azo (-N=N-) e espécies aromáticas. As figuras 5.9, (a), (b) e (c) mostram as médias dos espectros de absorção molecular na região do UV-vis para os experimentos definidos pelo planejamento 3⁴. A partir de sua composição estrutural foram divididos em oxido 1 (SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃) (a), oxido 2 (SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O₃) (b) e oxido 3 (SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O₃) (c). Na figura 5.9 (a) que representa os experimentos realizados com o oxido 1, pode-se observar uma maior degradação (descoloração) da solução no experimento 12 (verde escuro) e 21 (roxo), apresentado 0,0063 e 0,0067 unidades de absorbância, respectivamente. O experimento que menos degradou foi o 19, devido ao menor tempo de contato com a luz que foi de 3h em relação aos experimentos 12 e 21 que foram de 6h e 9h, respectivamente.

Na figura 5.9 (b) que representa os experimentos realizados com o oxido 2, o experimento que apresentou melhor degradação foram os experimentos 7 (azul claro), 9 (laranja), 16 (marron), 18 (roxo) e 27 (roxo claro) sendo os três últimos relativos aos experimentos do composto central (9, 18 e 27). Os valores de absorbância para cada um deles são: 0,004 (exp. 07), 0,003 (exp 16) e 0,0037 (exp. 9,18 e 27). Podemos observar pelo planejamento definido para este experimento que entre o experimento 16 e 17 com

valores próximos de degradação (descoloração), a única diferença entre seus fatores foi em relação a quantidade do oxido utilizada, sendo 5 vezes menor para o experimento 16 (0,05 g) (ver tabela 5.6). Pode-se notar que esse fator pode não ter sido interessante para a performance desse oxido com essa modificação estrutural, em relação a degradação do corante.

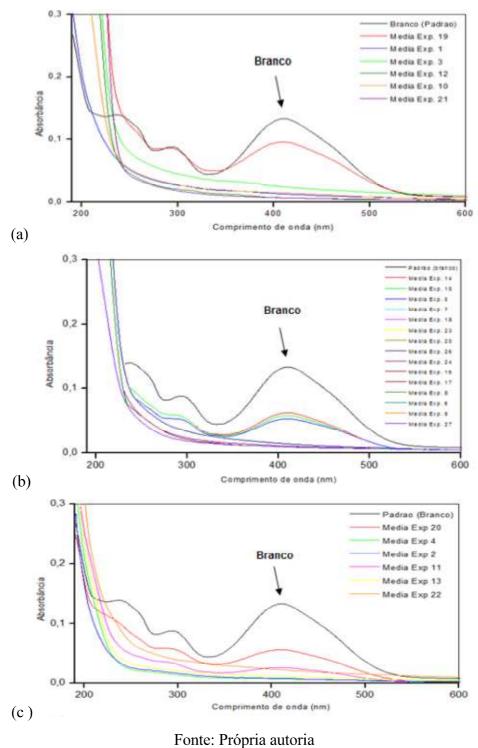
No experimento 7 em comparação com o 16 e 18, pode-se observar um menor tempo de degradação de 3h, em relação a 9h e 6h dos outros experimentos, respectivamente, porém ouve um maior gasto de energia com a utilização das 3 lâmpadas sobre o sistema, diferentemente dos experimentos 16 e 18 que utilizaram 2 lâmpadas nos seus testes fotocatalíticos.

O experimento que apresentou o pior resultado foi o experimento 14, apresentando valor de absorbância de 0,0623. Essa interação dos fatores sobre a degradação do corante será melhor discutida a partir das análises estatísticas realizadas sobre os resultados de cada experimento.

Na figura 5.9 (c), que representa os experimentos realizados com o óxido 3, podese observar que o experimento onde ocorreu menor degradação foi o 20 (vermelho), apresentando 0,057 unidades de absorbância. E os que apresentaram melhor desempenho foram os experimentos 4 (verde) e 2 (azul) com 0,007 e 0,008 unidades de absorbância, respectivamente.

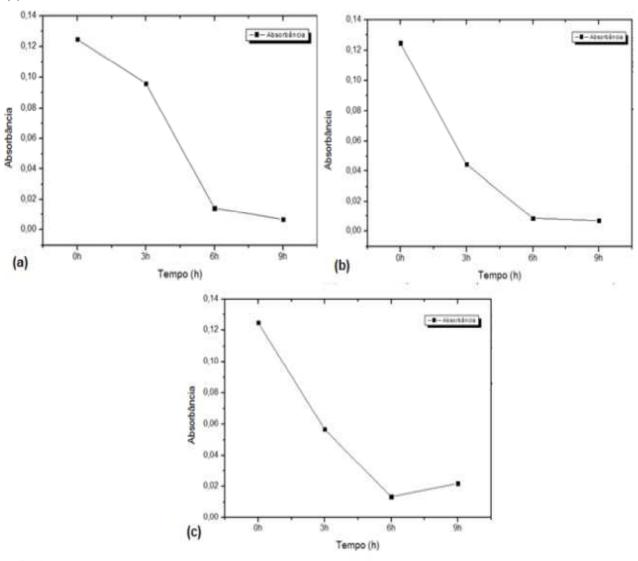
Para os experimentos 4 e 2 a única diferença em relação aos fatores foi a quantidade de óxido utilizada, no experimento 2 utilizou-se 0,05 g e no 4, 0,25 g do óxido 3 (ver tabela 5.6).

Figura 5.9: Espectros de absorção UV-vis da avaliação da capacidade de degradação do corante remazol amarelo ouro na concentração 5 ppm. (a) oxido 1 ($SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O_3$), (b) oxido 2 ($SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O_3$) (b) e (c) oxido 3 ($SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O_3$).



A figura 5.10, representa o gráfico de absorbância em relação ao tempo de exposição da solução mais o óxido, ás luzes ultravioletas do sistema fotocatalítico, para os três tipos de óxidos. Onde (a) é óxido 1 (SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃), (b) é óxido 2 (SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O₃) e (c) é óxido 3 (SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O₃). Ao analisar os gráficos pode-se observar que o oxido SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O₃ apresentou melhor descoloração em 3 horas do que os demais, apresentando um valor de 0,004 unidades de absorbância.(experimento 7).

Figura 5.10: Taxa de degradação em relação ao tempo (de 0h, 3h, 6h e 9h) para o (a) óxido 1 ($SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O_3$), (b) óxido 2 ($SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O_3$) e (c) óxido 3 ($SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O_3$) (c).



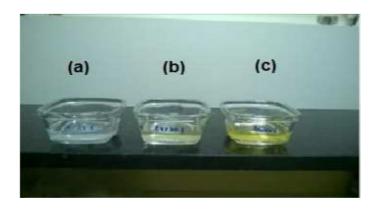
Fonte: Própria autoria

O percentual de descoloração do experimento 7 foi de aproximadamente 96,8% onde o valor da absorbância inicial foi de 0,1248 e da absorbância final foi de 0,0040 utilizando a formula abaixo:

$$\% = \frac{\text{(Abs}_{\text{inicial}} - \text{Abs}_{\text{final}})}{\text{Abs}_{\text{inicial}}} \times 100$$

A figura 5.11 apresenta uma comparação em relação a mudança de cor (descoloração) de soluções contendo o corante após testes fotocatalíticos com a concentração inicial representada pelo branco padrão da solução com concentração de 5 ppm.

Figura 5.11: Soluções dos experimentos 21 (a) e 20 (b), após degradação e (c) branco padrão (concentração inicial) do experimento.



Fonte: Própria autoria

5.3.2 Analise estatística do Modelo Box Behnken

A significância das variáveis independentes e suas interações foram testadas utilizando a ANOVA, um nível de significância (alfa) 0,05 foi adotado para determinar a significância estatística em todas as análises. Os efeitos padronizados das variáveis independentes e suas interações nas variáveis dependentes também foram analisados usando o gráfico de Pareto.

Inicialmente analisou-se o modelo que não inclue interações, ou seja considera apenas os fatores principais. O coeficiente de determinação para este modelo foi de

R²=0,8439 e R²_{ajustado}=0,6618, indicando que 15,61% da variação total não foi explicada pelo modelo. O valor de R²_{ajustado} menor que R² está relacionado ao pequeno tamanho da amostra e pouca quantidade de termos no modelo, como reportado na literatura (YETILMEZSOY et al., 2009). Deste modo testou-se o modelo que levava em consideração as interações lineares e quadráticos entre os fatores. Excetuando-se o efeito quadrático da composição do óxido, por tratar-se de uma razão estequiométrca. Deste modo o modelo apresentou R²=1,0000 e R²_{ajustado}=0,9999 (Tabela 5.7). O alto valor de R² demonstra a alta significância do modelo e a boa relação entre as variáveis dependentes e independentes.

Tabela 5.7: Análise de variância para o modelo Box-Behnken 3⁴.

FATOR	SOMA	MEDIA	VALOR DE F	VALOR
	QUADRÁTICA	QUADRÁTICA	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	DE P
	(SS)	(MQ)		
Modificação	0,000327	0,000327	98102.1	0.000010
estrutural (1)				
Massa (2)	0,000416	0,000208	62403.4	0.000016
Lâmpada (3)	0,000863	0,000432	129494.8	0.000008
Tempo (4)	0,001252	0,000626	187829.7	0.000005
1 por 2	0,000231	0,000115	34618.7	0.000029
1 por 3	0,000963	0,000481	144397.7	0.000007
1 por 4	0,000010	0,000010	2976.7	0.000336
2 por 3	0,000497	0,000124	37271.1	0.000027
2 por 4	0,000283	0,000071	21244.5	0.000047
3 por 4	0,002838	0,000710	212878.7	0.000005
Resíduo	0,000000	0,000000		
Total da soma	0,014541			
quadrática				

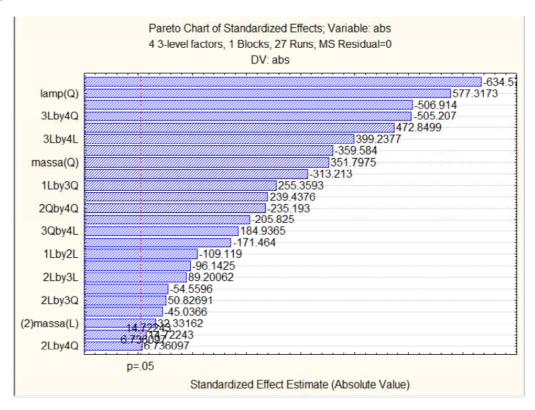
Fonte: Própria autoria

De acordo com a tabela 5.8 e o gráfico de Pareto apresentado (figura 5.12), todas as variáveis são significativas. A interação dos dois fatores quadráticos tempo e intensidade de radiação UVC (número de lâmpadas) foi a mais significativa. Enquanto o fator quadrático intensidade de radiação UVC (número de lâmpadas) e o fator linear tempo foram os mais significativos.

Tabela 5.8: Cálculos dos efeitos e erro padrão para o modelo de Box- Behnken 3⁴.

	Effect Estimates; Var.:abs; R-sqr=1.; Adj: 99999 (4 factor Box-Behnken design, 3 blocks, 27 runs (Spreadsheet 4 3-level factors, 1 Blocks, 27 Runs; MS Residual=0 DV: abs										
	Effect	Std.Err.	t(2)	р	-95.% Cnf.Limt	+95.% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95.% Cnf.Limt	+95.% Cnf.Limt	
Mean/Interc.	0.012217	0.000027	448.869	0.000005	0.012100	0.012334	0.012217	0.000027	0.012100	0.012334	
(1)comp (L)	-0.018083	0.000058	-313.213	0.000010	-0.018332	-0.017835	-0.009042	0.000029	-0.009166	-0.008917	
(2)massa (L)	0.001867	0.000058	32.332	0.000955	0.001618	0.002115	0.000933	0.000029	0.000809	0.001058	
massa (Q)	0.014494	0.000041	351.797	0.000008	0.014317	0.014672	0.007247	0.000021	0.007159	0.007336	
3)tempo (L)	-0.029267	0.000058	-506.914	0.000004	-0.029515	-0.029018	-0.014633	0.000029	-0.014758	-0.014509	
tempo (Q)	-0.001856	0.000041	-45.037	0.000493	-0.002033	-0.001678	-0.000928	0.000021	-0.001016	-0.000839	
(4)lamp (L)	-0.011883	0.000058	-205 825	0.000024	-0.012132	-0.011635	-0.005942	0.000029	-0.006066	-0.005817	
amp (Q)	0.023786	0.000041	577.317	0.000003	0.023609	0.023963	0.011893	0.000021	0.011804	0.011982	
1L by 2L	-0.006300	0.000058	-109.119	0.000084	-0.006548	-0.006052	-0.003150	0.000029	-0.003274	-0.003026	
1L by 2Q	0.009775	0.000041	239.438	0.000017	0.009599	0.009951	0.004888	0.000020	0.004800	0.004975	
1L by 3L	0.027300	0.000058	472.850	0.000004	0.027052	0.027548	0.013650	0.000029	0.013526	0.013774	
1L by 3Q	0.010425	0.000041	255.359	0.000015	0.010249	0.010601	0.005213	0.000020	0.005125	0.005300	
1L by 4L	-0.003150	0.000058	-54.560	0.000336	-0.003398	-0.002902	-0.001575	0.000029	-0.001699	-0.001451	
2L by 3L	0.005150	0.000058	89.201	0.000126	0.004902	0.005398	0.002575	0.000029	0.002451	0.002699	
2L by 3Q	0.002075	0.000041	50.827	0.000387	0.001899	0.002251	0.001038	0.000020	0.000950	0.001129	
2Q by 3L	-0.003925	0.000041	-96.142	0.000108	-0.004101	-0.003749	-0.001963	0.000020	-0.002050	-0.001875	
2Q by 3Q	-0.010804	0.000030	-359.584	0.000008	-0.010933	-0.010675	-0.005402	0:000015	-0.005467	-0.005337	
2L by 4L	0.000850	0.000058	14.722	0.004582	0.000602	0.001098	0.000425	0.000029	0.000301	0.000549	
2L by 4Q	0.000275	0.000041	6.736	0.021336	0.000099	0.000451	0.000137	0.000020	0.000050	0.000225	
2Q by 4L	-0.007000	0.000041	-171.464	0.000034	-0.007176	-0.006824	-0.003500	0.000020	-0.003588	-0.003412	
2Q by 4Q	-0.007067	0.000030	-235.193	0.000018	-0.007196	-0.006937	-0.003533	0.000015	-0.003598	-0.003469	
3L by 4L	0.023050	0.000058	399.238	0.000006	0.022802	0.023298	0.011525	0.000029	0.011401	0.011649	
3L by 4Q	-0.020625	0.000041	-505.207	0.000004	-0.020801	-0.020449	-0.010313	0.000020	-0.010400	-0.010225	
3Q by 4L	0.007550	0.000041	184.936	0.000029	0.007374	0.007726	0.003775	0.000020	0.003687	0.003863	
3Q by 4Q	-0.019067	0.000030	-634.577	0.000002	-0.019196	-0.018937	-0.009533	0.000015	-0.009598	-0.009469	

Figura 5.12: Gráfico de Pareto para efeitos padronizados, para o modelo Box-Behnken 3⁴.



Fonte: Statistica versão 12.0

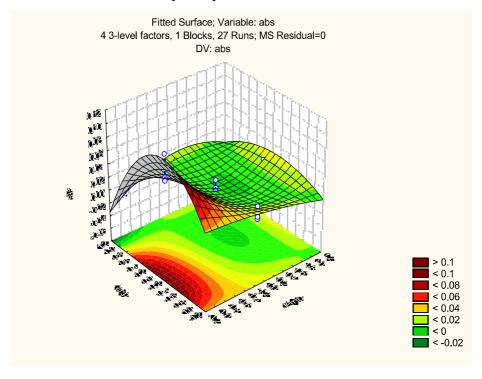
De acordo com os valores da tabela de ANOVA (tabela 5.8) o Fcalc>Ftabelado_(1,26)=4,23 demonstrando que o modelo é significativo.

A equação de segunda ordem na forma codificada foi estabelecida para explicar a eficiência da degradação do óxido, de acordo com o trabalho publicado por CAN, KAYA e ALGUR em 2006.

```
Y = 0,0266 - 0,0090 X_1 - 0,0056 X_1^2 + 0,0012 X_2 + 0,0002 X_2^2 - 0,0352 X_3 - 0,0119 X_3^2 + 0,0016 X_4 + 0,0021 X_4^2 - 0,0031 X_1 X_2 + 0.0049 X_1 X_2^2 - 0,0001 X_1^2 X_2 - 0,0041 X_1^2 X_2^2 + 0,0136 X_1 X_3 + 0,0052 X_1 X_3^2 + 0,0103 X_1^2 X_3 + 0,0019 X_1 X_3^2 - 0,0016 X_1 X_4 - 0,0038 X_1^2 X_4 + 0,0026 X_2 X_3 + 0,0009 X_2 X_3^2 + 0,0083 X_2^2 X_3 + 0,0004 X_2 X_4 - 0,0073 X_2^2 X_4 + 0,0115 X_3 X_4
```

Os gráficos de superfície de resposta (RS) onde dois fatores são variados, mantendo-se os outros fatores fixados, são úteis para entender o comportamento dos mesmos, bem como suas interações. O gráfico de RS da figura 5.13, mostra o efeito da interação entre tempo e número de lâmpadas na atenuação da absorbância no comprimento de onda 411 nm (relacionado a descoloração). Pode-se notar que os menores valores de absorbância são obtidos quando utiliza-se um número de lâmpadas intermediário (2) e um tempo um pouco superior a 6 horas, como podemos observar no gráfico abaixo.

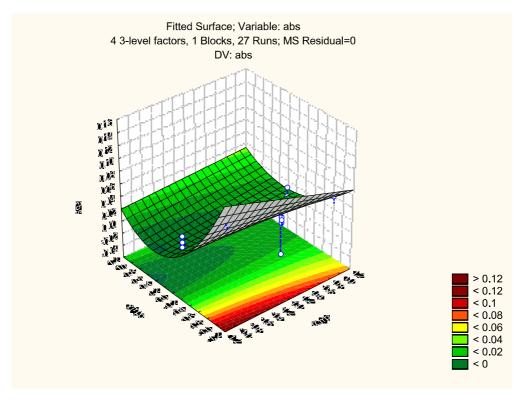
Figura 5.13: Gráfico de superfície de resposta, mostra o efeito da interação entre tempo e número de lâmpadas para o modelo Box-Behnken 3⁴.



Fonte: Statistica versão 12.0

O gráfico de RS da figura 5.14 mostra a relação entre o tempo e a composição do óxido, de acordo com este gráfico os menores valores de absorbância são alcançados para tempos maiores que 6 horas, utilizando óxidos com composição intermediária ou mínima. No entanto para um tempo de aproximadamente 4 horas já é possível observar uma diminuição considerável nos valores de absorbância, o que demonstra que a descoloração já está ocorrendo, como podemos observar no gráfico abaixo.

Figura 5.14: Gráfico de superfície de resposta, mostra a relação entre o tempo e a composição do óxido para o modelo Box-Behnken 3⁴.



Fonte: Statistica versão 12.0

6. CONCLUSÕES

- A perovskita SrZr_xSn₁-_xO₃ foi obtida com êxito pelo método dos precursores poliméricos, baseado no método de Pechini. As mesmas foram caracterizadas através das análises dos espectros Raman e do difratograma de Raio X, a partir das quais suas fases cristalinas foram confirmadas através da indexação dos picos utilizando as fichas cristalográficas JCPDS 00-044-0161 (ZrSnO₃) e 01-077-1798 (SrSnO₃).
- O uso dos planejamentos experimentais permitiu a avaliação da melhor performance dos óxidos resultantes de modificações estruturais do sistema de perovskitas SrZr_xSn_{1-x}O₃ em relação a descoloração do corante Remazol Amarelo Ouro.
- De acordo com o planejamento fatorial 2⁴, o óxido SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃ na concentração 1 ppm, apresentou uma melhor descoloração após um tempo de 3h de exposição a 1 lâmpada UVC.
- Os resultados do planejamento 2⁴ mostraram que o fator principal a modificação da perovskita é significativo, e em relação a interação de 2 fatores, a interação da modificação estrutural do óxido com tempo de exposição foi significativa.
- Os resultados obtidos para o planejamento 2⁴ corroboraram com o comportamento observado nos espectros Raman das amostras do sistema SrZr_xSn_{1-x}O₃. Onde foi evidenciado que a composição SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃ apresentou melhor performance de descoloração do corante em relação as demais composições, o que esta relacionado a seu maior grau de assimetria, devido a presença de maior número de modos ativos no espectro Raman.
- O modelo que descreve o planejamento fatorial 2⁴ construído é dado por y=0,0077+0,0023(X1) 0,0021(X1*X4).
- Em relação ao modelo Box-Behnken concluiu-se, a partir das análises dos testes fotocatalíticos, que a melhor performance de descoloração é obtida para tempos maiores que 6 horas utilizando-se 2 lâmpadas, podendo ser utilizados os óxidos SrZr_{0.25}Sn_{0.50}O₃ ou SrZr_{0.50}Sn_{0.50}O₃.
- Na prática observou-se uma maior porcentagem de degradação (96,8%) quando utilizou-se o óxido SrZr_{0,50}Sn_{0,50}O₃, um tempo aproximado de 3h de exposição a 3 lâmpadas UVC.

 A aplicação dos óxidos modificados para a degradação do corante remazol é uma alternativa viável visando o reaproveitamento da água e a diminuição da poluição dos corpos hídricos por indústrias têxteis.

7. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

AJMAL, A.; MAJEED, I.; MALIKA, R.N.; IQBALA, M.; ARIF NADEEMB, M.; HUSSAINA, I.; YOUSUFA, S.; ZESHANA, G.; MUSTAFA, A.; ZAFARA, M.I.; AMTIAZ NADEEMA, M. Photocatalytic degradation of textile dyes on Cu2O-CuO/TiO2 anatase powders. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, n. 4, p. 2138–2146, 2016.

AKYOL A., YATMAZ H.C., BAYRAMOGL M.. Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. Appl. Catal. **B: Environ**. v.54, p.19–24, 2004.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry,** v. 40, p. 997-1026, 2005.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n.3, p. 927-935, 2000.

ALVES, M.C F.; SOUZA, S.C.; LIMA, H, H. S.; NASCIMENTO, M. R.; SILVA, M. R.S.; ESPINOSA, JW. M.; LIMA, S.J. G., LONGO, E.; PIZ ANI, P. S.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Synthesis of CaSnO3-SrSnO₃ thin films by Chemical Solution Deposition. **J. Alloys Compd**, v. 476, p. 507-512, 2009.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-69, 1999.

AQUINO, S. F., LACERDA, C. A. M., RIBEIRO, D. R. Use of ferrites encapsulated with titanium dioxide for photodegradation of azo dyes and color removal of textile effluents. Environmental. **Engineering Science**, v. 27, p. 1049, 2010.

ARAUJO, R. N.; GUIMARÃES, J. R.; FARIA, S. D. M. Degradação do corante Azul reativo 19 por UV; H2O2; H2O2/UV. In: I Encontro sobre aplicações ambientais de

processos oxidativos avançados, 2001, Águas de São Pedro. Livro de Resumos do I EPOA, v. 1. p. 37, 2001.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos. Campinas: Ed. 4°: Bookman, 2010.

BAZZO, R. Industria têxtil contribui para melhoria nas condições de vida em **Pernambuco.** 2005. Disponível em < http://www.algodão.agr.bt > .Acesso em 01 de Mar de 2016.

BESSEGATO, G. G.; SANTOS, V. P.; LINDINO, C. A. Degradação fotoeletroquímica do herbicida bentazona sobre eletrodos de carbono modificados por TiO. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 35, n. 2, p.332-336, 2012.

BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; SANTOS JR, B. R. A.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizandose casca de nozes pecã como biossorvente. **Quimica Nova**, v.30, n.3, p.548-553, 2007.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, n.3, v.1, p.36-47, 2012.

BOHNEMANN, J.; LIBANORI, R.;. MOREIRA, M. L.; LONGO, E. High-efficient microwave synthesis and characterization of SrSnO3. **Chemical Engineering Journal**, v.155, p. 905–909, 2009.

BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D. W. **Technometrics**. v. 2, p. 195, 1960.

BOX, G. E. P; WILSON, K. B., On the experimental attainment of optimum condition. **J. Roy. Statist. Soc**. Vol. B13, p. 1-38, 1951.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S., **Statistics for Experiments**, J. Wiley & Sons, 1978.

BOX, G.E., HUNTER, W.G. AND HUNTER, J.S. **Statistics for Experimenters**. Ed. 2, Edition, New York: Wiley, 2005.

BUITRÓN, G.; QUEZADA, M.; MORENO,G. Aerobic degradation of the azo dye acid red 151 in a sequencing batch biofilter. **Bioresource Technoology,** v. 92, p. 143 – 149, 2004.

BUSSAB, W. O.; MORETIN, P. A. Estatística básica. São Paulo: Atual, 1985.

BUTTON, S. T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados.** 2005. http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM317/ im317.htm. Acessado em maio de 2007.

CALLADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de experimentos utilizando o Statistica. Rio de Janeiro: E-papers, 2003.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and engineering: an introduction**. 7° edition. John Wiley & Sons, 2007.

CAN; M.Y. KAYA; Y. ALGUR; O.F. Response surface optimization of the removal of nickel from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. **Bioresour. Technol.** v.97, p.1761–1765, 2006.

CANTAO, F. O. OLIVEIRA, L. C. A.; SILVA, A. C.; MELO, W. C.; PASSOS, A. Utilization of Sn/Nb2O5 composite for the removal of methylene blue. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 528-531, 2010.

CAVALCANTE, L.S.; SIMÕES, A.Z.; SCZANCOSKI, J.C.; LONGO, V.M.; ERLO R., ESCOTE, M.T, LONGO, E.; VARELA, J.A. SrZrO3 powders obtained by chemical method: Synthesis, characterization and optical absorption behavior. **Solid State Sciences**, v. 9, p. 1020-1027, 2007.

CARREÑO, N.L.V.; LEITE, E.R., SANTOS, L.P.S.; LISBOA-FILHO, P.N.; LONGO, E. Sintese, caracterização e estudo das propriedade catalíticas e magnéticas de nanoparticulas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SIO2.

Quimica Nova, v. 25, n. 6a, p. 935-942, 2002.

CATANHO, M.; MALPASS, G.,R., P.; MOTHEO, A., J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Quim. Nova*, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.

CERVANTES, T.N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatálise heterogênea sobre ti/tio2 na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova,** Vol. 32, No. 9, 2423-2428, 2009

CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, p. 393-399, 2002.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- CONAMA nº 357/2005. Disposição sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelecimento das condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em < www.mma.gov.br/port/conama > Acesso em março de 2016.

CORREA, C. A. R.; AQUINO, S. F.; CALDAS, P. C. P.; SILVA, S. Q. Uso de extrato de levedura como fonte de carbono e de mediadores redox, para a degradação anaeróbia de corante azo. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 559 – 568, 2009.

COSTA, F. A. P.; REIS, E. M.; AZEVEDO, J. C. R.; NOZAKI, J. Bleaching and photodegradation of textile dyes by H2O2 and solar or ultraviolet radiation. **Solar Energy**, v. 77, p. 29 – 35, 2004.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. Visão Acadêmica, v.9, n.1, 2008.

DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. **Water Science Technology**, v.21, p. 455-464, 1989.

DEMING, S. N. Experimental designs: response surface in chemometrics, mathematics and statistics in chemistry. Kowalski, B. R, Dordrecht: Reidel, 1981.

DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.,L. G.; GONÇALVES, O. J.; PINTO, L., A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. *Quim. Nova*, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

ERIKSSON, L.; JOHANSSON, E.; KETTANEH-WOLD, N.; WILKSTRÖM, C.; WOLD, S. Design of Experiments: Principles and Applications, **Umetrics Academy: Umeå.** 2000.

FERREIRA, S.L.C.; BRUNS, R.E.; FERREIRA, H.S.; MATOS, G.D.; DAVID, J.M.; SANTOS, W.N.L. Box-Bhenken Design: An Alternative for the Optimization of Analytical Methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, n.2, p.179-186, 2007.

FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E., SILVA, E. G. P.; SANTOS, W. N, L,; QUINTELLA, C. M.; DAVID, J. M.; ANDRADE, J. B.; BREITKREITZ, M. C.; JARDIM, I. C. S. F.; BARROS NETO, B. B.Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. **Journal of Chromatography A,** v. 1158, Issues v.2, n. 27, p. 2–14, 2007.

FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W. **Princípio das operações unitárias**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

FORGACS, E.; CSERHÁTI,T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environmental International**, v. 30, p. 953 – 971, 2004.

GALVEZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M. **Solar Detoxification**. UNESCO Publishing Renewable Energies Series, 2004.

GARCIA, J. C.; SILVA, A; NOZAKI, J; SOUZA, N. Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide. **Solar Energy**, p. 01, 2008.

GHAFFAR, T.; YOUSAF, M.; SULTAN, S.; QAMAR, S. High Order Central Schemes Applied to Relativistic Multi-Component Flow Models. **Applied Mathematics**, v.5, n. 8, 2014.

GOREISHI, S. M.; HAGHIGHI, R. Chemical catalytic reaction ond biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluents. **The Chemical and Engineering Journal,** v. 95, p.163–169, 2003.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. **Química Nova,** São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUTOWSKA, A.; CZAPLINSKA, J.K.; JOZWIAK,W.K. Degradation mechanism of Reactive Orange 113 dye by H₂O₂/Fe²⁺ and ozone in aqueous solution. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 41-46, 2006.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANNT, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chem. Rev.**, *v.* 95, p.69-96, 1995.

HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Manage**, v.13, p.361-377, 1993.

IGNACHEWSKI, F.; FUJIWARA, S, T.; CÓTICA, L.F.; CARNEIRO, L. M.; TAUCHERT, L.; ZAMORA, P.P.; et al. Degradação de corantes reativos por processos foto-fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4ª modificada com Fe^{3+.} **Química nova**, v.33, n. 08, 2010.

IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Indústria, Pesquisa Industrial Anual – Empresa, 2005b. Disponível em: http://www.ibge.gov.br>, acessado em: 01 de Mar de 2016.

JUNPLOY, P.; THONGTEM, S.; THONGTEM, T. Photoabsorption and photocatalysis of SrSnO3 produced by a cyclic microwave radiation. **Superlattices and Microstructures**, v.57, p. 1-10, 2013.

KANG, S.F.; LIAO, C-H.; HUNG, H. Peroxidation treatment of dye manufacturingwastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions. **Journal Hazardous Materials**, v. 65, p. 317-333, 1999.

KIM, S.; PARK, C.; KIM, T-H.; LEE, J.; KIM, S-W. COD reduction and decolorization of textile effluent using a combined process. **Journal Bioscience and Bioengineering**, v. 95, p. 102 – 105, 2003.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; GOMES DE MORAES, S.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quim. Nova*, v. 25, n, 1, p.78-82, 2002.

KSIBI, M.; AMOR, S.B.; CHERIF, S.; ELALOUI, E.; HOUAS, A.; ELALOUI, M. J. Photodegradation of lignina from black liquor using a UV/TiO2 system. **Photochem. Photobiol. A: Chem**, v. 154, n. 2-3, p. 211-218, 2003.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO2-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1-14. 2004.

LEÃO, M. D. Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas. 1 ed, Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente, Editora Segrac, 2002.

LOPES, T. O. **Apostila Planejamento Fatorial – Estatística**. Curso de Química Industrial na UEG, 2012.

LOURES, C. C. A. Estudo da aplicação de uv/fenton (fe ²⁺/h2o2) no tratamento de efluentes de latcinios. f. 229. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade de São Paulo / Lorena, 2011.

LUCAS, M.; PERES J.A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, p. 236-244, 2006.

LUNDSTEDT, T.; SEIFERT, E.; ABRAMO, L.; THEILIN, B.; NYSTRÖM, A.; PETTERSEN, J.; BERGMAN, R.; Experimental design and optimization. **Chemom. Intell. Lab. Syst.**, v. 42, n. 3, 1998.

MALATO, S.; BLANCO, J.; FERNANDEZ-ALBA, A.R.; AGUERA, A. Solar photocatalytic meneralization of commercial pesticides: acrinathrin. **Chemosphere**, n. 47, v. 235, 2002.

MARTINS, M. L.; SILVA, C.E.; NETO MOITA, J.M.; LIMA, S.A.; MOREIRA, R. F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H2O2 no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Eng Sanit Ambient**, v.16, n.3, p.261-270, 2011.

MARTÍNEZ, F.; CALLEJA, G.; MELERO, J. A.; MOLINA, R. Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst. **Appl. Catal. B: Environ.** v.60, p.181-190, 2005.

MADAENI, S.S. "The application of membrane technology for water desinfection". **Water Research**, v. 33, p.301 – 308, 1999.

MATTAR, M.S.; COSTA, H B.; BELISARIO, M. Emprego de Bioadsorventes na Remoção de Corantes de Efluentes Provenientes de Indústrias Têxteis. **Analytica**, v. 60, p. 2-7, 2012.

MENDES, S. B. **Síntese e Caracterização do Sr1-xLaxSnO3.** f. 73. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Goiás / Catalão, 2013.

MIZOGUCHI, H.; ENG, H.W. WOODWARD, P.M. Probing the electronic structures of ternary perovskite and pyrochlore oxIdes containing Sn(4+) or Sb(5+). **Inorg Chem**, v.43, p. 667-1680, 2004.

MOUNTSTEVENS, E.H.; ATTFIELD, J.P. E REDFERN, S.A.T. Cation-size control of structural phase transitions in tin perovskitas. **J. Phys**, n.15, n. 8315-8326, 2003.

NAKAMOTO, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, **John Wiley e Filhos**, 1986.

NIEHUES, E.; SCARMÍNIO, L. S.; TAKASHIMA, K. Optimization of photocatalytic decolorization of the azo dye direct orange 34 by statistical experimental design. **Journal of the Chilean Chemical Society,** v. 55, p. 320-324, 2010.

NOGUEIRA, R.S. P.; JARDIM, W.F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n.1, 1998.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C. Fundamentos e Aplicações dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova,** v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, J. L. Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação da quitosana como tratamento terciário destes efluentes. Dissertação apresentada ao Programa de Pós – Graduação em Química da Universidade Estadual de Maringá/ Maringá, 2006.

OLIVEIRA, A.P. M.; SARON, A. Fotocatálise Heterogênea com a utilização de luz solar na degradação do Azul de Metileno. São Paulo: **Centro Universitário Senac,** v.4, n.2, 2014.

O'NEILL, C.; HAWKES, F.R.; HAWKES, D.L., LOURENCO, N.D.; PINHEIRO, H.M.; Delee, W.; J. Color textile effluents source meseanture discharge consents and simulation a review. **Chem. Technol. Biotechnol.** n. 74, v. 11, p.1009-1018, 1999.

OPPENLANDER THOMAS. **Photochemical purification of water and air**. 1st, Germany: Ed. Wiley VHC, 2003.

PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; MANENTI, D. R.; Oliveira, C. C; Garcia, J. C. Optimised photocatalytic degradation of a mixture of azo dyes using a TiO /H O /UV process. **Water Science and Technology** v. 65, p. 1392-1398, 2012.

PENÃ, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chem. Rev**, v.7, p.1981-2017, 2001.

PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES, S.G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P.C.; REYES, J.; MANSILLA, H.; DURÀN, N. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes". **Chemosphere**, v. 38, p. 835-852, 1999.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada? **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.10, n.2, p.106-110, 2005.

PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M.; MEAS-VONG, Y.; RODRÍGUEZ, F. J.; CHAPMAN, T. W.; MALDONADO, M. I.; GODÍNEZ, L. A. In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of the Fenton reagent: A potencially important new water treatment technology. **Water Research**, v. 40, p. 1754–1762, 2006.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZA, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catal. B: Environ.*, v.47, p. 219–256, 2004.

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: Status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewater. **Dyes and pigments**, v.61, p. 121 - 139, 2004.

PORTER, J.J.; GOMES, A.C. The rejecton of anionic dyes and salt from water solutions using polypropylene microfilter. **Desalination**, v. 128, p. 81-90, 2000.

POYATOS, J.M.; MUÑIO M. M.; ALMECIJA M. C.; TORRES J. C.; HONTORIA E.; OSORIO F.Advanced Oxidation Processes for Wastewater treatment: state of the art. **Water Air Soil Pollut.** v. 205, p.187-204, 2009.

POULOPOULOS S.G., ARVANITAKIS F, PHILIPPOPOULOS C. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. **J Hazard Mater,** v.129, n.64, 2006.

REZENDE, C.C. et al. Synthesis and characterization of iron/niobium composites: catalyst for dye wastewater treatments. **Catalysis Communications**, v.26, p.209–213, 2012.

RAZO-FLORES, E,; LUIJTEN M.; DONLON, B.; LETTINGA, G.; FIELD, J. Biodegradation of selected azo dyes under methanogenic conditions. **Water Science Technology**, v. 36, p. 65 –72, 1997.

RATHI, A.; RAJOR, H. K.; SHARMA, R K. Photodegradation of Direct Yellow – 12 using UV/H2O2/Fe2+. **Journal of Hazardous Material**, v. 102, p. 231 – 241, 2003.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review oncurrent treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247 – 255, 2001.

SANTANA, V. S.; FERNANDES MACHADO, N. R.C. Avaliação da degradação de fenol via fotocatálise direta e sensibilizada. **Acta Scientiarum Technology**. Maringá, v. 28, n. 2, p.155-163, 2006.

SANTOS, M. F. Degradação do corante preto direto (black direct 38) através de processos foto-fenton homogêneos e heterogêneos. f. 77. Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação e engenharia química da Universidade Federal de Santa Catarina / Florianópolis, 2008.

SAUER, T. P.; CASARIL, L.; HUMERES, E.; MOREIRA, R. F. P. M. Mass transfer and photocatalytic degradation of leather dye using TiO2/UV. **Journal of Applied Electrochemical**, v.35, p 821–829, 2005.

SCHRANK, S.G., JOSÉ, H.J., MOREIRA, R.F.P.M., SCHÖDER, H. FR. Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions. **Chemosphere**, v. 56, p. 411–423, 2004.

SINGH A. K.; NAKATE U. T. Microwave Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of SnO2 Nanoparticles. *Advances in Nanoparticles*, n. 2, p. 66-70, 2013.

SILVA, V. F.; WEBER, I.T.; SILVA, VALDINETE LINS DA; SILVA, V. L.; DÉPUTIER, S; BOURSICOT, S. A substrate controlled allotropic growth orientation of TiO2 epitaxial thin films. **Journal of Applied Crystallography**, v. 43, p. 1502-1512, 2010.

SOBREIRA, L. A. D.; PACHECO FILHO, J. G. A.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; SILVA, V. L.. Otimização da degradação do corante amarelo ouro remazol rnl através do processo foto-fenton. In: V Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, 2009, São Paulo. V Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, 2009.

SWAMINATHAN, K.; SANDHYA, S.; SOPHIA, A.C.; PACHHADE, K.; SUBRAHMANYAM, Y. V. Decolorization and degradation of H-acid other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system. **Chemosphere**, v. 50, p. 619 – 625, 2003.

SOLEDADE, L.E.B. Fotoluminescência de SrTiO₃ Dopado com Al, Y, Cr, V e Nb. F 121 Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos/São Carlos,2003.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water Research**, v. 34, n. 1, p. 327-333, 2000.

TANG, W.Z.; AN, H. UV/TiO 2 photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 31, p. 4157-4170, 1995.

TARRIDA, M. LARGUEM, H. MADON M. Structural investigations of (Ca,Sr)ZrO₃ and Ca(Sn,Zr)O₃ perovskite compounds. **Phys Chem Miner**, n. 36 4, p. 403–413, 2009.

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. Caderno Temático Volume 3 - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p. 83, 2004.

TEÓFILO, R.F.; FERREIRA M. C. Quimiometria ii: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Quim. Nova**, v. 29, n 2, p.338-350, 2006.

TERAN, F. Aplicação de fotocatálise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de procesamento de couro. **Revista Monografias Ambientais** – **REMOA**, v.14, n.3, p.3316-3325. 2014.

THORGEIRSSON, S.S.; RYO, D-Y.; WEIDNER, V.; SNYDERWINE, E.G. Carcinogenicity and mutagenicity of heterocyclic amines in transgenic mouse models. *Cancer Letters*, v. 143, p. 245 – 247, 1999.

TONIOLO, F.S.; MAGALHÃES, R.N.S.H.; PEREZ, C.A.C; SCHMAL, M. Structural investigation of LaCoO3 and LaCoCuO3 perovskite-type oxides and the effect of Cu on coke deposition in the partial oxidation of methane. **Applied Catalysis. B, Environmental,** v. 117-118, p. 156-166, 2012.

TÜNAY, O., KABDASLI, I., EREMEKTAR, G., ORHON, D. Color removal from textile wastewaters. **Water Science and Technology**, v.34, n. 11, p. 9-16, 1996.

TAFFAREL, S. R.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. Determinação das condições ótimas para a degradação fotocatalítica de estireno em solução aquosa. In: XXII Interamerican Congress of Chemical Engineering, 2006, Buenos Aires. **Proceeding of XXII Interamerican Congress of Chemical Engineering**, 2006.

UDAWATTE, C.P., KAKIHANA, M., YOSHIMURA, M. Low temperature synthesis of pure SrSnO3 and the (Bax Sr1-x)SnO₃ solid solution by the polymerized complex method. **Solid State Ionics**, p. 128: 217, 2000.

VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. A. G. U.; WEISSENBERG, L.; SOUZA, A. A. U. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Eng Sanit Ambient**, v.16, n.3. p. 245 – 252, 2011.

WANG,W.; BI, J.; WU, L.; LI, Z.; FU, X. Hydrothermal synthesis and of a new photocatalyst CaSnO3 *with* microcube morphology, **Scr Mater**, v. 60, p.186, 2009

WOOD, D.L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors, **Phys. Rev**, .v. 5: n.8, 1972.

YANG, X., WANG Y., YAN, H., CHEN Y.Effects of epitaxial strains on spontaneous polarizations and band gaps of alkaline-earth-metal oxides MO (M = Mg, Ca, Sr, Ba). **Computational Materials Science,** n.121, p. 61–66,2016.

YETILMEZSOY K., DEMIREL, S., VANDERBEI R. J. Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by *Pistacia vera* L.: Box–Behnken experimental design, Journal of Hazardous Materials, n. 171, p. 551–562, 2009.

YUAN, H.; XU,J. Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Nanometer SnO₂. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v.1, n.3, 2010.

ZILLE, A.; GORNACKA, B.; REHOREK, A.; CAVACO-PAULO, A. Degradation of Azo Dyes by Trametes villosa Laccase over Long Periods of Oxidative Conditions. Applied and Environmental Microbiology, v. 71, p. 6711-6718, 2005.

ZOLLINGER, H. Colour Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments / rev. ed. – Weinheim; New York: Basel, Cambridge: VCH, 1991.

ZHANG, W.F.; TANG, J.W.; YE, J.H. Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO3 (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts. **J. mater res**, v. 22, n. 7, p. 1859 – 1871, 2007.

ZHANG, W.F.; TANG, J.; YE, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO3 perovskite, **Chem. Phys. Lett.** v. 418, p. 174–178, 2006.

ZOCCAL, J. V. M.; AROUCA, F. O.; GONÇALVES, J. A. S. Synthesis and Characterization of TiO2 Nanoparticles by the Method Pechini. **Materials Science Forum (Online)**, v. 660, p. 385-390, 2010.