UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

POSMAT

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Gabriela de Souza Freitas

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE SUBPRODUTO DO POLIESTIRENO ATRAVÉS DA FOTOCATÁLISE COM $BaTiO_3$ E Ag-$BaTiO_3$

PRESIDENTE PRUDENTE

2025

Gabriela de Souza Freitas

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE SUBPRODUTO DO POLIESTIRENO ATRAVÉS DA FOTOCATÁLISE COM $BaTiO_3$ e Ag-$BaTiO_3$

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" de Presidente Prudente, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientador (a): Prof. Drª. Marcela Prado Silva Parizi

PRESIDENTE PRUDENTE

2025

F866a

Freitas, Gabriela de Souza
Avaliação da degradação de subproduto do poliestireno através da fotocatálise com BaTiO3 e Ag-BaTiO3 / Gabriela de Souza Freitas. -- Presidente Prudente, 2025
70 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente
Orientadora: Marcela Prado Silva Parizi

1. Materiais cerâmicos. 2. Titanato de Bário. 3. Dopagem. 4. Benzoato. 5. Fotocatálise. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Presidente Prudente

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE GABRIELA DE SOUZA FREITAS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CÂMPUS DE PRESIDENTE PRUDENTE.

Aos 24 dias do mês de março do ano de 2025, às 14h, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de GABRIELA DE SOUZA FREITAS, intitulada

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE SUBPRODUTO DO POLIESTIRENO ATRAVÉS DA FOTOCATÁLISE COM BaTiO3 e Ag-BaTiO3

. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof.ª Dra. MARCELA PRADO SILVA PARIZI (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Planejamento, Urbanismo e Ambiente / Faculdade de Ciência e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Presidente Prudente, Profa Dra CÁTIA ALEXANDRA LEÇA GRAÇA (Participação Virtual) do(a) Engenharia Química / Faculdade de Engenharia do Porto, Prof. Dr. DEUBER LINCON DA SILVA AGOSTINI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciência e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Presidente Prudente. Após a exposição pela mestranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: APROVADA . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof.ª Dra. MARCELA PRADO SILVA PARIZI

gov.br Documento assinado digitalmente
MARCELA PRADO SILVA PARIZI
Data: 24/03/2025 16:15:31-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

AGRADECIMENTOS

Agradeço, antes de tudo, a Deus, por iluminar meus caminhos e sustentar meus passos até aqui.

Aos meus guias e aos meus Orixás, minha reverência e gratidão.

Aos meus pais, Paulo e Romilda, que são minha base, meu alicerce e meu Wi-Fi emocional. Por cada gesto de amor, por cada sacrifício silencioso e por nunca deixarem de acreditar em mim — mesmo quando nem eu sabia mais o que estava fazendo. À minha irmã, Lais, por estar sempre por perto, seja com conselhos, broncas ou aquele apoio estratégico. E ao meu cunhado, Max, que caminha ao lado dela e, juntos, me deram o maior presente desses anos: meu sobrinho Samuel, que chegou com toda sua fofura para me lembrar que a vida também é feita de sorrisos e desenhos animados.

Aos meus fiéis companheiros de quatro patas: Língua, meu parceiro desde 2020, que ouviu mais desabafos do que qualquer ser humano; e Pirulito, que apareceu na porta do laboratório sem pedir licença, me escolheu e me adotou — e eu que achava que era eu quem mandava.

À minha orientadora, Profª Marcela Prado, por acreditar em mim desde a iniciação científica, por me dar liberdade para crescer, limites quando eu queria abraçar o mundo (ou escrever demais), e por me ensinar muito mais que ciência — sendo, até hoje, uma inspiração. À querida Drª Cátia Graça, que me recebeu em terras estrangeiras com o coração aberto durante a graduação, me ensinou com generosidade e me inspirou com sua paixão pela ciência e pela vida acadêmica.

Aos meus amigos de Indaiatuba, Gui e Sofs, que, mesmo longe fisicamente, nunca se afastaram de verdade. Obrigada por permanecerem e por se fazerem presentes quando o tempo e a distância tentaram impedir.

Aos queridos parceiros de laboratório — Rapha, Robes, AK, Laurence, Doug, Cams, Carlinha, Felas, Dani, Lucas, Yas — e a toda família LCGRS: obrigada por cada gargalhada, cada café salvador e por dividirem desde experimentos complicados até devaneios no corredor.

Um agradecimento especial à Letícia Dietrich, minha parceira de tantas horas: meu mais profundo reconhecimento. Sua generosidade, dedicação e disposição tornaram esta pesquisa possível.

Aos amigos que cruzaram meu caminho ao longo do mestrado, obrigada por manterem minha sanidade (quase) intacta, por arrancarem sorrisos nos dias difíceis e por, sem querer, se tornarem parte da minha família.

Aos professores do laboratório — Agda, Silvio e Rosane —, obrigada pelas orientações sempre certeiras, pelos conselhos acolhedores e pelas boas doses de realidade acadêmica dadas com carinho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, pela concessão da bolsa nº 88887.941113/2024-00.

Ao POSMAT e à UNESP, pela oportunidade e pela estrutura oferecida para a realização dos meus estudos.

RESUMO

A crescente preocupação com a poluição por microplásticos, especialmente os derivados do poliestireno (PS), motivou a investigação de novas tecnologias para mitigação ambiental. Este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de fotocatalisadores à base de titanato de bário ($BaTiO_3$) puro (BT) e dopado com prata (BT3% e BT5%) na degradação fotocatalítica do benzoato (Bz^-), um subproduto do intemperismo do PS. Os materiais foram sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e caracterizados por técnicas como Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia no UV-Visível, Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS), digestão ácida, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e análise textural (BET). Os resultados indicaram que a dopagem com prata alterou significativamente as propriedades ópticas e morfológicas do $BaTiO_3$. O material sem dopagem (BT) apresentou *band gap* de 3,40 eV, enquanto, após sua dopagem com 3% de Ag (BT3%), esse valor foi reduzido para 3,27 eV, apresentando maior eficiência fotocatalítica, com uma remoção de 62,68% do Bz^-, além disso, ocorreu aumento da área superficial (12,89 $m^2 g^{-1}$) e menor aglomeração de partículas, além de ter a presença da prata confirmada através do EDS e ICP-EOS. Em contrapartida, o BT5% apresentou menor desempenho (15,07%), atribuído à formação de fases secundárias e aglomeração excessiva. O estudo destaca a relevância de fotocatalisadores dopados para a degradação de micropoluentes, demonstrando sua aplicabilidade na remoção de contaminantes de águas e sua contribuição para soluções sustentáveis de tratamento de efluentes.

Palavras-chave: Materiais Cerâmicos, Titanato De Bário Dopado Com Prata, Fotocatálise, Poliestireno, Benzoato.

ABSTRACT

The growing concern about microplastic pollution, especially polystyrene (PS) derivatives, has driven the investigation of new technologies for environmental mitigation. This study aimed to evaluate the performance of barium titanate ($BaTiO_3$)–based photocatalysts, both pure (BT) and silver-doped (BT3% and BT5%), in the photocatalytic degradation of benzoate (Bz^-), a byproduct of PS weathering. The materials were synthesized using the microwave-assisted hydrothermal method and characterized by techniques such as X-Ray Diffraction (XRD), UV-Visible Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS), acid digestion, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and textural analysis (BET). The results indicated that silver doping significantly altered the optical and morphological properties of $BaTiO_3$. The undoped material (BT) exhibited a band gap of 3.40 eV, while after doping with 3% Ag (BT3%), this value was reduced to 3.27 eV, showing higher photocatalytic efficiency, with a removal rate of 62.68% of Bz^-. Additionally, there was an increase in surface area (12.89 $m^2\ g^{-1}$) and less particle agglomeration, with the presence of silver confirmed through EDS and ICP-OES. In contrast, BT5% showed lower performance (15.07%), attributed to the formation of secondary phases and excessive agglomeration. This study highlights the relevance of doped photocatalysts for micropollutant degradation, demonstrating their applicability in contaminant removal from water and their contribution to sustainable wastewater treatment solutions.

Keywords: Ceramic Materials**,** Silver-Doped Barium Titanate, Photocatalysis**,** Polystyrene**,** Benzoate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos POA. 17
Figura 2 – Mecanismo de funcionamento da fotocatálise – ativação do material fotocatalisador. 18
Figura 3 – Estrutura do tipo perovskita com o íon B no sítio octaédrico. 20
Figura 4 – Estrutura perovskita de BT a) rede cúbica > 120 ºC, b) Rede tetragonal < 120 ºC (KORKMAZ; KARIPER, 2022). 22
Figura 5 – Fórmula estrutural do poliestireno. 26
Figura 6 – Diagrama simplificado da montagem do reator fotoquímico. 31
Figura 7 – Difratogramas de Raios X das amostras BT, BT3% e BT5%. 36
Figura 8 – Espectro FTIR das amostras BT, BT3% e BT5%. 37
Figura 9 – *Band gap* das amostras BT, BT3% e BT5%. 38
Figura 10 – MEV 5000x das amostras a) BT, b) BT3% e c) BT5%. 40
Figura 11 – MEV 20000x das amostras a) BT, b) BT3% e c) BT5%. 41
Figura 12 – Mapeamento de cores elementares de diferentes elementos (Ba, Ti, O) presentes nas amostras BT. 43
Figura 13 – Espectro EDS da amostra BT. 44
Figura 14 – Mapeamento de cores elementares de diferentes elementos (Ba, Ti, O, Ag) presentes nas amostras BT3%. 45
Figura 15 – Espectro EDS da amostra BT3%. 46
Figura 16 – Mapeamento de cores elementares de diferentes elementos (Ba, Ti, O, Ag) presentes nas amostras BT5%. 47
Figura 17 – Espectro EDS da amostra BT5%. 48
Figura 18 – Coeficiente de absorção molar do Bz^-. 50
Figura 19 – Resultado da hidrólise do Bz^- durante 24 h, com $[Bz^-]_0 = 10\ mgL^{-1}$. 51
Figura 20 – Resultado da fotólise do Bz^- durante 2 h, com $[Bz^-]_0 = 10\ mg\ L^{-1}$. 52
Figura 21 – Resultados de adsorção do Bz^- durante 2 h, com $[Bz^-]_0 = 10\ mg\ L^{-1}$, $[Fotocatalisador]_0 = 1\ g\ L^{-1}$, $pH_0 = 7$, ▲ = BT, ■ = BT3% e ● = BT5%. 53
Figura 22 – Resultados de fotocatálise do Bz^- durante 2 h, com $[Bz^-]_0 = 10\ mgL^{-1}$, $[Fotocatalisador]_0 = 1\ g\ L^{-1}$, $pH_0 = 7$, ▲ = BT, ■ = BT3% e ● = BT5%. 54
Figura 23 – Superfície de resposta. 57
Figura 24 – Diagrama de Pareto. 58

Figura 25 – Difratogramas de Raios X das amostras pré e pós-tratamento. 59
Figura 26 – Teste de controle de toxicidade em sementes de Lens Culinaris..... 61
Figura 27 – Teste de toxicidade de sementes de Lens Culinaris ao BT3%. 62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estudos referentes à síntese de $BaTiO_3$ dopado com Ag. 24
Tabela 2 – Precursores utilizados na síntese do BT, BT2% e BT5%. 27
Tabela 3 – Variáveis reais e codificadas por meio do planejamento fatorial. 33
Tabela 4 – Máximo comprimento de onda absorvido pelos materiais. 39
Tabela 5 – Propriedades texturais dos fotocatalisadores BT, BT3% e BT5%. 49
Tabela 6 – Taxa de remoção de Bz^- pelos fotocatalisadores BT, BT3% e BT5%. 54
Tabela 7 – Taxa de remoção de Bz^- através do planejamento experimental. 56
Tabela 8 – Indice de germinação das raízes (IG), NST = número de sementes total, NSG = número de sementes germinadas. 60
Tabela 9 – Comprimento das raízes e índice de crescimento. 60
Tabela 10 – Taxa de remoção de Bz^- em reaproveitamento do fotocatalisador BT3%. 63

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 14

2. OBJETIVOS 16

2.1. Objetivos específicos 16

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16

3.1. Degradação Fotoquímica 16

3.2. Titanato de Bário 19

3.3. Benzoato 25

4. MATERIAIS E MÉTODOS 27

4.1. Material Cerâmico 27

4.1.1. Síntese Hidrotermal Assistida por Micro-ondas 28

4.1.2. Caracterizações 28

4.1.2.1. Difração de Raios X 28

4.1.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região Infravermelha 29

4.1.2.3. Espectroscopia de Absorbância do UV-Visível 29

4.1.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS 29

4.1.2.5. BET 29

4.1.2.6. Digestão ácida de amostras 30

4.1.2.7. Coeficiente de Absorção Molar do Bz^- em solução aquosa 30

4.2. Experimentos de degradação 30

4.2.1. Fotocatálise 31

4.2.2. Controle 31

4.2.2.1. Hidrólise 32

4.2.2.2. Fotólise 32

4.2.2.3. Adsorção 32

4.2.3. Planejamento Experimental Fatorial Completo 2^2 32

4.2.4. Taxa de reuso do fotocatalisador 33

4.3. Análise química 33

4.3.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) 34

4.4. Toxicidade 34

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 34

5.1. Caracterização dos fotocatalisadores 34

5.1.1. Identificação estrutural das fases pré-tratamento fotocatalítico 34
5.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier. 36
5.1.3. Absorbância no UV-Visível 37
5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 39
5.1.5. Espectroscopia por EDS 42
5.1.5.1. BT 42
5.1.5.2. BT3% 44
5.1.5.3. BT5% 46
5.1.6. Quantificação de Ag 48
5.1.7. BET 49
5.1.8. Coeficiente de absorção molar do Bz^- 50
5.2. Degradação 51
5.2.1. Hidrólise 51
5.2.2. Fotólise 51
5.2.3. Adsorção 52
5.2.4. Fotocatálise 53
5.2.5. Planejamento Experimental 56
5.3. Toxicidade 59
5.4. Taxa de reuso do fotocatalisador BT3% 62
6. CONCLUSÃO 63
REFERÊNCIAS 65

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço das tecnologias, da urbanização e da industrialização mundial, o consumo de diversos materiais se mostra cada vez mais alarmante, os plásticos se destacam entre os materiais mais utilizados, resultado de um consumo humano desenfreado e um estilo de vida moderno que afeta negativamente o equilíbrio de ecossistemas. Como consequência disso, há um aumento significativo dos resíduos gerados e uma preocupação relacionada à destinação desses materiais (VASCONCELOS, 2019).

Atualmente, somente 9% dos resíduos plásticos são reciclados, 12% são incinerados e o restante é descartado em aterros sanitários ou em compartimentos ambientais naturais (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Os plásticos podem ser encontrados em partículas menores, chamadas de microplásticos (MPs) provenientes do intemperismo sofrido por meio de processos combinados com a irradiação solar, degradação física e biodegradação (GARCIA-MUNOZ; ALLE; BERTOLONI; TORRES *et al.*, 2022). Estima-se que mais de 8 x 10^9 toneladas métricas de plásticos atingem corpos hídricos todos os anos (NABI; BACHA; LI; CHENG *et al.*, 2020).

Resíduos plásticos apresentam alta capacidade de persistência e adsorção de poluentes em ambientes aquáticos, tornando-se um grande problema ambiental (TANG; LIN; WANG; FENG *et al.*, 2020). De fato, Li *et al.* (2016) relatam que os resíduos plásticos persistem no ambiente por períodos que variam de meses a milhares de anos.

A presença de microplásticos e nanopartículas em ambientes aquáticos apresenta riscos devido a possíveis impactos negativos associados. A capacidade dos MPs de adsorverem poluentes (pesticidas, e produtos químicos industriais) pode trazer complicações, uma vez que podem ser ingeridos por organismos aquáticos, resultando no acúmulo desses materiais na cadeia alimentar e, potencialmente, afetando a ingestão humana (RIBEIRO; NOBRE; MORENO; SEMENSATTO *et al.*, 2023). Os MPs também podem afetar a sobrevivência e a reprodução de espécies-chave em ecossistemas aquáticos, pois as partículas têm a capacidade de penetrar nos tecidos e atravessar membranas, causando desequilíbrios e interferindo no funcionamento normal dos organismos (ENFRIN; LEE; GIBERT; BASHEER *et al.*, 2020; LIU; SUN; QU; JING *et al.*, 2021; TANG; LIN; WANG; FENG *et al.*, 2020).

Dentre os microplásticos, o poliestireno (PS) é particularmente preocupante, pois é amplamente utilizado em embalagens e descartado de forma indiscriminada, resultando em

partículas que persistem no ambiente devido à sua resistência à degradação natural (ZHANG; PEDERSEN; ESER; GUO, 2022). Estudos relatam que esse material, quando presente em corpo hídrico, pode gerar subprodutos provenientes do intemperismo sob luz solar, como o benzoato (Bz^-) e a acetofenona (AcPh) (FABBRI; CARENA; BERTONE; BRIGANTE *et al.*, 2023).

Nos últimos anos, a ciência de materiais avançados tem explorado o desenvolvimento de fotocatalisadores que possam atuar na degradação de contaminantes. O titanato de bário ($BaTiO_3$), um material com propriedades eletrônicas e ópticas que favorecem a absorção de luz e a geração de radicais livres, os quais podem ser utilizados para degradar compostos orgânicos persistentes, é um exemplo desses materiais (SOUZA; TEIXEIRA; MORILLA-SANTOS; SCHREINER *et al.*, 2014). O titanato de bário possui a estrutura perovskita, que permite a modificação por dopagem, ou seja, a introdução de átomos específicos em sua rede cristalina, aprimorando sua eficiência fotocatalítica (LEI; XU; DING; LI *et al.*, 2020). A dopagem com íons de prata (Ag) pode aumentar a absorção de luz e melhorar a separação de cargas (elétrons e lacunas), contribuindo para uma maior geração de espécies reativas, como os radicais hidroxila ($HO^{\bullet}$) e o oxigênio singlete ($^1O_2$), que são agentes altamente oxidantes e desempenham papel crucial na degradação de poluentes orgânicos complexos e resistentes.

Este trabalho visou avaliar a eficácia do $BaTiO_3$ e do $BaTiO_3$ dopado com prata (Ag-$BaTiO_3$) na degradação fotocatalítica de subprodutos do poliestireno, abordando o potencial de uso desses materiais na remoção de subprodutos de microplásticos em sistemas aquosos.

Dessa forma, busca-se não apenas contribuir para a compreensão do potencial uso desses materiais na remediação ambiental de microplásticos e seus derivados, mas também avançar no desenvolvimento de tecnologias inovadoras para o tratamento de águas residuais e a preservação dos recursos hídricos.

Essa pesquisa se alinha aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela Agenda 2030 das Nações Unidas. O estudo contribui para a realização de metas importantes, especialmente aquelas relacionadas à proteção da água (ODS 6- Água Limpa e Saneamento), inovação sustentável (ODS 9- Indústria, Inovação e Infraestrutura) e preservação dos ecossistemas aquáticos (ODS 14- Vida na Água) (UNIDAS, 2015).

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi sintetizar os materiais cerâmicos semicondutores $BaTiO_3$ (BT), Ag-$BaTiO_3$ dopado com 3% de prata (BT3%) e Ag-$BaTiO_3$ dopado com 5% de prata (BT5%) e aplicar estes materiais na remoção de benzoato (Bz^-) através da ativação por fotocatálise UV em 254 nm.

2.1. Objetivos específicos

(i) Produzir material cerâmico $BaTiO_3$ e Ag-$BaTiO_3$ com diferentes concentrações de prata e caracterizá-lo;
(ii) Avaliar o processo de remoção de Bz^- de matriz aquosa através da fotocatálise do material semicondutor BT, BT3% e BT5% ativado por radiação UV;
(iii) Avaliar a toxicidade do material sintetizado e
(iv) Determinar a taxa de reuso do fotocatalisador com melhor desempenho.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Degradação Fotoquímica

Como alternativa aos processos convencionais de tratamento de água, incapazes de remover determinados tipos de micropoluentes, realizados nas estações de tratamento de água e esgoto (ETA e ETE), tecnologias têm sido estudadas para a remoção de MPs do meio aquoso, como o processo de filtração por membrana, processos biológicos, adsorção em algas verdes, coagulação-floculação e os processos oxidativos avançados (POA) (LIN; YAN; FU; CHEN *et al.*, 2020).

A degradação por POA se mostra como uma via potencial de remoção de contaminante em meio aquoso, pois formam espécies altamente reativas e capazes de promover a oxidação química de diversas substâncias poluentes possibilitando o desencadeamento de reações oxidativas que podem resultar na mineralização ou na formação de produtos de oxidação, que

apresentam menor toxicidade e são mais suscetíveis à biorremediação do que as espécies originais (AMELIA; KARAMAH; MAHARDIKA; SYAFRI *et al.*, 2022; CAO; WAN; WANG; GUO *et al.*, 2022; UEKERT; KASAP; REISNER, 2019).

Por definição, os POA são sistemas reacionais que envolvem a formação *in situ* de espécies altamente reativas de oxigênio, como o radical sulfato ($SO_4^{2-\bullet}$), o radical superóxido ($O_2^{-\bullet}$) e o radical hidroxila ($HO^{\bullet}$), que apresentam potencial redox equivalente a + 2,5 V, + 0,94 V e + 2,8 V (ANDRéS; PéREZ DE LA LASTRA; ANDRéS JUAN; PLOU *et al.*, 2023; LI; SUN; LIU; YI *et al.*, 2022; WANG; ZHANG, 2018), respectivamente, sendo este último o mais reativo (AMETA, 2018). Os POA podem ser homogêneos ou heterogêneos, permitindo diversas formas de produção desses radicais reativos, como apresentado na Figura 1 (HAMD; DAHER; TOFA; DUTTA, 2022; MACHADO; TEIXEIRA; RUOTOLO, 2023).

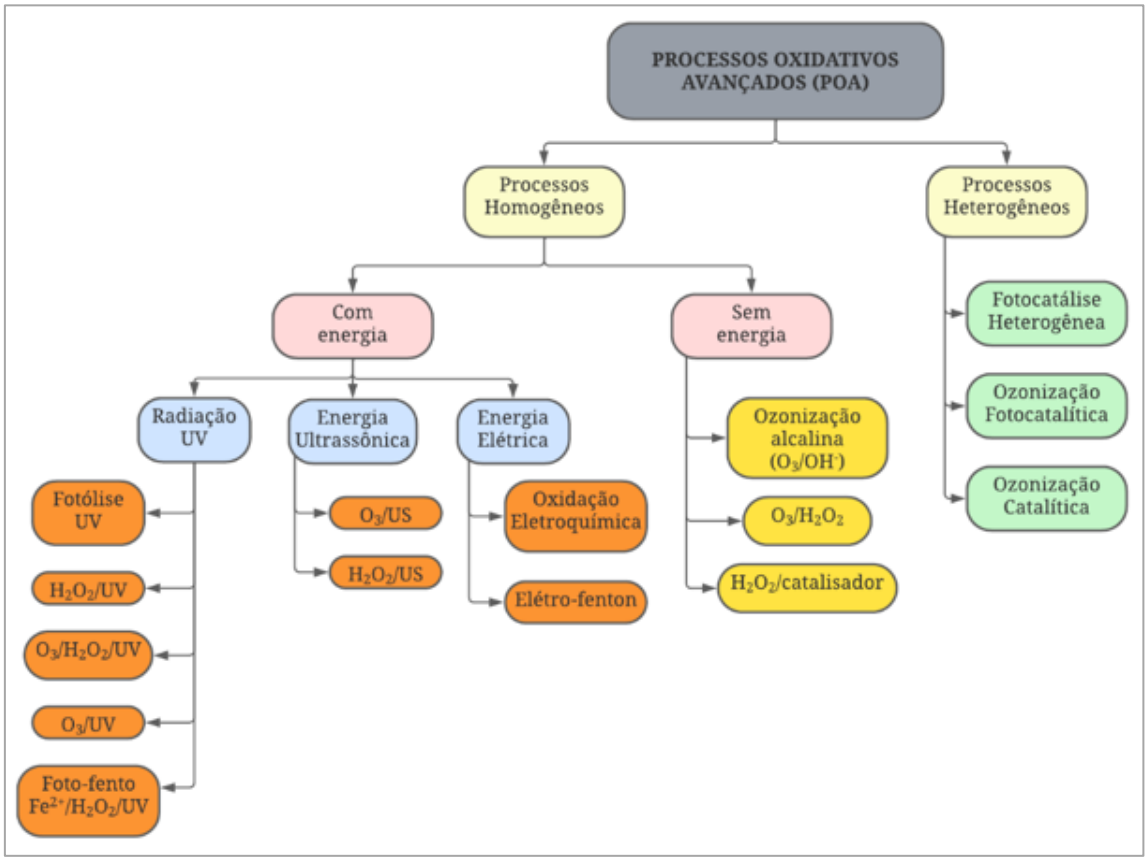


Figura 1 – Classificação dos POA.

Dentre os POA está a fotocatálise, um processo mediado por luz e um catalisador que envolve três etapas principais: (I) absorção de fótons com energia superior ao *band gap* do semicondutor (catalisador), gerando lacunas (h^+) e elétrons (e^-); (II) separação das cargas

através da migração desses portadores fotogerados; e (III) reações químicas que ocorrem na superfície do semicondutor.

A Figura 2 elucida o mecanismo de funcionamento da fotocatálise. O processo é iniciado quando o catalisador interage com um fóton de energia (*hv*) maior que o valor do gap do semicondutor, provocando a promoção de um elétron (e^-) da banda de valência para a banda de condução, criando assim um buraco eletrônico (h^+) na banda de valência (um processo de fotoexcitação) (Eq. I) (HERRMANN, 1999).

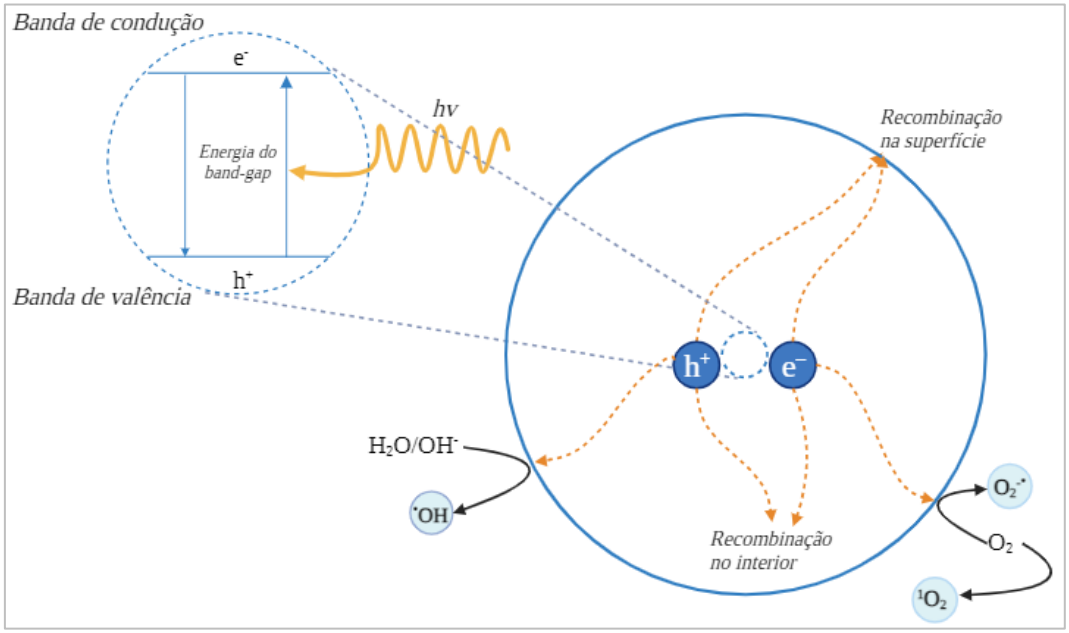


Figura 2 – Mecanismo de funcionamento da fotocatálise – ativação do material fotocatalisador.

As reações que dão origem aos radicais livres na fotocatálise são apresentadas a seguir nas equações I a X.

Fotocatalisador + $hv \rightarrow h^+ + e^-$ (Eq. I)

$h^+ + e^- \rightarrow$ Fotocatalisador (Eq. II)

$e^- + O_{2ads} \rightarrow {}^{\bullet}O_2^-$ (Eq. III)

${}^{\bullet}O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet -}$ (Eq. IV)

$2HO_2^{\bullet -} \rightarrow O_2 + H_2O_2$ (Eq. V)

$H_2O_2 + e^- \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^-$ (Eq. VI)

${}^{\bullet}O_2^- + h^+ \rightarrow {}^1O_2$ (Eq. VII)

$h^+ + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+$ (Eq. VIII)

$h^+ + OH^-_{ads} \rightarrow {}^{\bullet}OH_{ads}$ (Eq. IX)

$h^+ + RX_{ads} \rightarrow RX_{ads}^{\bullet+}$ (Eq. X)

Em condições ideais, esses pares de cargas podem ser separados, sendo que o elétron gerado pode ser transferido para espécies adsorvidas na superfície do fotocatalisador. Em particular, o elétron pode reagir com o oxigênio adsorvido (O_2), formando o radical superóxido ($\bullet O_2^-$) (Eq. III). Este radical, por sua vez, pode se combinar com um próton (H^+) para gerar o radical hidroxiperóxido ($HO_2\bullet$) (Eq. IV), que pode sofrer dismutação, gerando oxigênio molecular (O_2) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Eq. V).

Além disso, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) pode ser reduzido por um elétron (e^-), resultando na formação do radical hidroxila (•OH) e do íon hidróxido (OH^-) (Eq. VI), ambos agentes de oxidação altamente reativos, que desempenham um papel crucial na degradação de contaminantes. Outra reação relevante envolve a formação de oxigênio singlete ($^1O_2$) a partir do radical superóxido ($\bullet O_2^-$) e uma lacuna (h^+) (Eq. VII), o qual é uma forma de oxigênio altamente reativa.

O radical hidroxila (•OH) também pode ser gerado diretamente pela interação de uma lacuna (h^+) com moléculas de água (H_2O), liberando um próton (H^+) (Eq. VIII). Além disso, o íon hidróxido adsorvido (OH^-) na superfície do fotocatalisador pode reagir com uma lacuna (h^+), formando o radical hidroxila adsorvido (•OH ads) (Eq. IX).

Por fim, a interação da lacuna (h^+) com uma substância adsorvida (RX) pode resultar na formação de um intermediário radical ($RX_{ads}^{\bullet+}$), que pode ser utilizado em processos de oxidação ou degradação de contaminantes (Eq. X). Essas reações ilustram a dinâmica complexa de espécies reativas geradas durante a fotocatálise, sendo fundamentais para a eficiência do processo de degradação de micropoluentes (VIONE; CALZA; GALLI; FABBRI *et al.*, 2015). O conhecimento detalhado desses mecanismos de reação é essencial para o desenvolvimento e otimização de fotocatalisadores em aplicações ambientais, como o tratamento de efluentes e a purificação de águas contaminadas.

3.2. Titanato de Bário

Em 1839, nos Montes Urais (Rússia), Gustav Rose, realizou a descoberta das estruturas Perovskitas, que as nomeou em homenagem ao mineralogista russo C. L. A. von Perovskite.

Esses materiais são conhecidos por uma série de propriedades, entre elas, ópticas, magnética e elétricas e por diversas aplicações, como em sensores de gases, baterias termoelétricas, catalisadores, entre outros (JULLIAN, 2002). Com a descoberta dessas estruturas no mineral titanato de cálcio ($CaTiO_3$), as perovskitas têm sido amplamente estudadas por sua versatilidade estrutural, que permite a combinação de diversos elementos químicos em uma mesma matriz cristalina (BHALLA; GUO; ROY, 2000). Tal flexibilidade tem sido crucial para desenvolver materiais com características ajustáveis, viabilizando aplicações em áreas como eletrônica, energia renovável e tratamento de poluentes (MOREIRA, 2010; THAKUR; SHARMA; PATHAK; SHARMA *et al.*, 2024).

A estrutura cristalina das perovskitas é composta pela fórmula química geral ABX_3, em que A e B são cátions de tamanhos distintos e X é um ânion, e aparecem na proporção 1:1:3, respectivamente. Quando o átomo X é um átomo de oxigênio, os materiais são chamados de óxidos perovskitas (ABO_3) (Figura 3). Essa configuração cúbica ou quase cúbica, dependendo das dimensões dos íons, oferece estabilidade e, ao mesmo tempo, adaptabilidade para receber cátions de diferentes naturezas.

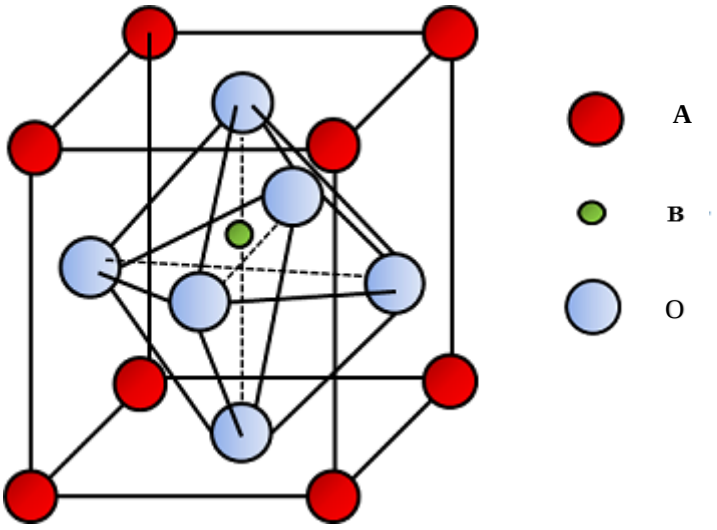


Figura 3 – Estrutura do tipo perovskita com o íon B no sítio octaédrico.

Além disso, as tecnologias renováveis têm aparecido como campo promissor para esse tipo de estrutura. Estudos tem demonstrado altos índices de eficiência de conversão de luz em energia elétrica quando utilizadas células solares de perovskita (MARAM; HAGHIGHI; SHEKOOFA; HABIBIYAN *et al.*, 2021). Por apresentarem alta capacidade de absorver a luz

em uma faixa ampla do espectro e facilidade de processamento, tornam as perovskitas uma alternativa viável e de baixo custo, impulsionando o desenvolvimento de soluções sustentáveis para a geração de energia (GASIOROWSKI; DASGUPTA; BYCHTO; AHMAD *et al.*, 2022; GąSIOROWSKI; DASGUPTA; BYCHTO; AHMAD *et al.*, 2022).

Na área de tratamento de água e poluentes, as perovskitas se mostram importantes devido a propriedades fotocatalíticas, permitindo que atuem na degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso (CUZZATI, PARRAS, FREITAS, PARIZI *et al.*, (2024). Essa capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio na presença de radiação é particularmente útil para a fotodegradação de contaminantes, como resíduos farmacêuticos, pesticidas e corantes, que afetam a qualidade da água. Desse modo, as perovskitas oferecem uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes industriais e para a mitigação de impactos ambientais (KHAN; KUMAR; AHMED; AHAMED *et al.*, 2021).

Materiais que contêm titânio (Ti^{4+}) e óxidos em sua estrutura, normalmente associados a metais alcalinos ou alcalinos-terrosos, com estrutura cristalina do tipo perovskita são definidos como titanatos (PARAMANIK; SUBUDHI; PARIDA, 2022). São materiais com propriedades elétricas e ópticas especiais, como a ferroeletricidade, piezoeletricidade e potenciais fotocatalisadores, que conferem diversas aplicações. Exemplos desses materiais são o titanato de bário ($BaTiO_3$), o titanato de cálcio ($CaTiO_3$) e o titanato de estrôncio ($SrTiO_3$) (SOLIS; BEDIA; RODRIGUEZ; BELVER, 2021).

O $BaTiO_3$ (BT) é um óxido metálico (ABO_3), em que o íon bário (Ba^{2+}) ocupa o sítio A, o Ti^{4+} ocupa o sítio B e os íons de oxigênio (O^{2-}) geram uma rede octaédrica em volta do átomo de titânio. Devido a essa organização, o BT apresenta propriedades elétricas e dielétricas particulares (KHAN; KUMAR; AHMED; AHAMED *et al.*, 2021). À temperatura ambiente (22 ^{o}C), possui uma configuração tetragonal, em que o íon Ti^{4+} está deslocado em relação ao centro do octaedro de oxigênios por cerca de 0,12 Å. Esse deslocamento, acompanhado de uma leve movimentação dos íons de oxigênio em direção oposta, resulta em uma estrutura assimétrica, gerando um dipolo elétrico permanente na célula unitária e criando, assim, uma rede polarizada que é a base das propriedades ferroelétricas do BT (CUI; BRISCOE; DUNN, 2013). A Figura 5 indica o esquema estrutural do BT.

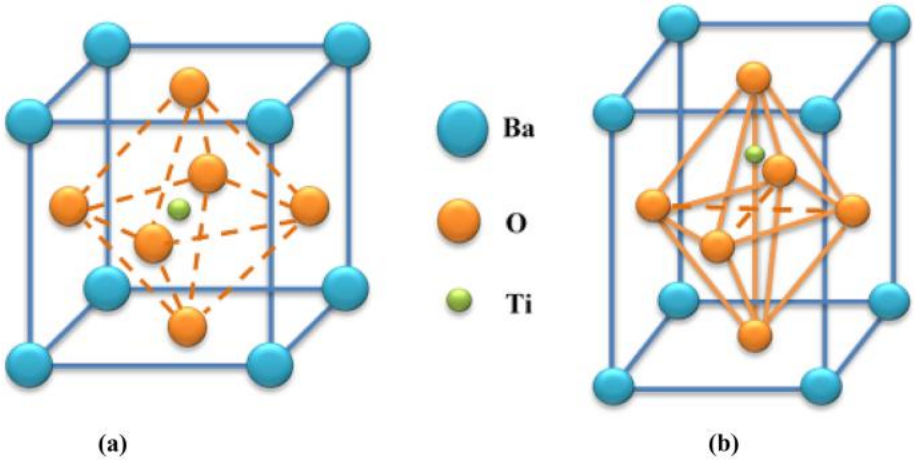


Figura 4 – Estrutura perovskita de BT a) rede cúbica > 120 ºC, b) Rede tetragonal < 120 ºC (KORKMAZ; KARIPER, 2022).

Em temperaturas acima de 120 °C, conhecida como temperatura de Curie, sua estrutura se torna cúbica e centrossimétrica, resultando em um estado não polar. Essa fase cúbica permanece estável até aproximadamente 1460 °C. Em temperaturas muito altas, o material adota uma estrutura hexagonal. Em contraste, ao ser resfriado, o BT passa a uma estrutura ortorrômbica próximo de 0 °C e, em temperaturas ainda mais baixas (aproximadamente -90 °C), assume uma estrutura romboédrica. Essas mudanças de fase refletem diretamente nas propriedades elétricas e dielétricas do material, pois cada uma das estruturas altera a intensidade e orientação dos dipolos internos (MOREIRA, 2010; OLIVEIRA, 2017).

O BT em sua estrutura tetragonal possui características semicondutoras, com um *band gap* na faixa de 3,2 a 3,5 eV, possibilitando a emissão de luz na região verde-amarela. A energia de *band gap* e a luminescência do BT são sensíveis às condições de síntese, como temperatura, tempo de processamento, pressão e taxa de aquecimento. Esse controle na síntese permite ajustar as propriedades ópticas do material para aplicações específicas, como fotocatálise e sensores ópticos (GAPONENKO; STASKOV; SUDNIK; VITYAZ *et al.*, 2023).

Esforços têm sido dedicados a melhorar a eficiência fotocatalítica dos titanatos por meio de dopagem, modificações de superfície e criação de sistemas de heterojunção, incluindo a co-carga de cátions ou óxidos, controle da estrutura de fase, controle da vacância de restrição e modificações na morfologia (FENG; SUN; LIU; ZHU *et al.*, 2019; SHAO; WANG; WU; LU *et al.*, 2020). A dopagem pode ocorrer através da substituição no sítio Ba^{2+} por íons com maior raio iônico e com valência igual ou inferior a 3^{+}, ou a utilização de íons com menor raio iônico e valência maior ou igual a 4^{+} substituídos no sítio Ti^{4+}. No entanto, alguns íons de terras-raras

apresentam a comportamento de substituição em ambos os sítios da estrutura BT (OLIVEIRA, 2017).

A prata, sendo um excelente condutor de eletricidade, facilita a separação das cargas fotogeradas no BT, reduzindo a recombinação dos pares elétron-lacuna (ZHANG; ZHENG; LIANG; JIANG *et al.*, 2014). Além disso, esse metal possui uma alta capacidade de captura de elétrons, formando um "reservatório" de elétrons que pode ser utilizado na redução de oxigênio, gerando radicais superóxido ($\bullet O_2^-$), que são essenciais na degradação de poluentes (JIANG, X. Y.; WANG, H. R.; WANG, X.; YUAN, G. L., 2021). Outro fator relevante é a capacidade da prata de ampliar a resposta do $BaTiO_3$ à luz, através de sua interação com a radiação luminosa, o que expande o espectro de aplicação do fotocatalisador (MASEKELA; HINTSHO-MBITA; SAM; YUSUF *et al.*, 2023).

Um dos possíveis fenômenos que podem ocorrer na dopagem de um semicondutor com um metal é a barreira Schottky. A barreira de Schottky é uma região de potencial formada na interface entre um metal e um semicondutor devido ao alinhamento de seus níveis de energia de Fermi. Quando um metal com função de trabalho maior que a do semicondutor ($\phi_m > \phi_s$) é depositado sobre ele, os elétrons fluem do semicondutor para o metal até que os níveis de Fermi se igualem, criando uma região empobrecida de cargas no semicondutor. Isso resulta na formação de uma barreira de potencial que dificulta o fluxo de elétrons da banda de condução do semicondutor para o metal, sendo essa a barreira de Schottky (ϕ_{SB}) (WANG; THOMPSON; OHODNICKI; BALTRUS *et al.*, 2011).

No caso do $BaTiO_3$ dopado com prata (Ag-BTO), a prata atua como um aceitador de elétrons, retirando-os da banda de condução do semicondutor e reduzindo a recombinação de pares elétron-lacuna. Com o aumento da concentração de prata, a altura da barreira de Schottky diminui, o que significa que a transferência de carga entre o semicondutor e o metal se torna mais eficiente. Esse fenômeno favorece a separação de cargas e melhora o desempenho do material em aplicações fotocatalíticas, pois há um maior aproveitamento dos elétrons excitados para reações de degradação de poluentes (NITHYA; DEVI, 2019).

Estudos têm explorado o potencial fotocatalítico do BT combinado com outros elementos para melhorar e maximizar sua eficiência em ambientes com diferentes tipos de contaminantes. Bhava *et al*. (2024) investigaram a degradação dos corantes azul de metileno e amarelo de eosina utilizando a fotocatálise com BT dopado com Ag, obtiveram 99,1% e 99,3% de remoção, respectivamente. Khan *et al.* (2021a) também utilizaram esse material para a

remoção de corante, a ativação foi feita por luz visível e a dopagem com Ag se mostrou mais eficaz na remoção de rodamina B do que o material sem dopagem. Além disso, Jiang *et al.* (2021) combinaram a sinergia entre a fotocatálise, a piezocatálise e efeito LSPR para a degradação da rodamina B, obtendo uma eficiência de degradação acima de 94%.

A Tabela 1 apresenta os estudos que investigaram a síntese e a utilização do Ag-$BaTiO_3$ na remoção de poluentes do ambiente aquático desde 2012 na base de dados *Web of Science*. A pesquisa na literatura mostra que nos últimos dez anos apenas 10 trabalhos se dedicaram a essa aplicação, e ressalta-se ainda, que, em todos os estudos publicados os poluentes alvo foram os corantes. Assim, há uma escassez de trabalhos que se dediquem a investigar a aplicação desse material cerâmico no tratamento de água contaminada por poluentes orgânicos emergentes.

Tabela 1 – Estudos referentes à síntese de $BaTiO_3$ dopado com Ag.

Título	% de Ag	Principais resultados	Ref
Influence of silver doping on the structure, optical and photocatalytic properties of Ag-doped $BaTiO_3$ ceramics	3% e 5%	A dopagem com Ag reduziu a energia da banda proibida de 3,87 para 3,47 eV, melhorando a atividade fotocatalítica, com 79% de degradação da corante rodamina B (RhB) sob irradiação visível.	Khan, M.A.M., Kumar, S., Ahmed, J., Ahamed, M., & Kumar, A. (2021).
Synergetic effect of piezoelectricity and Ag deposition on photocatalytic performance of barium titanate perovskite	3%, 6% e 12%	A dopagem de 6% de prata (6%-Ag/$BaTiO_3$) apresentou o melhor resultado, com 76% de degradação do corante RhB sob iluminação. Quando combinada com piezoeletricidade, a eficiência aumentou para 94%, com uma taxa de reação 2,4 vezes maior do que o $BaTiO_3$	Jiang, X., Wang, H., Wang, X., & Yuan, G. (2021).
Enhancing Photocatalysis of Ag Nanoparticles Decorated $BaTiO_3$ Nanofibers through Plasmon-Induced Resonance Energy Transfer Turned by Piezoelectric Field	2%, 5%	A dopagem de Ag aumentou a taxa de degradação de alaranjado de metila (MO) de 30,8% para 82,7% com aumento da densidade de Ag. O mecanismo sinérgico entre piezoeletricidade e LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance) foi fundamental para o aumento da fotocatálise.	Chen, P., Li, X., Ren, Z., Wu, J., Li, Y., Liu, W., Li, P., Fu, Y., & Ma, J. (2022).
Effect of Ferroelectricity on Solar Light Driven Photocatalytic Activity of $BaTiO_3$ – Influence on the Carrier Separation and Stern Layer Formation	0 e 1%	A fase tetragonal de $BaTiO_3$ (ferroeletro) apresentou maior taxa de descoloração de RhB em comparação com a fase cúbica, com a modificação por Ag aumentando ainda mais a eficiência.	Cui, Y., Briscoe, J., Dunn, S. (2013).

Effect of Dual-Cocatalyst Surface Modification on Photodegradation Activity, Pathway, and Mechanisms with Highly Efficient Ag/$BaTiO_3$/MnOx	1,20%	A modificação dual com Ag e MnOx aumentou a taxa de fotodegradação de RhB, sendo 3 vezes e 12 vezes mais eficiente que Ag/$BaTiO_3$ e $BaTiO_3$/MnOx, respectivamente.	Cui, Y., Sun, H., Shen, G., Jing, P., & Pu, Y. (2020).
Ag loaded flower-like $BaTiO_3$ nanotube arrays: Fabrication and enhanced photocatalytic property	Não especificado	A dopagem com Ag aumentou a atividade fotocatalítica de $BaTiO_3$ na degradação de metila laranja, com uma excelente eficiência a pH baixo. O método fotoquímico foi mais eficiente para carregar nanopartículas de Ag.	Liu, J., Sun, Y., & Li, Z. (2012).
Photoelectrochemical and photocatalytic properties of Ag-loaded $BaTiO_3$/TiO_2 heterostructure nanotube arrays	1%	A dopagem com Ag melhorou as propriedades fotoeletroquímicas e fotocatalíticas, com a maior degradação de MB alcançada com o método de redução química de Ag.	Li, Q., Li, R., Zong, L., He, J., Wang, X., & Yang, J. (2013).
$BaTiO_3$ nanocubes/cuboids with selectively deposited Ag nanoparticles: Efficient piezocatalytic degradation and mechanism	6,90%	A deposição seletiva de Ag nas extremidades polares positivas de $BaTiO_3$ melhorou a atividade piezocatalítica, com uma taxa de degradação de MO 2 vezes maior do que a de amostras com Ag aleatoriamente depositado.	Lin, E., Kang, Z., Wu, J., Huang, R., Qin, N., & Bao, D. (2021).
Effect of surface Ag metallization on the photocatalytic properties of $BaTiO_3$: Surface plasmon effect and variation in the Schottky barrier height	0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8%	A metalização da superfície de $BaTiO_3$ com Ag melhorou significativamente sua atividade fotocatalítica sob luz UV e solar devido ao efeito LSPR e à formação de barreiras Schottky. A concentração ótima de Ag foi 0,6%.	Nithya, P.M., & Devi, L.G. (2019).
Silver doped barium titanate nanoparticles for enhanced visible light photocatalytic degradation of dyes	0,25%, 0,5%, 0,75%, 1,0%, 1,25%	A dopagem com Ag melhorou a degradação de corantes azul de metileno (MB) e amarelo de eosina (EY) sob luz visível, com uma taxa de 99,1% de degradação de MB e 99,3% de EY. A amostra 1.0 AgBT mostrou a melhor atividade fotocatalítica.	Bhava, A., Shenoy, U.S., & Bhat, D.K. (2024).

3.3. Benzoato

Os plásticos e os microplásticos são considerados uma gama de poluentes emergentes globais com séria preocupação ambiental, para a saúde humana e dos ecossistemas (ZHANG; PEDERSEN; ESER; GUO, 2022). São materiais de ampla utilização, principalmente devido

aos custos, diversidade de aplicações, e por serem materiais leves e duráveis. Estima-se que, até 2050, o volume de resíduos plásticos somará cerca de 12 milhões de toneladas métricas (NGUYEN; HADI; LIN; NGUYEN *et al.*, 2022; SOBHANI; LEI; TANG; WU *et al.*, 2020).

Ao sofrerem ações como o intemperismo, os plásticos são fragmentados, podendo atingir tamanhos de 1 µm a 5 mm, passam então a ser considerados microplásticos, são materiais em estado sólido ou em matriz polimérica. Ainda sob ação do intemperismo, essas partículas podem atingir tamanhos menores, variando de 1 a 1000 nm, conhecidas como nanoplásticos, apresentam características coloidais e aumentam a dificuldade de remoção de ambientes (AHMED; BILLAH; ALI; BHUIYAN *et al.*, 2023).

Ribeiro *et al.* (2023) relataram que ostras e mexilhões se comportam como sentinelas de MPs no estuário de Santos, o estudo comparou a quantidade de MPs nos organismos e foi relatado que no local de maior contaminação as espécies apresentaram as piores condições de saúde e nutrição. O estuário localizado no litoral paulista, atualmente, é um dos locais com o maior acúmulo de MPs no mundo, segundo a Universidade Federal de São Paulo (RIBEIRO; NOBRE; MORENO; SEMENSATTO *et al.*, 2023).

Dentre os diferentes tipos de plásticos, o poliestireno (PS) é um dos materiais mais comumente utilizado em embalagens, copos e recipientes plásticos, alimentos congelados e secos, PS expandido (isopor), entre outras (RIZWAN; BILAL, 2022). Sua fórmula estrutural ($[C_8H_8]_n$) é apresentada na Figura 5, sua formação é o resultado da polimerização de monômeros de estireno (KAUSHAL; KHATRI; ARYA, 2021).

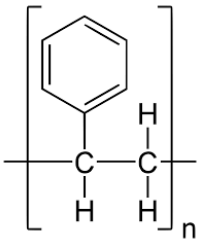


Figura 5 – Fórmula estrutural do poliestireno.

O intemperismo sofrido por partículas de PS sob a luz solar é capaz de produzir diversos compostos dissolvidos, como o benzoato (Bz^-), identificado como fotoproduto importante que pode sofrer degradação adicional (BIANCO; SORDELLO; EHN; VIONE *et al.*, 2020; FABBRI; CARENA; BERTONE; BRIGANTE *et al.*, 2023; WOLS; HOFMAN-CARIS, 2012).

Fabbri *et al.* (2023) investigaram a degradação de compostos aromáticos, como Bz^- e acetofenona (AcPh), produzidos pela irradiação solar de suspensões aquosas de poliestireno (PS). Os autores identificaram a interação com $HO^\bullet$ como o principal processo de degradação desses compostos em águas naturais, enquanto descartaram a fotólise direta e as reações com $^1O_2$ ou $^3CDOM^\bullet$ como processos significativos. O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) desses compostos varia amplamente, entre 1 a 2 semanas e vários meses, dependendo das condições ambientais, como profundidade da água, níveis de carbono orgânico dissolvido (DOC) e concentração de nitrato, que influenciam a disponibilidade de $HO^\bullet$. Dessa forma, estudar a degradação do Bz^- contribui para identificar possíveis rotas de degradação do PS, considerando que o Bz^- é comprovadamente um subproduto dessa degradação.

Estudos têm se dedicado a comprovar a toxicidade do benzoato, Moschetto *et al.* (2019) relataram uma inibição da taxa de germinação, no crescimento das plantas e um acúmulo de biomassa quando aplicado em plantas de arroz, revelando seu potencial de toxicidade. Redouane *et al.* (2019) estudaram o efeito do consumo de Bz^- na função masculina em camundongos, relatou-se que o consumo excessivo da substância induz prejuízo à espermatogênese e à qualidade do esperma, afetando a reprodução do camundongo. Zengin *et al.* (2011) constatou que o Bz^- apresenta potencial dano ao DNA, revelando ser clastogênico, mutagênico e citotóxico para linfócitos humanos *in vitro*.

Conforme exposto nos parágrafos acima, é necessário explorar alternativas ambientalmente sustentáveis para o tratamento de efluentes que contenham esses poluentes com o objetivo de mitigar o problema ambiental diretamente na fonte poluidora.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Material Cerâmico

Os materiais foram sintetizados através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, os precursores utilizados estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Precursores utilizados na síntese do BT, BT2% e BT5%.

Precursor	Fórmula Química	Forma Física	Pureza (%)	Fabricante
Cloreto de Bário	$BaCl_2.2H_2O$	Pó	99	Synth
Nitrato de Prata	$AgNO_3$	Pó	99	Neon
Óxido de Titânio (IV)	TiO_2	Pó	99	Sigma-Aldrich
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	Líquido	29	Synth
Hidróxido de Sódio	NaOH	Líquido	98	Synth

4.1.1. Síntese Hidrotermal Assistida por Micro-ondas

Para o preparo do fotocatalisador BT, utilizou-se o método adaptado de (SOUZA; TEIXEIRA; MORILLA-SANTOS; SCHREINER *et al.*), foram pesados em uma balança analítica o equivalente a 0,01 mol de BT (bário + titânio). O TiO_2 foi diluído em 15 ml de H_2O_2 aquecido a 60 ºC em agitação magnética durante 20 minutos, em um copo de Teflon®. Em seguida, adicionou-se o $BaCl_2.2H_2O$ e o NaOH, permanecendo em agitação durante 1 h. Após, a mistura foi colocada em um recipiente hermeticamente fechado, também de Teflon® e adicionado ao forno micro-ondas convencional adaptado com temporizador, rampa de aquecimento e controle de temperatura. Uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até 140 °C, permanecendo nesta temperatura por 40 minutos será utilizada para a síntese. Após o processo, o material obtido foi lavado em água deionizada até obter o pH neutro (~7) e, em seguida, levado à estufa à 80 °C por 24 h para secagem. Após o processo de secagem, o pó cerâmico resultante foi desaglomerado em almofariz de ágata e armazenados em recipientes fechados.

Para as amostras contendo Ag (BT3% e BT5%), o procedimento de síntese foi similar ao do BT, em que a Ag substituiu o Ba, ou seja, foram preparados 0,01 mol de $(Ba_xAg_{1-x})TiO_3$, com x = 3 e 5 em mol. O precursor de Ag utilizado foi adicionado após a adição de NaOH, no momento do processo de agitação até a diluição completa de 1h.

4.1.2. Caracterizações

4.1.2.1. Difração de Raios X

As análises de difração de raios x foram realizadas em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMaC), FCT/Unesp.

O equipamento funciona utilizando radiação de Cu Kα1 (λ = 1,5406 Å) e Cu Kα2 (λ = 1,5444 Å), operando com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A varredura abrangeu um intervalo de ângulos 2θ de 10 ° a 90 °, com fendas de divergência e recepção de 1°, no modo de varredura contínua. O passo utilizado foi de 0,02°, com velocidade de 2 °/min.

4.1.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região Infravermelha

Os espectros infravermelhos foram obtidos em um instrumento Perkin Elmer Frontier equipado com um módulo ATR de diamante, localizado no Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) – Departamento de Química e Bioquímica, FCT/Unesp.

4.1.2.3. Espectroscopia de Absorbância do UV-Visível

Os espectros no UV-vis foram obtidos na região espectral de 800 a 200 nm utilizando um espectrofotômetro UV-vis, Shimadzu, UV2600. O equipamento encontra-se no Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) – Departamento de Química e Bioquímica, FCT/UNESP.

4.1.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

As imagens de MEV e EDS foram feitas com equipamento MEV Hitachi SU3800, módulo EDS – Bruker XFlash Detector 630M, proveniente do Laboratório de Análise de Resíduos de Agrotóxicos, localizado na FCT/UNESP.

4.1.2.5. BET

Com o intuito de caracterizar as áreas superficiais, diâmetro e volume dos poros para os fotocatalisadores, a análise da adsorção de nitrogénio pelo analisador de área superficial (BET) da *Quantachrome Instruments* foi utilizado. Essa análise foi realizada em parceria com o LSRE - Laboratório de Engenharia de Separação e Reação e o LCM - Laboratório de Catálise e Materiais, localizados na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

A caracterização textural dos materiais tratados, incluindo a área superficial específica, o volume dos poros e o diâmetro dos poros, foi realizada por meio de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio determinadas a -196 °C, adaptado de Graça e Soares (2024).

4.1.2.6. Digestão ácida de amostras

As quantidades totais de Ag dopadas no $BaTiO_3$ foram quantificadas por um método adaptado por Graça *et al.* (2022), utilizando um espectrômetro ICP–OES ICAP 7400 THERMO equipado com um sistema de nebulização. Amostras de aproximadamente 0,4 g foram digeridas em 10 mL de água régia ($HCl:HNO_3$, 1:3) usando um digestor por micro-ondas Milestone START D. A digestão ocorreu a 180 ºC por 15 minutos, seguida de resfriamento, sob pressão de 45 bar. Após a digestão, a solução foi diluída em 100 mL de água ultrapura e analisada no espectrômetro ICP para detecção de prata (Ag).

4.1.2.7. Coeficiente de Absorção Molar do Bz^- em solução aquosa

Para determinar os coeficientes de absorção molar do Bz^- em diferentes comprimentos de onda (ε), foram obtidos os espectros de absorção de soluções de composto com concentrações de 5, 10 e 50 mg L^{-1}, utilizando um espectrofotômetro UV-vis Agilent Cary 50, empregando cubeta de quartzo com caminho óptico igual a 1 cm. Os valores de ε foram determinados a partir dos coeficientes angulares das curvas de absorbância em função da concentração para cada comprimento de onda λ, conforme a Lei de Beer-Lambert (OPPENLäNDER, 2007).

4.2. Experimentos de degradação

Para os experimentos de degradação utilizou-se o benzoato de sódio (C_6H_5COONa) adquirido da Êxodo Científica.

Para análises HPLC, ácido acético (grau HPLC) e acetonitrila (grau HPLC) adquiridos da Merck.

4.2.1. Fotocatálise

Os experimentos de fotocatálise foram conduzidos no reator apresentado na Figura 7. O tempo de reação foi equivalente a 2 horas e alíquotas retiradas em 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. Todos os experimentos foram realizados em triplicadas. Para reações contendo o material cerâmico, antes das análises de quantificação realizou-se a centrifugação do líquido durante 3 minutos a 4000 rpm, analisando apenas o sobrenadante.

O reator foi equipado com duas lâmpadas UV (75 W cada) localizadas 15 cm acima das soluções, emitindo radiação em 254 nm.

As condições experimentais de fotocatálise foram mantidas constantes para todas as reações, com uma concentração de fotocatalisador de 1 g L^{-1}, concentração inicial de Bz^- de 10 mg L^{-1}, pH neutro, volume inicial de solução de 500 mL. O parâmetro variável foi o tipo de catalisador utilizado, sendo testados a porcentagem de dopante, BT, BT3% e BT5%.

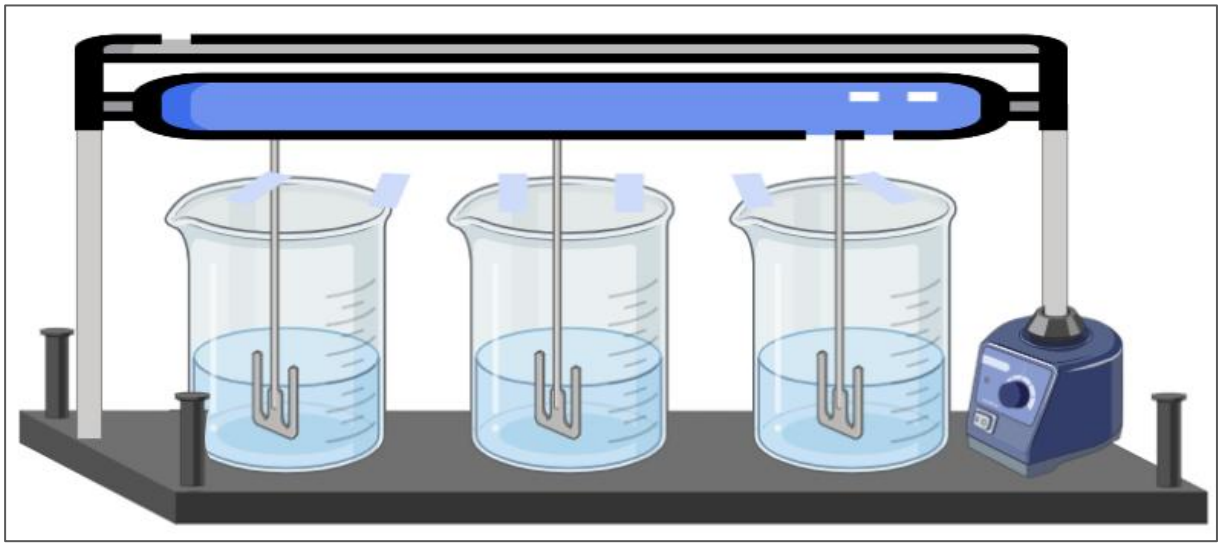


Figura 6 – Diagrama simplificado da montagem do reator fotoquímico.

4.2.2. Controle

Os experimentos de controle elucidam os mecanismos envolvidos na reação de degradação do poluente alvo. Neste trabalho foram realizados os controles de hidrólise, fotólise e adsorção, todos em triplicata.

4.2.2.1. Hidrólise

Os experimentos de hidrólise do Bz^- foram realizados a fim de compreender se o poluente sofre degradação em contato com a água.

Neste experimento utilizou-se uma incubadora Shaker Luca-222 (Lucadema), a concentração de 10 mg L^{-1} de Bz^- foi adicionada em frascos âmbar lacrados, mantidos em ambiente escuro por 24 h sob agitação e temperatura controlada em 25 ^oC. Foram retiradas alíquotas nos tempos 0 h, 2 h e 24 h, para quantificação.

4.2.2.2. Fotólise

Os experimentos de fotólise foram realizados em reator fotoquímico ilustrado na Figura 6. Nesse experimento a degradação do Bz^- foi investigada sob radiação UV-C, com duas lâmpadas UV (75 W cada) localizadas 15 cm acima das soluções, emitindo radiação em 254 nm, o reator se manteve em agitação constante e temperatura controlada 25 ^oC por 2 horas. Amostras foram retiradas nos tempos 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos, e analisadas a fim de verificar a concentração de Bz^-.

4.2.2.3. Adsorção

Experimentos de adsorção foram realizados para verificar o potencial de adsorção do Bz^- pelos fotocatalisadores. Uma solução com a concentração de 10 mg L^{-1} de Bz^- foi preparada, adicionou-se o catalisador de interesse e manteve-se em agitador magnético durante 2 horas. Alíquotas foram retiradas nos tempos 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos e analisadas para determinar a concentração do poluente.

4.2.3. Planejamento Experimental Fatorial Completo 2^2

As condições experimentais foram otimizadas para o fotocatalisador que demonstrou melhor atividade nos ensaios preliminares e, dessa forma, um passo lógico em busca da obtenção de um processo mais eficaz na remoção de poluentes do ambiente aquático foi

determinar o papel dos parâmetros operacionais na eficiência do processo (BOX; HUNTER; HUNTER, 1978).

Assim, o planejamento experimental do tipo fatorial 2^2 foi realizado com o objetivo de identificar as melhores condições reacionais que permitam uma degradação mais eficaz do poluente-alvo. Nesse tipo de planejamento, cada variável tem dois níveis (mínimo e máximo), e as combinações dessas variáveis são analisadas para avaliar o efeito individual e as interações entre elas. No caso, as variáveis avaliadas foram: a concentração do poluente (5 ou 10 mg L^{-1}) e a concentração do fotocatalisador (0,5 ou 1 g L^{-1}), com 4 experimentos realizados para testar todas as combinações possíveis, conforme apresentado na Tabela 3.

Os resultados obtidos foram então ajustados a um modelo quadrático para a obtenção de uma superfície de resposta. Neste ponto, é proposta a utilização da análise fatorial para determinar a influência dos parâmetros na remoção do Bz^-.

Tabela 3 – Variáveis reais e codificadas por meio do planejamento fatorial.

Ensaios	**[Bz^-]** (**5 ou 10 mg L^{-1}**)	**[BT3%]** (**0,5 ou 1 g L^{-1}**)	**Codificação** (**A, B**)
1	5	0,5	(-1, -1)
2	5	1	(-1, +1)
3	10	0,5	(+1, -1)
4	10	1	(+1, +1)

4.2.4. Taxa de reuso do fotocatalisador

Após a otimização do processo de degradação do Bz^- no intervalo de valores estudado, a melhor condição para verificar a taxa de reutilização do fotocatalisador foi empregada. A taxa de reuso do fotocatalisador é de extrema importância tendo em vista que possibilita a verificação do reaproveitamento do material e ainda, quantificar quantos ciclos de fotodegradação podem ser repetidos. A taxa foi verificada por análise da capacidade de degradação do Bz^- realizando a reciclagem do fotocatalisador através de decantação e secagem do pó após o uso.

4.3. Análise química

4.3.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

A quantificação da concentração de Bz^- foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) (Shimadzu, Modelo LC20) equipado com coluna C18 (ACE®, 100 Å, 5 µm, 4,6 mm × 250 mm). O volume de injeção de amostra e temperatura do forno foram de 50 µL e 40 ºC, respectivamente. O comprimento de onda para detecção do poluente foi de 230 nm. A fase móvel foi de (a) 60% Água Milli-Q + 1% Ácido Acético e (b) 40% Acetonitrila, com vazão de 1 mL min^{-1} e tempo de retenção de 8 minutos. O método foi adaptado a partir da literatura (FABBRI; CARENA; BERTONE; BRIGANTE *et al.*, 2023).

4.4. Toxicidade

Ensaios de toxicidade realizados no fotocatalisador com melhor desempenho para degradação fotocatalítica, com o intuito de verificar a toxicidade da amostra. Para tal, empregou-se a metodologia do estudo experimental de fitotoxidade realizado com células meristemáticas de lentilha (KLANOVICZ; DE JESUS; COSTA; DE ASSIS *et al.*, 2023). Preparou-se uma solução homogênea contendo 1 g L^{-1} de fotocatalisador e em cada placa de Petri, adicionou-se um volume de 5 mL.

Recentes estudos têm se dedicado a comprovar a eficácia da análise de toxicidade utilizando a espécie *Lens culinaris*, principalmente por ser uma alternativa nova, de baixo custo e de rápida execução (MERCADO; BAYONA, 2020; MERCADO; CALEñO, 2021).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos fotocatalisadores

5.1.1. Identificação estrutural das fases pré-tratamento fotocatalítico

O padrão de difração de Raios X das amostras BT, BT3%, e BT5% é apresentado na Figura 7. Os picos principais foram indexados à fase $BaTiO_3$ (JCPDS 81-2200), porém foram identificados picos da fase secundária de $BaCO_3$ para as amostras dopadas (JCPDS 45-1471) (KHAN; KUMAR; AHAMED; AHMED *et al.*, 2021). Para a amostra BT, observou-se que os picos de difração são característicos do $BaTiO_3$ em alta cristalinidade, sem evidências significativas de fases secundárias, como $BaCO_3$.

Quanto às amostras BT3% e BT5%, também se observa a fase de estrutura cúbica característica da formação do material $BaTiO_3$, podendo indicar que o teor (em mol %) de Ag utilizado pôde ter atuado como substituinte ao Ba na rede cristalina, sem contribuir para a precipitação de outras fases. No entanto, identifica-se também a presença da fase secundária $BaCO_3$, porém, acredita-se que sua presença não afeta as propriedades do material o que é comumente encontrado na literatura (SOUZA; TEIXEIRA; MORILLA-SANTOS; SCHREINER *et al.*, 2014; ÖZEN; MERTENS; SNIJKERS; COOL, 2016). A intensidade desses picos aumenta com o teor de dopagem, indicando que a introdução de Ag favorece a presença de $BaCO_3$ (HAO; LI; WANG; FU *et al.*, 2013). Esse comportamento pode estar relacionado a alterações na cinética de reação e na termodinâmica do sistema durante a síntese. A dopagem com prata, ao alterar as condições de formação do $BaTiO_3$, pode ter favorecido a retenção do $BaCO_3$ como subproduto residual (CUI; SUN; SHEN; JING *et al.*, 2020).

Os dados indicam que os materiais desejados, titanato de bário puro e dopado com prata, foram cristalizados.

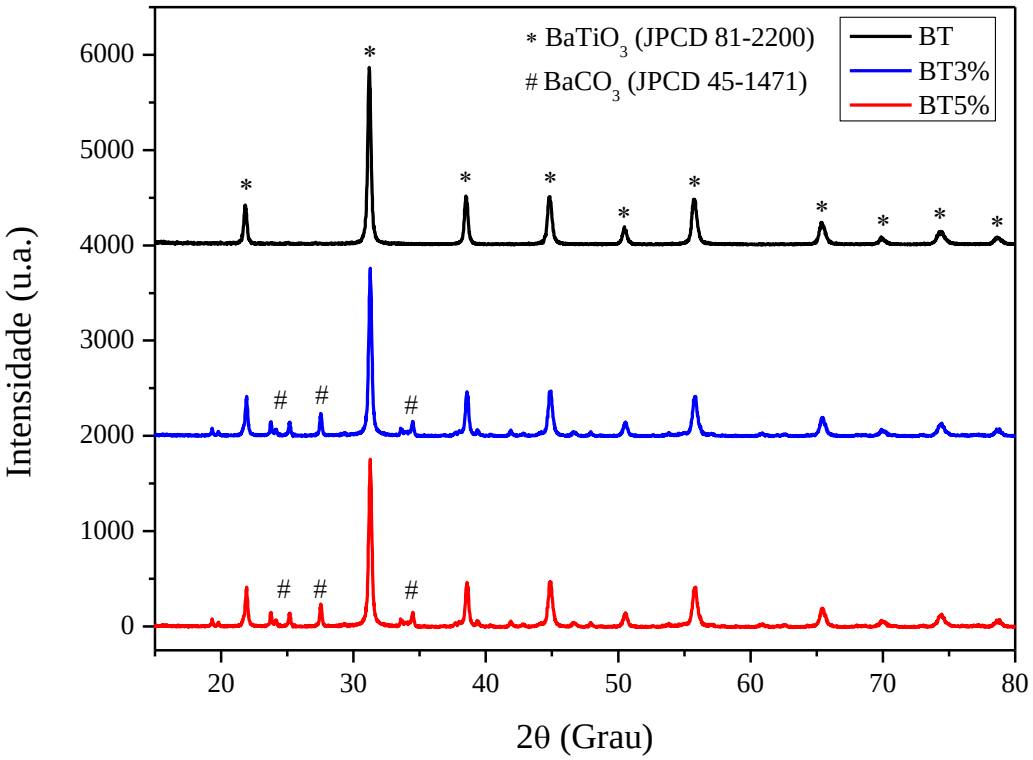


Figura 7 – Difratogramas de Raios X das amostras BT, BT3% e BT5%.

5.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

O espectro de FTIR apontado na Figura 8 para as amostras de BT, BT3% e BT5%, revela informações relevantes sobre as modificações nas superfícies dessas amostras. O gráfico mostra as curvas de transmitância em função do número de onda, permitindo identificar as principais bandas de absorção associadas a diferentes grupos funcionais presentes nas amostras.

As bandas observadas em 3460 cm^{-1} e 2340 cm^{-1} estão associadas à vibração de estiramento O-H, indicando a presença de grupos hidroxila (-OH) e água de hidratação (adsorvida na superfície das amostras), respectivamente. Esse pico é observado em todas as amostras (BT, BT3% e BT5%), sugerindo que a prata pode ter influenciado as interações com o -OH (WEBLER; ZAPATA; MACIEL; PATRA *et al.*, 2014). Essa diminuição da intensidade pode indicar uma alteração nas características superficiais do $BaTiO_3$ devido à presença da prata.

Bandas no entorno de 1090 e 1465 cm^{-1} representam as vibrações características do $BaTiO_3$ (Ba-Ti-O) cristalino (NI; ZHENG; XIANG; YUAN *et al.*, 2015; NITHYA; DEVI,

2019). Além disso, as três amostras apresentam vibrações entre 500 e 1000 cm^{-1}, sendo característica das ligações de Ti-O e Ba-O, sendo uma região fundamental para caracterizar a formação do titanato de bário (SINGH; YADAV; RANJAN; KAUR *et al.*, 2017; WEBLER; ZAPATA; MACIEL; PATRA *et al.*, 2014).

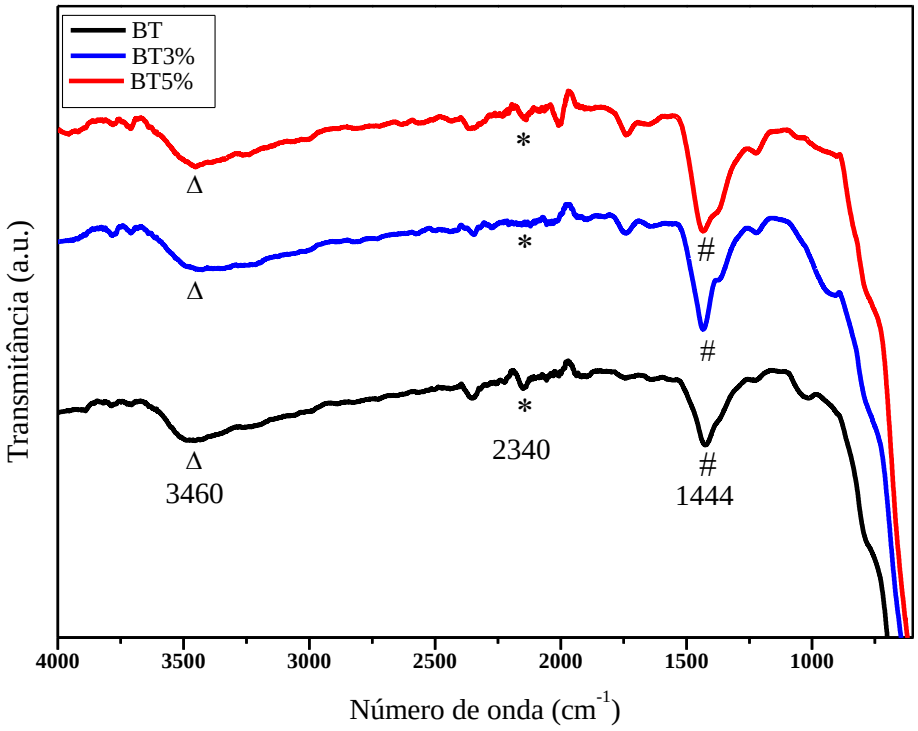


Figura 8 – Espectro FTIR das amostras BT, BT3% e BT5%.

5.1.3. Absorbância no UV-Visível

O resultado do *band gap* das amostras preparadas foi calculado a partir da resposta a absorção UV-visível entre 250 e 1400 nm, possibilitando a compreensão de propriedades ópticas do material, conforme evidenciado na Figura 9.

O *band gap* do material sem dopagem (BT) foi equivalente a valores encontrados na literatura, sendo de 3,40 eV, enquanto, após sua dopagem com 3% de Ag (BT3%), esse valor foi reduzido para 3,27 eV, facilitando a transição eletrônica (GUO; WANG; WANG; XIE *et al.*, 2024; KHAN; KUMAR; AHMED; AHAMED *et al.*, 2021).

No entanto, na amostra dopada com 5% de Ag (BT5%) o valor obtido foi de 3,37 eV, próximo ao *band gap* inicial do material, isso, possivelmente, se deve a uma saturação de íons

Ag disponíveis na reação, formando aglomerados ou fases segregadas (MURASHKINA; MURZIN; RUDAKOVA; RYABCHUK *et al.*, 2015).

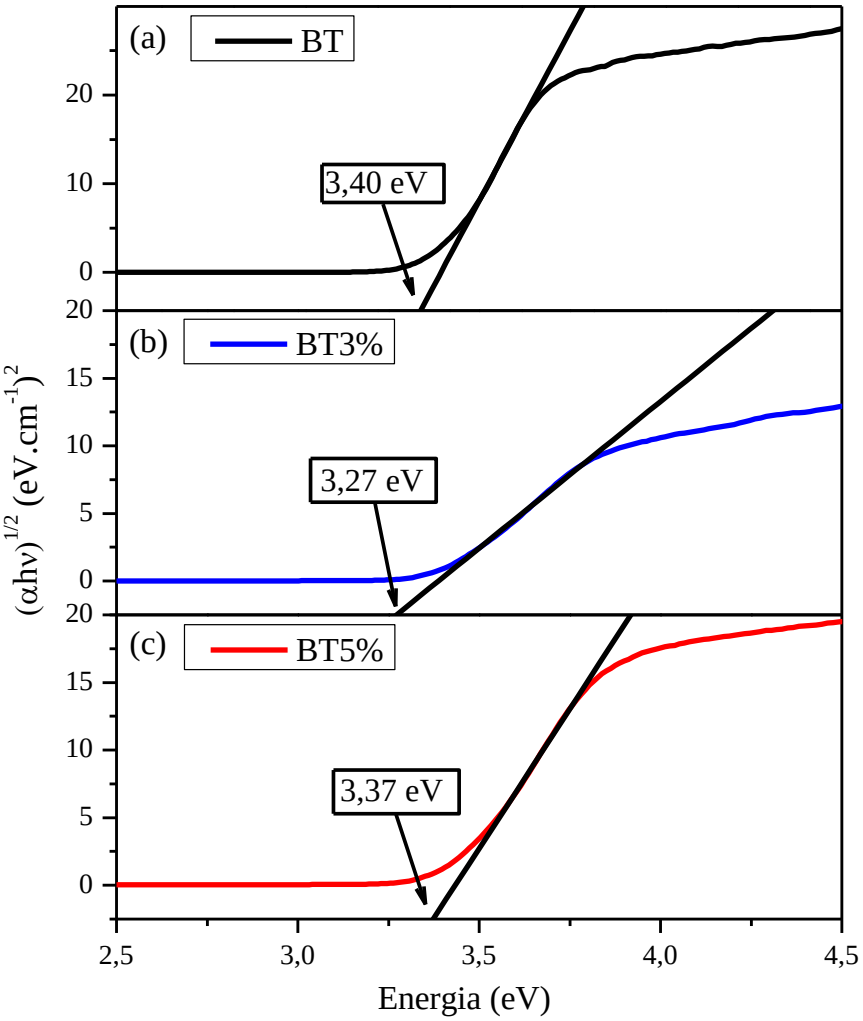


Figura 9 – *Band gap* das amostras BT, BT3% e BT5%.

O *band gap* de energia corresponde a energia mínima necessária para a ativação de um material, ou seja, o necessário para que o elétron passe da banda de valência para a banda de condução. A energia de ativação (E_g) é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação incidente (λ) observado (WOOD; TAUC, 1972). Assim, os valores de λ necessários para a ativação dos materiais é apresentado na Tabela 4, nota-se que nenhum dos valores está no espectro de absorção do visível (400 a 700 nm), porém a amostra BT3% apresenta uma maior região de absorção. Menores valores de *band gap* exigem uma menor energia de ativação do material semicondutor, ou seja, tem sua excitação facilitada, por outro lado, pode aumentar

a taxa de recombinação de portadores de cargas devido à menor distância entre as bandas de valência e condução.

Tabela 4 – Máximo comprimento de onda absorvido pelos materiais.

Amostra	E_g (eV)	λ (nm)
BT	3,4	364,70
BT3%	3,27	379,20
BT5%	3,37	367,95

5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de MEV permite a observação de microestrutura e a morfologia das amostras. As Figuras 10 e 11 compreendem resultados obtidos proveniente da magnitude de 5000 x e 20000 x, respectivamente. Ambas as imagens se encontram na mesma escala, 2 µm.

A amostra BT apresenta partículas aglomeradas, com forma relativamente homogênea bem distribuídas. Observa-se uma predominância de partículas maiores com bordas irregulares. Observa-se que os aglomerados são mais dispersos, as partículas são menores e mais densas, com menor espaçamento entre elas. Além disso, observa-se uma porosidade perceptível nesta amostra. Já com a maior dopagem de Ag (BT5%), a dispersão dos aglomerados é ainda maior, evidenciando-se uma diminuição no tamanho médio dos aglomerados quando comparados às amostras BT e BT3%. Em todas as amostras observa-se uma morfologia esférica.

Dessa forma, a dopagem do material permitiu uma maior dispersão e redução no tamanho das partículas, além de um aumento na porosidade e na quantidade de aglomerados, resultado conforme encontrado na literatura (HAO; LI; WANG; FU *et al.*, 2013; KHAN; KUMAR; AHMED; AHAMED *et al.*, 2021).

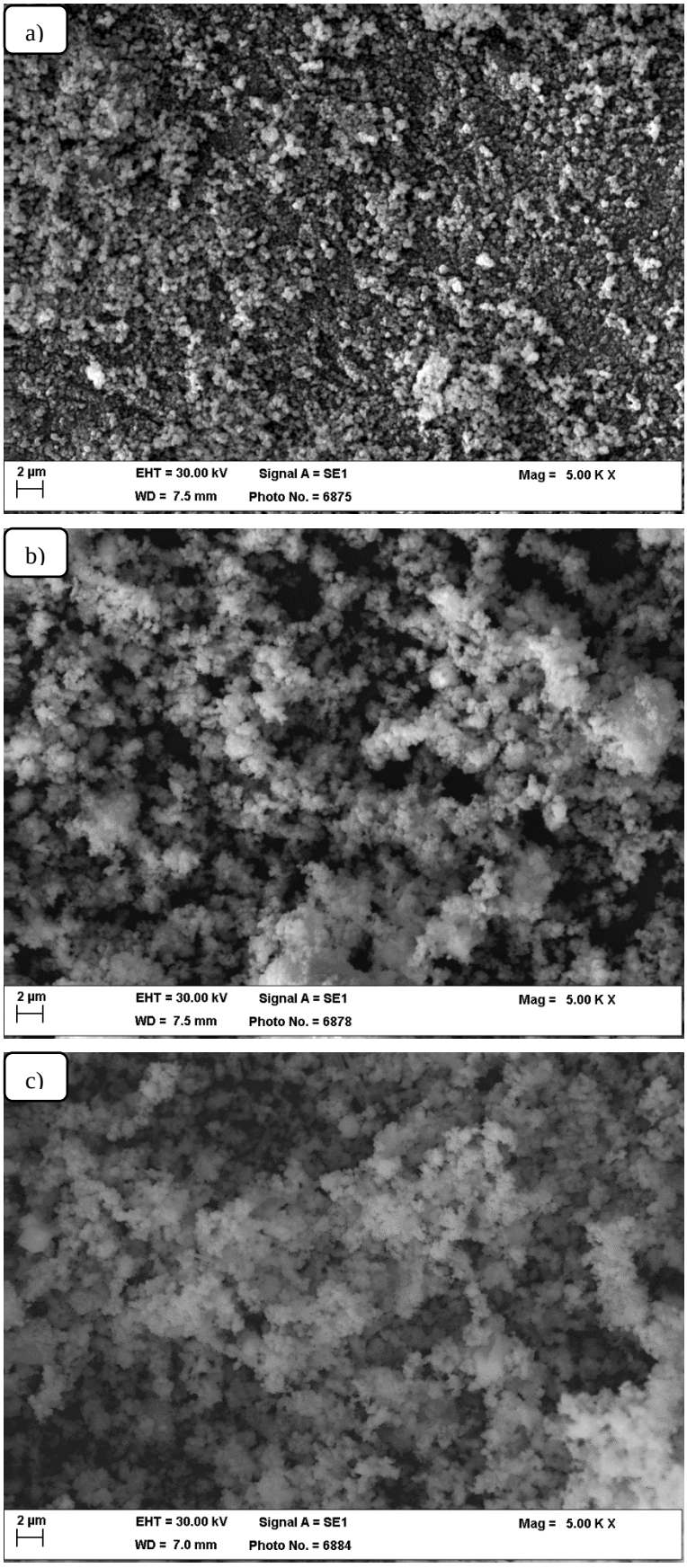


Figura 10 – MEV 5000x das amostras a) BT, b) BT3% e c) BT5%.

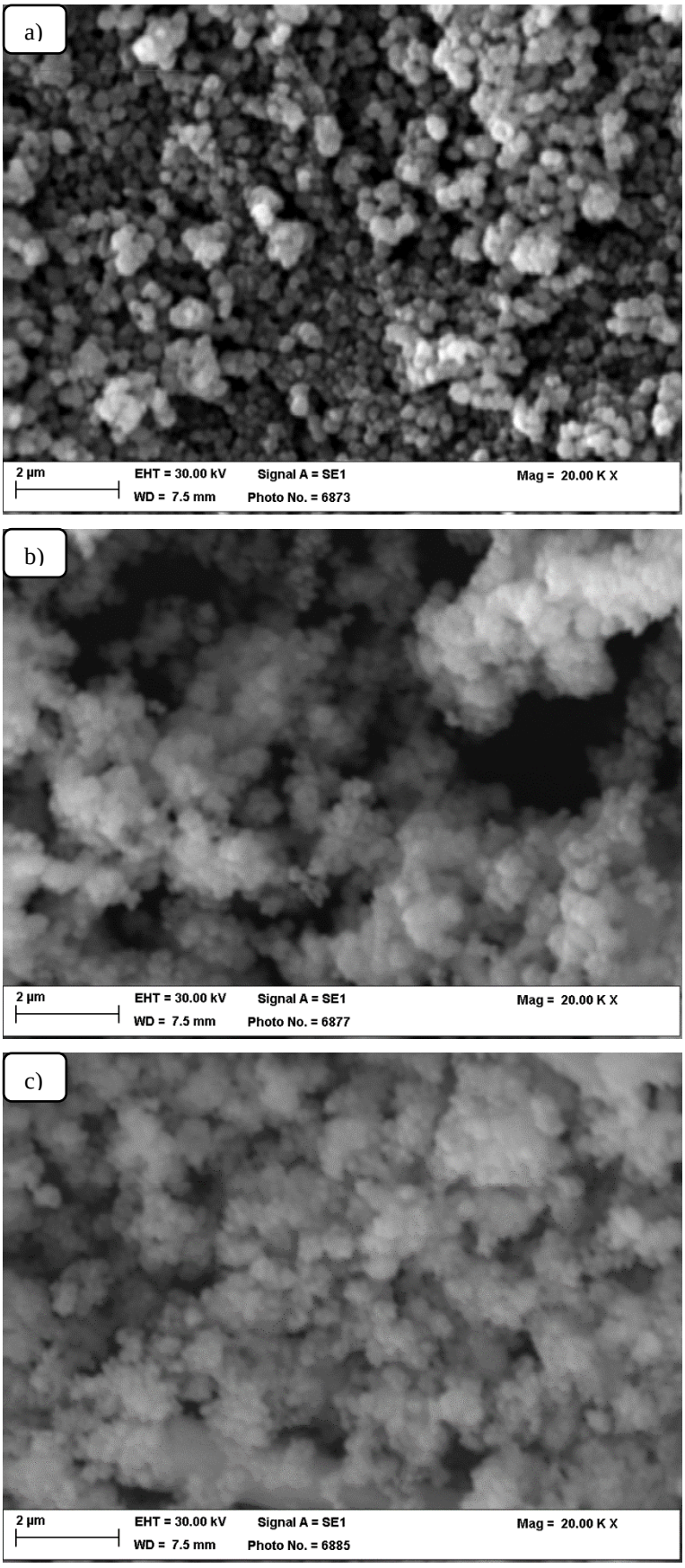


Figura 11 – MEV 20000x das amostras a) BT, b) BT3% e c) BT5%.

5.1.5. Espectroscopia por EDS

5.1.5.1. BT

As imagens de distribuição de elementos (Figura 12) fornecem uma visão mais detalhada sobre a distribuição dos elementos no material. O mapa de oxigênio (O Kα) mostra uma presença homogênea, refletindo sua função como elemento estruturante principal na matriz cerâmica. A distribuição de Ti (Ti Kα) também se apresenta de forma bastante uniforme, corroborando a ideia de uma estrutura sólida bem distribuída. O mapa de bário (Ba Lα), por outro lado, sugere uma distribuição mais localizada ou agrupada, o que pode indicar a presença de regiões enriquecidas com bário, possivelmente em áreas específicas do material, como nos limites de grão ou em fases secundárias.

Essas características são típicas de materiais baseados em titanatos, onde o Ti e o Ba podem formar uma estrutura perovskita, com propriedades como alta estabilidade térmica, características ferroelétricas e piezoelétricas (PASSI; PAL, 2023).

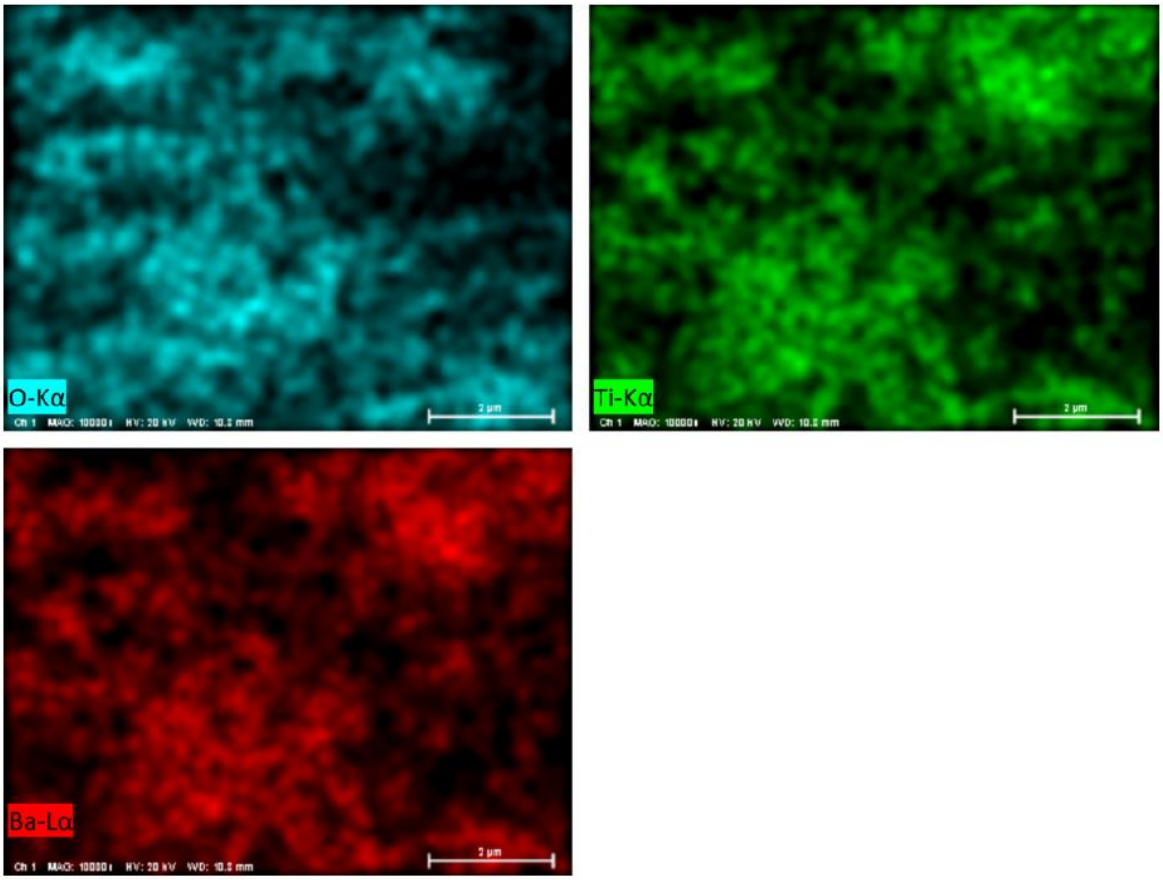
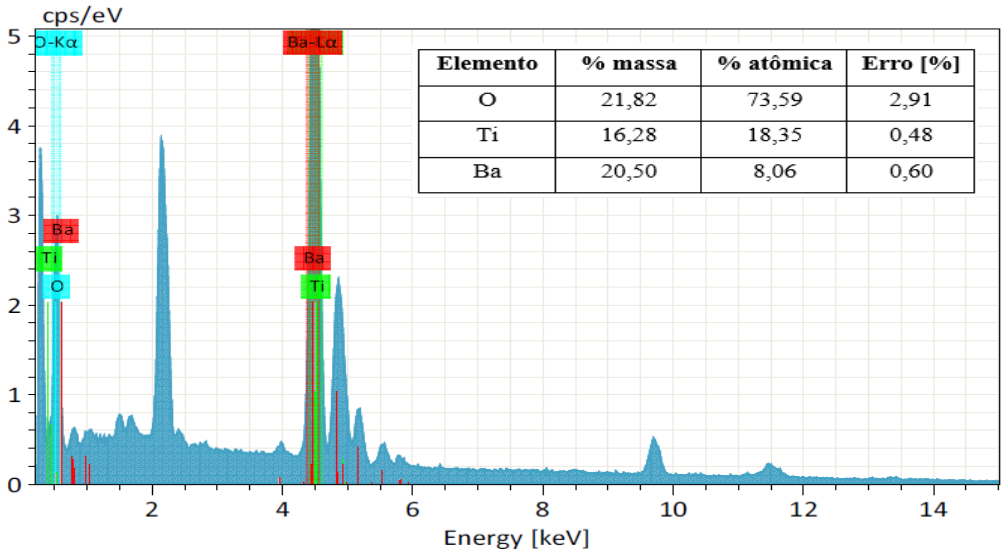


Figura 12 – Mapeamento de cores elementares de diferentes elementos (Ba, Ti, O) presentes nas amostras BT.

A análise do espectro de EDS, Figura 13, revela a presença de elementos característicos de um material cerâmico, evidenciado pelos picos de Ba (bário), Ti (titânio) e O (oxigênio). O espectro apresenta picos bem definidos, correspondentes às linhas de emissão Kα de Ti, Ba e O, indicando a presença de TiO_2 e BaO, associados à formação de uma estrutura perovskita, como sugerido pelas imagens (KO; KANG, 2012).

Observa-se um pico proeminente em torno de 4 keV, que é característico do Ti Kα e Ba Lα, confirmando a coexistência de ambos os elementos no material analisado. O pico em torno de 2 keV também sugere a presença de oxigênio (O Kα), que é esperado em materiais cerâmicos e compósitos, como é o caso dos titanatos (HAYASHI; SHISHIDO; SEKI; TAKIZAWA, 2023).



Elemento	% massa	% atômica	Erro [%]
O	21,82	73,59	2,91
Ti	16,28	18,35	0,48
Ba	20,50	8,06	0,60

Figura 13 – Espectro EDS da amostra BT.

5.1.5.2. BT3%

O espectro de EDS fornecido apresentado na Figura 14, oferece uma visão detalhada da composição e estrutura do material analisado, contendo bário (Ba), titânio (Ti), oxigênio (O) e prata (Ag). A partir das imagens de distribuição de elementos, podemos observar como esses elementos estão distribuídos pela amostra.

Nesse espectro, os picos mais significativos correspondem às linhas Kα de Ti e Ba, e à linha Lα de Ba, que são características dos compostos com titânio e bário, relacionados a uma estrutura perovskita como $BaTiO_3$, com a adição de prata (Ag). A presença do pico de Ag Lα indica que a prata foi incorporada ao material, embora em uma quantidade muito menor, com apenas 0,19% em massa e 0,10% em átomos, conforme mostrado na tabela de composição (Figura 16).

O pico de oxigênio (O Kα) também é claramente visível, refletindo a presença de O como ânion na rede cristalina, que é típico em materiais cerâmicos. A distribuição de oxigênio é homogênea, como pode ser observado no mapa correspondente. Já os mapas de Ti e Ba também mostram uma distribuição significativa, com Ba apresentando uma distribuição bem marcada, o que sugere uma boa integração desse elemento na matriz.

A prata (Ag) é observada em um mapa separado, com uma distribuição mais difusa, o que pode sugerir que a prata foi incorporada em menores concentrações ou distribuída de forma

mais irregular, o que é típico quando há dopagem ou substituição parcial de elementos na estrutura do material (PASSI; PAL, 2023).

Em termos de composição, os resultados indicam que o material possui aproximadamente 25,10% de titânio (em massa), 24,19% de bário e 18,53% de oxigênio, com a prata representando uma baixa quantidade.

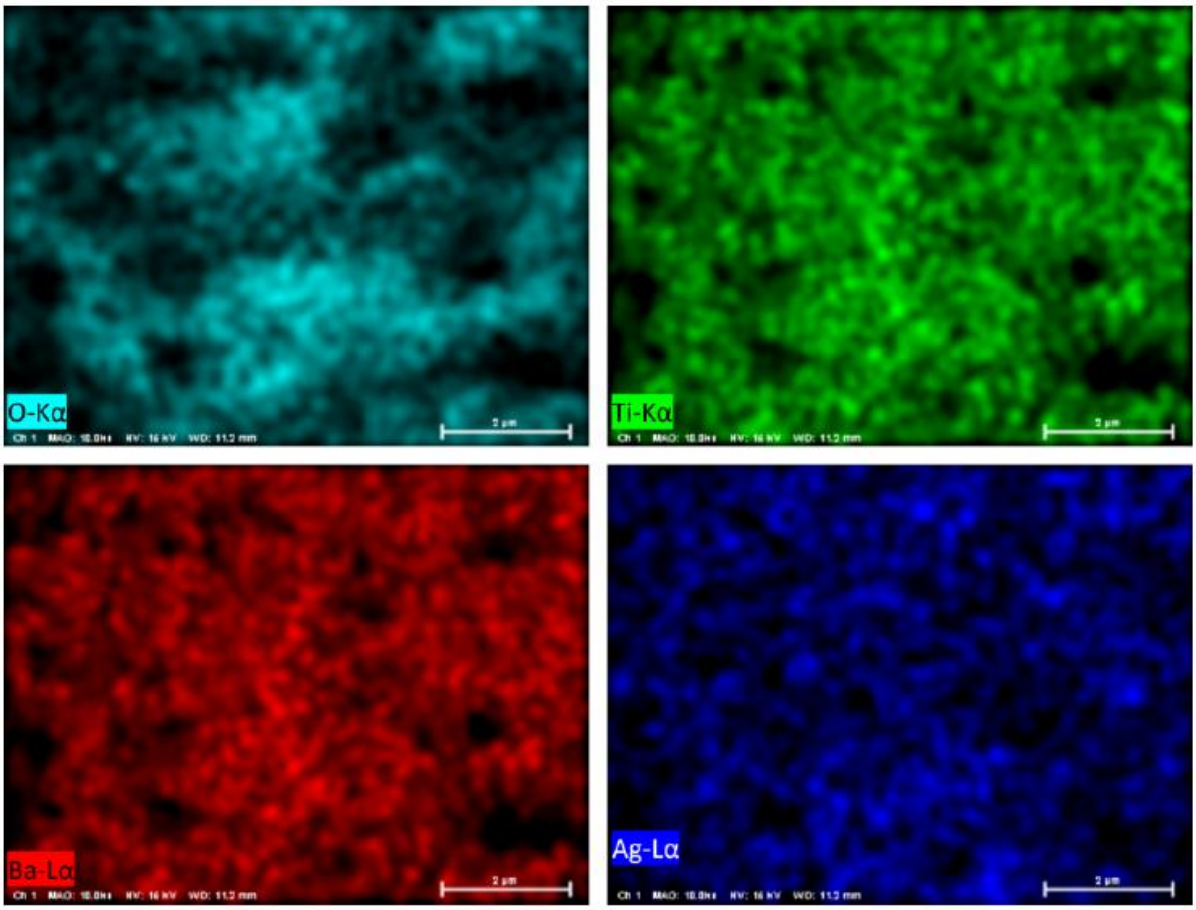
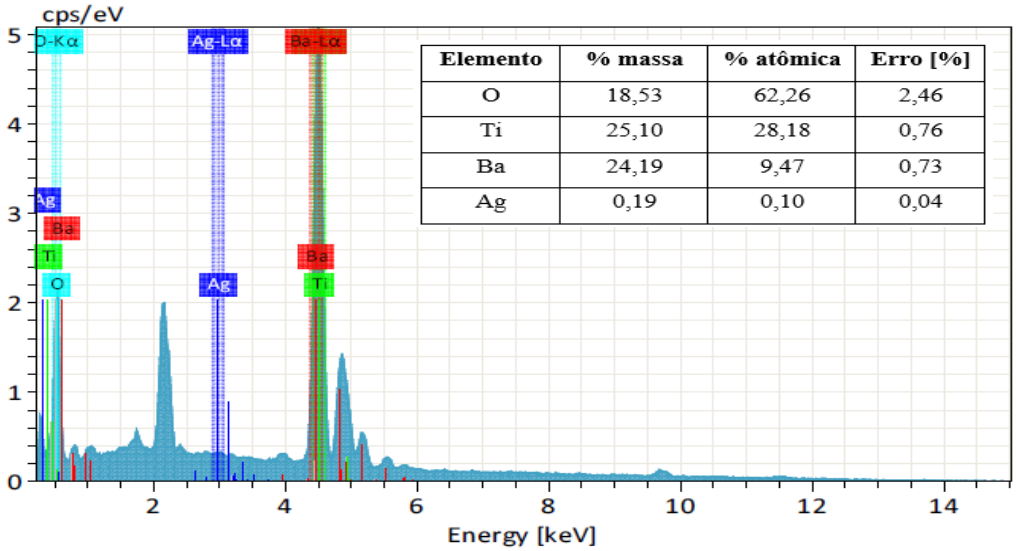


Figura 14 – Mapeamento de cores elementares de diferentes elementos (Ba, Ti, O, Ag) presentes nas amostras BT3%.



Elemento	% massa	% atômica	Erro [%]
O	18,53	62,26	2,46
Ti	25,10	28,18	0,76
Ba	24,19	9,47	0,73
Ag	0,19	0,10	0,04

Figura 15 – Espectro EDS da amostra BT3%.

5.1.5.3. BT5%

A análise do espectro EDS (Figura 16), mostra que o material contém os principais elementos esperados: oxigênio (O), titânio (Ti), bário (Ba) e prata (Ag), com uma distribuição mais homogênea de Ti, Ba e O, e uma distribuição mais localizada de Ag, como já observado nas imagens anteriores.

No espectro de EDS, os picos característicos de Ti Kα e Ba Lα são bem definidos, com um pico adicional de Ag Lα que indica a presença de prata no material, embora em quantidades pequenas, como também confirmado na tabela de composição. A prata aparece com 0,16% em massa e 0,08% em átomos, indicando uma dopagem discreta, o que é típico para melhorar a atividade fotocatalítica sem alterar significativamente a estrutura do material base (KO; KANG, 2012).

A presença de oxigênio (O Kα) também é claramente visível, refletindo a função do oxigênio na formação da rede cristalina de $BaTiO_3$. A distribuição de oxigênio nas imagens mostra que ele está homogêneo ao longo da amostra, o que é esperado em materiais cerâmicos e metálicos compostos. A distribuição de Ti e Ba também é uniforme, indicando que esses elementos estão bem integrados à matriz perovskita.

Já a prata (Ag), com sua quantidade reduzida, está presente de maneira mais localizada, evidenciada pelas regiões mais intensas no mapa de Ag. Isso sugere que a prata foi incorporada

nas fases locais ou nos limites de grão, o que é uma característica comum em dopagens metálicas, onde o metal é geralmente disperso de forma não homogênea (PASSI; PAL, 2023).

Em termos de composição, a análise de EDS revela as seguintes concentrações: 21,74% de Ti, 24,04% de Ba e 19,39% de O, com a prata representando apenas 0,16% em massa. Isso indica que, embora a prata esteja presente, sua quantidade é baixa e sua função é de dopante para melhorar as propriedades fotocatalíticas do $BaTiO_3$.

Em suma, o BT5% contém uma estrutura perovskita contendo oxigênio como ânion (HAYASHI; SHISHIDO; SEKI; TAKIZAWA, 2023).

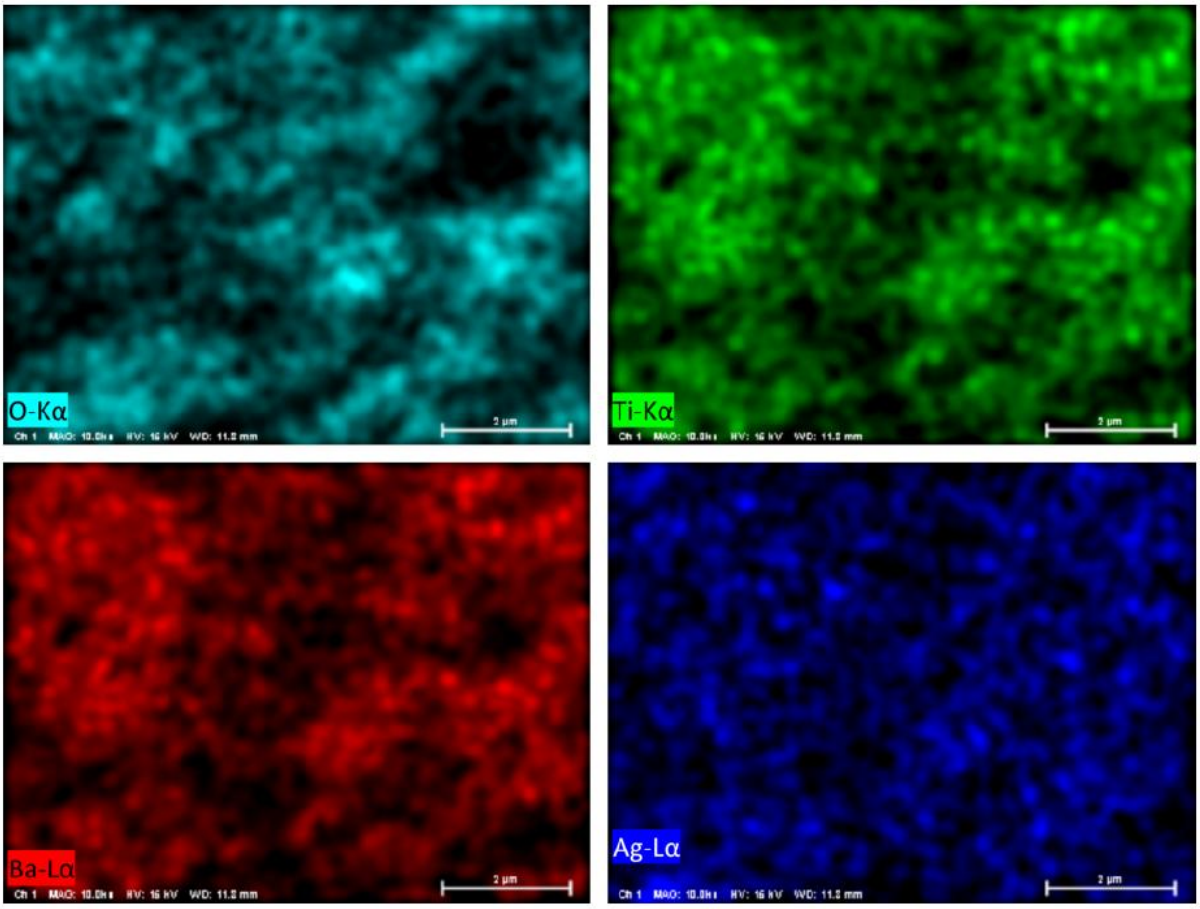
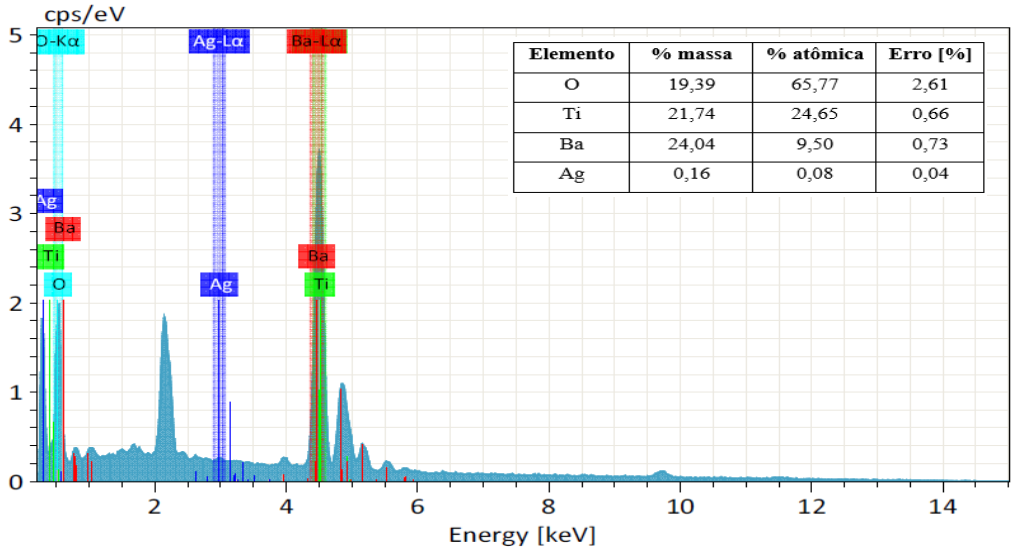


Figura 16 – Mapeamento de cores elementares de diferentes elementos (Ba, Ti, O, Ag) presentes nas amostras BT5%.



Elemento	% massa	% atômica	Erro [%]
O	19,39	65,77	2,61
Ti	21,74	24,65	0,66
Ba	24,04	9,50	0,73
Ag	0,16	0,08	0,04

Figura 17 – Espectro EDS da amostra BT5%.

5.1.6. Quantificação de Ag

Nos experimentos realizados para quantificação de prata nas amostras BT3% e BT5%, foram aplicadas as técnicas de digestão ácida seguidas de análise por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP–OES), assim como realizado por Nithya e Devi (2019).

Para a amostra BT3%, a quantidade de prata calculada, com base na média da concentração, foi de aproximadamente 127,229 mg. A porcentagem real de prata presente na amostra foi de 2,7%, o que está relativamente próximo do valor teórico esperado, demonstrando a eficiência do processo de digestão e a recuperação da prata na amostra.

Por outro lado, para a amostra BT5%, que deveria conter 5% de prata, os resultados mostraram uma recuperação muito inferior. A concentração média nos ensaios 1,272 mg/100 mL. A porcentagem real de prata encontrada foi de apenas 2,9%, um valor consideravelmente distante do valor teórico de 5%. Esse resultado sugere que a eficiência da recuperação de prata foi bem inferior à esperada, possivelmente devido às limitações no processo de digestão, como a solubilização incompleta do material ou interferências durante a análise.

Esses resultados indicam que, embora o processo de digestão tenha sido eficiente para a amostra BT3%, com uma boa recuperação de prata, o mesmo processo não foi tão eficaz para a amostra BT5%, que apresentou uma recuperação bem abaixo do esperado. Esse

comportamento pode ser atribuído a fatores como a estrutura do material, interação entre os elementos presentes na amostra ou a eficiência do método de digestão utilizado (KOKKINOS; PROCHASKA; LAMPOU; PELEKA *et al.*, 2024).

5.1.7. BET

A atividade fotocatalítica de materiais cerâmicos está diretamente relacionada à sua área superficial específica (S_{BET}), volume dos poros (V_{total}), distribuição de tamanhos de poros e características de microporosidade (NITHYA; DEVI, 2019). Dessa forma, a caracterização textural se trata de uma importante análise realizada ao passo de compreender a funcionalidade de fotocatalisadores cerâmicos. As propriedades dos materiais BT, BT3% e BT5% são apresentadas na Tabela 5.

A substituição do Ba^{3+} pela Ag^{+} pode levar à necessidade de compensação de carga na estrutura, ocasionando vacâncias de oxigênio, que podem aumentar a porosidade e resultar em uma S_{BET} maior do que a perovskita pura. Além disso, a Ag pode funcionar como um agente de espaçamento que evita a agregação excessiva das partículas no material base (BHAT; BANTAWAL; UMA; SHENOY, 2023).

A análise também indica que os materiais são predominantemente mesoporosos, com valores de S_{meso} significativos e um diâmetro médio dos poros de 40 nm, o que está dentro da faixa dos mesoporos (2 nm a 50 nm), e sem a presença de microporos, uma vez que a sua porcentagem é nula. Fotocatalisadores mesoporosos permitem uma maior adsorção de contaminantes e melhoram a atividade fotocatalítica devido à sua alta área superficial, além de proporcionarem uma separação de elétrons e lacunas (KAUSAR; YOUSAF; MIR; AWWAD *et al.*, 2024).

Tabela 5 – Propriedades texturais dos fotocatalisadores BT, BT3% e BT5%.

Material	**S_{BET}** **($m^2\,g^{-1}$)**	**S_{meso}** **($m^2\,g^{-1}$)**	**V_{total} (p/p0 =0.95)** **($cm^3\,g^{-1}$)**	**Diâmetro médio dos poros (nm)[a]**
BT	9,28	9,277	$1{,}80 \times 10^{-2}$	40
BT3%	12,89	12,89	$2{,}55 \times 10^{-2}$	40

BT5%	12,1	12,1	2,46 x 10^{-2}	40

[a]Calculado pelo método DFT.

5.1.8. Coeficiente de absorção molar do Bz^-

A análise do espectro de absorção molar do Bz^- (Figura 18) revela informações importantes sobre as características de absorção do material no intervalo de comprimento de onda entre 200 e 550 nm. O gráfico mostra um pico de absorção intenso, localizado próximo a 200 nm, o que indica que o benzoato de sódio tem uma forte absorção de radiação ultravioleta (UV-C) nessa região. Esse comportamento é típico de compostos orgânicos, especialmente aqueles com estruturas aromáticas, como o benzoato de sódio, devido às transições eletrônicas envolvendo os elétrons π no anel aromático.

Após o pico inicial em torno de 220 nm, observa-se uma queda acentuada na absorção, indicando que o material tem uma absorção muito baixa ou praticamente nula para comprimentos de onda maiores, especialmente acima de 300 nm. Isso sugere que o Bz^- não absorve significativamente em regiões da luz visível, que está na faixa de comprimento de onda de 400 a 700 nm (FABBRI; CARENA; BERTONE; BRIGANTE *et al.*, 2023).

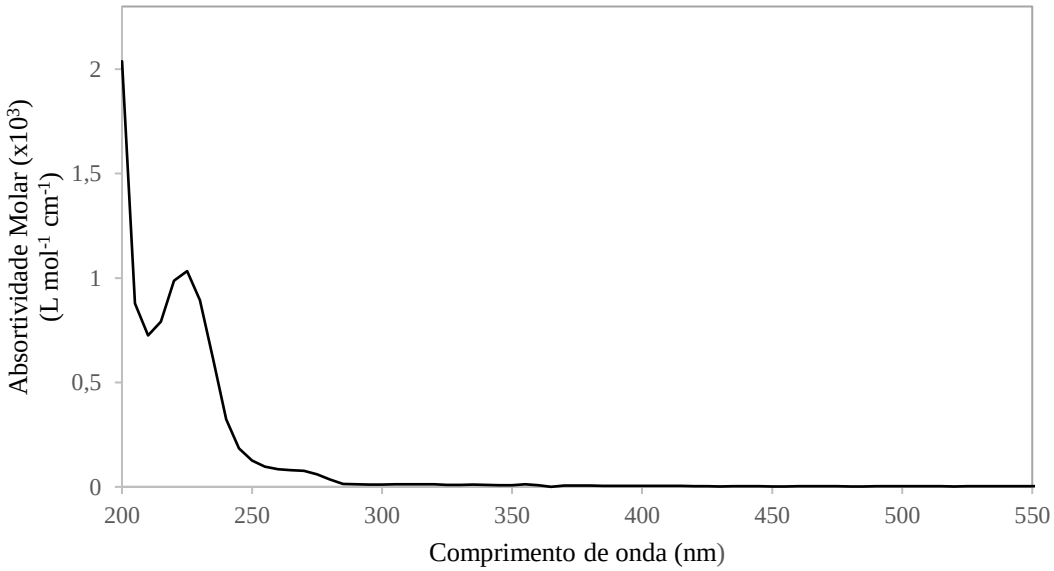


Figura 18 – Coeficiente de absorção molar do Bz^-.

5.2. Degradação

5.2.1. Hidrólise

De acordo com a Figura 19, os experimentos de hidrólise, realizados na ausência de luz UV, sugerem que o poluente não sofre degradação mesmo após 24 h de exposição. O composto apresenta estabilidade nessas condições de reação, ao término da reação, a remoção do poluente foi de 0,74 %, confirmando que a reação de hidrólise espontânea do Bz^- é extremamente lenta e, portanto, não contribui de forma relevante para a remoção do composto.

A reação de hidrólise do Bz^- em meio ácido (pH > 7), é representada na Equação XI (LINDQUIST; YANG, 2011). De fato, por ser realizada em uma solução neutra, a formação de ácido benzoico é dispensada (MUSHTAQ; CHUKWUDEBE; WRZESINSKI; ALLEN *et al.*, 1998).

$$C_6H_5COO^- + H_2O \leftrightarrow C_6H_5COOH + OH^- \quad \text{(XI)}$$

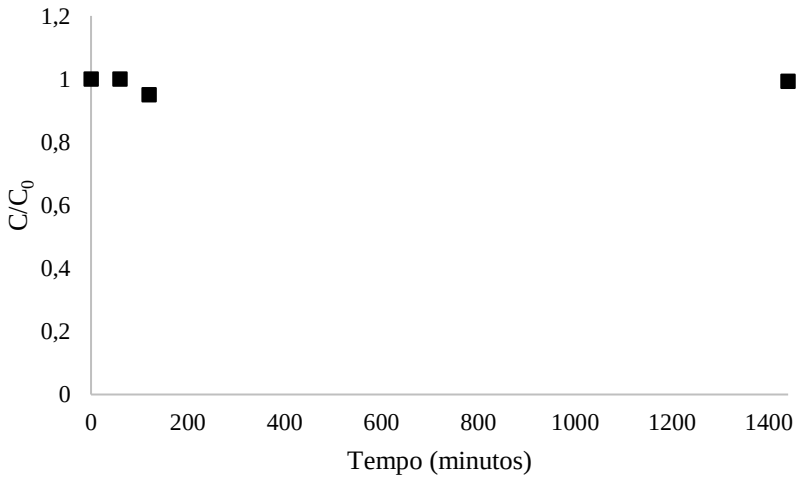


Figura 19 – Resultado da hidrólise do Bz^- durante 24 h, com $[Bz^-]_0$ = 10 mgL^{-1}.

5.2.2. Fotólise

A Figura 20 apresenta os resultados do experimento de fotólise realizado com o Bz^-, ou seja, o composto foi exposto a luz UV durante 120 minutos. Após 120 minutos sob radiação 254 nm a concentração de poluente não sofreu grandes alterações, observou-se a remoção de 14,17%. Podemos perceber que sua degradação ocorre de forma lenta e revela que o processo não é eficaz na ausência de fotocatalisadores.

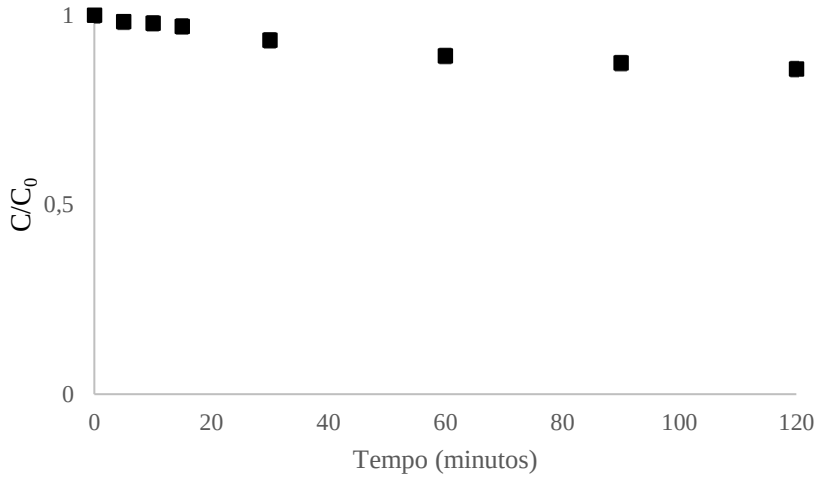


Figura 20 – Resultado da fotólise do Bz^- durante 2 h, com $[Bz^-]_0$ = 10 mg L^{-1}.

5.2.3. Adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados utilizando os três fotocatalisadores (BT, BT3% e BT5%), conforme apresentado na Figura 21. Na etapa inicial da reação (até 30 minutos), ocorre a adsorção do Bz^- pelos fotocatalisadores, com remoções de 7,34 % (BT), 6,49 % (BT3%) e 7,41% (BT5%), respectivamente. Inicialmente, o BT5% apresentou maior capacidade de adsorção em relação aos demais catalisadores, com remoções de 6,84% aos 5 minutos e 7,92 % aos 10 minutos. Contudo, após 60 minutos, observa-se uma redução acentuada na adsorção do BT5%, com remoções de apenas 2,94 %, valor inferior ao BT (4,33 %) e próximo ao BT3% (3,73 %). Ao final da reação, após 120 minutos, as remoções foram de 1,00% (BT), 2,70 % (BT3%) e 4,26 % (BT5%), indicando que o BT5% manteve uma adsorção superior ao BT nos períodos finais.

As análises de BET indicaram um aumento na área superficial dos fotocatalisadores dopados, o que, teoricamente, poderia favorecer a adsorção do poluente (WANG; YANG;

SUN; ZHANG *et al.*, 2020). De fato, esse comportamento foi observado, já que o BT5% apresentou maior adsorção ao final da reação.

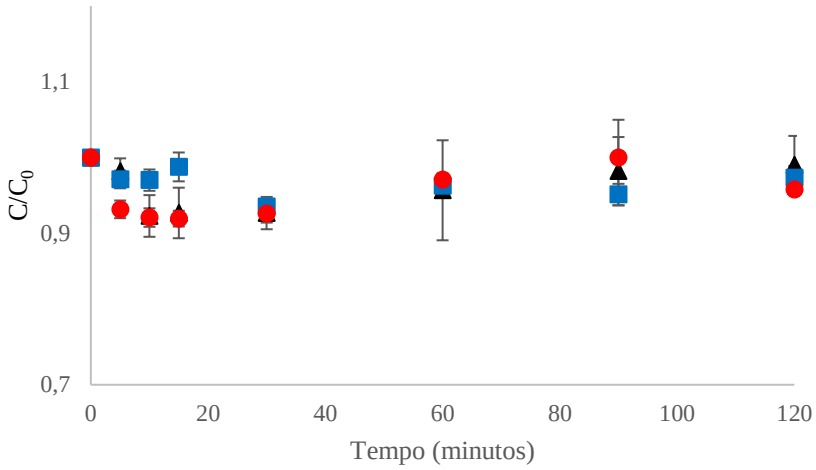


Figura 21 – Resultados de adsorção do Bz^- durante 2 h, com $[Bz^-]_0$ = 10 mg L^{-1}, $[Fotocatalisador]_0$ = 1 g L^{-1}, pH_0 = 7, ▲ = BT, ■ = BT3% e ● = BT5%.

5.2.4. Fotocatálise

O desempenho fotocatalítico dos materiais cerâmicos na remoção de Bz^- é evidenciado na Figura 22, assim como a porcentagem de remoção do poluente na Tabela 6. O uso do fotocatalisador BT apresenta baixa degradação do poluente; observa-se que ao final da reação (120 minutos) a remoção é de 4,61 %, desempenho que pode ser atribuído à menor eficiência na separação de pares elétron-buraco e à interação limitada entre o poluente e os sítios ativos da superfície do catalisador.

Na fotocatálise com BT3%, nota-se uma rápida degradação do Bz^- nos primeiros 30 minutos (43,13% de remoção) e uma degradação mais lenta até os 120 minutos, atingindo 62,68% de remoção ao final do processo. Esse desempenho pode ser explicado pela dopagem com 3% de Ag, que, segundo Khan *et al.* (2021; 2021a), reduz a largura da banda proibida (*band gap*) e melhora a separação de cargas, promovendo maior geração de espécies reativas como radicais hidroxila ($HO^{\bullet}$). Além disso, a possível formação da barreira Schottky no material dopado com Ag favorece a captura de elétrons fotogerados, reduzindo a recombinação

de cargas (KHAN; KUMAR; AHAMED; AHMED *et al.*, 2021b; KHAN; KUMAR; AHMED; AHAMED *et al.*, 2021).

Por outro lado, a fotocatálise com BT5% demonstra um desempenho inferior, com remoção de 15,07% após 120 minutos. Estudos indicam que concentrações elevadas de dopantes podem causar aglomeração de partículas, reduzindo a área específica disponível para a reação e aumentando a recombinação de cargas (CHEN; LI; REN; WU *et al.*, 2022). Além disso, Khan *et al.* (2021a) observaram que dopagens em excesso podem gerar centros de recombinação, limitando a eficiência do processo.

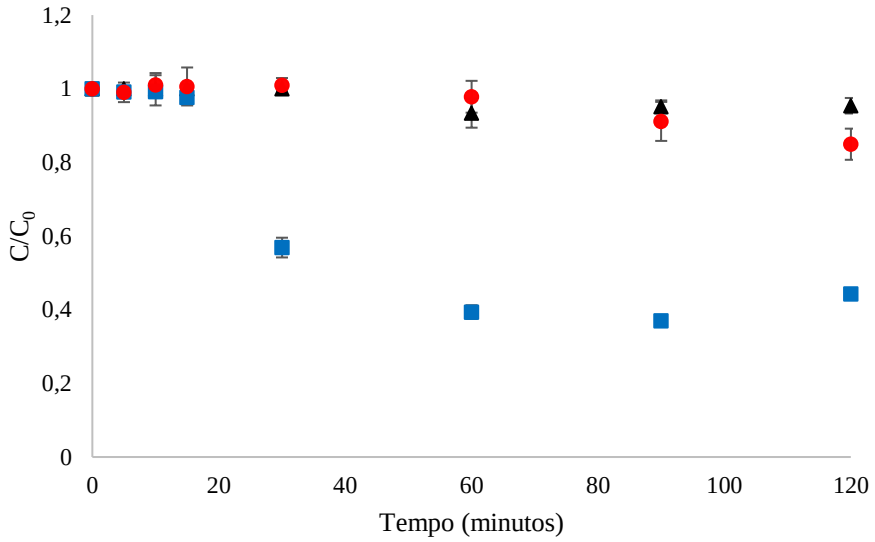


Figura 22 – Resultados de fotocatálise do Bz^- durante 2 h, com $[Bz^-]_0$ = 10 mgL^{-1}, $[Fotocatalisador]_0$ = 1 g L^{-1}, pH_0 = 7, ▲ = BT, ■ = BT3% e ● = BT5%.

Tabela 6 – Taxa de remoção de Bz^- pelos fotocatalisadores BT, BT3% e BT5%.

Amostra	%Remoção
BT	4,61
BT3%	62,68
BT5%	15,07

Cui *et al.* (2020) investigaram o impacto da modificação da superfície do $BaTiO_3$ ferroelétrico com catalisadores de redução (Ag) e oxidação (MnO_x), utilizando uma concentração de 1,69 % de Ag e 2,21 % de MnOx (em peso), sob irradiação de luz simulada com uma lâmpada de xenônio de 300 W. Os autores observaram que a sinergia entre os

cocatalisadores resultou em uma taxa de degradação significativamente superior, com 98,10% de remoção de rodamina B (RhB) após 2 horas de reação. Esses resultados corroboram o desempenho observado no BT3%, em que a dopagem com Ag facilitou a geração de espécies reativas e a interação com o poluente.

Os resultados de fotocatálise revelam que o desempenho dos materiais está diretamente relacionado às suas propriedades estruturais e ópticas, e, no caso do BT3%, ocorre uma diminuição da energia necessária para a ativação do material (CHEN; LI; REN; WU *et al.*, 2022; WANG; YANG; SUN; ZHANG *et al.*, 2020).

Cui, Briscoe e Dunn (2013) demonstraram que o $BaTiO_3$ na fase tetragonal promove uma separação eficiente de pares elétron-buraco devido ao campo elétrico interno gerado por sua polarização espontânea. Esse efeito é amplificado pela dopagem com Ag, que introduz junções Schottky, favorecendo a geração de espécies reativas, como radicais hidroxila ($HO^{\bullet}$).

No presente estudo, o desempenho do BT e BT5% foi semelhante, sendo que estes materiais apresentaram *band gap* semelhantes. O desempenho do BT3% foi superior e este material apresentou um *band gap* distinto, ligeiramente inferior. Apesar de um *band gap* inferior aumentar as chances de recombinação e consequente desativação do catalisador, este material necessita de menos energia para mover os elétrons da BV para a BC, então, com a mesma energia, a probabilidade deste material gerar mais espécies reativas de oxigênio é maior. Assim, entende-se que, para o BT3%, a redução do *band gap* foi benéfica porque ainda há suficiente separação de cargas para gerar ROS de forma eficiente (CUI; BRISCOE; DUNN, 2013).

Além disso, Cuzzati *et al.* (2024), ao estudarem o comportamento fotocatalítico do titanato de cálcio puro e dopado com Ag, também observaram um melhor desempenho do material dopado com 3% de Ag em comparação com o material dopado com 5% de Ag. Já o desempenho limitado do BT5% pode ser atribuído ao aumento de aglomerações e à saturação de dopantes, que reduzem a acessibilidade aos sítios ativos, comprometem a separação de cargas e aumentam a recombinação, resultando em menor eficiência catalítica (CUI; SUN; SHEN; JING *et al.*, 2020; KHAN; KUMAR; AHMED; AHAMED *et al.*, 2021a)

Esses achados estão alinhados com estudos que investigaram o impacto da dopagem em materiais cerâmicos. Khan *et al*. (2021) demonstraram que a dopagem com Ag em $BaTiO_3$ promove a formação de junções Schottky, que atuam como armadilhas para elétrons fotogerados, reduzindo significativamente a recombinação de pares elétron-buraco. Essa

característica é crucial para processos fotocatalíticos sob irradiação UV, pois aumenta a disponibilidade de espécies reativas essenciais para a degradação de poluentes orgânicos. Wang *et al.* (2020) e Chen *et al.* (2022) também demonstraram que a formação de heteroestruturas e junções Schottky em materiais dopados com Ag melhora a transferência de cargas, essencial para o desempenho catalítico em processos de degradação.

5.2.5. Planejamento Experimental

A Tabela 7 mostra os resultados de remoção de Bz^- sob diferentes condições experimentais, considerando variações nas concentrações de Bz^- e nas dosagens de BT3%. Para concentrações mais baixas de Bz^- (5 mg L^{-1}), a taxa de remoção permanece elevada, atingindo valores próximos a 61%. A variação na dosagem de BT3% (0,5 g L^{-1} e 1 g L^{-1}) tem um impacto marginal sobre a taxa de remoção, já que ambas as dosagens proporcionam resultados semelhantes. Esse comportamento sugere que, para concentrações de Bz^- mais baixas, o sistema fotocatalítico está operando de forma eficiente, sendo menos sensível a alterações na dosagem do fotocatalisador. No entanto, quando a concentração de Bz^- é aumentada para 10 mg L^{-1}, a taxa de remoção diminui substancialmente, atingindo cerca de 29%. A pequena diferença observada entre as dosagens de 0,5 g L^{-1} e 1 g L^{-1} de BT3% nesse cenário sugere que, para concentrações mais elevadas de Bz^-, o efeito da dosagem do fotocatalisador é menos pronunciado, e a eficiência do processo é mais limitada.

Tabela 7 – Taxa de remoção de Bz^- através do planejamento experimental.

[Bz-]	[BT3%]	% Remoção
5	0,5	61,90
5	1	61,46
10	0,5	29,14
10	1	29,85

A superfície de resposta, Figura 23, obtida por meio de um modelo de regressão polinomial, oferece uma visão tridimensional de como o percentual de remoção varia com as concentrações de Bz^- e BT3%. A visualização tridimensional revela de maneira intuitiva como a taxa de remoção diminui com o aumento da concentração de Bz^-, enquanto a dosagem de BT3% apresenta uma influência secundária. Esse gráfico destaca que, independentemente de

variações na dosagem de BT3%, nas concentrações estudadas de Bz^-, há um controle dessa variável predominante sobre a taxa de remoção. A estrutura do gráfico também sugere que a eficiência do processo é maximizada com concentrações mais baixas de Bz^-, e a taxa de remoção alcança um platô quando a concentração de Bz^- é reduzida, refletindo a eficiência do sistema fotocatalítico nessas condições.

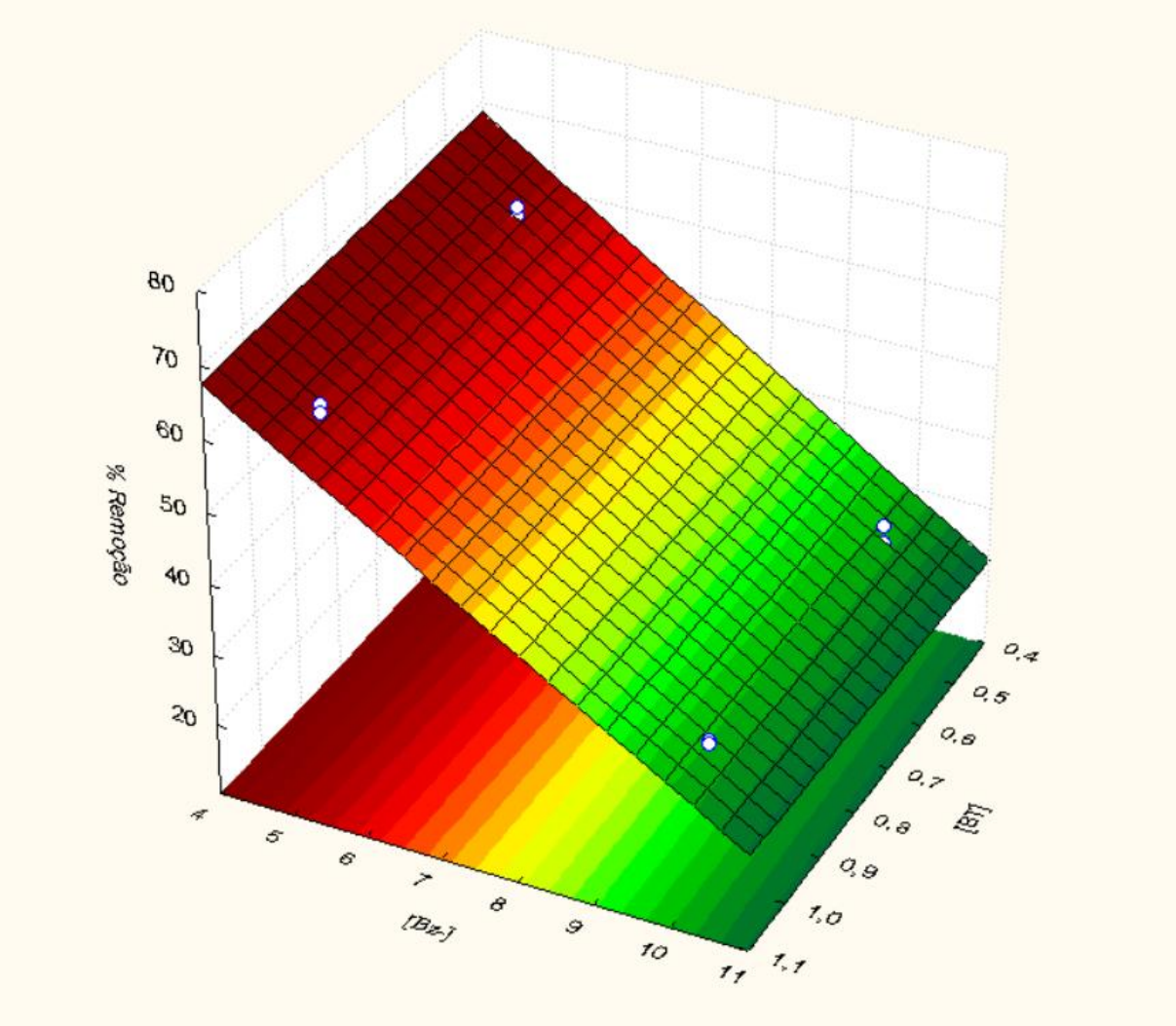


Figura 23 – Superfície de resposta.

O diagrama de Pareto, Figura 24, por sua vez, fornece uma visão quantitativa sobre a significância relativa das variáveis no processo de remoção. O efeito padronizado de cada variável é apresentado ao longo do eixo horizontal, permitindo uma comparação direta. O diagrama mostra que a concentração de Bz^- ($[Bz^-]$) exerce o maior efeito na taxa de remoção, com um valor de -41,19, muito superior aos efeitos das outras variáveis. Esse valor

substancialmente maior indica que a concentração de Bz^- é, de fato, a principal variável que afeta a eficiência do processo de remoção.

O efeito relativamente pequeno da variável [BT3%], que apresenta um valor de 0,1568, confirma que a dosagem de BT3% tem um impacto menor. Além disso, a interação entre [Bz^-] e [BT3%] (com um efeito positivo de 0,7142) tem um impacto secundário, o que significa que, embora a interação entre essas variáveis possa influenciar o resultado, ela não é tão determinante quanto a concentração de Bz^-. No entanto, esses efeitos não são estatisticamente significativos no intervalo de confiança aplicado, pois estão abaixo de 0,05 (BOX; HUNTER; HUNTER, 1978).

Essa análise do diagrama de Pareto, em conjunto com os resultados da tabela e do gráfico, revela que a concentração de Bz^- deve ser a variável-chave no controle do processo de remoção.

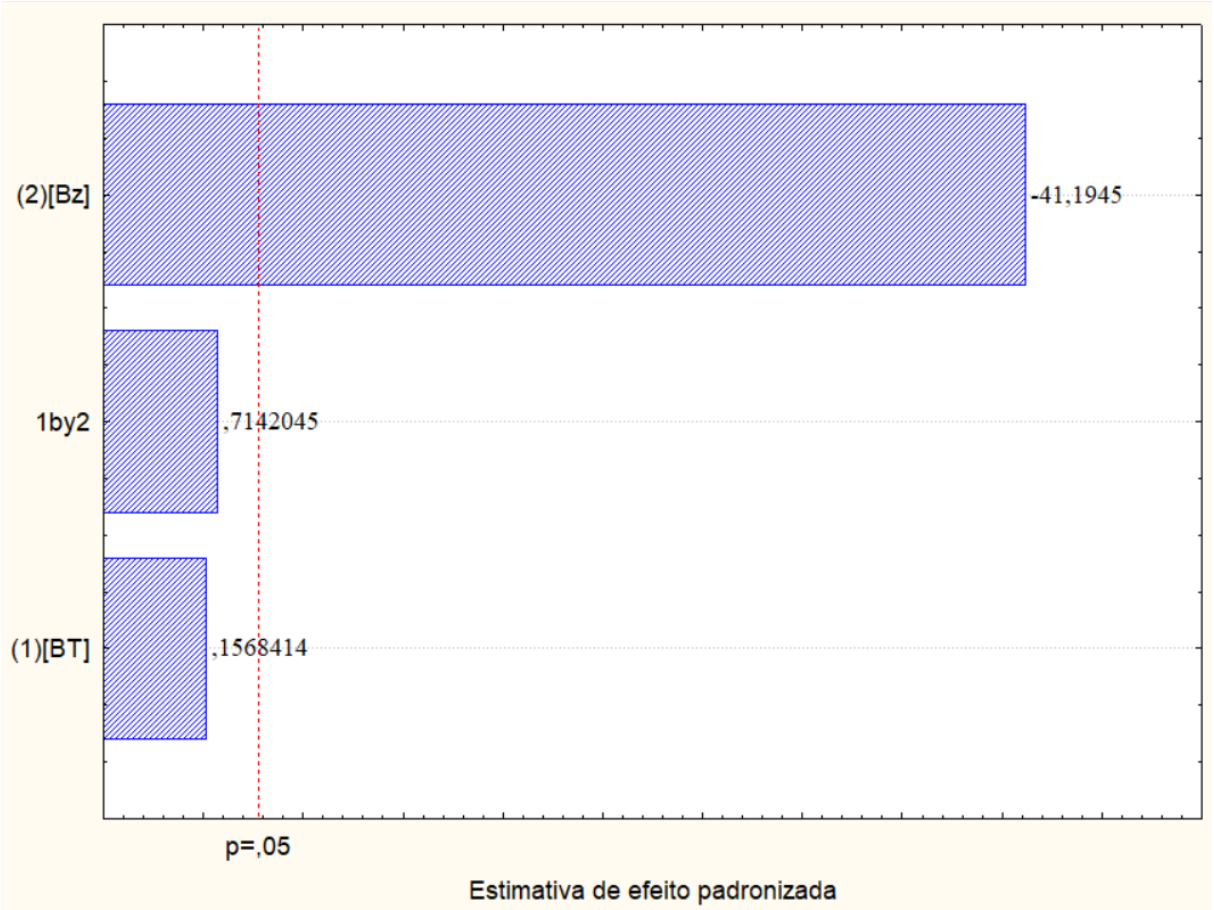


Figura 24 – Diagrama de Pareto.

Após a realização do experimento de degradação fotocatalítica utilizando o BT3%, foi realizado um novo padrão de difração de Raio X, Figura 25. Observa-se que o material cerâmico manteve as propriedades relatadas na amostra pré-tratamento, contendo a formação cristalina $BaTiO_3$ (JCPDS 81-2202). Assim como, a presença de picos da fase secundária de $BaCO_3$ (JCPDS 45-1471) (KHAN; KUMAR; AHAMED; AHMED *et al.*, 2021).

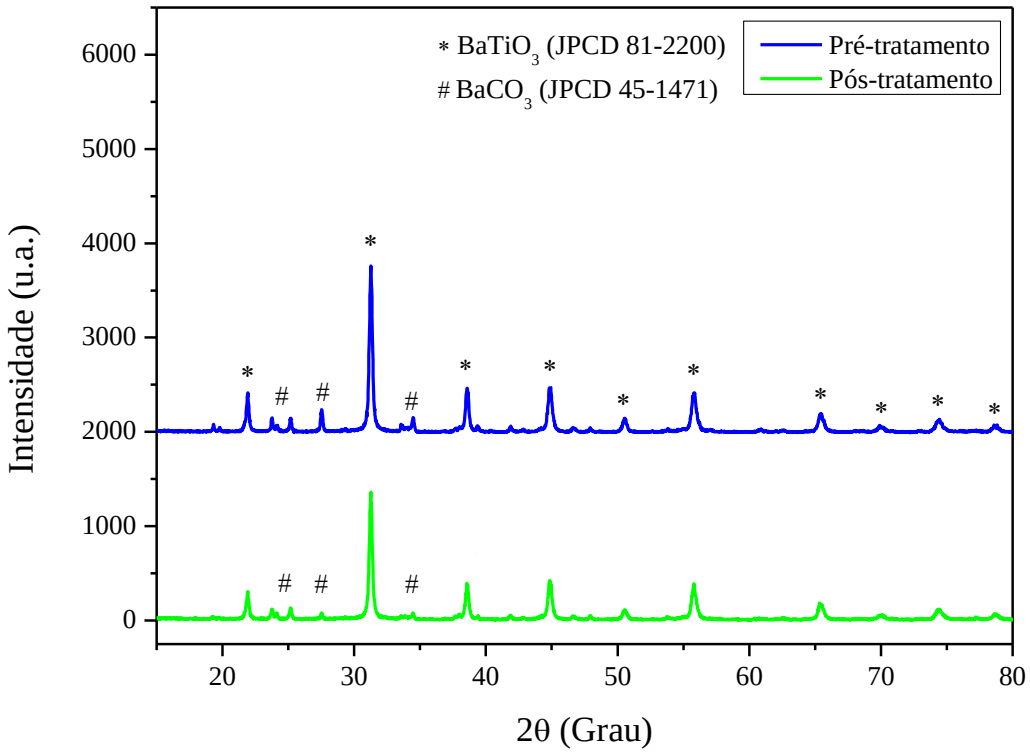


Figura 25 – Difratogramas de Raios X das amostras pré e pós-tratamento.

5.3. Toxicidade

O ensaio de fitotoxicidade revelou que as sementes de lentilhas expostas a [BT3%] = 1 g L^{-1} não se mostrou prejudicial, em que em todas as sementes foi possível observar sua germinação Figuras 26 e 27. As sementes expostas ao material cerâmico apresentaram índice de germinação equivalente a 88,8%, enquanto o controle foi de 94,4% (Tabela 8). O crescimento das raízes foi praticamente inalterado (99,9%) (Tabela 9), o que indica que o material tem baixa interferência no desenvolvimento radicular.

Tabela 8 – Indice de germinação das raízes (IG), NST = número de sementes total, NSG = número de sementes germinadas.

	Exposta	**Controle**
NST	18	18
NSG	16	17
IG (%)	88,889	94,444

Tabela 9 – Comprimento das raízes e índice de crescimento.

	Exposta	**Controle**
Soma do comprimento (cm)	42,00	44,00
Média (cm)	2,604	2,603
IC (%)	99,969	

Dessa forma, como os valores de germinação são relativamente altos e o crescimento radicular foi quase total, o impacto negativo do material cerâmico parece ser limitado. Estudos tem se dedicado a demonstrar a toxicidade de materiais cerâmicos e íons metálicos, no caso da prata, é relatado um potencial antibacteriano desse composto, podendo ser aplicado até mesmo em próteses para o corpo humano (RODRíGUEZ-CONTRERAS; TORRES; RAFIK; ORTIZ-HERNANDEZ *et al.*, 2021). Por outro lado, a presença de íons Ag^{+} no meio apesenta a geração de espécies reativas de oxigênio, podendo induzir o estresse oxidativo e causar danos celulares em membranas, proteínas e DNA (VIMBELA; NGO; FRAZE; YANG *et al.*, 2017).

Materiais revestidos de prata em bastão de titanato de bário foram sintetizados para aplicação em próteses médicas, relatou-se que o material não apresentou citotoxicidade para nenhum tipo de superfície revestida, e a adesão e o crescimento dos osteoblastos foram promovidos pelo efeito do revestimento (WU; CHENG; CHENG; CHEN *et al.*, 2024). Polonini *et al.* (2014) relataram que o $BaTiO_3$ afetou a viabilidade celular e o crescimento de *Euglena gracilis*, demonstrando seu potencial tóxico.

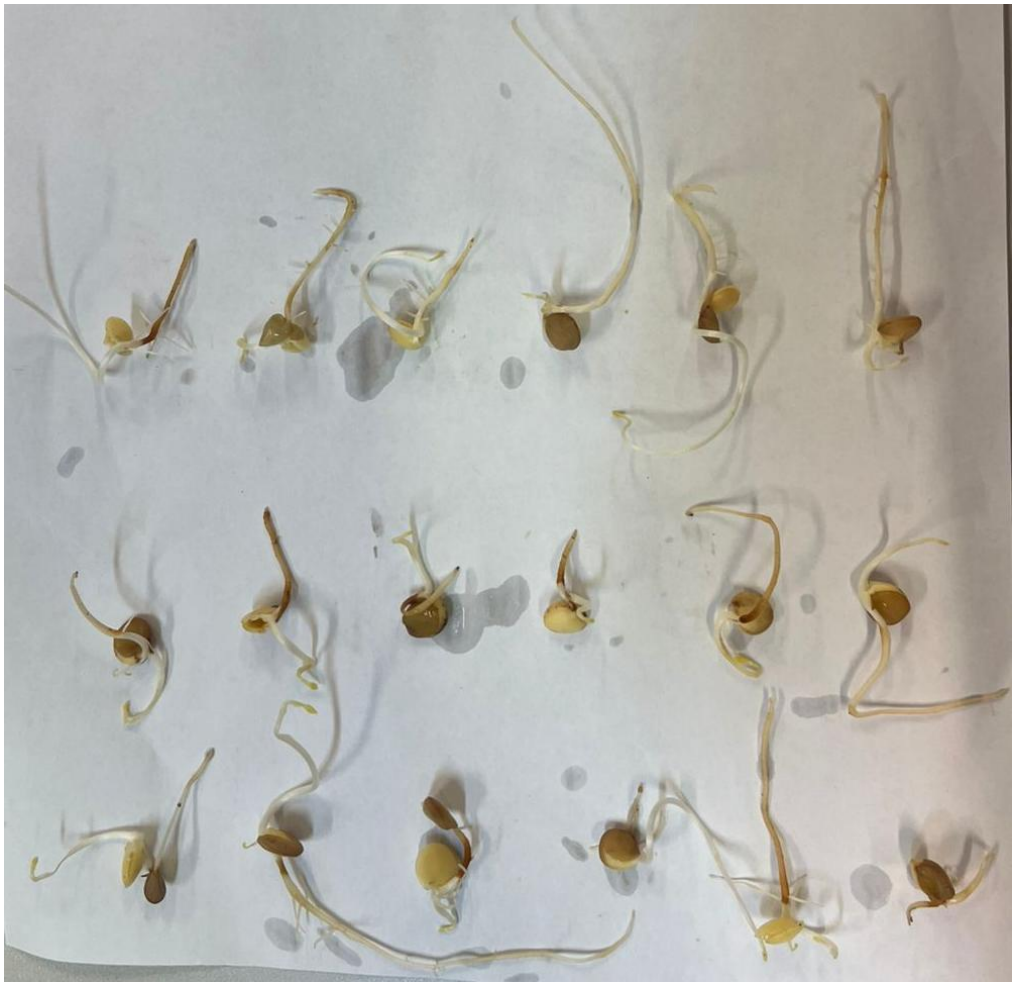


Figura 26 – Teste de controle de toxicidade em sementes de *Lens Culinaris.*



Figura 27 – Teste de toxicidade de sementes de *Lens Culinaris* ao BT3%.

5.4. Taxa de reuso do fotocatalisador BT3%

O fotocatalisador BT3% apresenta uma redução significativa na eficiência de remoção de Bz^- após múltiplos ciclos de reaproveitamento (Tabela 10). No primeiro ciclo, a taxa de remoção é de 64,218%, indicando que o fotocatalisador é altamente eficiente no início do processo. Contudo, à medida que o fotocatalisador é reutilizado, a taxa de remoção diminui consideravelmente. No segundo ciclo, a eficiência cai para 34,181%, e no terceiro ciclo, chega a 18,988%. No quarto ciclo, o fotocatalisador apresenta apenas 6,591% de remoção de poluente, indicando que, após múltiplos ciclos, a capacidade do fotocatalisador de remover o contaminante é consideravelmente reduzida.

Essa perda de eficiência ao longo dos ciclos pode ser atribuída a diversos fatores, como a degradação do material fotocatalítico, a saturação dos sítios ativos com o contaminante ou a diminuição da área de superfície ativa, para aumentar a viabilidade de aplicação, estratégias de reutilização podem ser aplicadas, como tratamento térmico ou a lavagem do material antes do reuso (AL-QUADAWI; SALMAN, 2002; GUETTAï; AMAR, 2005).

Tabela 10 – Taxa de remoção de Bz^- em reaproveitamento do fotocatalisador BT3%.

Ciclo	% Remoção	Desvio padrão
1º	62,689	± 1,47
2º	34,181	± 2,41
3º	18,988	± 1,76
4º	6,591	± 2,22

6. CONCLUSÃO

Este estudo teve como objetivo avaliar a eficácia dos fotocatalisadores à base de $BaTiO_3$ puro (BT) e dopado com prata nas concentrações de 3% (BT3%) e 5% (BT5%) na degradação do benzoato de sódio (Bz^-), um subproduto do poliestireno (PS) no ambiente aquático. Através de uma abordagem integrada de caracterização estrutural, textural, óptica e fotocatalítica, os resultados mostraram a importância da dopagem com prata na melhoria das propriedades fotocatalíticas do BT sob radiação UV a 254 nm.

Os resultados de caracterização indicaram que o $BaTiO_3$ puro (BT) possui boa cristalinidade, mas apresenta um *band gap* elevado (3,40 eV) e uma área superficial reduzida (9,28 m^2/g), o que limita sua capacidade de gerar radicais livres e de interagir eficientemente com o poluente. Por outro lado, a dopagem com prata, especialmente no BT3%, resultou na redução do *band gap* para 3,27 eV, o que diminuiu a energia necessária para a ativação do material e favoreceu a geração de espécies reativas essenciais para a fotodegradação do Bz^-.

Os experimentos de fotocatálise confirmaram que o BT3% foi o fotocatalisador mais eficiente, com uma remoção de 62,68% do poluente após 120 minutos de reação sob radiação UV. O BT5%, embora tenha apresentado uma leve redução no *band gap* para 3,37 eV, mostrou um desempenho inferior (15,07%), possivelmente devido à formação de fases secundárias e à aglomeração excessiva das partículas, o que prejudicou a acessibilidade aos sítios ativos e

aumentou a recombinação de cargas. O BT, com sua estrutura e propriedades limitadas, apresentou a menor eficiência fotocatalítica, com uma remoção de apenas 4,61%.

Além da fotocatálise, os experimentos de controle (hidrólise, fotólise e adsorção) mostraram que, na ausência de fotocatalisadores, a degradação do Bz^- é mínima, com a fotólise e a hidrólise contribuindo com remoções de 14,17% e 0,74%, respectivamente. Esses resultados reforçam a superioridade do processo fotocatalítico para a degradação do Bz^-, destacando o papel fundamental dos radicais livres gerados pelo fotocatalisador sob radiação UV.

Outro aspecto importante abordado foi a avaliação da toxicidade do fotocatalisador BT3%. O teste de fitotoxicidade, utilizando sementes de *Lens culinaris* (lentilha), indicou que o material não apresentou efeitos negativos significativos, com taxas de germinação e crescimento de raízes muito semelhantes às do controle. Isso sugere que o BT3% não apresenta impacto ambiental negativo, o que é uma característica desejável para materiais implementados na remoção de poluentes.

No entanto, a análise da taxa de reuso do fotocatalisador mostrou que sua eficiência diminui ao longo dos ciclos. Após o primeiro ciclo, a taxa de remoção foi de 64,22%, mas essa eficiência caiu para 6,59% no quarto ciclo. A perda de eficiência pode ser atribuída à saturação dos sítios ativos e à degradação do próprio material, sugerindo que o material não deva ser utilizado repetidas vezes.

Em síntese, os resultados deste estudo demonstram que o $BaTiO_3$ dopado com prata, especialmente na concentração de 3%, é um material altamente eficaz para a degradação de poluentes emergentes, como o Bz^-, sob radiação UV em 254 nm.

Este estudo contribui para a compreensão do comportamento de materiais fotocatalíticos em sistemas aquosos e aponta para a importância de otimizar a dopagem e as condições operacionais para a aplicação em larga escala. A contínua evolução dos fotocatalisadores, bem como a pesquisa em métodos de regeneração e reutilização, podem abrir novas perspectivas para a utilização de tecnologias fotocatalíticas na remoção de contaminantes de águas, alinhando-se aos princípios de sustentabilidade e conservação ambiental.

REFERÊNCIAS

AHMED, A.; BILLAH, M.; ALI, M.; BHUIYAN, M. *et al.* Microplastics in aquatic environments: A comprehensive review of toxicity, removal, and remediation strategies. **SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT**, 876, 2023-03-11 2023.

AL-QUADAWI, S.; SALMAN, S. R. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, 148, n. 1-3, p. 161-168, May 2002.

AMELIA, D.; KARAMAH, E. F.; MAHARDIKA, M.; SYAFRI, E. *et al.* Effect of advanced oxidation process for chemical structure changes of polyethylene microplastics. **Materials Today-Proceedings**, 52, p. 2501-2504, 2022.

AMETA, S. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology. **Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology**, p. 1-412, 2018.

ANDRÉS, C. M. C.; PÉREZ DE LA LASTRA, J. M.; ANDRÉS JUAN, C.; PLOU, F. J. *et al.* Superoxide Anion Chemistry—Its Role at the Core of the Innate Immunity. **International Journal of Molecular Sciences**, 24, n. 3, p. 1841, 2023-01-17 2023.

BHALLA, A.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology. **MATERIALS RESEARCH INNOVATIONS**, 4, p. 3-26, 2000-11-01 2000.

BHAT, D.; BANTAWAL, H.; UMA, P.; SHENOY, U. Enhanced photoresponse and efficient charge transfer in porous graphene-BaTiO3 nanocomposite for high performance photocatalysis. **DIAMOND AND RELATED MATERIALS**, 139, 2023-08-16 2023.

BHAVA, A.; SHENOY, U.; BHAT, D. Silver doped barium titanate nanoparticles for enhanced visible light photocatalytic degradation of dyes. **ENVIRONMENTAL POLLUTION**, 344, 2024-01-28 2024.

BIANCO, A.; SORDELLO, F.; EHN, M.; VIONE, D. *et al.* Degradation of nanoplastics in the environment: Reactivity and impact on atmospheric and surface waters. **Science of the Total Environment**, 742, Nov 2020.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building.** 1978.

CAO, B. Q.; WAN, S. P.; WANG, Y. A.; GUO, H. W. *et al.* Highly-efficient visible-light-driven photocatalytic H-2 evolution integrated with microplastic degradation over MXene/ZnxCd1-xS photocatalyst. **Journal of Colloid and Interface Science**, 605, p. 311-319, Jan 2022.

CHEN, P.; LI, X.; REN, Z. Q.; WU, J. Z. *et al.* Enhancing Photocatalysis of Ag Nanoparticles Decorated BaTiO3 Nanofibers through Plasmon-Induced Resonance Energy Transfer Turned by Piezoelectric Field. **Catalysts**, 12, n. 9, Sep 2022.

CUI, Y. F.; BRISCOE, J.; DUNN, S. Effect of Ferroelectricity on Solar-Light-Driven Photocatalytic Activity of BaTiO3-Influence on the Carrier Separation and Stern Layer Formation. **Chemistry of Materials**, 25, n. 21, p. 4215-4223, Nov 2013.

CUI, Y. F.; SUN, H. H.; SHEN, G. D.; JING, P. P. *et al.* Effect of Dual-Cocatalyst Surface Modification on Photodegradation Activity, Pathway, and Mechanisms with Highly Efficient Ag/BaTiO3/MnOx. **Langmuir**, 36, n. 2, p. 498-509, Jan 2020.

CUZZATI, F.; PARRAS, G.; FREITAS, G.; PARIZI, M. *et al.* CaTiO₃ : Influence of Ag Doping on Photocatalytic Activity for Application in Rhodamine B dye Removal. **MATERIALS RESEARCH-IBERO-AMERICAN JOURNAL OF MATERIALS**, 27, 2024-01-01 2024.

ENFRIN, M.; LEE, J.; GIBERT, Y.; BASHEER, F. *et al.* Release of hazardous nanoplastic contaminants due to microplastics fragmentation under shear stress forces. **Journal of Hazardous Materials**, 384, Feb 2020.

FABBRI, D.; CARENA, L.; BERTONE, D.; BRIGANTE, M. *et al.* Assessing the photodegradation potential of compounds derived from the photoinduced weathering of polystyrene in water. **Science of the Total Environment**, 876, Jun 2023.

FENG, J. X.; SUN, J. X.; LIU, X. S.; ZHU, J. Z. *et al.* Enhancement and mechanism of nano-BaTiO3 piezocatalytic degradation of tricyclazole by co-loading Pt and RuO2. **Environmental Science-Nano**, 6, n. 7, p. 2241-2252, Jul 2019.

GAPONENKO, N.; STASKOV, N.; SUDNIK, L.; VITYAZ, P. *et al.* Upconversion Luminescence from Sol-Gel-Derived Erbium- and Ytterbium-Doped BaTiO₃ Film Structures and the Target Form. **PHOTONICS**, 10, 2023-04-01 2023.

GARCIA-MUNOZ, P.; ALLE, P. H.; BERTOLONI, C.; TORRES, A. *et al.* Photocatalytic degradation of polystyrene nanoplastics in water. A methodological study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 10, n. 4, Aug 2022.

GASIOROWSKI, M.; DASGUPTA, S.; BYCHTO, L.; AHMAD, T. *et al.* Analysis of Perovskite Solar Cell Degradation over Time Using NIR Spectroscopy-A Novel Approach. **ENERGIES**, 15, 2022-08-01 2022.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, 3, n. 7, Jul 2017.

GRAÇA, C.; ROCHA, F.; GOMES, F.; ROCHA, M. *et al.* Presence of metals and metalloids in crumb rubber used as infill of worldwide synthetic turf pitches: Exposure and risk assessment. **CHEMOSPHERE**, 299, 2022-03-25 2022.

GRAÇA, C. A. L.; SOARES, O. S. G. P. From Waste to Resource: Evaluating Biomass Residues as Ozone-Catalyst Precursors for the Removal of Recalcitrant Water Pollutants. **Environments**, 11, n. 8, p. 172, 2024-08-12 2024.

GUETTAÏ, N.; AMAR, A. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension.: Part I:: Parametric study. **DESALINATION**, 185, n. 1-3, p. 427-437, 2005-11-01 2005.

GUO, Z.; WANG, Z.; WANG, H.; XIE, C. *et al.* Lattice Distortion Induced Ta-doped BaTiO₃ for Efficient Photocatalytic Water Splitting for Hydrogen Production. **CHEMISTRYSELECT**, 9, 2024-07-26 2024.

GĄSIOROWSKI, M.; DASGUPTA, S.; BYCHTO, L.; AHMAD, T. *et al.* Analysis of Perovskite Solar Cell Degradation over Time Using NIR Spectroscopy—A Novel Approach. **Energies**, 15, n. 15, p. 5397, 2022-07-26 2022.

HAMD, W.; DAHER, E. A.; TOFA, T. S.; DUTTA, J. Recent Advances in Photocatalytic Removal of Microplastics: Mechanisms, Kinetic Degradation, and Reactor Design. **Frontiers in Marine Science**, 9, p. 28, Jul 2022. Review.

HAO, S.; LI, J.; WANG, W.; FU, D. *et al.* Effects of Ag-La codoping on structure and electrical properties of BaTiO₃ powder. **RESEARCH ON CHEMICAL INTERMEDIATES**, 39, p. 2705-2713, 2013-07-01 2013.

HAYASHI, Y.; SHISHIDO, T.; SEKI, K.; TAKIZAWA, H. Synthesis of BaTiO
₃
/Ag nanocomposites using a sonochemical process and low-temperature sintering. **Journal of Asian Ceramic Societies**, 11, n. 4, p. 464-471, 2023-10-02 2023.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, 53, n. 1, p. 115-129, Oct 1999.

JIANG, X. Y.; WANG, H. R.; WANG, X.; YUAN, G. L. Synergetic effect of piezoelectricity and Ag deposition on photocatalytic performance of barium titanate perovskite. **Solar Energy**, 224, p. 455-461, Aug 2021.

JULLIAN, C. **Investigations of polarization switching over broad time and field domains in various ferroelectrics**. 2002. -, University of Technology of Compiegne, Blacksburg, Virginia.

KAUSAR, S.; YOUSAF, M.; MIR, S.; AWWAD, N. *et al.* Mesoporous Materials: Synthesis and electrochemical applications. **ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS**, 169, 2024-11-21 2024.

KAUSHAL, J.; KHATRI, M.; ARYA, S. K. Recent insight into enzymatic degradation of plastics prevalent in the environment: A mini - review. **Cleaner Engineering and Technology**, 2, Jun 2021.

KHAN, M. A. M.; KUMAR, S.; AHMED, J.; AHAMED, M. *et al.* Influence of silver doping on the structure, optical and photocatalytic properties of Ag-doped BaTiO3 ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, 259, Feb 2021a.

KHAN, M.; KUMAR, S.; AHAMED, M.; AHMED, J. *et al.* BaTiO₃@rGO nanocomposite: enhanced photocatalytic activity as well as improved electrode performance. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS**, 32, p. 12911-12921, 2020-10-02 2021b.

KLANOVICZ, N.; DE JESUS, J. M. S.; COSTA, F. M.; DE ASSIS, G. C. *et al.* A novel hybrid continuous-flow wastewater treatment for lamotrigine degradation by combining enzymatic and photo-oxidative reactions. **Journal of Water Process Engineering**, 56, Dec 2023.

KO, Y.; KANG, Y. Characteristics of Ag-doped BaTiO3 nanopowders prepared by spray pyrolysis. **CERAMICS INTERNATIONAL**, 38, n. 3, p. 2071-2077, 2012-04-01 2012.

KOKKINOS, E.; PROCHASKA, C.; LAMPOU, A.; PELEKA, E. *et al.* Recovery of Noble Metals (Au, Pt, Ir, and Ta) from Spent Single-Use Medical–Technological Products. **Minerals**, 14, n. 1, p. 90, 2024-01-12 2024.

KORKMAZ, S.; KARIPER, I. A. BaTiO3-based nanogenerators: fundamentals and current status. **Journal of Electroceramics**, 48, n. 1, p. 8-34, 2022-02-01 2022.

LEI, Y. Q.; XU, S. Y.; DING, M.; LI, L. L. *et al.* Enhanced Photocatalysis by Synergistic Piezotronic Effect and Exciton-Plasmon Interaction Based on (Ag-Ag2S)/BaTiO(3)Heterostructures. **Advanced Functional Materials**, 30, n. 51, Dec 2020.

LI, W. C.; TSE, H. F.; FOK, L. Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. **Science of the Total Environment**, 566, p. 333-349, Oct 2016.

LI, Z.; SUN, Y.; LIU, D.; YI, M. *et al.* A Review of Sulfate Radical-Based and Singlet Oxygen-Based Advanced Oxidation Technologies: Recent Advances and Prospects. **Catalysts**, 12, n. 10, p. 1092, 2022-09-21 2022.

LIN, J. L.; YAN, D. Y.; FU, J. W.; CHEN, Y. H. *et al.* Ultraviolet-C and vacuum ultraviolet inducing surface degradation of microplastics. **Water Research**, 186, Nov 2020.

LINDQUIST, E.; YANG, Y. Degradation of benzoic acid and its derivatives in subcritical water. **JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A**, 1218, p. 2146-2152, 2011-04-15 2011.

LIU, X. M.; SUN, P. P.; QU, G. J.; JING, J. N. *et al.* Insight into the characteristics and sorption behaviors of aged polystyrene microplastics through three type of accelerated oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, 407, Apr 2021.

MACHADO, F.; TEIXEIRA, A.; RUOTOLO, L. A. M. Critical review of Fenton and photo-Fenton wastewater treatment processes over the last two decades. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 2023 Jun 2023.

MARAM, D.; HAGHIGHI, M.; SHEKOOFA, O.; HABIBIYAN, H. *et al.* A modeling study on utilizing ultra-thin inorganic HTLs in inverted p-n homojunction perovskite solar cells. **SOLAR ENERGY**, 213, p. 1-12, 2021-01-01 2021.

MASEKELA, D.; HINTSHO-MBITA, N. C.; SAM, S.; YUSUF, T. L. *et al.* Application of BaTiO3-based catalysts for piezocatalytic, photocatalytic and piezo- photocatalytic degradation of organic pollutants and bacterial disinfection in wastewater: A comprehensive review. **Arabian Journal of Chemistry**, 16, n. 2, Feb 2023.

MERCADO, S. A. S.; BAYONA, H. A. M. Evaluation of the cytotoxic potential of sodium hypochlorite using meristematic root cells of Lens culinaris Med. **Science of the Total Environment**, 701, Jan 2020.

MERCADO, S. A. S.; CALEÑO, J. D. Q. Uso de la prueba Lens culinaris Med como bioindicador ambiental para identificar el efecto citogenotoxico del pesticida paraquat. **Environmental Science and Pollution Research**, 28, n. 37, p. 51321-51328, Oct 2021.

MOREIRA, M. L. **Titanatos de Alcalinos Terrosos: a ordem associada à desordem**. 2010. -, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

MOSCHETTO, F. A.; LOPES, M. F.; SILVA, B. P.; LIMA NETO, M. C. Sodium benzoate inhibits germination, establishment and development of rice plants. **Theoretical and Experimental Plant Physiology**, 31, n. 3, p. 377-385, 2019-09-01 2019.

MURASHKINA, A.; MURZIN, P.; RUDAKOVA, A.; RYABCHUK, V. *et al.* Influence of the Dopant Concentration on the Photocatalytic Activity: AI-Doped TiO2. **JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C**, 119, n. 44, p. 24695-24703, 2015-11-05 2015.

MUSHTAQ, M.; CHUKWUDEBE, A.; WRZESINSKI, C.; ALLEN, L. *et al.* Photodegradation of emamectin benzoate in aqueous solutions. **JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY**, 46, p. 1181-1191, 1998-03-01 1998.

NABI, I.; BACHA, A. U. R.; LI, K. J.; CHENG, H. Y. *et al.* Complete Photocatalytic Mineralization of Microplastic on TiO2 Nanoparticle Film. **Iscience**, 23, n. 7, Jul 2020.

NGUYEN, M. K.; HADI, M.; LIN, C. T.; NGUYEN, H. L. *et al.* Microplastics in sewage sludge: Distribution, toxicity, identification methods, and engineered technologies. **Chemosphere**, 308, p. 19, Dec 2022. Article.

NI, Y.; ZHENG, H.; XIANG, N.; YUAN, K. *et al.* Simple hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of coral-like BaTiO₃ nanostructures. **RSC Advances**, 5, n. 10, p. 7245-7252, 2015-01-01 2015.

NITHYA, P. M.; DEVI, L. G. Effect of surface Ag metallization on the photocatalytic properties of BaTiO3: Surface plasmon effect and variation in the Schottky barrier height. **Surfaces and Interfaces**, 15, p. 205-215, Jun 2019.

OLIVEIRA, M. A. D. **Investigação das propriedades físicas do sistema titanato de bário modificado com íons
doadores nos sítios A e/ou B**. 2017. 174 f. - Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs)-principles, reaction mechanisms, reactor concepts**. John Wiley & Sons, 2007.

PARAMANIK, L.; SUBUDHI, S.; PARIDA, K. Visible light active titanate perovskites: An overview on its synthesis, characterization and photocatalytic applications. **MATERIALS RESEARCH BULLETIN**, 155, 2022-07-12 2022.

PASSI, M.; PAL, B. Design of a novel Ag-BaTiO3/GO ternary nanocomposite with enhanced visible-light driven photocatalytic performance towards mitigation of carcinogenic organic pollutants. **Separation and Purification Technology**, 308, Mar 2023.

POLONINI, H.; BRANDAO, H.; RAPOSO, N.; MOUTON, L. *et al.* Ecotoxicological studies of micro- and nanosized barium titanate on aquatic photosynthetic microorganisms. **AQUATIC TOXICOLOGY**, 154, p. 58-70, 2014-09-01 2014.

REDOUANE, D.; BOUFERKAS, Y.; GUENDOUZ, M.; HADDI, A. *et al.* Assessment of a sub-chronic consumption of sodium benzoate (E211) on male reproductive functions in Swiss mice. **Bioscience Research**, 16, n. 1, p. 287-298, Jan-Mar 2019.

RIBEIRO, V. V.; NOBRE, C. R.; MORENO, B. B.; SEMENSATTO, D. *et al.* Oysters and mussels as equivalent sentinels of microplastics and natural particles in coastal environments. **Science of the Total Environment**, 874, May 2023.

RIZWAN, K.; BILAL, M. Developments in advanced oxidation processes for removal of microplastics from aqueous matrices. **Environmental Science and Pollution Research**, 29, n. 58, p. 86933-86953, Dec 2022.

RODRÍGUEZ-CONTRERAS, A.; TORRES, D.; RAFIK, B.; ORTIZ-HERNANDEZ, M. *et al.* Bioactivity and antibacterial properties of calcium- and silver-doped coatings on 3D printed titanium scaffolds. **SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY**, 421, 2021-07-06 2021.

SHAO, B.; WANG, Y. D.; WU, X.; LU, Y. *et al.* Stackable nickel-cobalt@polydopamine nanosheet based photothermal sponges for highly efficient solar steam generation. **Journal of Materials Chemistry A**, 8, n. 23, p. 11665-11673, Jun 2020.

SINGH, M.; YADAV, B.; RANJAN, A.; KAUR, M. *et al.* Synthesis and characterization of perovskite barium titanate thin film and its application as LPG sensor. **SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL**, 241, p. 1170-1178, 2017-03-31 2017.

SOBHANI, Z.; LEI, Y.; TANG, Y.; WU, L. *et al.* Microplastics generated when opening plastic packaging. **Scientific Reports**, 10, n. 1, 2020-03-19 2020.

SOLIS, R. R.; BEDIA, J.; RODRIGUEZ, J. J.; BELVER, C. A review on alkaline earth metal titanates for applications in photocatalytic water purification. **Chemical Engineering Journal**, 409, Apr 2021.

SOUZA, A. E.; TEIXEIRA, S. R.; MORILLA-SANTOS, C.; SCHREINER, W. H. *et al.* Photoluminescence activity of Ba1-xCaxTiO3: dependence on particle size and morphology. **Journal of Materials Chemistry C**, 2, n. 34, p. 7056-7070, 2014.

TANG, S.; LIN, L. J.; WANG, X. S.; FENG, A. X. *et al.* Pb(II) uptake onto nylon microplastics: Interaction mechanism and adsorption performance. **Journal of Hazardous Materials**, 386, Mar 2020.

THAKUR, P.; SHARMA, N.; PATHAK, D.; SHARMA, P. *et al.* State-of-art review on smart perovskites materials: properties and applications. **EMERGENT MATERIALS**, 7, p. 667-694, 2024-02-26 2024.

UEKERT, T.; KASAP, H.; REISNER, E. Photoreforming of Nonrecyclable Plastic Waste over a Carbon Nitride/Nickel Phosphide Catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, 141, n. 38, p. 15201-15210, Sep 2019.

UNIDAS, O. D. N. **Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável**. 2015.

VASCONCELOS, Y. Planeta Plástico. Pesquisa FAPESP. 281 2019.

VIMBELA, G.; NGO, S. M.; FRAZE, C.; YANG, L. *et al.* Antibacterial properties and toxicity from metallic nanomaterials. **International Journal of Nanomedicine**, Volume 12, p. 3941-3965, 2017-05-01 2017.

VIONE, D.; CALZA, P.; GALLI, F.; FABBRI, D. *et al.* The role of direct photolysis and indirect photochemistry in the environmental fate of ethylhexyl methoxy cinnamate (EHMC) in surface waters. **SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT**, 537, p. 58-68, 2015-12-15 2015.

WANG, C.; THOMPSON, R. L.; OHODNICKI, P.; BALTRUS, J. *et al.* Size-dependent photocatalytic reduction of CO2 with PbS quantum dot sensitized TiO2 heterostructured photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry**, 21, n. 35, p. 13452, 2011-01-01 2011.

WANG, X.; ZHANG, L. Kinetic study of hydroxyl radical formation in a continuous hydroxyl generation system. **RSC Advances**, 8, n. 71, p. 40632-40638, 2018-01-01 2018.

WANG, Y.; YANG, H.; SUN, X.; ZHANG, H. *et al.* Preparation and photocatalytic application of ternary n-BaTiO₃/Ag/p-AgBr heterostructured photocatalysts for dye degradation. **MATERIALS RESEARCH BULLETIN**, 124, 2020-04-01 2020.

WEBLER, G.; ZAPATA, M.; MACIEL, G.; PATRA, A. *et al.* Influence of Impurities on the Luminescence of Er³⁺ Doped BaTiO₃ Nanophosphors. **JOURNAL OF NANOMATERIALS**, 2014, 2014-01-01 2014.

WOLS, B. A.; HOFMAN-CARIS, C. H. M. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. **Water Research**, 46, n. 9, p. 2815-2827, Jun 2012.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors.: Physical Review B. 5**:** 3144-3151 p. 1972.

WU, C.; CHENG, K.; CHENG, J.; CHEN, P. *et al.* Reinforcing titanium surface modification through the integration of piezoelectric effect and structural design to mitigate early bacterial infection. **CERAMICS INTERNATIONAL**, 50, n. 21, p. 42645-42655, 2024-09-27 2024.

ZENGIN, N.; YÜZBASIOGLU, D.; ÜNAL, F.; YILMAZ, S. *et al.* The evaluation of the genotoxicity of two food preservatives: Sodium benzoate and potassium benzoate. **Food and Chemical Toxicology**, 49, n. 4, p. 763-769, Apr 2011.

ZHANG, M.; ZHENG, J.; LIANG, L.; JIANG, F. *et al.* Preparation and microwave absorption properties of Ag-doped BaTiO3 nanocomposites. **JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS**, 368, p. 198-201, 2014-11-01 2014.

ZHANG, Y.; PEDERSEN, J.; ESER, B.; GUO, Z. Biodegradation of polyethylene and polystyrene: From microbial deterioration to enzyme discovery. **BIOTECHNOLOGY ADVANCES**, 60, 2022-06-02 2022.

ÖZEN, M.; MERTENS, M.; SNIJKERS, F.; COOL, P. Hydrothermal synthesis and formation mechanism of tetragonal barium titanate in a highly concentrated alkaline solution. **CERAMICS INTERNATIONAL**, 42, p. 10967-10975, 2016-07-01 2016.