

## Aplicação de fotocatalisadores na degradação de poluentes emergentes

## Application of photocatalysts in the degradation of emerging pollutants

Miliane Aparecida de Lima  
[Miliane\\_lima@hotmail.com](mailto:Miliane_lima@hotmail.com)  
Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná, Apucarana,  
Paraná, Brasil

Ana Maria Ferrari Lima  
[Ana\\_eq@hotmail.com](mailto:Ana_eq@hotmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná, Apucarana, Paraná,  
Brasil

### RESUMO

O problema causado pelos poluentes orgânicos industriais tem aumentado a necessidade de que as indústrias se responsabilizem pelos seus efluentes. Os processos oxidativos avançados vêm apresentando uma enorme aplicabilidade em sistemas de depuração ambiental. Materiais do tipo perovskita têm sido aplicados como fotocatalisadores com boa eficiência. Neste sentido, o presente trabalho avaliou a fotoatividade da perovskita titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) na degradação do corante sintético azul de metileno. Foi elaborado um planejamento composto central, visando analisar os efeitos de três variáveis no processo fotocatalítico: concentração de catalisador, concentração de corante e pH. Através de análises estatísticas foi possível relacionar os fatores significativos na fotodegradação de soluções de azul de metileno catalisada por  $\text{CaTiO}_3$ , bem como a identificação dos níveis nos quais se obtinha a resposta analítica maximizada, permitindo verificar que a concentração de catalisador e a concentração de corante foram os parâmetros de maior influência na otimização do processo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Efluente Sintético. Fotocatalisador. Processos Oxidativos Avançados. Titanato de Cálcio.

### ABSTRACT

The problem caused by industrial organic pollutants has increased the need for industries to take responsibility for their effluents. Advanced oxidation processes have been widely applied in environmental purification systems. Materials of perovskite type have been applied as a photocatalyst and with good efficiency. In this sense, the present work evaluated the photoactivity of perovskite calcium titanate ( $\text{CaTiO}_3$ ) in the degradation of the synthetic dye methylene blue. A central composite planning was developed to analyze the effects of three variables in the photocatalytic process: catalyst concentration, dye concentration and pH. Through statistical analysis it was possible to relate the significant factors in the photodegradation of  $\text{CaTiO}_3$  catalyzed methylene blue solutions, as well as the identification of the levels at which the maximized analytical response was obtained, allowing to verify that the concentration of the catalyst and the concentration of the dye were the parameters of greater influence in the optimization of the process.

**KEYWORDS:** Synthetic Effluent. Photocatalyst. Advanced Oxidative Processes. Calcium Titanate.

**Recebido:** 16 ago. 2018.

**Aprovado:** 04 out. 2018.

#### Direito autoral:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.





## INTRODUÇÃO

O problema causado pelos poluentes orgânicos industriais tem aumentado a necessidade de que as indústrias se responsabilizem pelos seus efluentes. Dentre os diferentes processos para promover a adequação dos efluentes industriais, os tratamentos biológicos são atualmente os mais utilizados, devido aos baixos custos de implantação e a possibilidade de tratar grandes volumes (KOSITZI et al., 2004). Entretanto, este tipo de tratamento possui limitações quanto a sua eficiência no tratamento de determinadas classes de contaminantes com elevada toxicidade, como os organoclorados e fenóis (SILVA, 2007; FEITKENHAUER et al., 2003; SERPONE, 1997).

Desse modo, é observada uma grande necessidade de desenvolver procedimentos que apresentem uma maior eficácia no tratamento de efluentes líquidos. Dentre as novas tecnologias, se sobressaem os Processos Oxidativos Avançados (POA's), que se fundamentam no emprego de espécies altamente oxidantes para promover uma degradação mais efetiva do poluente a ser tratado (BRITO & SILVA, 2012). Dentre os POA's se sobressai a fotocatalise heterogênea, processo que emprega radiação solar ou artificial para gerar reações redox induzidas na superfície de catalisadores como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de ferro (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), entre outros. O  $\text{TiO}_2$  é o mais recomendado entre todos os semicondutores já testados, por obter um baixo custo, fotoestabilidade, insolubilidade em água, ativação por luz ultravioleta, não toxicidade, possibilidade de imobilização sobre sólidos e estabilidade química numa ampla faixa de pH, tornando este semicondutor o mais apropriado para a fotocatalise (SURI et al., 1993).

Na fotocatalise heterogênea, o fotocatalisador e o substrato se encontram em fases imiscíveis (SALAZAR et al., 2010). O processo é fundamentado na irradiação do fotocatalisador, em que, a absorção de fótons com energia, no mínimo igual à energia de band gap do semicondutor, gera lacunas em sua banda de valência, enquanto elétrons são promovidos para a banda de condução, levando à formação de sítios ativos ( $\cdot\text{OH}$ ) e ( $e^-$ ), capazes de promover reações de oxidação e redução (NOGUEIRA e JARDIM, 1998), podendo mineralizar os poluentes, convertendo-os em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e ácidos minerais (PRADO, 2003).

Materiais do tipo perovskita têm sido aplicados como fotocatalisadores com boa eficiência. A estrutura perovskita é conhecida e estudada há mais de um século, desde a descoberta do mineral  $\text{CaTiO}_3$  por Gustav Rouse em 1839. O nome perovskita é usado para nomear uma classe de materiais que têm fórmula química do tipo  $\text{ABC}_3$ , na qual os íons do sítio B são coordenados (rodeados) por um octaedro de íons do sítio C. Uma subclasse bastante conhecida da família das perovskitas, nos dias atuais, são os compostos com a fórmula química  $\text{ABO}_3$ , em que os cátions do sítio B são metais de transição e os íons do sítio C são oxigênios (FREITAS, 2011). Neste sentido, o presente trabalho avaliou a fotoatividade da perovskita titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) na degradação do corante sintético azul de metileno.

## METODOLOGIA

Foram empregadas soluções de azul de metileno como efluente sintético. As soluções foram irradiadas por 180 minutos por uma fonte de radiação UV-C. Para cada ensaio realizado, foram utilizados 100 mL de solução de azul de metileno com concentração e pH pré-fixados e o catalisador  $\text{CaTiO}_3$  adicionado à solução, sob agitação magnética. Antes da reação, estas soluções foram colocadas no ultrassom para a suspensão do catalisador, após isso foram colocadas em agitação magnética e deixadas 30 minutos no escuro para alcançar o equilíbrio de adsorção-desorção. Após 180 minutos de irradiação, foi retirada uma alíquota, que foi centrifugada a 3000 rpm durante 15 minutos e analisada por espectrofotometria UV-Vis no comprimento de onda de 664 nm.

Foi elaborado um planejamento composto central, visando analisar os efeitos de três variáveis no processo fotocatalítico: concentração de catalisador, concentração de corante e pH. Todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável foram avaliadas e encontram-se dispostas na tabela 1, e foi analisada a interdependência entre as mesmas. Realizou-se um total de 17 experimentos com triplicata no ponto central. Os dados obtidos por meio dos experimentos foram analisados por meio do software Statistica® para Windows versão 7.0 produzido pela Statsoft.

Tabela 1 – Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial.

Variável	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
pH	2,63	4	6 (in natura)	8	9,36
$\text{CaTiO}_3$ (g/L)	0,0	0,2	0,5	0,8	1,0
Azul de metileno (mg/L)	3	10	20	30	37

Fonte: Autoria própria (2018).

## RESULTADOS

A tabela 2 apresenta os efeitos estimados para cada parâmetro. Pode-se observar que a um nível de 95 % de confiança ( $p$ -valor < 0,05) apenas os termos lineares dos parâmetros concentração de azul de metileno e concentração de catalisador se mostraram significativos para os valores avaliados.

Tabela 2 – Efeitos estimados dos parâmetros para o catalisador  $\text{CaTiO}_3$  em relação a porcentagem de remoção de cor após 180 minutos de reação.

	Efeito	Erro padrão	p-valor
Média	0,203550	0,068291	0,020496
(1)pH (L)	0,109013	0,064327	0,133963
pH (Q)	0,011261	0,071096	0,878619
(1) $C_{\text{cat}}$ (L)	0,170002	0,064380	0,033394



C <sub>cat</sub> (Q)	0,052762	0,071333	0,483568
(2)Azul de Metileno (L)	-0,285252	0,064327	0,003028
Azul de Metileno (Q)	-0,008632	0,071096	0,906779
1 (L) x 2(L)	-0,051625	0,083872	0,557685
1(L) x 3(L)	-0,036125	0,083872	0,679627
2(L) x 3(L)	-0,049625	0,083872	-0,59167

\*Dados em azul representam os parâmetros que se mostraram significativos na análise.

Fonte: Autoria própria (2018).

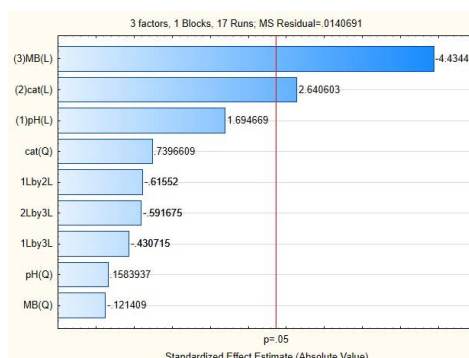
Observou-se que, na ausência de catalisador, com pH e concentração de corante nos pontos centrais, a degradação do corante pelo processo de fotólise foi de apenas 3,6%. Com um valor de R<sup>2</sup> de 0,81987, a seguinte equação foi ajustada para o modelo linear:

$$Y = 0,158475 - 0,0142582AM + 0,085004Cat \quad (1)$$

Em que “Y” é a variável resposta redução da concentração, “AM” é a concentração inicial de azul de metileno e “Cat” é a concentração de catalisador. Pode se observar que o aumento da concentração de corante tem efeito negativo sobre a redução da concentração, enquanto o aumento na concentração de catalisador tem efeito positivo, esse comportamento pode ser confirmado também no diagrama de Pareto, apresentado na figura 1. O diagrama de Pareto comprova que apenas a variável pH não apresentou efeito significativo dentro do intervalo avaliado no planejamento. A figura 2 apresenta a superfície de resposta para a redução da concentração de azul de metileno após 180 min em função da concentração inicial de corante e da concentração de catalisador para um valor fixo de pH (pH= 6,0).

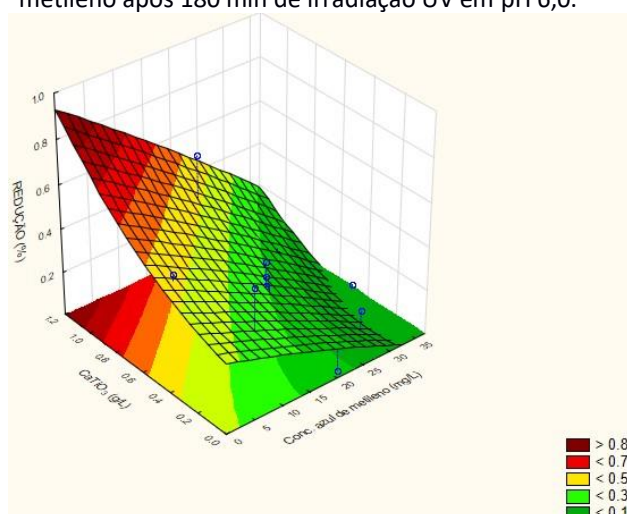
O efeito negativo da concentração é comum em processos catalíticos heterogêneos, pois como o mecanismo envolve a adsorção dos compostos a serem degradados sobre a superfície do catalisador, em concentrações mais elevadas é possível que todos os sítios catalíticos estejam ocupados, limitando o processo de adsorção/degradação. Adicionalmente, o excesso de corante no meio pode dificultar a dispersão da radiação no interior do fluido, prejudicando a irradiação da superfície catalítica.

Figura 1 – Diagrama de Pareto do efeito padronizado em termos da redução da concentração de azul de metileno.



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 2 – Superfície de resposta para a redução da concentração de azul de metileno após 180 min de irradiação UV em pH 6,0.



Fonte: Autoria própria (2018).

O rendimento da reação frequentemente aumenta com o aumento da concentração de catalisador até um valor limite, que dependerá da geometria e das condições de trabalho do fotorreator (MALATO et al, 2009). Esses limites correspondem à máxima quantidade de catalisador em que todas as partículas são totalmente iluminadas. Para quantidades maiores, o excesso de partículas pode mascarar parte da superfície fotossensível (HERRMANN, 1999).

## CONCLUSÕES

Por meio de análises estatísticas foi possível relacionar os fatores significativos na fotodegradação de soluções de azul de metileno catalisada por  $\text{CaTiO}_3$ , bem como a identificação dos níveis nos quais se obtinha a resposta analítica maximizada, permitindo verificar que a concentração de catalisador e a concentração de corante foram os parâmetros de maior influência na otimização da técnica.



## REFERÊNCIAS

- BRITO, N. N. De.; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. Revista Eletrônica de Engenharia Civil, n.3, v.1, p.36-47, 2012.
- FEITKENHAUER, H.; SCHNICKE, S.; MÜLLER, R.; MÄRKL, H. Kinetic. Parameters of continuous cultures of *Bacillus thermoleovorans* sp. A2 degrading phenol at 65°C. J. Biotechnol. 103, p.129-135, 2003.
- FREITAS, V. F. "O Composto BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> dopado com La: Relações Propriedade/Estrutura", Tese confeccionada para a defesa de título de doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Brasil, 2011.
- HERRMANN, J.-M.; Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 216, pp. 85–93, 2010.
- KOSITZI, M.; POULIOS, I.; MALATO, S.; CÁCERES, J.; CAMPOS, A. Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. Water Res, v.38 (5), p.1147-54, 2004.
- MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO; J. GERNJAK, W.; Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. Catalysis Today, v. 147, pp.1–59, 2009.
- NOGUEIRA, R.F.P., JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. Quimica Nova. V. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
- PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química no novo milênio. Química Nova. V. 26, p. 738-744, 2003.
- SALAZAR, R.F.S. Aplicação de processo oxidativo avançado baseado em fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UVsolar) para o pré-tratamento de afluente lácteo. AUGMDOMUS. V.1, p. 27-44, 2010.
- SERPONE, N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Photochem. Photobiol., v.104, p.1-12, 1997. SILVA, L. P. Modificação e imobilização de TiO<sub>2</sub> visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea. 2007. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, USP, 2007.
- SURI, Rominder. P. S.; LIU, Junbiao.; HAND, David. W.; CRITTENDEN, John. C.; PERRAM, David. L.; MULLINS, Michael. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. Water environmental research, v.65, n.5, p.665-673, jul./aug. 1993.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro.