

Utilização do CaTiO_3 na fotocatalise do azul de metileno

Use of CaTiO_3 heterogeneous photocatalysis of methylene blue

RESUMO

Fernanda Pereira de Almeida
fernandaalmeida-h@bol.com.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Apucarana, Brasil

Ana Maria Ferrari Lima
anamferrari@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Apucarana, Brasil

Miliane Aparecida Lima
miliane_lima@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Apucarana, Brasil

Foi estudada a degradação do azul de metileno por fotocatalise heterogênea, aplicando o catalisador CaTiO_3 . O CaTiO_3 foi sintetizado a partir de dióxido de titânio comercial e casca de ovo galináceo, e caracterizado por Difração de Raio X (DRX) e Ponto de Carga Zero (pHzpc). A otimização das condições reacionais foi realizada por meio de planejamento composto central rotacional. Foram avaliados os parâmetros concentração de catalisador, concentração de corante e pH da solução. Após otimização das condições reacionais, foi estudada a cinética de fotodegradação, que se ajustou ao modelo de pseudo-primeira ordem de Langmuir Hinshelwood. A constante cinética de pseudo-primeira ordem encontrada foi igual a $0,0147 \text{ min}^{-1}$ nas condições ótimas de reação. Ensaio de toxicidade com o bioindicador *Lactuca sativa* apresentaram percentual de germinação de 100%. Pode-se concluir que a fotocatalise heterogênea é um processo promissor na remoção de cor de corantes têxteis em água, e que o CaTiO_3 sintetizado a partir de resíduos de casca de ovo galináceo apresenta atividade catalítica satisfatória.

PALAVRAS-CHAVE: Corante Têxtil, Fotocatalise Heterogênea, Efluentes.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

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



ABSTRACT

The degradation of methylene blue by heterogeneous photocatalysis with the use of the CaTiO_3 as catalyst was studied. CaTiO_3 was synthesized from commercial titanium dioxide and gallinaceous egg shell and characterized by X-Ray Diffraction (DRX) and zero point of charge (pHzpc). The optimization of the reactional conditions was performed through central composite design. The influence of catalyst concentration, dye concentration and pH of the solution were evaluated. After optimization of the reaction conditions, the kinetics of photodegradation was studied, which fit the Langmuir Hinshelwood pseudo-first order model. The pseudo first order kinetic constant was 0.0147 min^{-1} . Toxicity tests with *Lactuca sativa* seeds showed a percentage of germination of 100%. It can be concluded that heterogeneous photocatalysis is a promising process in the removal of color from textile dyes in water, and that CaTiO_3 synthesized from gallinaceous egg shell residue has satisfactory catalytic activity.

KEYWORDS: Textile Dye, Heterogeneous Photo catalysis, Effluents.



INTRODUÇÃO

Os impactos ambientais, no que tange à geração de efluentes líquidos, são inúmeros. Diante disso, são empregados tratamentos primários e secundários como uma ferramenta de extrema importância para amenizar esses impactos. Entretanto, devido à ineficiência dos tratamentos convencionais na remoção de compostos recalcitrantes, técnicas como os Processos Oxidativos Avançados (POAS) têm sido investigadas para remoção de poluentes complexos (ARAUJO et al., 2016). A tecnologia é uma aliada para obtenção de resultados, porém é necessário pensar em métodos limpos e evitar a geração de resíduos. Os POAS têm como finalidade transformar os contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, como o radical hidroxila, cujo valor do potencial redox é de aproximadamente 2,80 eV (NOGUEIRA et al., 1998).

A fotocatalise heterogênea é caracterizada pela ativação de um semicondutor, geralmente óxidos como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 entre outros. Ao ser irradiado com radiação cuja energia seja maior ou igual à energia de band gap do semicondutor, ocorre uma reação de oxirredução que promove a formação de radicais hidroxila a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície.

O dióxido de titânio um excelente condutor, que apresenta vantagens devido ser viavelmente econômico, atóxico e resistente à fotocorrosão (MERG et al., 2010). O TiO_2 se apresenta em três formas estruturais na natureza: anatase, rutilo e brookite, conforme demonstrado na (Figura 1) das quais a fase anatase possui maior atividade fotocatalítica (SALEIRO et al., 2010). A energia necessária para ativar o TiO_2 é de 3,2 eV, que corresponde a um comprimento de onda na região ultravioleta do espectro eletromagnético (HERRMANN, 1999).

O titanato de cálcio apresenta características próprias das perovskitas, e tem apresentado potencial para aplicação como fotocatalisador (FERRARI-LIMA et al., 2017). As perovskitas apresentam características vantajosas em relação a mobilidade dos elétrons, estabilidade química e facilidade de síntese (PONSECA JÚNIOR, 2014).

Nesse sentido, o presente trabalho visou aplicar o processo de fotocatalise heterogênea na degradação do corante têxtil azul de metileno utilizando o catalisador titanato de cálcio sintetizado a partir de dióxido de titânio comercial e casca de ovo galináceo.

MATERIAIS E METODOS

Para a síntese do CaTiO_3 , uma mistura 1:1 (proporção mássica) de casca de ovo galináceo previamente limpa e triturada e TiO_2 comercial (Kronos) foi suspensa com auxílio de banho de ultrassom por 30min em uma solução de etanol na proporção mássica 1:1. A suspensão foi seca em estufa e submetida a tratamento térmico a 900°C por 4h. O ponto de carga zero (pHzpc) do catalisador foi determinado de acordo metodologia utilizada por Giacomini et al., 2017. Uma massa de 0,02 g de catalisador foi adicionada à 20 mL de solução de cloreto de sódio 0,1 M. O pH inicial foi ajustado para 2, 4, 6, 8, 10 e 12 pela adição de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido clorídrico (HCl) diluídos. A solução foi mantida por um período de 24 h sob agitação constante, sendo então aferido o pH final.

Para a análise de difração de raios-X (DRX) foi utilizado o difratômetro Rigaku, modelo Miniflex 600, com $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), em 2θ na faixa de $3\text{-}120^\circ$, a uma fonte de potência nominal de $40 \text{ kV} \times 15 \text{ mA}$. Os picos foram analisados com o software PDXL e com o banco de dados International Centre for Diffraction Data.

Os experimentos fotocatalíticos foram realizados por meio de um planejamento composto central rotacional (DCRR) em um reator fotocatalítico (Figura 1) composto por quatro lâmpadas ultravioleta com potência de 15 W cada. A agitação das soluções foi feita por uma mesa agitadora com quinze pontos de agitação. Nesta etapa, foi utilizado um volume de 100 mL da solução de azul de metileno ($0,01 \text{ g L}^{-1}$), colocados em 15 béqueres após ajuste do pH e adição do catalisador de acordo com as condições do DCCR. Cada suspensão foi mantida no escuro e sob agitação magnética por 30 minutos para que ocorresse o equilíbrio de adsorção e dessorção. Logo após, as amostras foram mantidas sob radiação ultravioleta pelo período de 120 minutos. Em seguida, as soluções foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 rpm e o sobrenadante foi analisado por espectrofotometria UV-Vis (UV-M51 BEL-Photonics).

Figura 1- Reator Fotocatalítico A



Fonte: A própria autora.

Foi analisada a interferência do pH, da concentração do catalisador e da concentração de azul de metileno no processo fotocatalítico. As condições operacionais foram otimizadas empregando um delineamento composto central rotacional (DCCR) de acordo com a Tabela 1. Foi analisada a resposta redução de absorbância (664 nm) da solução.

Tabela 1 – Variáveis e níveis do planejamento composto central rotacional

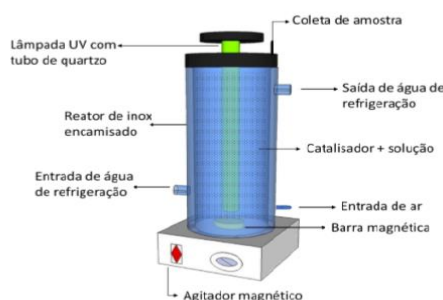
Variável	Níveis				
	-1,68	-1	0	1	1,68
pH	1,8	3,5	6	8,5	10,2
$\text{CaTiO}_3 \text{ (g L}^{-1}\text{)}$	0,0	0,4	1,0	1,6	2,0
Azul de metileno (mg L^{-1})	1,6	5	10	15	18,4

Fonte: Autoria própria.

Mediante a análise ANOVA, pode-se pressupor se o modelo é significativo e se a análise da superfície de resposta é válida. Se o valor de F_{calc} (F calculado) for maior que o F_{tab} (F tabelado), o modelo é significativo e a superfície de resposta pode ser aplicada para examinar o comportamento dos parâmetros.

Após otimização das condições experimentais, o estudo cinético foi conduzido no reator B (Figura 2), constituído por um reator encamisado em aço inox, com entrada de ar e fonte de radiação ultravioleta fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, sem bulbo, protegida por um tubo de quartzo. O resfriamento do reator foi realizado por um banho termostático com circulação de água (MA-184-Marconi) a 25°C.

Figura 2- Reator Fotocatalítico B.



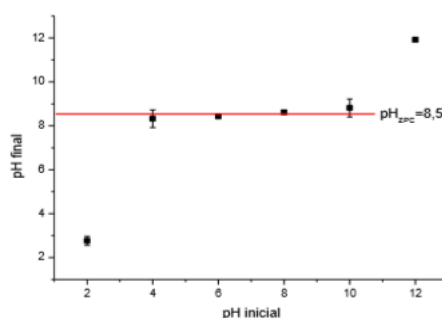
Fonte: Ferrari-Lima et al. ,2019.

Para a cinética de degradação foram adotadas as seguintes condições: 120 minutos de irradiação, pH in natura, concentração de catalisador de 1 g L⁻¹ e concentração de azul de metileno de 0,01 g L⁻¹. As amostras foram mantidas sob agitação constante com a utilização de um agitador magnético. No decorrer da reação foram retiradas alíquotas de 5 mL (não excedendo 10% do volume total do reator) em intervalos de tempo pré definidos: 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90, 120 minutos. Os experimentos foram realizados em duplicata.

RESULTADO E DISCUSSÕES

O ponto de carga zero do catalisador, foi determinado a partir da Figura 3. O resultado do pHzPC do catalisador foi 8,5. É possível, por meio do pHzPC, saber se a superfície estará carregada positiva ou negativamente. Se o pH do meio for maior que o pHzpc, a superfície estará carregada negativamente, ou seja, a partícula vai adsorver cátions. Se pH do meio for menor que o pHzPC, a partícula estará carregada positivamente, com potencial para adsorver ânions (FERRARI-LIMA, 2013). O valor obtido de 8,5 sugere de uma melhor adsorção em um pH maior, devido ao caráter catiônico do azul de metileno.

Figura 3-Ponto de carga zero do CaTiO₃.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 2 apresenta os dados referentes aos efeitos para cada parâmetro avaliado no DCCR. Os valores em vermelho representam efeitos significativos. Pode-se observar que apenas a concentração do catalisador e a concentração do corante são significativas a um nível de 95 % de confiança (p-valor < 0,05).

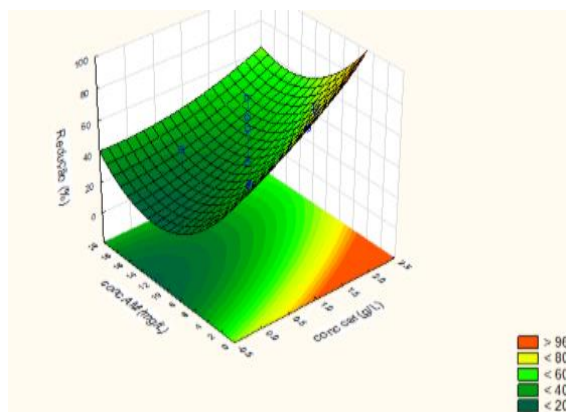
Tabela 2. Efeitos estimados dos parâmetros pH, concentração de azul de metileno e concentração de catalisador em relação a porcentagem de remoção de cor após 120 minutos de reação.

	Efeito	Erro Padrão	T(7)	p-valor	95% Confiança
Média	38.5539* ¹	7.834256*	4.92119*	0.001711*	20.02*
(1) pH (L)	5.8353	7.379540	0.79074	0.455046	-11.61
pH (Q)	-0.8171	8.156069	-0.10019	0.923004	-20.10
(2) C _{cat} (L)	20.0180*	7.385634*	2.71039*	0.030182*	2.55*
C _{cat} (Q)	2.0934	8.183261	0.25582	0.805444	-17.25
(3) Azul de Metileno (L)	26.4321*	7.379540*	-3.58180*	0.008955*	-43.88*
Azul de Metileno (Q)	16.5045	8.156069	2.02359	0.082691	-2.78
1 (L) x 2(L)	-2.3954	9.62743	-0.24895	0.810544	-25.14
1(L) x 3(L)	8.3557	9.621743	0.86842	0.413944	-14.39
2(L) x 3(L)	-5.5848	9.627143	0.58044	0.579816	-28.33

Fonte: Autoria própria.

Como valor de F calculado (F_{calc}) foi maior que o F tabelado (F_{tab}), o modelo é significativo e a superfície de resposta pôde ser construída (Figura 4) para a redução da concentração de azul de metileno após 120 min em função da concentração inicial de corante e da concentração de catalisador. Verifica-se que os melhores valores de redução estão em altas concentrações de catalisador e baixas concentrações iniciais de corante. As observações estão de acordo com os efeitos, visto que a concentração de catalisador apresentou efeito positivo e a concentração de corante apresentou efeito negativo sobre a redução da cor.

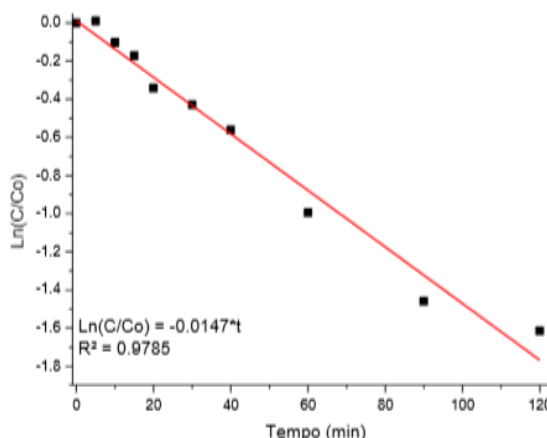
Figura 4- Superfície de resposta para a redução da concentração de azul de metileno após 120 min de irradiação UV.



Fonte: Autoria própria

A reação de fotodegradação do azul de metileno se ajustou a uma cinética de pseudo-primeira ordem (Figura 5), com constante cinética aparente de $0,0147 \text{ min}^{-1}$ e R^2 igual a 0,9785.

Figura 7– Fotodegradação do azul de metileno ($0,01 \text{ g.L}^{-1}$) com o catalisador CaTiO_3 (1 g.L^{-1}) após 120 min sob radiação UV.



Fonte: Autoria própria.

Ensaios de toxicidade com o bioindicador *Lactuca sativa* foram conduzidos, e o percentual de germinação relativa da solução após tratamento foi de 100%, pois o número de sementes que germinaram no controle e na amostra foi o mesmo. Observa-se que a média de crescimento das raízes foi maior para a solução antes e após tratamento em comparação com o controle positivo. Tal fato pode ser atribuído à presença de grupamentos contendo nitrogênio, que provavelmente atuaram como nutriente para as sementes de alface. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

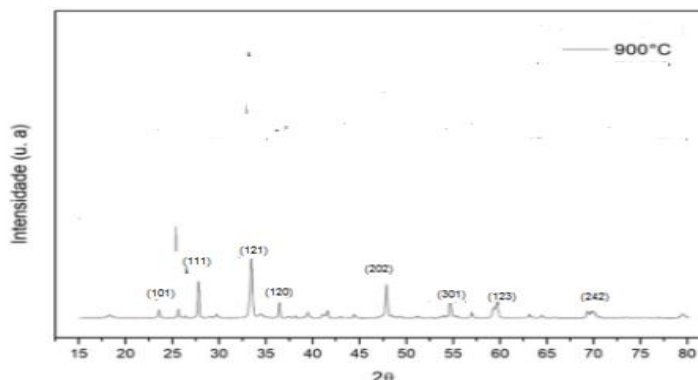
Tabela 3 – Índice de germinação e crescimentos das raízes nos ensaios de toxicidade com o bioindicador *Lactuca sativa*.

	Número inicial de sementes	Número de sementes germinadas	Crescimento da raízes (cm)	Germinação relativa (%)	Inibição do crescimento das raízes (%)
Controle	20	18	1,47		
Positivo					
Efluente bruto	20	17	2,89	94,44	97,05
Efluente tratado	20	18	2,58	100	75,51

Fonte: Autoria própria.

Para o difratograma do catalisador obtido a partir da casca de ovo *in natura* na temperatura de 900°C (Figura 8) observam-se picos característicos no TiO_2 na fase rutilo e CaTiO_3 da estrutura Perovskita do tipo ortorrômbica.

Figura-8. Difrátograma do CaTiO_3 obtido à 900°C .



Fonte: A própria autora.

CONCLUSÕES

O catalisador CaTiO_3 foi sintetizado e aplicado na fotodegradação do corante azul de metileno. A degradação fotocatalítica do azul de metileno foi avaliada por meio de planejamento composto central e estudo cinético. Foram avaliados os parâmetros concentração de catalisador e concentração de corante, que se mostraram significativos, e pH da solução, que não foi significativo no processo fotocatalítico. A constante cinética foi ajustada ao modelo de pseudo-primeira ordem de Langmuir Hinshelwood, com velocidade específica de reação igual a $0,0147 \text{ min}^{-1}$. Os testes de toxicidade foram realizados para o efluente sintético antes e após fotocatalise, o percentual de germinação obtido foi de 100%. Para o valor de crescimento médio das raízes, a solução antes do tratamento apresentou uma média maior em relação ao efluente sintético tratado, fato que pode ser atribuído à presença de nitrogênio na molécula de azul de metileno, que favorece para nutrição das sementes. Pode-se concluir que a fotocatalise heterogênea é um processo promissor na remoção de cor de corantes têxteis em água, e que o CaTiO_3 sintetizado a partir de resíduos de casca de ovo galináceo apresenta atividade fotocatalítica satisfatória. Como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se a comparação do CaTiO_3 com outros fotocatalisadores como o P25 e o CaTiO_3 sintetizado a partir de reagentes químicos convencionais, bem como a avaliação da toxicidade do azul de metileno frente a outros bioindicadores.

AGRADECIMENTOS

À UTFPR-Apucarana pelo espaço cedido à pesquisa, e a minha orientadora Profª Drª. Ana Maria por toda compreensão, ensinamento e paciência neste trabalho.

REFERÊNCIAS

ARAUJO, K.S. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Rev.**

Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science. São Paulo, Taubaté , v. 11 n. 2, p.387-401, 2016.

FERRARI, A.M. et al. CaTiO₃ Perovskite in the Photocatalysis of Textile Wastewater. **Revista & Ambiente Água**, v. 14, n. 3, p 1-11, 2019.

FERRARI-LIMA, A.M. **Fotodegradação de efluente de terminal de combustível com catalisadores dopados.** 170f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.FERRARI-LIMA, A.M. et al. Perovskite-type titanate zirconate as photocatalyst for textile wastewater treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v.24, p.12529-12537, 2017.

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

MERG, Jean C. et al. Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea. **Química nova.** São Paulo: **Sociedade Brasileira de Química**, v. 33, n. 7, p. 1525-1528, 2010.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications a fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova.** São Paulo, Campinas, v. 21, n.1, p.69-72, 1998.

PONSECA JÚNIOR, Carlito S. et al. Organometal halide perovskite solar cell materials rationalized: ultrafast charge generation, high and microsecond-long balanced mobilities, and slow recombination. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 14, p. 5189-5192, 2014.

SALEIRO, G.T. et al. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha (Evaluation of the crystalline phases of supported titanium dioxide in red ceramic). **Cerâmica**, v. 56, n. 338, p. 162-167, 2010.