

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO SUPERIOR DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

FERNANDA PEREIRA DE ALMEIDA

CaTiO₃ NA FOTOCATÁLISE DO AZUL DE METILENO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA

2019

FERNANDA PEREIRA DE ALMEIDA

CaTiO₃ NA FOTOCATÁLISE DO AZUL DE METILENO

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, apresentado ao curso superior de Licenciatura em Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná — Câmpus Apucarana, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Maria Ferrari Lima

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rubiane Ganascim Marques

APUCARANA

2019



Ministério da Educação
**Universidade Tecnológica Federal do
Paraná**
Câmpus Apucarana
COLIQ – Coordenação do Curso
Superior de Licenciatura em Química



TERMO DE APROVAÇÃO
CaTiO₃ NA FOTOCATÁLISE DO AZUL DE METILENO

por
Fernanda Pereira de Almeida

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado aos 25 dias do mês de junho do ano de 2019, às 15 horas, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Química, linha de pesquisa efluente e resíduos, do Curso Superior de Licenciatura em Química da UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela banca examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof^a. Dr^a. Rubiane Ganascim Marques – CO-ORIENTADORA

Prof^a. Dr^a. Valquiria Aparecida dos Santos Ribeiro – EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Luciana de Souza Moraes – EXAMINADORA

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente pelas oportunidades, e por ter colocado pessoas especiais ao longo dessa etapa.

Agradeço a minha família por todo apoio incondicional, mesmo com toda dificuldade, aos meus irmãos Felipe, Giovanna e Pedrinho por me fazer lembrar quem sou, toda vez que eu esqueço, em especial a minha mãe, mulher nordestina e negra que se manteve forte nos momentos difíceis, que por muitas situações não foi possível mostrar sua fragilidade. Agradeço aos meus avós e minha madrinha Izabel, a todos os primos e primas e tios e tias mas em especial as minhas tias Eliane e Gloria por sempre me acolherem em seus braços como filha, a minha eterna gratidão aos meus tios Edgar e Dé sem vocês nada disso seria possível.

Agradeço aos meus amigos e irmãos de almas que mesmo longe se tornam presentes: Nielly, Priscilla, Debora, Barbara, Suellen, Danilo, Zoio, Bruno, Paulo Cesar, Robson Luís, Jose Santana, Simone, Selma, Cesar, Luciene, Izabel, Michele, Beatriz, Arthur e Fagner.

Agradeço a toda família que ganhei de presente da UTFPR, que no meio do caos e alegria fortalecemos laços, cada um de um jeito singular, meu muito obrigada pelo apoio acadêmico e emocional a Miliane, Ana Beatriz, Ariel, Glaice, Jocirlei, Bruno, Lucas, Thandara, Eloisa, Gustavo, Victor, Tamara, Camila, Alfredo, Vania, Beatriz Schulze, Luciana, Lari, Ana Carla, Bruna e Stefanie.

Ao meu amigo e irmão Deiviti que sempre me ajudou a minha imensa gratidão, a minha amiga Carolina meu muito obrigada por tudo que fez e faz por mim.

Agradeço ao meu amigo e irmão Orivaldo Jose (Mima) que sempre esteve presente na minha vida acadêmica e pessoal, este trabalho é nosso e aonde quer esteja, vou ser grata.

Agradeço a compreensão a paciência e todo ensinamento da professora Ana Maria, sempre ajudando e auxiliando sempre que preciso, é notório a satisfação em que tem para ensinar seus alunos.

Agradeço a Co-orientadora Rubiane, pela paciência e empatia para com todos no grupo GETECA, que sempre se propôs a ensinar e ajudar na pesquisa.

Agradeço ao grupo GETECA em especial a Jaqueline Savoia, Jaqueline e Evandro e mais uma vez Miliane, por estarem dispostos a ajudar e ensinar na pesquisa.

Agradeço todos os professores da UTFPR, pelo ensinamento e dedicação para com a profissão, em especial a professora Angélica, Lilian, Ana Paula e Ênio que se fizeram presentes na arte de ensinar, que ao longo dessa etapa me fizeram perceber que a docência é dedicação e pesquisa, mas que precisa ter amor pela profissão para se obter a excelência.

(...) Porque é tamanha bem-aventurança
O dar-vos quanto tenho e quanto posso,
Que, quanto mais vos pago, mais vos devo.

Luís de Camões

RESUMO

De ALMEIDA, F, P. CaTiO₃ na fotocatalise do azul de metileno. 2019. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2019.

Esse trabalho teve como finalidade estudar a degradação do azul de metileno, com o uso da fotocatalise heterogênea, aplicando o catalisador CaTiO₃. O catalisador CaTiO₃ foi sintetizado a partir de dióxido de titânio comercial e casca de ovo galináceo, e caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raio-X (DRX) e Ponto de Carga Zero (pHzpc). O CaTiO₃ foi aplicado na fotodegradação do corante azul de metileno. 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 min⁻¹. A toxicidade do corante foi avaliada por meio de bioensaios com *Lactuca sativa*. Os testes de toxicidade 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 CaTiO₃ sintetizado a partir de resíduos de casca de ovo galináceo apresenta atividade catalítica satisfatória.

Palavras-Chave: Poluentes, Corante Têxtil, Semicondutor.

ABSTRACT

De ALMEIDA, F, P. CaTiO₃ na fotocatalise do azul de metileno. 2019. 43 f. CaTiO₃ on methylene blue photocatalysis (Chemistry graduation), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2019.

The aim of this work was to study the degradation of methylene blue by applying heterogeneous photocatalysis with the use of the CaTiO₃ as catalyst. CaTiO₃ catalyst was synthesized from commercial titanium dioxide and gallinaceous egg shell and characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD) and zero point of charge (pHzpc). CaTiO₃ was applied to the photodegradation of the methylene blue dye. 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. The toxicity of the dye was evaluated by means of bioassays with *Lactuca sativa* seeds. The toxicity tests 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 CaTiO₃ synthesized from gallinaceous egg shell residue has satisfactory catalytic activity

Keywords: Pollutants, Textile Dye, Semiconductors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Energia dos materiais semicondutores e isolados	17
Figura 2 – Processo de ativação do semicondutor.....	17
Figura 3 – Representações das estruturas cristalinas do dióxido de titânio	18
Figura 4 – Representação da estrutura cristalinas do Titanato de Cálcio	19
Figura 5 – Gráfico variações de dimensões e faixas de resolução.....	20
Figura 6 – Representação de diversos tipos de radiação eletromagnética.	22
Figura 7 – Reator Fotocatalítico A	27
Figura 8 – Reator Fotocatalítico B.....	27
Figura 9 – Ponto de carga zero	31
Figura 10 – Micrografias da (a) casca de ovo galináceo in natura e (b) titanato de cálcio sintetizado a 900 ⁰ C, com ampliação de 5,000 vezes.....	32
Figura 11 – EDX da mistura casca de ovo + TiO ₂ a) in natura b) calcinado a 900 ⁰ C (CaTiO ₃)	32
Figura 12 – Difratomogramas do pó da casca de ovo in natura e do TiO ₂ (Kronos).....	33
Figura 13 – Difrátograma do CaTiO ₃ obtido à 900 ⁰ C.....	34
Figura 14 – Superfície de resposta para a redução da concentração de azul de metileno após 120 min de irradiação UV.....	36
Figura 15 – Fotodegradação do azul de metileno (0,01 g.L ⁻¹) com o catalisador CaTiO ₃ (1g.L ⁻¹) após 120 min sob radiação UV.....	36
Figura 16 – Efluente sintético.....	37
Figura 17 – Efluente tratado.....	37
Figura 18 – Controle positivo.....	37
Figura 19 – Controle negativo.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Cargas dos átomos nos óxidos do tipo perovskita.....	19
Tabela 2 – Variáveis e níveis do planejamento composto central rotacional.....	28
Tabela 3 – Porcentagens atômicas obtidas por análise de EDX do CaTiO_3	33
Tabela 4 – Testes DCCR.....	34
Tabela 5 – Efeitos estimados dos parâmetros para o catalisador CaTiO_3 em relação a porcentagem de remoção de cor após 120 minutos de reação.....	35
Tabela 6 – Toxicidade das amostras.....	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil de Confeção
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DRX	Difração de Raio-X
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia de Raio-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pHzpc	Ponto de Carga Zero
POAs	Processos Oxidativos Avançados

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Concentração
CaO	Óxido de Cálcio
CaTiO₃	Titanato de Cálcio
CdS	Sulfeto de cádmio
CeO₂	Oxido de Cério
Co	Concentração inicial
eV	Elétron-volt
g	Gramma
H₂O	Água
k	Constante cinética
L	Litro
mg	Miligramma
mL	Mililitro
nm	Nanometro
r	Taxa de reação
TiO₂	Dióxido de Titânio
ZnO	Óxido de zinco
ZnS	Sulfeto de zinco
ZrO₂	Dióxido de Zircônio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	15
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
3.1 FOTOCATALISE HETEROGÊNEA.....	16
3.2 FOTOCATALISADORES.....	18
3.2.1 Dióxido de Titânio.....	18
3.2.2 Titanato de Cálcio.....	19
3.3 CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES	20
3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	20
3.3.2 Difração de Raio-X (DRX)	21
3.3.3 Ponto de Carga Zero.....	21
3.4 REATORES.....	21
3.5 RADIAÇÃO.....	22
3.6 CINETICA LANGMUIR HINSHELWOOD.....	22
3.7 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH)	24
3.8 EFLUENTE TÊXTIL.....	24
3.9 CASCA DE OVO.....	25
4. METODOLOGIA.....	25
4.1 CATALISADORES.....	25
4.2 EFLUENTE.....	26
4.2.1. Efluente sintético.....	26
4.3 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS.....	26
4.3.1 Reatores.....	26
4.3.2 Planejamento Composto Central Rotacional.....	28
4.3.3 Estudo Cinético.....	28
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	29
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	29
4.4.2 Difração de Raios-X (DRX)	29
4.4.3 Ponto de Carga Zero.....	29
4.5 ENSAIOS DE TOXICIDADE.....	30
5. RESULTADOS.....	31
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	31
5.1.1 Ponto de carga zero.....	31
5.1.2 Análise de MEV/EDX.....	31
5.1.3 Análise de Difração de Raio X (DRX).....	33
5.2 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS.....	34
5.2.1 DCCR.....	34
5.2.2 CINETICA DE FOTODEGRADAÇÃO.....	36
5.3 TOXICIDADE.....	37
6. CONCLUSÃO	39
7. REFERÊNCIAS.....	40

1 INTRODUÇÃO

Ao longo da história, o homem não se preocupou com a poluição, então não havia a preocupação em preservar o ambiente. Com o passar do tempo, atentou-se para a degradação ambiental, ocorrendo a implantação de leis ambientais e da conscientização ambiental, tanto para os consumidores que passaram a perceber os impactos ambientais atrelados ao produto consumido, quanto para as empresas, que passaram a arcar com custos financeiros decorrentes de multas e penalizações (RIBEIRO; MARTINS, 1993). Surge assim a ideia de produção ecologicamente sustentável, o que se torna rentável para uma empresa, que produz com conscientização ambiental.

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. 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).

Os POAS são distinguidos em dois sistemas: heterogêneo e homogêneo. Em ambos pode haver a formação dos radicais com auxílio ou não de radiação. No processo heterogêneo podem ser utilizados semicondutores devido ao potencial para degradação por meio da fotocatalise. Dentre esses semicondutores se destaca o TiO_2 (SANTANA; BONANCEA; TAKASHIMA, 2003). A fotocatalise heterogênea consiste na ativação de um semicondutor pela incidência de radiação, geralmente ultravioleta, promovendo a formação de radicais oxidantes a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície. Moléculas orgânicas adsorvidas no catalisador podem ser oxidadas até a sua inteira mineralização (NOGUEIRA et al., 1998).

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.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a eficiência do catalisador CaTiO_3 na degradação do corante têxtil azul de metileno por fotocatalise heterogênea, e avaliar a redução de toxicidade dos efluentes por teste de fitotoxicidade com o bioindicador *Lactuca sativa*.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o titanato de cálcio (CaTiO_3) por meio de processos mecânicos e térmicos;
- Caracterizar o catalisador CaTiO_3 por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia de Raio-X (EDS), difração de Raio-X (DRX) e ponto de carga zero (pHZPC);
- Avaliar a atividade fotocatalítica do titanato de cálcio e as condições operacionais por meio do delineamento composto central rotacional (DCCR);
- Selecionar as condições que apresentaram melhor eficiência para estudar a cinética de reação, a partir dos estudos estatísticos;
- Avaliar a toxicidade do corante em solução antes e após tratamento fotocatalítico por teste de fitotoxicidade com *Lactuca sativa*.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

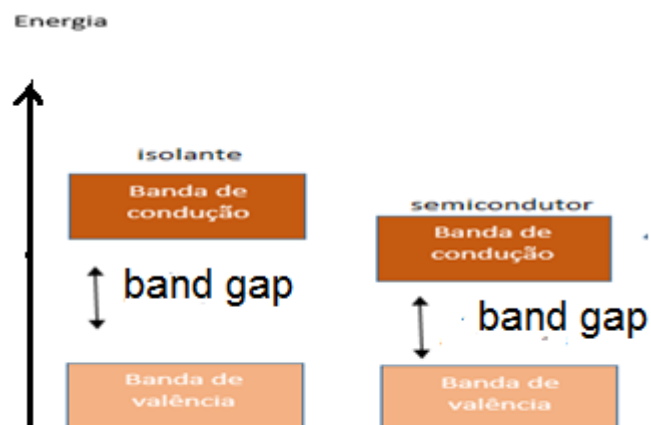
A fotocatalise heterogênea foi desenvolvida na década de 1970 como uma possibilidade para a produção de combustíveis por meio de reações fotoeletroquímicas (NOGUEIRA et al., 1998). Pode ser aplicada em reações em fase gasosa, líquidas orgânicas puras ou soluções aquosas. Segundo Herrmann (1999), a fotocatalise utiliza-se de luz para que haja a excitação dos elétrons do semicondutor da banda de valência para a banda de condução, promovendo a ativação de um fotocatalisador.

Os semicondutores caracterizam-se pela existência de uma banda de condução (BC) que tem como característica uma região de orbitais vazios ou incompletos, e a banda de valência (BV) que tem níveis de energias mais próximos à da banda de condução quando comparado a um material isolante (Figura 1). O intervalo entre essas duas bandas corresponde à energia necessária para que ocorra a excitação do elétron da banda de valência para a banda de condução (ATKINS; LORETTA, 2006). A energia entre a banda de valência e a banda de condução é chamada de *band gap*, e diz respeito à distância entre elas.

“As ligações dos sólidos podem ser descritas em termos de bandas de orbitais moleculares. Nos metais, as bandas de condução são orbitais incompletamente preenchidos que permitem fluxo de elétrons. Nos isolantes, as bandas de valência estão completas e a grande distância, em energia, entre as bandas impede o deslocamento dos elétrons para os orbitais vazios. Nos semicondutores, níveis vazios estão próximos em energia dos níveis completos” (ATKINS; LORETTA, 2006, p.228).

É importante entender o mecanismo de excitação no momento em que ocorre a fotoabsorção (OHTANI, 2010). No processo de fotocatalise pode-se distinguir mecanismos de oxidação direta e indireta. O processo por via direta se dá quando a lacuna fotogerada na banda de valência do semicondutor reage diretamente com o composto orgânico. Já o processo de oxidação por via indireta ocorre quando a lacuna fotogerada na banda de valência reage com a molécula de H₂O adsorvida na superfície do semicondutor produzindo a radical hidroxila, que vai oxidar a matéria orgânica (LOPES et al., 2015).

Figura 1 - Energia dos materiais semicondutores e isolantes.

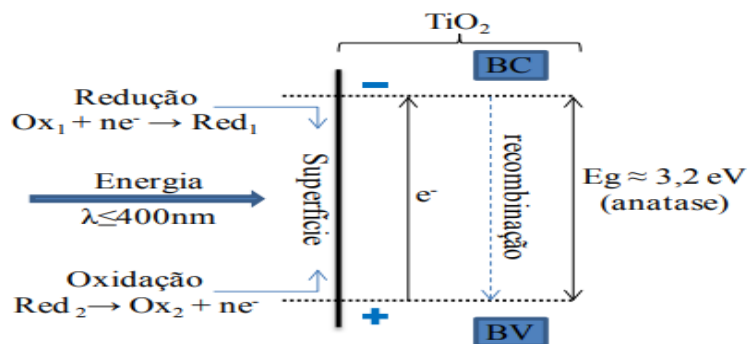


Fonte: Adaptado de Atkins; Loretta (2006).

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 da hidroxila a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície (Figura 2).

O mecanismo de uma reação heterogênea pode ser dividido em cinco etapas: o primeiro passo é a transferência dos reagentes na fase fluida para a superfície do catalisador. No segundo passo, ocorre adsorção de pelo menos um dos reagentes na superfície catalítica. No terceiro passo, ocorre a reação na fase adsorvida. O quarto passo é a dessorção dos produtos da superfície, e por fim, a remoção dos produtos da região de interface para o fluido (HERRMANN, 1999).

Figura 2 - Processo de ativação do semicondutor



Fonte: Ferrari- Lima (2013).

3.2 FOTOCATALISADORES

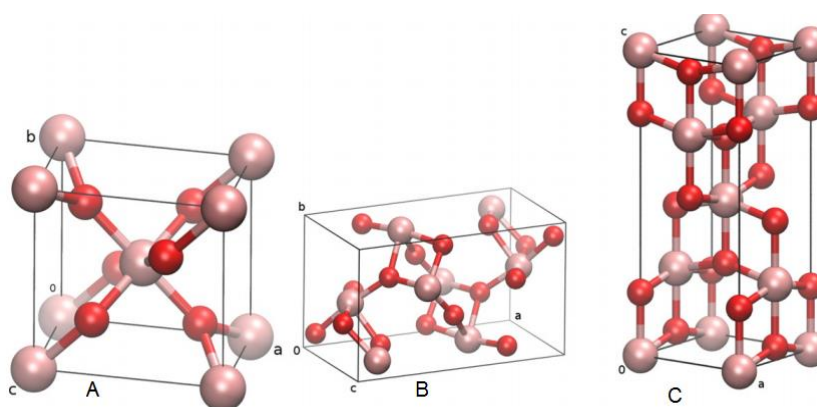
Os catalisadores são utilizados em uma reação para diminuir a energia de ativação. No processo fotocatalítico, os catalisadores utilizados são semicondutores sólidos inorgânicos (OHTANI, 2010). Vários estudos têm avaliado o efeito sinérgico da mistura de óxidos semicondutores, aumentando eficiência na separação de cargas após a ativação (FERRARI-LIMA, 2013).

3.2.1 Dióxido de Titânio

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 3) das quais a fase anatase possui maior atividade fotocatalítica (SALEIRO et al., 2010).

Figura 3 - Representações das estruturas cristalinas do dióxido de titânio: (A) Rutilo, (B) Brookite e (C) Anatase.



Fonte: Moellmann et al (2012).

O TiO_2 tem apresentado melhor eficiência em comparação com outros óxidos e sulfetos como ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS . A energia necessária para ativar o TiO_2 é de 3,2 eV, que corresponde a um comprimento de onda de aproximadamente 400 nm (HERRMANN, 1999), ou seja, comprimentos de onda iguais ou abaixo desse valor podem ativar o catalisador, promovendo a formação de hidroxilas reativas a partir de

moléculas de água adsorvidas na superfície. Adicionalmente, o TiO_2 apresenta vantagens como o baixo custo comparado a outros óxidos, alta estabilidade química e não toxicidade (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009).

3.2.2 Titanato de Cálcio

O Titanato de Cálcio pertence ao grupo de óxidos do tipo ABO_3 , denominados perovskita. Uma das vantagens da perovskita é a possibilidade de combinação de vários elementos da tabela periódica. Na sua formação (ABO_3), A + B devem possuir valência 6, para que ocorra o balanceamento do O^{-2} (KLEIN e DUTROW, 2012). Alguns exemplos de perovskita são apresentados na Tabela 1.

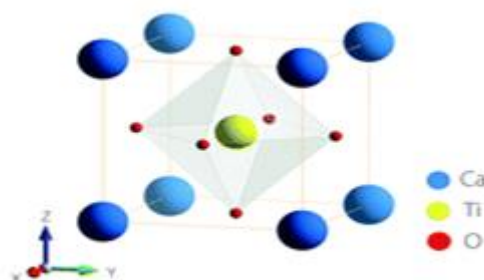
Tabela 1- Cargas dos átomos nos óxidos do tipo perovskita.

$\text{A}^{+1}\text{B}^{+5}$	$\text{A}^{+2}\text{B}^{+4}$	$\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}$
NaNbO_3	CaTiO_3	LaCrO_3
KNbO_3	SrTiO_3	YAlO_3
KTaO_3	BaZrO_3	LaAlO_3
	BaTiO_3	

Fonte: (Klein; Dutrow, 2012.).

O titanato de cálcio (Figura 4) 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).

Figura 4 - Representação da estrutura cristalina do titanato de cálcio



Fonte : Yang et al. (2017).

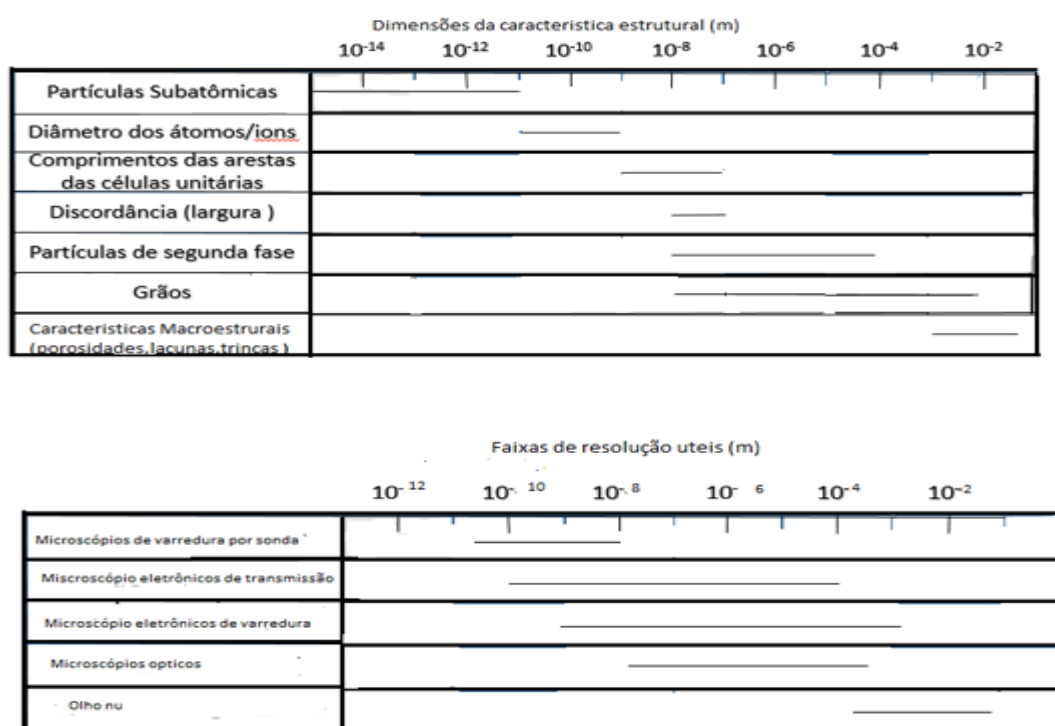
3.3 CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), técnica utilizada como método de investigação, permite uma análise morfológica da amostra por meio de um feixe de elétrons retro-espalhado incidido sobre a superfície. A imagem captada representa características da superfície da amostra.

Por meio da MEV, é possível uma análise qualitativa e semiquantitativa em relação à superfície da amostra. A (Figura 5) mostra a faixa de tamanho de partículas que a MEV captura, em comparação com outras técnicas. A microscopia eletrônica de varredura permite ampliações que variam entre 10 e 50.000 vezes (CALLISTER JÚNIOR, 2008).

Figura 5 - Gráfico (a) variação de dimensões de um material sólido (b) faixas de resoluções abrangida pela microscopia eletrônica de varredura e outras técnicas.



Fonte: Imagem Adaptado de Callister Júnior (2008).

3.3.2 Difração de Raio-X (DRX)

A técnica de difração de raio-X é utilizada como uma ferramenta de caracterização da amostra, na qual é possível identificar a estrutura cristalina e analisar as distâncias interplanares do sólido. O efeito de difração de raio-X consiste em um feixe de raio-X refletido em uma amostra, na qual uma parte se espalha, ocasionando um espalhamento em ângulos distintos. Isso ocorre pois quando uma onda esbarra em um obstáculo que é capaz de disseminar a onda, parte dessa incidência se dissemina por várias direções (CALLISTER JÚNIOR, 2008)

3.3.3 Ponto de Carga Zero (pH_{zpc})

O ponto de carga zero de um material consiste no pH onde ocorre a neutralidade da superfície da amostra, influenciando diretamente a adsorção de moléculas na superfície. Em um meio onde o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$, a superfície está carregada positivamente, por outro lado, se $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$, a superfície está carregada negativamente. A partir do ponto de carga zero é possível determinar a faixa de pH da solução que favorecerá a adsorção de moléculas na superfície do catalisador (SOMASUNDARAN; AGAR, 1967).

3.4 REATORES

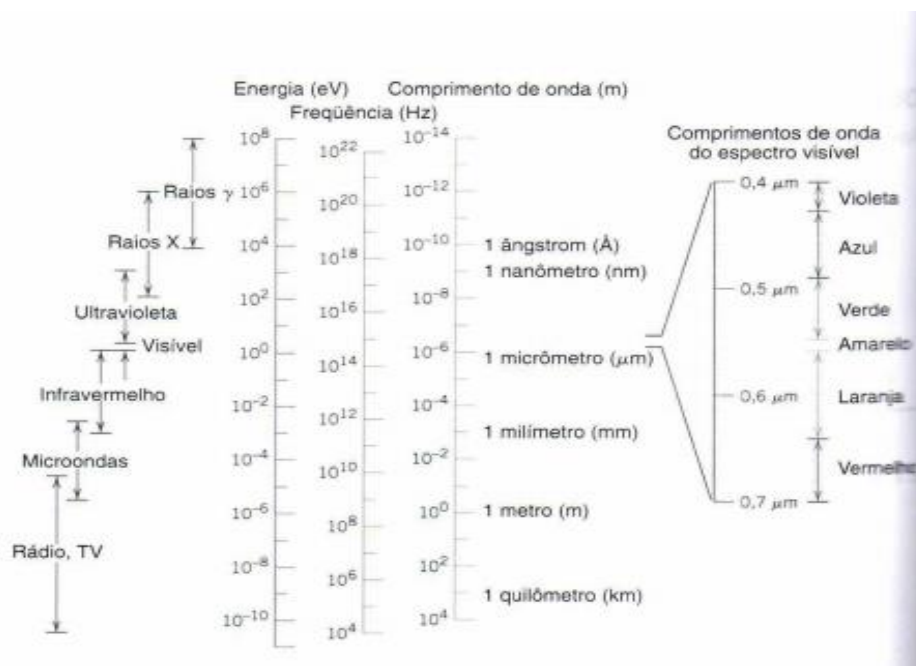
Reatores fotocatalíticos podem apresentar diversas geometrias e características (DONAIRE, 2007). Algumas características são de grande relevância para a eficiência do sistema, como a taxa de transferência de massa, área superficial iluminada e a fonte de radiação. A área iluminada deve ser a maior possível para que haja um aproveitamento significativo da radiação. Em uma reação com o sistema imobilizado, o catalisador deve estar imobilizado em uma camada fina para que a luz alcance a maior superfície possível, já em uma reação onde o catalisador está em suspensão deve haver agitação eficiente, para correta absorção da luz (GOGATE; PANDIT, 2004).

3.5- RADIAÇÃO

Com a incidência de radiação, são promovidas excitações de elétrons devido às vibrações na rede. Quando o material fotocondutivo é exposto à iluminação, ocorre um aumento da condutividade (CALLISTER JÚNIOR, 2008). Nos processos fotocatalíticos são utilizadas como fonte de radiação a luz solar, lâmpadas de mercúrio e lâmpadas de xênon, dentre outras (FERRARI-LIMA, 2013).

Os diferentes tipos de radiação de acordo com as faixas de comprimento de onda são apresentadas na Figura 6 (CALLISTER JÚNIOR, 2008).

Figura 6 - Representação de diversos tipos de radiação eletromagnética.



Fonte: Callister Júnior (2008).

3.6 CINÉTICA LANGMUIR HINSHELWOOD

As reações fotocatalíticas são usualmente ajustadas à cinética de primeira ordem de Langmuir-Hinschelwood, equação (1) (ARAUJO; OLIVEIRA; LISBOA, 2014).

$$r = -\frac{dC}{dT} = k\theta \quad (1)$$

sendo que:

- r é a taxa de reação em mol. L.⁻¹min⁻¹
- C é a concentração do composto no tempo t em mol. L.⁻¹;
- k é a constante de velocidade em min⁻¹ ;
- θ é a fração da superfície coberta pelo substrato dada pela equação de Langmuir-Hinshelwood na equação (1.1).

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (1.1)$$

Quando a concentração do substrato é alta, $KC \gg 1$ na equação 1.1, e a reação se ajusta à uma cinética de ordem zero na equação (1.2).

$$r = \frac{dC}{dt} = k \quad (1.2)$$

Integrando de $C=C_0$ em $t=0$ até $C=C$ em um tempo “ t ” qualquer, obtém-se a equação (1.3):

$$C_0 - C = kt \quad (1.3)$$

Se a concentração do substrato é baixa, $1 \gg KC$, assim obtém se a equação (1.4) de pseudo primeira ordem:

$$r = \frac{dC}{dt} = kKC \quad (1.4)$$

Ao integrar tem-se a equação (1.5):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap}t \quad (1.5)$$

A partir da equação (1.5), é possível obter a constante da velocidade aparente (k_{ap}), a partir da inclinação da reta obtida ao plotar um gráfico de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de irradiação.

3.7 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH)

Outro parâmetro importante na fotocatalise é o pH, que pode variar de acordo com as características do poluente. O pH de uma reação está interligado às taxas de oxidação, assim como o ponto de carga zero do semicondutor, interferindo no processo de oxidação (GOGATE; PANDIT, 2004). A interferência do pH influencia diretamente a eficiência da reação, pois especificidades do catalisador, como a dessorção e adsorção (HOFSTADLER et al., 1994).

3.8 EFLUENTE TÊXTIL

Conforme a Associação Brasileira da Indústria Têxtil de Confecção (ABIT), o Brasil apresenta dados vantajosos em relação a esse mercado. Em um levantamento de dados realizado no ano de 2017 a Indústria têxtil faturou no país cerca de US\$ 45 bilhões, com a produção média de 5,9 bilhões de peças ao ano. Com essa alta produtividade e um dos setores que mais gera empregos, o setor movimenta toda uma cadeia econômica, tornando o Brasil o quinto maior produtor da área têxtil do mundo com cerca de 29 mil empresas formais em todo o território nacional (ABIT, 2017).

Com toda expansão desse mercado, a geração de efluentes líquidos aumenta, assim com o aumento o consumo de água e como consequência, a geração de efluentes também aumenta. Uma das preocupações que afeta este setor é a escassez dos recursos naturais. Uma das metas da indústria química é adequar o gerenciamento de água, com intuito de diminuir a contaminação por efluentes líquidos (ARAUJO; POLICARPO; SILVA, 2015). Para uma melhor eficiência, agregam-se processos tecnológicos de reciclagem do efluente, associado a uma melhoria no processo produtivo.

Conforme estabelecido pela resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Nº 430 de 13 de maio de 2011, o descarte adequado dos efluentes é de inteira responsabilidade do empreendedor, e não deve acarretar

alteração do corpo receptor, devendo ser lançado com as seguintes condições (dentre outras) (BRASIL, 2011):

- pH entre 5 e 9;
- Temperatura inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura.
- Ausência de materiais flutuantes.

Entre os efluentes, é corriqueiro a existência do corante azul de metileno por ser utilizado na produção de poliésteres e nylons. O azul de metileno torna-se um resíduo difícil de se tratar e, sendo catiônico, devido à sua alta reatividade com vários substratos (WANG et al., 2014).

3.9 CASCA DO OVO

O ovo é um dos alimentos mais consumidos no mundo. O descarte de cascas de ovo geralmente não são adequados e ocorrem em grande volume. A casca de ovo de galináceo contém uma grande porcentagem de carbonato de cálcio, sendo um potencial precursor para obtenção do óxido de cálcio (CORREA, MANAE e OLANDA, 2015).

Estudos utilizando casca de ovo indicam a aplicação da casca em pó para remover íons Cr (III) de efluente de curtume por adsorção (ELABBAS et al. 2016). Abdel-khalek, Rahman e Francis (2017) investigaram a viabilidade de se empregar a casca como bioabsorvente para remoção de corantes, entre eles o azul de metileno.

Cherdchom et al. (2019) e Cardoso (2017) utilizaram a casca de ovo na síntese do titanato de cálcio, avaliando suas características estruturais, dielétricas e morfológicas, sem, entretanto, estudar suas aplicações.

4 METODOLOGIA

4.1 CATALISADORES

A preparação do óxido de cálcio exigiu o processo que as cascas dos ovos foram submersas em uma bacia de plástico contendo 1L de água a temperatura ambiente onde permaneceu durante uma hora para facilitar a limpeza e a remoção manualmente da membrana interna presente nas cascas. Posteriormente a limpeza as

cascas foram colocadas em uma estufa a 105°C durante 24 horas para eliminação da umidade e prevenção da proliferação de fungos. Logo após as cascas foram trituradas e submetidas a peneiramento para ajuste da granulometria em 0,037mm (400mesh).

O Titanato de cálcio (CaTiO_3) foi sintetizado por métodos mecânicos e térmicos. Foi preparado o catalisador com uma mistura na proporção de 1:1 de dióxido de titânio comercial (TiO_2) e óxido de cálcio (CaO). A mistura foi suspensa em 150 mL de etanol e submetida ao ultrassom por um período de 60 minutos, com objetivo de proporcionar o choque entre as partículas. Após sonicação, a mistura foi levada a estufa a 60°C por 12 horas, para eliminar o solvente. Quando seca, a mistura foi submetida ao forno mufla, com a taxa de aquecimento de 10 °C/min por 4 horas na temperatura de 900°C.

4.2 EFLUENTE

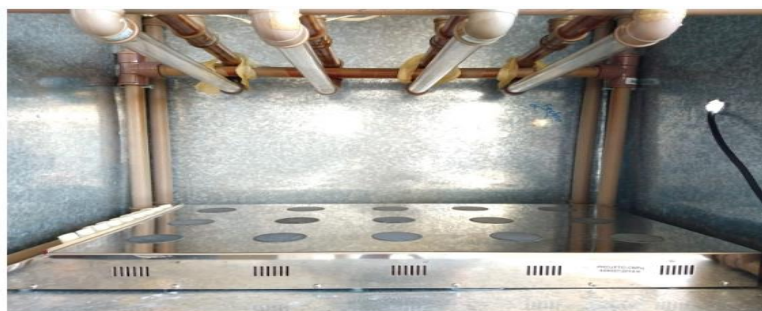
4.2.1. Efluente sintético

A pesquisa foi realizada com efluente sintético contendo o corante azul de metileno (Anidrol) na concentração de 0,01 g L⁻¹, dissolvido em água destilada, preparado no mesmo dia de uso. A quantificação do corante foi feita em espectrofotômetro UV/Vis (UV-M51 BEL-Photonics) no comprimento de onda de 664 nm, que corresponde ao comprimento de onda de maior absorção do azul de metileno.

4.3 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

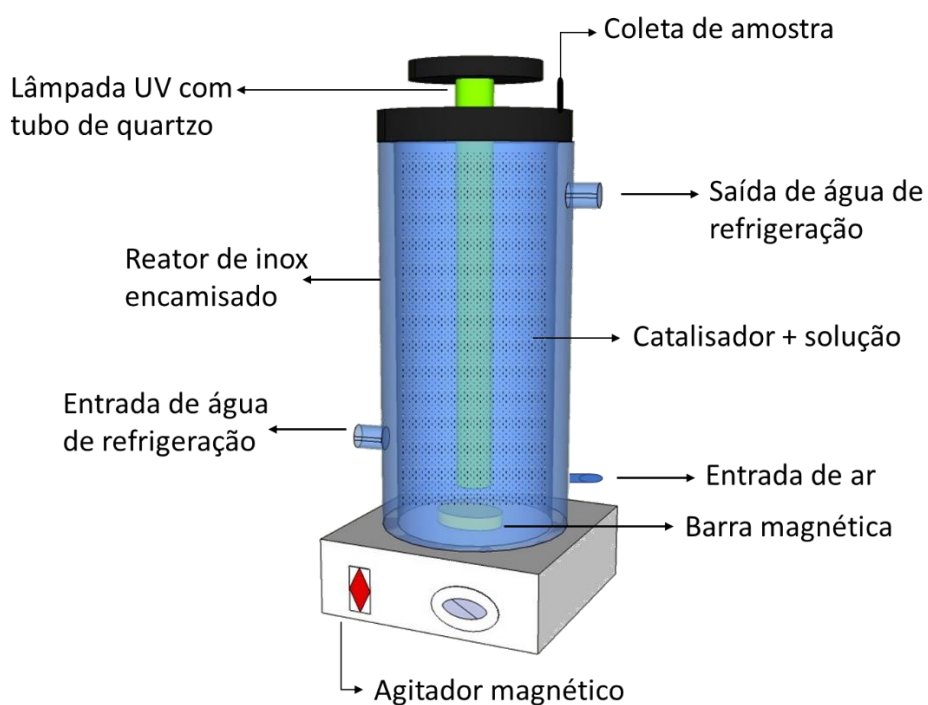
4.3.1 Reatores

O planejamento composto central foi conduzido no reator A (Figura 7) que composto por quatro lâmpadas ultravioleta com potência de 15 W cada. A agitação das soluções foi feita por uma mesa com agitação magnética com quinze pontos.

Figura 7- Reator Fotocatalítico A

Fonte: Autoria própria.

O estudo cinético foi conduzido no reator B (Figura 8), constituído por um reator encamisado em aço inox, com entrada de ar (bomba de ar SC-7500- JAD) 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 8- Reator Fotocatalítico B.

Fonte: Autoria própria.

4.3.2 Planejamento Composto Central Rotacional

Para os experimentos de fotocatalise foi utilizado um planejamento composto central rotacional (DCCR). 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).

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 2. Foi analisada a resposta redução de absorbância (664 nm) da solução.

Tabela 2- Variáveis e níveis do planejamento composto central rotacional

Variável	Níveis				
	-1,68	-1	0	1	1,68
pH	1,8	3,5	6 (in natura)	8,5	10,2
CaTiO ₃ (g.L ⁻¹)	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.

4.3.3 Estudo Cinético

Para a cinetica 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 $0,01 \text{ g.L}^{-1}$. 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.

4.4 CARACTERIZAÇÃO

O catalisador foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raio-X (DRX) e Ponto de carga zero (pHzpc).

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram efetuadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6010. As amostras foram revestidas por um filme de ouro, para elevar a condutividade, aperfeiçoando a resolução das imagens.

4.4.2 Difração de Raios-X (DRX)

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 kV x 15 mA. Os picos foram analisados com o software PDXL e com o banco de dados *International Centre for Diffraction Data*.

4.4.3 – Ponto de Carga Zero

Com a finalidade de obter a determinação do Ponto de Carga Zero, foi utilizada a metodologia utilizada por GIACOMINI *et al.*, 2017. Utilizou-se a massa de 0,02 g de catalisador foi adicionada a 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.

4.5 ENSAIOS DE TOXICIDADE

Os ensaios de citotoxicidade foram preparados em triplicata sem diluição da solução. Placas de Petri foram forradas com papel filtro qualitativo de diâmetro compatível, nelas foram colocadas 20 sementes de alface (*Lactuca sativa*) com 97% de índice de germinação. O pH da amostra foi corrigido para 5, de acordo com a metodologia adotada. A cada placa foram adicionados 7 mL de amostra. Por um período de 120 h, se manteve as placas em uma estufa, onde permaneceram no escuro com temperatura média de 22°C. Dois controles diferentes foram preparados — o controle negativo apenas com água destilada e o positivo com soluções de NaCl com concentrações de 2 M, 1 M e 0,5 M. Para o cálculo do percentual de germinação relativa, utilizo-se a equação (2), e para o cálculo de inibição do crescimento relativo das raízes utilizou-se a equação (3) descritas a seguir (UEDA *et al.*, 2014).

$$\%GR = \frac{n^{\circ}SGA}{n^{\circ}SGC} \times 100 \quad (2)$$

onde:

% GR - Percentual de germinação relativa.

n° SGC - Número de sementes germinadas no controle positivo.

n° SGA - Número de sementes germinadas nas amostras.

$$\%ICRRz = \frac{MCRzC - MCRzA}{MCRzC} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

% ICRRz - Percentual de inibição do crescimento relativo das raízes.

MCRzC - Média do crescimento das raízes do controle.

MCRzA- Média do crescimento das raízes da amostra

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

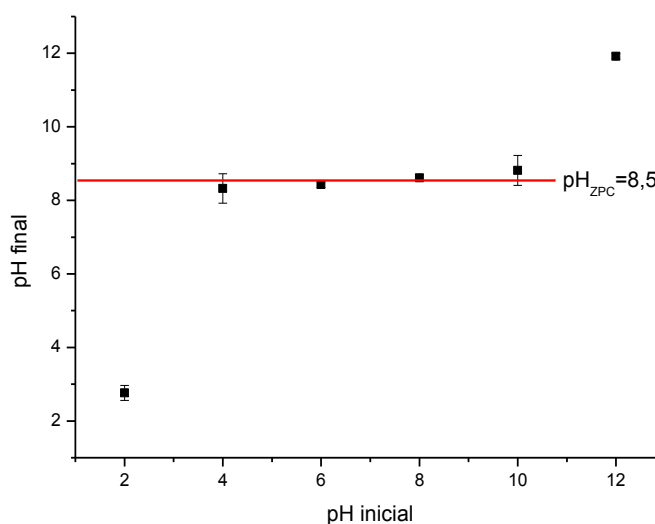
5.1 CARACTERIZAÇÃO

5.1.1 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero do catalisador, foi determinado a partir da Figura 9. O resultado do pH_{ZPC} do catalisador foi 8,5. É possível, por meio do pH_{ZPC} , saber se a superfície estará carregada positiva ou negativamente. Se o pH do meio for maior que o pH_{ZPC} , a superfície estará carregada negativamente, ou seja, a partícula vai adsorver cátions. Se pH do meio for menor que o pH_{ZPC} , 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 9-Ponto de carga zero



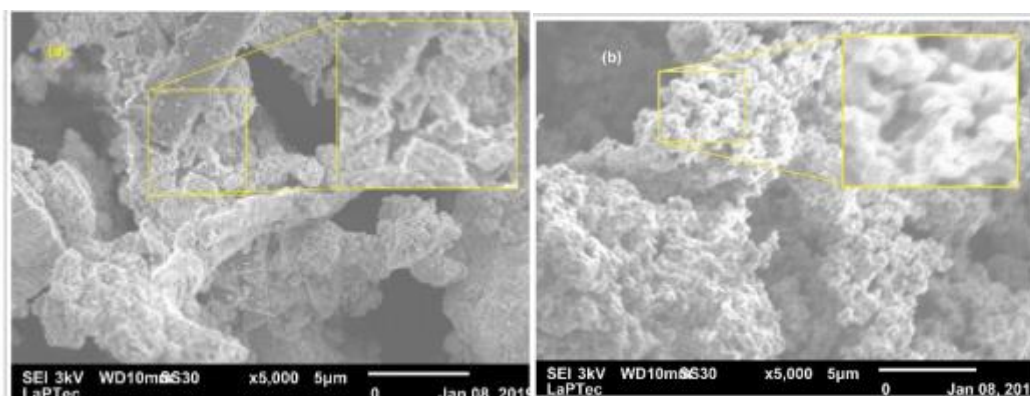
Fonte: Autoria própria.

5.1.2 Análise de MEV/EDX

Por meio das análises de MEV/EDX, foi possível analisar algumas características como porosidade, tamanho e forma das partículas. Conforme mostrado

na Figura 10, tanto a casca de ovo *in natura* triturada quanto o titanato de cálcio calcinado a 900°C apresentam tamanhos de partícula não uniformes e alta porosidade.

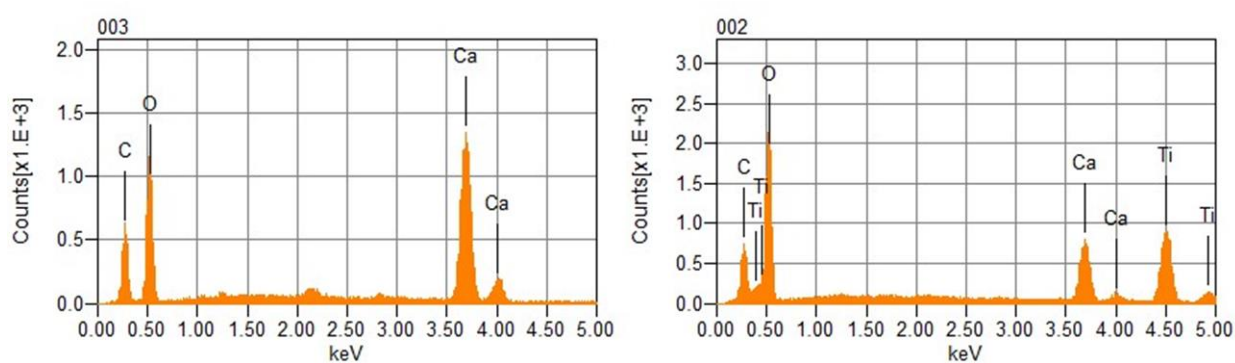
Figura 10 - Micrografias da (a) casca de ovo galináceo *in natura* e (b) titanato de cálcio sintetizado a 900°C, com ampliação de 5,000 vezes



Fonte: Autoria própria.

Conforme e apresentado na Figura 11 o resultado do EDX da casca de ovo antes e após o material ser submetido a temperatura de 900°C apresenta picos (Figura 11 a) contendo C, O e Ca nas porcentagens atômicas de 9,12%, 25,92% e 64,96%, respectivamente. Em uma temperatura de 900°C (Figura 11 b) apresenta os picos mais próximos, o que demonstra uma aglomeração das partículas, que pode indicar formação do CaTiO_3 .

Figura11 - EDX da mistura casca de ovo + TiO_2 a) *in natura* b) calcinado a 900°C (CaTiO_3).



Fonte: Autoria própria.

As porcentagens atômicas das espécies presentes no material são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3- Porcentagens atômicas obtidas por análise de EDX do CaTiO_3

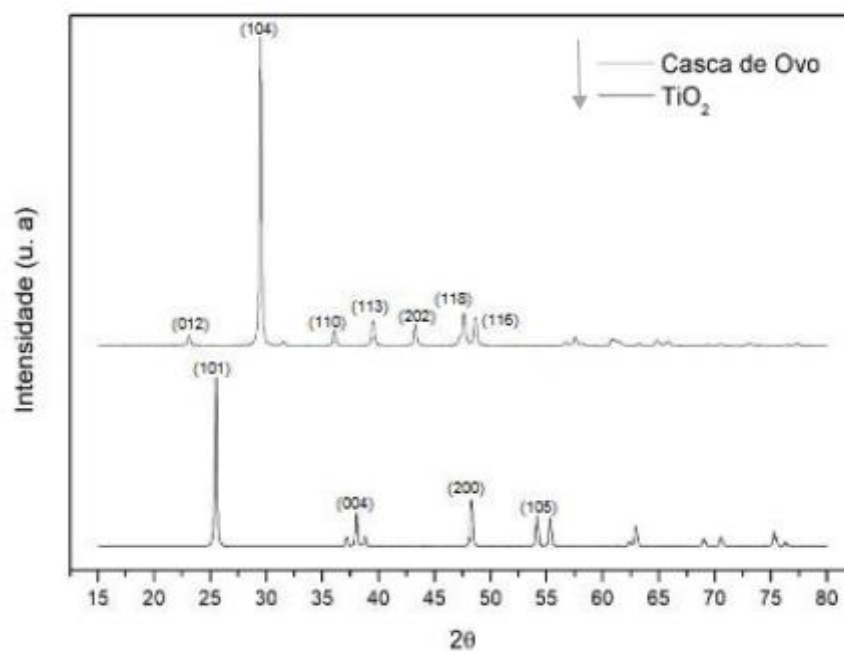
Elementos	900°C (% atômica)
Ti	44,92
O	30,68
Ca	17,39
C	7,02

Fonte: Autoria própria

5.1.3 Análise de Difração de Raio X (DRX)

Por meio do difratograma de raios-X (Figura 12) são avaliados os precursores TiO_2 e casca de ovo. O pico (104) bem acentuado da casca de ovo indica presença do CaCO_3 , o que possibilita a formação de CaO ao ser aquecido, conforme reportado por Martins et al. (2018) e Corrêa; Manhães e Holanda (2015). Verificou-se que o TiO_2 está presente na fase anatase ($2\theta = 25,2^\circ; 37,8^\circ; 48,2^\circ; 53,8^\circ$ e $55,0^\circ$) correspondendo respectivamente aos picos (101), (004), (200), (105), e (211) (FERRARI-LIMA et al.,2013).

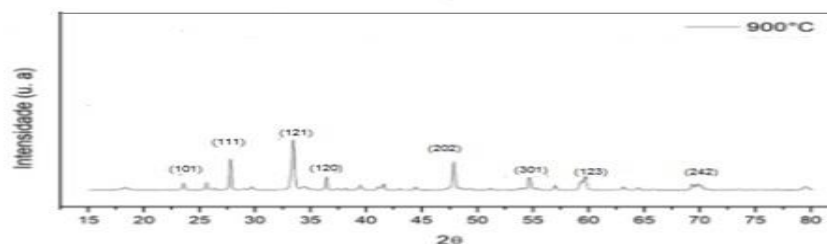
Figura 12 - Difratogramas do pó da casca de ovo in natura e do TiO_2 (Kronos).



Fonte: Autoria própria

Para o difratograma do catalisador obtido a partir da casca de ovo *in natura* na temperatura de 900°C (Figura 13) observam-se picos característicos no TiO₂ na fase rutilo e CaTiO₃ da estrutura Perovskita do tipo ortorrômbica.

Figura 13 -.Difratograma do CaTiO₃ obtido à 900°C



Fonte: Autoria própria

5.2 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

5.2.1 DCCR

A Tabela 4 apresentam os resultados da redução de absorvância obtida para os ensaios do planejamento composto central.

Tabela 4- Testes DCCR

pH	CaTiO ₃ (mg.L ⁻¹)	Azul de metileno (mg.L ⁻¹)	Redução absorvância (%)
3,50	0,40	5,00	48,02
3,50	1,60	15,00	43,30
8,50	0,40	15,00	41,53
8,50	1,60	5,00	75,19
6,00	1,00	10,00	59,55
3,50	0,40	15,00	23,25
3,50	1,60	5,00	78,42
8,50	0,40	5,00	48,77
8,50	1,60	15,00	55,97
6,00	1,00	10,00	20,99
1,82	1,00	10,00	27,82
10,18	1,00	10,00	34,53
6,00	0,00	10,00	21,89
6,00	2,00	10,00	48,64
6,00	1,00	1,63	83,33

(Continua)

6,00	1,00	18,37	27,53
6,00	1,00	10,00	37,64

Fonte: Autoria própria

A Tabela 5 apresenta os dados referentes aos efeitos para cada parâmetro avaliado. Observa-se que o pH não foi significativo na reação devido a um nível de 95% de confiança (p-valor $\geq 0,5$). 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 5. Efeitos estimados dos parâmetros para o catalisador CaTiO_3 em relação a porcentagem de remoção de cor após 120 minutos de reação.

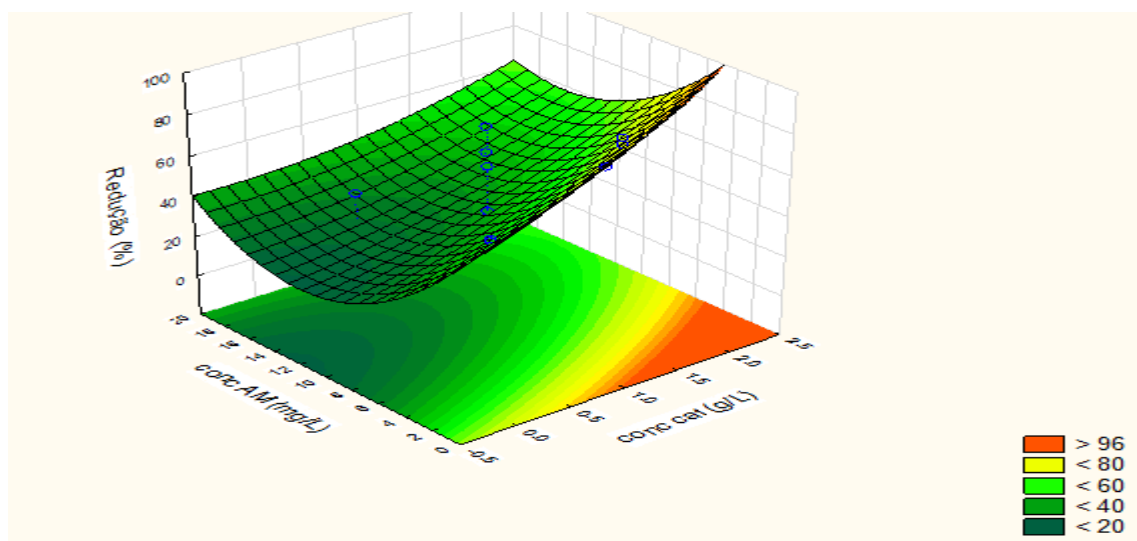
	Efeito	Erro padrão	t(7)	p- valor	95%Confiança
Média	38.5539* ¹	7.834256*	4.92119*	0.001711*	20.02*
(1) pH (L)	5.8353	7.379540	0.79074	0.455046	-11.61
pH (Q)	-0.8171	8.156069	-0.10019	0.923004	-20.10
(2)C _{cat} (L)	20.0180*	7.385634*	2.71039*	0.030182*	2.55*
C _{cat} (Q)	2.0934	8.183261	0.25582	0.805444	-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_{calc} foi maior que o F_{tab} , o modelo é significativo e a superfície de resposta pôde ser construída (Figura 14) 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.

¹ Dados em vermelho apresentam os parâmetros que se mostraram significativos na análise. (L) =Linear; (Q) Quadrático.

Figura 14- Superfície de resposta para a redução da concentração de azul de metileno após 120 min de irradiação UV.

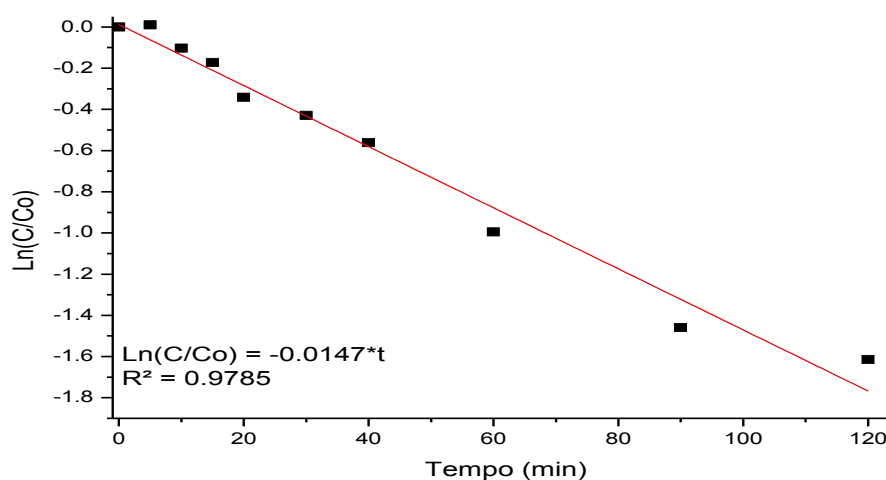


Fonte: Autoria própria

5.2.2 CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO

A reação de fotodegradação do azul de metileno se ajustou a uma cinética de pseudo primeira ordem (Figura 15), com constante cinética aparente de $0,0147 \text{ min}^{-1}$ e R^2 igual a $0,9785$.

Figura 15 – 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

5.3 TOXICIDADE

Para avaliar a toxicidade frente ao bioindicador *Lactuca sativa*, foram coletadas amostras da solução após o estudo cinético (1,0 g.L⁻¹ de catalisador, 0,01 g.L⁻¹ de corante, 120 min de radiação). Pode se observar que no efluente sintético (Figura 16) no efluente tratado (Figura 17) e no controle positivo (Figura 18) houve germinação e crescimento das raízes, enquanto no controle negativo não ocorreu a germinação das sementes de alface devido à menor disponibilidade hídrica e a toxicidade imposta pela presença do sal NaCl (TAIZ; ZEIGER, 2006) (Figura 19).

Figura 16– Efluente sintético



Fonte: Autoria própria.

Figura 17– Efluente tratado



Fonte: Autoria própria.

Figura 18– Controle positivo



Fonte: Autoria própria.

Figura 19 – Controle negativo



Fonte: Autoria própria.

Para a análise de germinação relativa foi utilizado a equação 4 para o cálculo de inibição do crescimento das raízes e o percentual de germinação relativa das amostras foi calculado pela equação 3. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

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.

Tabela 6 – Toxicidade das amostras

	Quantidade de sementes inicial	Quantidade de sementes germinadas	Media do crescimento da raízes	% Percentual de inibição do crescimento relativo das raízes.	% - Percentual de germinação relativa.
Controle Positivo	20	18	1,47		
Efluente	20	17	2,89	97,05	94,44
Efluente tratado	20	18	2,58	75,51	100

Fonte: Autoria própria.

6 CONCLUSÃO

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 mostraram-se 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.

REFERÊNCIAS

ABDEL -KHALEK, M.A.; RAHMAN, M.K.; Abdel; FRANCIS, A. A. Exploring the adsorption behavior of cationic and anionic dyes on industrial waste shells of egg. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 5, n. 1, p.319-327, 2017.

ARAUJO, E. M.; OLIVEIRA, V. V.; LISBOA, H. de M. Aplicação do modelo de Langmuir-Hinshelwood na avaliação da degradação fotocatalítica de poluentes gasosos. *In*: Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, IX., 2014, **Anais[...]** Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. p.1-10.

ARAUJO, E.O.; POLICARPO, F.; SILVA, R. C. **Reuso da água na indústria de couro**. *In*: Simposio da Educação Unisalesiano, V, 2015, **Anais[...]** São Paulo, Lins, p.1-10.

ARAUJO, K.S. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Rev. Ambient& Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science**. São Paulo, Taubaté , v. 11 n. 2, p.387-401, 2016.

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil de Confecção . [Home page]. Disponível em: <https://www.abit.org.br/>. Acesso em: 25 set. 2018.

ATKINS, P.; LORETTA, J. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**.2000. 161 f. Dissertação (Mestrado Em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2000.

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente** Conselho Nacional do Meio Ambiente.. Resolução, nº 430 de 13 de maio de 2011.

CALLISTER. JÚNIOR., W.D.,1940- **Ciência e engenharia dos materiais**: uma introdução. 7.ed. Rio de Janeiro:LTC, 2008.

CARDOSO, C. H. C. S. **Valorização de resíduo de casca de ovo galináceo na obtenção de titanato de cálcio** 2017.99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, 2017.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, Dimas A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre TiO_2 na descoloração de corantes sintéticos. **Quim. Nova**, v. 32, n. 9, p. 2423-2428, 2009.

CHERDCHOM, S.; RATTANAPHAN, T.; CHANADEE, T. Calcium Titanate from Food Waste: Combustion Synthesis, Sintering, Characterization, and Properties. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2019, 2019.

CORRÊA, T. H. A.; MANHÃES, R. S.T.; HOLANDA, J. N. F. Conversão de resíduo de casca de ovo galináceo em biomaterial cerâmico. Encontro de Engenharia, Ciências dos Materiais e Inovação do Estado do Rio de Janeiro .2015

DONAIRE, P. P. R. **Tratamento de água subterrânea contaminada com BTEX utilizando fotocatalise heterogênea**. 2007 93f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2007.

ELABBAS, S. et al. Removal of Cr(III) from chrome tanning wastewater by adsorption using two natural carbonaceous materials: Eggshell and powdered marble. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 166, p.589-595, jan. 2016.

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. Photodegradation of petrol station wastewater after 36 coagulation/flocculation with tannin-based coagulant. *Catalysis Today*, v. 219, pp. 79-83, 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.

GIACOMINI, F. et al. Determinação do ponto de carga zero como característica importante no tingimento de fibras proteicas. **5º CONTEXMOD**, v. 1, n. 5, p. 1-10, 2017.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v.8, n.3-4, p.501-551, 2004.

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.

HOFSTADLER, K. et al. New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol. **Environmental science & technology**, v. 28, n. 4, p. 670-674, 1994.

KLEIN, C.; DUTROW. B. **Manual de ciências dos minerais**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

LOPES, O.F. et al. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Quím. Nova**, v. 38, n. 1, p.106-117, 2015.

MARTINS, A. C. et al. Caracterização físico-química do Carbonato de Cálcio (CaCO₃) e Oxido de Cálcio (CaO), proveniente de fonte de matéria-prima sustentável. 23º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 04 a 08 de Novembro de 2018.

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.

MOELLMANN, J. et al. DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **Journal of physics: condensed matter**, v.24, p.1-8, 2012.

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

OHTANI, B.; Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, p. 157–178, 2010.

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.

RIBEIRO, M.de S.; MARTINS, E. A informação como instrumento de contribuição da contabilidade para a compatibilização no desenvolvimento econômico e a preservação do meio ambiente. **Caderno de Estudos**, n. 9, p. 01-13, 1993.

SANTANA, H. de; BONANCEA, C. E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: Efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Quim. Nova**, v. 26, n. 6, p. 807-811, 2003.

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.

SILVA, L. P. Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea. 115f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós Graduação em Química– Instituto de Química, USP, 2007.

SOMASUNDARAN, P.; AGAR, G.E. The zero point of charge of calcite. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 24, p. 433-440, 1967.

TAIZ L; ZEIGER E. 2006. Fisiologia vegetal. Porto Alegre: Artmed. 719p.

UEDA, A. C. et al. Otimização de parâmetros do tratamento de fotodegradação catalítica e fotofenton de efluente têxtil e avaliação da sua toxicidade. XXVII Congresso Interamericano y Colombiano de Ingenieria Química, Cartagena - Colômbia, out. 2014.

WANG, P. et al. Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite. **Applied Surface Science** v. 290, p. 116–124 , 30 jan. 2014.

YANG, P. et al. Tailoring lanthanide doping in perovskite CaTiO₃ for luminescence applications. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 19, n. 24, p. 16189 - 16197, 2017.