SÍNTESE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

João Henrique Silva Pertile (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Camila dos Santos Souza, Maria Julia Costa Mistura, Gustavo Sanguino Dias (Orientador) E-mail: gsdias@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Física, Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Física/Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: Catálise; Criomoagem; $BaTiO_3$.

RESUMO

O descarte indevido de corantes orgânicos altamente estáveis e tóxicos, como o Azul de Metileno (AM), configura um grave desafio ambiental. Para enfrentar essa problemática, surgem os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que são empregados na degradação de poluentes orgânicos, com o auxílio de catalisadores heterogêneos como o Titanato de Bário ($BaTiO_3$, BTO). O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito da criomoagem no BTO, determinando as condições físico-químicas ótimas e estabelecendo a cinética de degradação do AM para notabilizar a eficiência deste nanocatalisador heterogêneo. Para tanto, aliaram-se etapas de otimização de parâmetros reacionais à nanoestruturação do BTO por meio da criomoagem (0, 15, 30 e 45 min). A drástica redução do tamanho de cristalito, confirmada por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), provou-se determinante. Operando sob a condição ótima de pH 12, identificada pelos ensaios iniciais, o material apresentou desempenhos cinéticos notáveis. Nos ensaios de fotocatálise, a amostra criomoída por 30 min (BTO-30) atingiu mais de 76% de degradação durante o período total do teste. O grande destaque, contudo, ocorreu na piezocatálise: as amostras BTO-30 e BTO-45 apresentaram cinéticas próximas, superando a eficiência do pó não criomoído em 31% e da sonólise pura em expressivos 111%. Nesse cenário, a amostra BTO-30 alcançou a degradação total do poluente em 135 minutos. Conclui-se que a criomoagem é eficaz para modular as propriedades do BTO e sua aplicação combinada com POAs apresenta enorme potencial para o tratamento de efluentes.

INTRODUÇÃO

A contaminação de ecossistemas aquáticos por corantes orgânicos tóxicos, como o Azul de Metileno (AM), oriundos da indústria têxtil, representa um grave desafio global. Tais compostos reduzem a penetração de luz e afetam a fotossíntese nos rios, o AM é foco nessa pesquisa por ser extremamente estável e tóxico no ambiente aquático. Para solucionar este problema, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido amplamente investigados, pois geram espécies radicais extremamente oxidantes, como radicais hidroxila ($OH^{\bullet}$) e superóxido ($O_2^{\bullet-}$),

capazes de mineralizar o corante em produtos, e subprodutos, inofensivos (ISMAIL; SAKAI, 2022).

O catalisador utilizado neste trabalho foi o Titanato de Bário que se destaca como um catalisador heterogêneo multifuncional, este apresenta estrutura cristalina tetragonal que o confere propriedades semicondutoras e piezoelétricas que permitem ao material ser ativado tanto pela luz (fotocatálise) quanto por vibrações mecânicas (piezocatálise) (MASEKELA *et al.*, 2023). Para aumentar a efetividade dessa atividade, a área superficial ativa do material e o pH da solução desempenham papéis cruciais. Diante desse panorama, o trabalho unifica esforços de nanoestruturação e caracterização para investigar o efeito da criomoagem no BTO, determinando as condições físico-químicas ótimas e estabelecendo a cinética de degradação do AM para notabilizar a eficiência deste nanocatalisador heterogêneo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para otimizar a resposta catalítica e nanoestruturar o catalisador, o pó comercial de $BaTiO_3$ foi submetido a uma moagem de alta energia em temperatura criogênica. Utilizou-se a criomoagem em meio seco, na qual o nitrogênio líquido resfria o sistema externamente a temperaturas próximas de 100 K. O processo de criomoagem foi realizado em 250 RPM, gerando amostras com tempos totais de processamento de 0 (amostra controle), 15, 30 e 45 minutos. Cada tempo foi dividido em intervalos de 7 minutos e 30 segundos para a reposição periódica do nitrogênio líquido. As amostras foram então caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A estimativa do tamanho médio de cristalito foi realizada aplicando-se o método de Scherrer.

Os ensaios catalíticos foram conduzidos utilizando uma solução de AM dissolvido em água destilada, a uma concentração de 10 mg/L e ajustada para pH 12 com hidróxido de sódio (NaOH) 1M. A cada recipiente foi adicionado 0,5 mg/mL do catalisador. Inicialmente, a suspensão foi mantida sob agitação magnética no escuro por duas horas para garantir o equilíbrio de adsorção e dessorção. Em seguida, os sistemas foram submetidos às POAs: a fotocatálise, ativada por uma lâmpada de iluminação halógena (500W) sob agitação magnética, enquanto a piezocatálise ocorreu em um banho ultrassônico (60W) acoplado a um sistema de agitação mecânica. Alíquotas extraídas em intervalos regulares de 15 minutos foram centrifugadas e a concentração residual de AM foi quantificada via espectrofotometria UV-Vis (400 a 800 nm). Os dados brutos obtidos como transmitância foram tratados e convertidos em absorbância. A partir destes espectros, aplicou-se a Lei de Lambert-Beer para quantificar a concentração de Azul de Metileno ao longo do tempo, viabilizando o acompanhamento da cinética de reação do processo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise dos difratogramas pelo método de Scherrer, realizada no pico característico (111), evidenciou um alargamento progressivo da largura a meia altura, com o aumento do tempo de criomoagem, conforme observado nas Figuras 1 e 2. Esse comportamento confirma a redução contínua do tamanho médio dos cristalitos, resultando em 55,6, 25,5, 22,8 e 19 nm, respectivamente, para as amostras BTO-0, 15, 30 e 45.

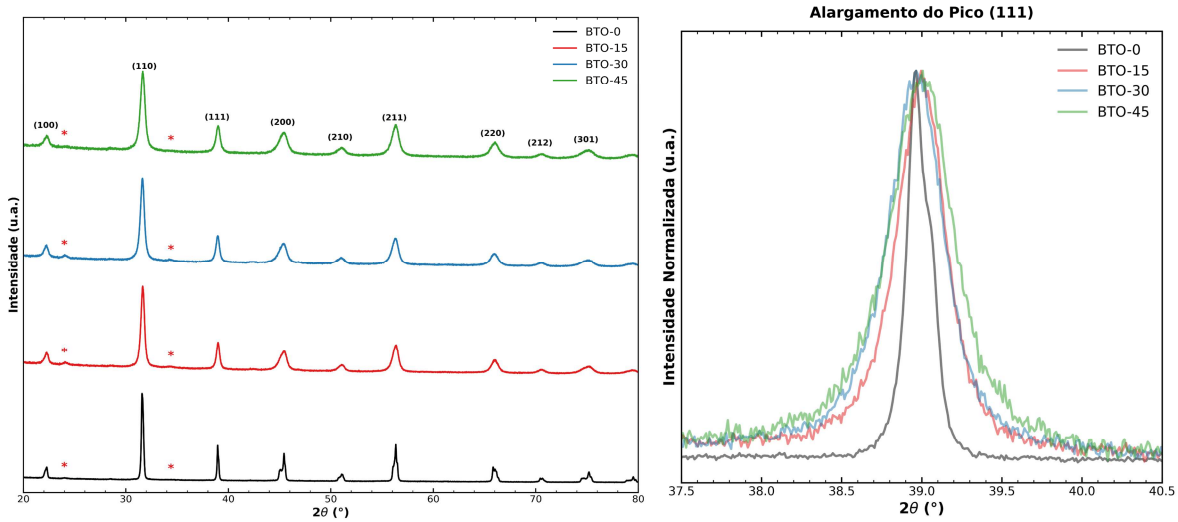


Figura 1 e 2 - Difratogramas comparativos das amostras de BTO-0, 15, 30 e 45 geral e do pico (111). Os asteriscos da figura 1 indicam a fase secundária identificada como Carbonato de Bário ($BaTiO_3$).

Os ensaios de varredura evidenciaram que o meio básico (pH 12) favorece a cinética da reação. Ao aplicar esta condição às demais amostras, os perfis cinéticos de pseudo-primeira ordem exibiram respostas distintas para cada mecanismo, evidenciados pelas constantes de velocidade indicadas na Tabela 1. As conversões dos dados brutos da espectrofotometria UV-Vis foram realizados pela aplicação da Lei de Lambert-Beer, que permitiram a construção das curvas de degradação relativa (C/C_0 em função do tempo).

Na fotocatálise, a amostra BTO-30 apresentou o melhor desempenho, atingindo uma constante de velocidade de k = 0,0162 min^{-1}, um incremento de 49% na eficiência em relação ao BTO-0 e uma melhora de 88% em comparação ao ensaio sem catalisador (fotólise). A piezocatálise por sua vez, obteve resultados expressivos para as amostras BTO-30 e BTO-45, com ambas registrando constantes cinéticas aproximadas de k = 0,033 min^{-1}. No período de 2 horas e 15 minutos, alcançou-se a degradação quase total do AM com a amostra BTO-45 e a degradação total com a amostra BTO-30. Esses dados demonstram uma melhoria de 31% em relação ao BTO-0 e um aumento de 111% em relação à sonólise (WANG *et al.*, 2022).

Tabela 1 – Dados da constante de velocidade k e variação relativa (em relação à amostra BTO-0), para os ensaios de piezo e fotocatálise.

Amostra	Constante "k" Fotocatálise	Variação Relativa	Constante "k" Piezocatálise	Variação Relativa
	min^{-1}	%	min^{-1}	%
Sem catalisador	0,0086	78,89	0,0157	62,05
BTO-0	0,0109	100	0,0253	100
BTO-15	0,0097	88,99	0,0168	66,4
BTO-30	**0,0162**	**149**	**0,0328**	**130**
BTO-45	0,0106	97,25	**0,0332**	**131**

Os dados em negrito destacam os melhores resultados para cada tipo de excitação.

CONCLUSÕES

O processamento e a nanoestruturação do BaTiO□ provaram ser estratégias determinantes para a melhoria de sua eficiência catalítica. Os dados evidenciam que a otimização do meio reacional em pH básico (12), aliada ao controle do tamanho do cristalito através da criomoagem, modula de forma eficaz os mecanismos oxidativos. Dessa maneira, a combinação técnica de adequação do ambiente químico com o aumento da área superficial ativa viabiliza catalisadores de resposta cinética melhorada, destacando o elevado potencial tecnológico do material e POAs para o tratamento de efluentes industriais.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação Araucária (FA) e à Universidade Estadual de Maringá (UEM) pelo suporte financeiro e estrutural.

REFERÊNCIAS

ISMAIL, G. A.; SAKAI, H. Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. Chemosphere, v. 291, p. 132908, 2022.

MASEKELA, D. *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, v. 16, n. 2, p. 104473, 2023.

WANG, K. *et al.* The Mechanism of Piezocatalysis. Advanced Materials, 2022.