

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

EVANDRO PORTO DOS SANTOS

**FOTODEGRADAÇÃO DO TRICLOSAN COM CaTiO_3 SINTETIZADO A PARTIR
DA CASCA DE OVO GALINÁCEO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

APUCARANA
2020

EVANDRO PORTO DOS SANTOS

FOTODEGRADAÇÃO DO TRICLOSAN COM CaTiO_3 SINTETIZADO A PARTIR DA CASCA DE OVO GALINÁCEO

PHOTODEGRADATION OF TRICLOSAN WITH CaTiO_3 SYNTHESIZED FROM GALLINACEOUS EGG SHELL

Dissertação de Mestrado apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - PPGEA, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, área de Desenvolvimento: Saneamento Ambiental.

Orientador (a): Prof.^a Dr.^a Ana Maria Ferrari Lima

Coorientador (a): Prof. Dr. Vítor Jorge Pais Vilar

APUCARANA
2020



[4.0 INTERNACIONAL](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Londrina



EVANDRO PORTO DOS SANTOS

**FOTODEGRADAÇÃO DO TRICLOSAN COM CATIO_3 SINTETIZADO A PARTIR DA
CASCA DE OVO GALINÁCEO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia Ambiental.

Data de aprovação: 13 de Agosto de 2020

Prof.^a Ana Maria Ferrari Lima, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.^a Andrea Sartori Jabur, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.^a Soraya Moreno Palacio, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 01/12/2020.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a lei divina e à minha família, em especial agradeço minha amada avó Clarice Lozardo Porto, por ter me proporcionado uma visão de mundo novo e por toda sua sabedoria transmitida. Minha digníssima mãe Jussara A. Xavier, meu maravilhoso irmão Leandro Porto Silveira, ela inspiração e criação que me deram, por todo apoio financeiro e moral, e todo amor prestado todos esses anos.

Aos amigos (as) Kepller Lima, Matheus Riezu, Ricardo Abib, Felipe Trindade, Luiza Holl, Vitória Monteiro, Heitor Sampaio, Jessica Uhlein Miritz, Phillippe Nacur, Ernesto Weierbacher Neto, Michelo Hamud, Igor Balieiro, Gabriel de Ávila, Evelyn Zöhler, Felipe de Paula, Ariel Colaço e Brayan Medina por sempre me ensinarem e fazerem parte de minha vida até o dia de hoje.

Agradecimento muito especial a todos os funcionários do Câmpus da UTFPR de Apucarana. Ao Técnico de laboratório Orlando Baron, aos terceirizados da segurança Caio Da Silva, Rogério Costa de Oliveira, da limpeza Rita De Cássia, aos professores: Dr. Edmilson Antonio Canesin, Dr. Fernando Alves da Silva. Dr^a. Alessandra Baron, Dr. Marcio Berezuk, Dr. Alessandro Bail, Dr^a. Ana Maria Ferrari, Dr^a Andrea Sartori Jabur, Dr^a. Ana Ueda, a Larissa Solano De Almeida pelas análises de MEV, entre muitos outros que sou grato pela disposição em colaborar com esta pesquisa.

Agradeço imensamente ao laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa da UTFPR Câmpus Apucarana (LAMAP) pelos equipamentos e todo suporte para realizar este estudo.

“... vou caminhando pisando em casca de ovo, porque na nossa vida, todo cuidado ainda é pouco, insisto, persisto no que é bom pra mim, porque a história continua, ainda não é o fim...”.

Criolo - Casca de ovo

RESUMO

SANTOS, EVANDRO P. FOTODEGRADAÇÃO DO TRICLOSAN COM CaTiO_3 SINTETIZADO A PARTIR DA CASCA DE OVO GALINÁCEO, 2020. 82 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em engenharia Ambiental (PPGEA), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana/Londrina, 2020.

A necessidade do desenvolvimento de métodos de tratamentos eficazes e economicamente viáveis para a remoção de poluentes da água é constante, assim como a valorização de resíduos com potencial agregado, como a casca de ovo galináceo, aplicada como fonte alternativa de cálcio em muitas áreas do conhecimento. Neste estudo, este resíduo foi utilizado na síntese do titanato de cálcio, que foi aplicado na fotocatalise heterogênea, na degradação do composto triclosan, poluente comumente encontrado em águas superficiais, organismos aquáticos, sedimentos, e até no leite materno. As cascas de ovos foram coletadas no Restaurante da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana, sendo as mesmas limpas e trituradas para posterior síntese do CaTiO_3 , via reação em estado sólido através de tratamento térmico. Os materiais sintetizados foram caracterizados através das técnicas de DRX e MEV, a fim de observar as características morfológicas apresentadas. Realizaram-se os ensaios de fotocatalise heterogênea com os materiais sintetizados com objetivo de degradar o poluente triclosan em dois reatores fotoquímicos. Os resultados foram acompanhados através da leitura em espectrofotômetro UV-Vis e CG-MS. Os dados demonstraram excelentes resultados da fotodegradação do poluente, apresentando 94,13% de degradação com 120 minutos de reação. Conclui-se que o resíduo pode ser utilizado como fonte alternativa de cálcio para síntese do CaTiO_3 e posteriormente aplicado na fotodegradação do triclosan.

Palavras-chaves: Fotocatalise heterogênea, triclosan, titanato de cálcio, casca de ovo galináceo.

ABSTRACT

SANTOS, EVANDRO P. PHOTODEGRADATION OF TRICLOSAN WITH CaTiO_3 SYNTHESIZED FROM GALLINACEOUS EGG SHELL, 2020. 82 p. Master's Thesis - Post-Graduation Program in Environmental Engineering (PPGEA), Federal Technological University of Paraná. Apucarana/Londrina, 2020.

The need to develop effective and economically viable and efficient treatment methods for removing pollutants from water is constant, as well as the valorization of residues with added potential, such as chicken eggshells, applied as an alternative source of calcium in different areas of knowledge. In this study, this residue has been used for the synthesis of calcium titanate, and its subsequent application in heterogeneous photocatalysis, over the triclosan compound, already found in surface water, aquatic organisms, sediments, and even in breast milk. The egg shells were collected from the Restaurant of the Federal Technological University of Paraná, Câmpus Apucarana, and they were cleaned and crushed for later synthesis of CaTiO_3 via solid state reaction through heat treatment. The synthesized materials were characterized using XRD and SEM techniques, in order to observe the developed morphological characteristics. Heterogeneous photocatalysis tests were carried out with the synthesized materials in order to degrade the pollutant triclosan in two photochemical reactors. The results were verified by reading on a UV-Vis spectrophotometer and GC-MS. The data demonstrated excellent results on pollutant photodegradation, presenting 94.13% of degradation with 120 minutes of reaction. It is concluded that the residue is extremely viable to be used as an alternative source of calcium for the synthesis of CaTiO_3 and later applied in the photodegradation of triclosan.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, triclosan, calcium titanate, gallinaceous eggs shell.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CaO	Óxido de Cálcio
CaTiO ₃	Titanato de Cálcio
CO ₂	Gás carbônico
DCCR	Delimitação Composto Central Rotacional
DRX	Difração de Raio-X
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia de Raio-X
eV	Elétron-volt g Grama
g mol ⁻¹	Massa molar
<i>k</i>	Constante cinética
L	Litro
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg L ⁻¹	Miligrama por litro
mA	Miliampères
mmHg	Milímetro de mercúrio
NBR	Normas Brasileiras
pH	Potencial de Hidrogeniônico
pHzpc	Ponto de Carga Zero
pKa	Constante de acidez
POAs	Processos Oxidativos Avançados
R ²	Coefficiente de determinação
rpm	Rotações por minuto
TiO ₂	Dióxido de Titânio
µL L ⁻¹	Microlitro por litro
α (Alfa)	Nível de significância
≈	aproximadamente

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural do triclosan.....	5
Figura 2. Representação do processo fotocatalítico sobre o semicondutor TiO ₂	7
Figura 3. Estruturas TiO ₂ , (a) anatase, (b) rutilo e (c) broquita.....	14
Figura 4. Representação do CaTiO ₃ , estrutura ortorrômbica e os seus precursores [TiO ₆] e [CaO ₁₂].	15
Figura 5. Fluxogramas (1-2) das etapas e procedimentos realizados na síntese do CaTiO ₃	24
Figura 6. Fluxogramas (a-b) dos procedimentos de fotodegradação do TCS.....	29
Figura 7. Esquema do reator fotoquímico (1).....	33
Figura 8. Representação do reator fotoquímico (2).....	35
Figura 9. Curva da análise termogravimétrica (ATG) da casca de ovo galináceo <i>in natura</i>	37
Figura 10. DRX da casca de ovo galináceo <i>in natura</i> e do TiO ₂ (Kronos).....	38
Figura 11. Difractogramas do CaTiO ₃ sintetizados a 700°, 900°, 1100°C.....	39
Figura 12. Ponto de carga zero obtidos dos materiais sintetizados a partir da casca de ovo galináceo <i>in natura</i>	42
Figura 13. Micrografias da casca de ovo galináceo <i>in natura</i> , ampliação de (a) 5000 e (b) 950 vezes.....	43
Figura 14. EDX da casca de ovo galináceo <i>in natura</i>	43
Figura 15. Micrografias dos materiais sintetizados a (a) 700°C e (b) 900°C com ampliação de 5000 vezes.....	44
Figura 16. EDX do material sintetizado a 700°C.....	45
Figura 17. EDX do material sintetizado a 900°C.....	46
Figura 18. Micrografia do material sintetizado a 1100°C, ampliação de 5000 vezes.....	47
Figura 19. EDX do material sintetizado a 1100°C.....	48
Figura 20. Diagrama de Pareto da fotodegradação do TCS com o CaTiO ₃ (700°C).....	52
Figura 21. Superfície de resposta da fotodegradação do triclosan utilizando o CaTiO ₃ (700°C) após 180 min, em pH 6,0.....	53
Figura 22. Diagrama de Pareto da fotodegradação do TCS com CaTiO ₃ (900°C).....	56
Figura 23. Superfície de resposta da fotodegradação do triclosan utilizando CaTiO ₃ (900°C) após 180 min em pH 6,0.....	57
Figura 24. Diagrama de Pareto da fotodegradação do TCS com CaTiO ₃ (1100°C).....	60

Figura 25. Superfície de resposta da fotodegradação do triclosan utilizando CaTiO_3 (1100°C) após 180 min, em pH 6,0.	61
Figura 26. Fotodegradação do TCS (10 mg L^{-1}) no reator (2) utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ dos CaTiO_3 sintetizado a partir da casca de ovo <i>in natura</i>	64
Figura 277. Ajuste cinético de pseudo primeira ordem da fotodegradação do triclosan (10 mg L^{-1}) no reator (2), utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C).	65
Figura 28. Cromatograma CG-MS da solução de TCS (10 mg L^{-1}).	67
Figura 29. Cromatograma CG-MS da fotodegradação do TCS (10 mg L^{-1}) após 5 min utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C), registrando 1 mg L^{-1} de H_2O_2	68
Figura 30. Cromatograma CG-MS da fotodegradação do TCS (10 mg L^{-1}) após 30 min utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C) e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2	68
Figura 31. Cromatograma CG-MS da fotodegradação do TCS (10 mg L^{-1}) após 1 hora utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C) e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2	69
Figura 32. Cromatograma CG-MS da fotodegradação do TCS (10 mg L^{-1}) após 120 min utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C) e registrando $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2	70
Figura 33. Imagens do ensaio de ecotoxicidade após 120 min de fotodegradação sobre o TCS (10 mg L^{-1}) utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C).	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Diferentes métodos para síntese do CaTiO_3 e suas propriedades obtidas.	16
Tabela 2. Parâmetros estabelecidos para o DCCR e análise de variância dos ensaios de fotodegradação deste estudo.	31
Tabela 3. Porcentagem dos elementos identificados no DRX dos materiais sintetizados a partir da casca de ovo galináceo <i>in natura</i>	40
Tabela 4. Tamanho médio de cristalito (DRX) dos materiais sintetizados a partir da casca de ovo galináceo <i>in natura</i>	40
Tabela 5. Resultados do EDX da casca de ovo galináceo <i>in natura</i>	44
Tabela 6. Resultados de EDX do material sintetizado a 700°C	45
Tabela 7. Resultados de EDX do material sintetizado a 900°C	46
Tabela 8. Resultados de EDX do material sintetizado a 1100°C	48
Tabela 9. DCCR da fotodegradação do TCS (10 mg L^{-1}) no reator (1) utilizando CaTiO_3	49
Tabela 10. Estimativa de efeitos da fotodegradação do TCS com CaTiO_3 (700°C). ..	50
Tabela 11. ANOVA da fotodegradação do triclosan utilizando CaTiO_3 (700°C).	51
Tabela 12. Valores críticos para fotodegradação do TCS utilizando CaTiO_3 (700°C)	54
Tabela 13. Estimativa de efeitos da fotodegradação do TCS com CaTiO_3 (900°C). ..	54
Tabela 14. ANOVA da fotodegradação do triclosan com CaTiO_3 (900°C).	55
Tabela 15. Valores observados na fotodegradação do TCS com CaTiO_3 (900°C). ...	58
Tabela 16. Estimativa de efeitos da fotodegradação do TCS com CaTiO_3 (1100°C).	58
Tabela 17. ANOVA da fotodegradação do triclosan com CaTiO_3 (1100°C).	59
Tabela 18. Valores críticos para fotodegradação do TCS com CaTiO_3 (1100°C)	61
Tabela 19. Fotodegradação do TCS (10 mg L^{-1}), reator (1) com CaTiO_3 ($1,0\text{ g L}^{-1}$). ..	62
Tabela 20. Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem para a fotodegradação do TCS (10 mg L^{-1}) com CaTiO_3 ($1,0\text{ g L}^{-1}$) após 120 min de reação no reator (2).	66
Tabela 21. Resultados das análises da ecotoxicidade após 120 min de fotodegradação do triclosan utilizando $1,0\text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C).	71

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO	3
2.1	OBJETIVO GERAL	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
3.1	MICROPOLUENTES.....	4
3.1.1	Triclosan	4
3.2	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	6
3.3	Cinética de Langmuir-Hinshelwood.....	8
3.4	processos oxidativos avançados.....	9
3.5	FATORES QUE INFLUENCIAM NO PROCESSO FOTOCATALÍTICO.....	10
3.5.1	Potencial Hidrogeniônico e Ponto de Carga zero	10
3.5.2	Massa de catalisador.....	11
3.5.3	Agentes Oxidantes	11
3.5.4	Geometria do reator.....	12
3.6	FOTOCATALISADORES	12
3.6.1	Dióxido de titânio	13
3.6.2	Titanato de cálcio.....	14
3.7	CASCA DE OVO GALINÁCEO	17
3.8	CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS	18
3.8.1	Análise Termogravimétrica	18
3.8.2	Difração de raios-X.....	18
3.8.3	Microscopia Eletrônica De Varredura	19
3.8.4	Cromatografia Gasosa.....	19
3.9	Análise Estatística.....	20
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	23

4.1	OBTENÇÃO e PREPARO DOS MATERIAIS.....	23
4.1.1	Obtenção das cascas de ovos galináceos.....	23
4.1.2	Preparação das cascas	23
4.2	SÍNTESE DO TITANATO DE CÁLCIO.....	26
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	26
4.3.1	Análise Termogravimétrica das cascas	26
4.3.2	Difração de raios-X.....	27
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	27
4.3.4	Ponto de Carga zero.....	28
4.4	ENSAIOS DE FOTODEGRADAÇÃO DO TRICLOSAN	28
4.4.1	Planejamento Fatorial (DCCR)	31
4.4.2	Preparo da solução de triclosan	31
4.4.3	Quantificação do triclosan	32
4.4.4	Ensaio de Adsorção/Dessorção.....	33
4.4.5	Ensaio de fotocatalise heterogênea.....	33
4.4.6	Ensaio de ecotoxicidade	35
5	RESULTADOS.....	37
5.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA CASCA DE OVO GALINÁCEO	37
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	38
5.3	PONTO DE CARGA ZERO.....	41
5.4	ANÁLISE DE MEV/EDX DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	42
5.5	DCCR da fotodegradação do Triclosan no reator (1).....	48
5.5.1	DCCR da fotodegradação do triclosan utilizando CaTiO_3 (700°C).....	50
5.5.2	Resultados da DCCR da fotodegradação do TCS utilizando CaTiO_3 (900°C).....	54
5.5.3	DCCR da fotodegradação do triclosan utilizando CaTiO_3 (1100°C).....	58
5.6	Fotodegradação do Triclosan NO REATOR (2)	62

5.7	Resultados DO CG-MS DA FOTODEGRADAÇÃO DO TCS	66
6	ANÁLISE DA ECOTOXICIDADE	70
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	73
8	REFERÊNCIAS.....	74

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), cerca de 2,1 bilhões de pessoas no mundo não têm acesso à água potável em casa, e 4,5 bilhões não possuem saneamento seguro. Dentre as 2,1 bilhões, 263 milhões de pessoas precisam gastar mais de 30 minutos de viagem para coletar água em pontos de abastecimento, e 159 milhões de pessoas ainda bebem água não tratada de córregos, lagos ou fontes de água superficiais (OMS, 2017).

Com isso, têm-se aumentado a preocupação da comunidade científica em relação a poluentes com baixo ou nenhum monitoramento, como por exemplo, o triclosan, presente em diversas substâncias químicas, tais como bactericidas, fármacos, pesticidas, produtos de higiene pessoal, entre outros (CHEN et al., 2012; ETZEL et al., 2018).

Embora parte do triclosan seja removida por processo de adsorção ou de biodegradação nas estações de tratamento de esgoto (ETE), concentrações significativas de triclosan têm sido encontradas nos efluentes tratados dessas estações (TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014; MONTASERI; FORBES, 2016).

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2000), por meio da Resolução nº 79 de 28 de agosto de 2000, estabelecem uma porcentagem máxima de triclosan de 0,3% do peso em produtos de higiene pessoal. O Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos, Food and Drug Administration (FDA, 2016), proibiu a venda sem receita médica de sabonetes que continham triclosan, pela falta de comprovação de diferença na eficiência bactericida quando comparado a outros sabonetes sem este composto.

Em virtude disso, alternativas de tratamentos têm sido avaliadas para aumentar os níveis de remoção de micropoluentes como o triclosan. Dentre eles, podem-se citar processos como ozonização, lodos ativados, adsorção e fotocatalise heterogênea, técnica que apresenta destaque na degradação de micropoluentes (GONÇALVES et al., 2004; CHEN et al., 2012).

Entre essas alternativas está a casca de ovo galináceo. Este resíduo biológico tem sido muito utilizado como fonte alternativa para obtenção do óxido de cálcio quando submetido a tratamento térmico, devido à sua composição rica em CaCO_3

(GRALIK et al., 2014; MITTAL et al., 2016; RODRIGUES; ÁVILA, 2017; ZAMAN et al. 2018).

Este resíduo é gerado por diversos setores, principalmente na indústria alimentícia, incubadoras de granjas e aviários. O crescente consumo de ovos, devido ao constante crescimento populacional, gera um enorme volume de resíduo de cascas de ovo, com estimativa de ultrapassar 7,2 milhões de toneladas descartadas por ano no mundo (ABPA, 2015; LÓPEZ, 2016).

A disposição final deste material geralmente é feita em lixões sem qualquer pré-tratamento, podendo acarretar sérios problemas ambientais, sendo necessário encaminhar esse resíduo a um aterro controlado, onde o mesmo pode ser utilizado na impermeabilização do solo, evitando o odor da biodegradação das cascas, atraindo ratos, vermes, entre outros, possibilitando risco à saúde pública (ABPA, 2015; LÓPEZ, 2016).

Portanto, o estudo da valorização da casca de ovo galináceo possui alto potencial, por ser uma fonte rica e abundante de carbonato de cálcio, possibilitando agregar alto interesse econômico, científico e ambiental (GRALIK et al., 2014; RODRIGUES; ÁVILA, 2017).

Neste contexto, o presente estudo utilizou o dióxido de titânio e cascas de ovos *in natura* para sintetizar o titanato de cálcio (CaTiO_3), e aplicar o material como catalisador na fotodegradação do triclosan (GRALIK et al., 2014).

O CaTiO_3 é um material do tipo perovskita que tem atraído cada vez mais estudos devido às suas propriedades eletrônicas e estruturais, possibilitando aplicação em diversas áreas do conhecimento, incluindo a aplicação na fotocatalise para a degradação de muitos compostos, principalmente orgânicos (ARAÚJO et al., 2016; ZHANG et al., 2016; LACA et al., 2017).

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar o CaTiO_3 a partir da casca de ovo galináceo *in natura* como fonte alternativa de cálcio e aplicar o material sintetizado na degradação fotocatalítica do triclosan, buscando agregar valor econômico ao resíduo e contribuir para a minimização dos impactos ambientais causados por estes compostos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese do CaTiO_3 via reação no estado sólido, utilizando a casca de ovo galináceo *in natura* (branca), como fonte alternativa de óxido cálcio;
- Caracterização estrutural e morfológica do material sintetizado;
- Aplicação do CaTiO_3 como catalisador na degradação do poluente triclosan em meio aquoso por fotocatalise heterogênea;
- Otimização do processo de fotodegradação do triclosan por meio do delineamento composto central rotacional (DCCR);
- Avaliação da ecotoxicidade do poluente após tratamento por fotocatalise heterogênea frente ao bioindicador *Lactuca sativa*.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 MICROPOLUENTES

Os micropoluentes classificados como Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), permanecem por um longo período de tempo no ambiente, se bioacumulam em tecidos gordurosos de seres vivos, e são resistentes à biodegradação, apresentando toxicidade aguda e crônica. Esses micropoluentes emergentes só podem ser detectados e quantificados por técnicas analíticas mais complexas, devido aos mesmos estarem presentes em concentrações muito baixas no ambiente aquático (BILA; DEZOTTI, 2007; VETTORELLO et al., 2017).

A variedade dos poluentes emergentes é extensa. Dentre eles, destacam-se os agrotóxicos e os fármacos, por estarem associados às atividades endócrinas, que podem levar a alterações ou bloqueios nas ações hormonais naturais de um ser vivo. Situações como essas estão ainda em estudo para melhor avaliar os reais efeitos desses poluentes, entre eles o biocida triclosan, amplamente utilizado em produtos de higiene pessoal e produtos de limpeza (ADGENT et al., 2015; AJAO et al., 2015; GAO et al., 2015; SANTOS et al., 2016; ETZEL et al., 2018).

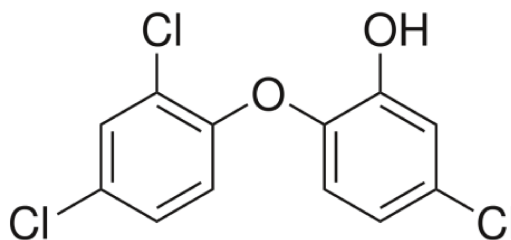
3.1.1 Triclosan

O triclosan (TCS) ou 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)-fenol, é um composto orgânico, sintético e lipofílico, sendo um forte agente antimicrobiano capaz de inibir o crescimento de bactérias, fungos e vírus, sendo muito utilizado em vários produtos de higiene pessoal, como sabonetes, desodorantes bactericidas, e cremes dentais (TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014).

O TCS é um composto não ionizável em pH neutro (pKa de 8,1) e relativamente não volátil, com uma pressão de vapor de 4×10^{-6} mmHg. Possui massa molecular de 289,54 g mol⁻¹, sendo pouco solúvel em água (12 mg L⁻¹ a 20°C), exceto em pH alcalino, e também possui elevada solubilidade na maioria dos solventes orgânicos. Apresenta estabilidade térmica elevada, o que permite sua incorporação em vários materiais, dentre eles os plásticos (DING et al., 2012; CHEN et al., 2012).

O TCS possui coeficiente de partição octanol-água relativamente alto (*log K_{ow}* de 5,4), ou seja, na forma protonada, esse composto pode ser sorvido em sedimentos de ambientes aquáticos. A estrutura do triclosan é composta por um grupo fenol e átomos de cloro, como se pode observar na Figura 1 (TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014).

Figura 1. Fórmula estrutural do triclosan.



Fonte: Adaptado de Tiburtius et al. (2014).

O triclosan sob exposição solar e especialmente em meio aquoso alcalino, sofre fotólise sendo degradado em dibenzodioxinas policloradas (TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014). O mesmo ainda pode se degradar em policlorodibenzopdioxinas (PCDDs), que são altamente persistentes no ambiente e algumas, como a 2,4-DCDD, associadas a atividades cancerígenas (DING et al., 2012).

O TCS está inserido na classe de compostos considerados desreguladores endócrinos, por afetar o sistema endócrino dos seres humanos e da biodiversidade, podendo alterar o metabolismo, causando, por exemplo, problemas no sistema reprodutivo e feminização de peixes, alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos, diminuição da eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas (AJAO et al., 2015; BILA; DEZOTTI, 2007; GAO et al., 2015).

Agüera et al. (2003) desenvolveram métodos analíticos para determinação e quantificação de traços de triclosan e bifenol em sedimento marinho e águas residuais urbanas, utilizando a técnica de GC-MS com ionização química negativa e LC-MS com ionização por eletrospray. Os métodos envolveram técnicas analíticas para o preparo das amostras, como extração em fase sólida e extração líquido-líquido pressurizada. Os resultados demonstraram que há presença de triclosan em todas as amostras, sendo a concentração na faixa de 0,8 a 37,8 g L⁻¹ nas águas residuais e 0,27 e 130,7 g kg⁻¹ nas amostras de sedimento.

Desta forma alguns estudos desenvolveram materiais e métodos para a degradação destes compostos, como Liu et al. (2013), que utilizaram fotólise direta sob o triclosan e alcançaram degradação de 50% em 30 min, porém identificaram a formação do intermediário 2,7-DCDD, sendo este um composto mais tóxico do que o triclosan. Ao empregar nanotubos de TiO₂ combinado com radiação UV-Vis, obtiveram fotodegradação de 67% em 30 min, sem a presença do intermediário.

3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O estudo da fotocatalise heterogênea foi primeiramente reportado no início dos anos 70 por Fujishima e Honda (1972), baseada na interação da reação da luz com um semicondutor fotoativo. Essa técnica leva à mineralização de poluentes orgânicos, levando à aceleração da oxidação desses compostos, que muitas vezes são hidrocarbonetos persistentes e tóxicos, sendo possível decompor resíduos complexos a sais inorgânicos, gás carbônico (CO₂) e água. Neste sentido, a fotocatalise heterogênea tem sido alvo de inúmeros estudos aplicados à degradação de efluentes tóxicos (OLIVEIRA et al., 2012; SANTOS et al., 2015).

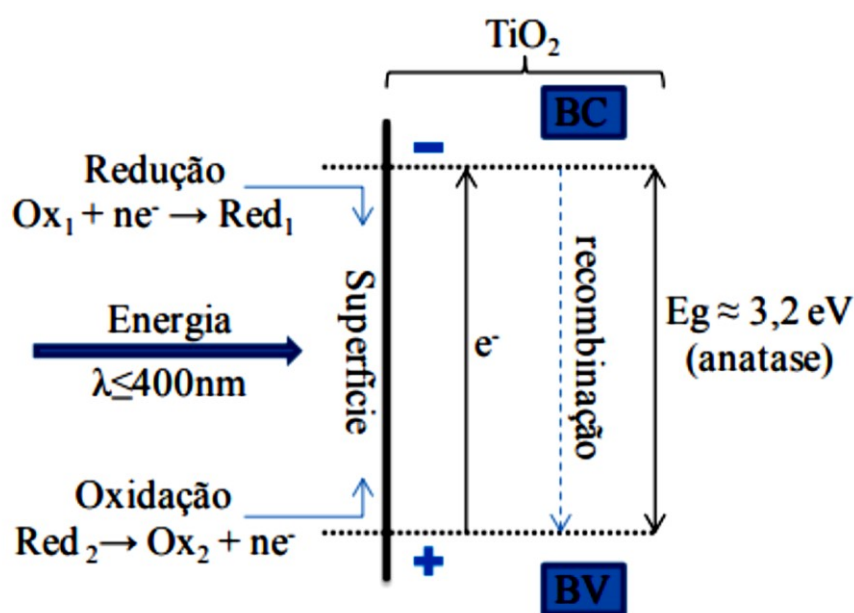
A técnica pertence à classe dos Processos Oxidativos Avançados (POA), e se baseia na incidência de radiação sob um semicondutor, onde ocorre a absorção dos fótons e excitação eletrônica de determinados óxidos semicondutores. A eficiência de um catalisador depende de diversas propriedades, como a distribuição do tamanho de partícula, sua área específica, energia de *band gap*, composição química, além das condições do meio de reação (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; HERRMANN, 1999; FERRARI-LIMA et al., 2013).

Segundo Herrmann (1999), quando a energia incidente for igual ou superior à energia de *band gap*, os elétrons são excitados da sua banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), levando à formação de pares de elétron-lacuna, com potencial para formação de radicais ([•]OH) a partir das moléculas de água presentes sendo estes radicais altamente oxidantes quando em contato com compostos orgânicos, podendo mineralizar o mesmo por completo.

Um catalisador na presença de uma fase líquida ou gasosa adsorve o adsorbato e ocorre a transferência eletrônica, enquanto lacunas positivas são fornecidas às moléculas doadoras de elétrons para o sólido, como no caso de

hidrocarbonetos aromáticos que contenham insaturações, onde reações de adição ocorrem e o oxigênio reage com o radical orgânico presente, o que forma radicais peróxidos, e a formação de hidroxilados como produto, como representado na Figura 2 (HERRMANN, 1999; FERRARI-LIMA et al., 2013; ARAÚJO et al., 2016).

Figura 2. Representação do processo fotocatalítico sobre o semicondutor TiO_2 .



Fonte: Adaptado de Ferrari-Lima et al. (2013).

Caso os compostos em solução absorvam luz na região da emissão da radiação, tanto o catalisador quanto as moléculas competirão pelos fótons, ocorrendo o processo de fotólise e fotocatalise simultaneamente, podendo predominar um ou outro processo, reduzindo a eficiência do processo de fotodegradação (HERRMANN, 1999; HERRMANN, 2010; FERRARI-LIMA et al., 2013).

Existe uma gama de fontes artificiais de radiação utilizadas: luz negra, germicida, simuladores de luz solar, entre outras. Nos processos fotocatalíticos, normalmente são utilizadas lâmpadas de mercúrio de baixa, média e alta pressão e lâmpadas de xênon, para gerar radiação ultravioleta (NOGUEIRA et al., 2007; ANDRADE et al., 2015).

Um dos materiais promissores para a fotocatalise heterogênea é o CaTiO_3 , com a possibilidade de diferentes aplicações. Huo et al. (2014) investigaram a

fotodegradação do corante alaranjado de metila utilizando o CaTiO_3 e obtiveram 96% de remoção após 3 horas sob irradiação UV-Vis.

3.3 CINÉTICA DE LANGMUIR-HINSHELWOOD

A cinética de uma reação de fotocatalise heterogênea pode ser obtida experimentalmente correlacionando a concentração do analito com o fluxo de fótons absorvidos, a incidência da radiação no reator e tempo de irradiação no catalisador.

Faz-se necessário a obtenção de muitos parâmetros, como a distribuição de tamanho das partículas do fotocatalisador, a direção do espalhamento de luz, o fluxo de fótons incidentes atravessando o reator sem serem absorvidos, entre outros, dificultando a obtenção das variáveis cinéticas. Sendo assim, a obtenção de expressões cinéticas considera apenas o tempo de irradiação como a única variável. Entretanto, tal consideração pode levar a uma imprecisão dos resultados (MALATO et al., 2009; OHTANI, 2010).

Frequentemente a cinética de fotodegradação de hidrocarbonetos em meio aquoso segue o mecanismo do modelo de Langmuir-Hinshelwood, a partir da lei de velocidade dada pela Equação (3.1) (HERRMANN, 1999).

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta \quad \text{Eq (3.1)}$$

Sendo:

r é a taxa de reação em $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$;

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 ocupada pelo substrato, dada pela equação de Lagmuir-Hinshelwood (Eq. 3.2):

$$\theta = \frac{KC}{1+KC} \quad \text{Eq (3.2)}$$

Quando a concentração do substrato é alta, $KC \gg 1$ na Equação 3.2, a reação se ajusta a uma cinética de ordem zero na Equação (3.3):

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \quad \text{Eq (3.3)}$$

Integrando de $C=C_0$ em $t=0$ até $C=C$ em um tempo “ t ” qualquer, obtém-se a Equação (3.4):

$$C_0 - C = kt \quad \text{Eq (3.4)}$$

Se a concentração do substrato é baixa, $1 \gg KC$, assim obtém se a Equação (3.5) de pseudo de primeira ordem:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kKC \quad \text{Eq (3.5)}$$

Integrando tem-se a Equação (3.6):

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = kapt \quad \text{Eq (3.6)}$$

A partir da Equação (3.6), 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.

3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são empregados nos processos de tratamento água e efluentes, onde são capazes de degradar parcial ou totalmente muitos compostos orgânicos, entre eles os poluentes persistentes. A reação ocorre através da ação de um agente oxidante, como ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), bromato de potássio ($KBrO_3$), persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$), entre outros, levando a formação de radicais hidroxilas ($HO\bullet$), responsáveis por iniciar reações em cadeia, gerando radicais secundários, e intermediários mais oxidados (ROCHA et al., 2010).

Muitos métodos têm sido considerados no desenvolvimento de uma abordagem eficiente para os POPs, como fotólise, fotocatalise heterogênea, ozonólise, oxidação, entre outros além das combinações entre $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$, $\text{O}_3/\text{UV-Vis}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$. E muitas combinações de POAs existem efeitos de sinergia, ou seja, há uma melhora no desempenho da reação devido à soma de duas (ou mais) técnicas (KASIRI; KHATAEE, 2011; OTSUKA-YAO-MATSUO ET AL., 2003).

3.5 FATORES QUE INFLUENCIAM NO PROCESSO FOTOCATALÍTICO

3.5.1 Potencial Hidrogeniônico e Ponto de Carga zero

O Potencial Hidrogeniônico (pH) do meio reacional exerce grande influência sobre a atividade fotocatalítica, a interação eletrostática entre a superfície do catalisador e o poluente, assim como o tamanho dos agregados formados na superfície do catalisador, a carga das partículas, a posição das bandas de valência e condução, são afetados pelo pH da solução aquosa (GOGATE; PANDIT, 2004). Essa interação eletrostática entre a superfície do semicondutor, solventes, moléculas, substrato e radicais formados durante a oxidação fotocatalítica, são fortemente dependentes do pH do meio (NOGUEIRA et al., 2007; AHMED et al., 2011; FERRARI et al., 2019).

Desta forma a influência do pH na fotocatalise heterogênea utilizando CaTiO_3 apresenta alterações conforme o composto utilizado, porém demonstrou melhor desempenho na eficiência em pH mais alcalino, como visto no estudo de Ferrari et al. (2019), onde o CaTiO_3 sob radiação UV-Vis apresentou valores de pH 11,2 com 1,0 g L^{-1} de catalisador, sob a fotodegradação do azul de metileno presente em águas residuais têxteis e efluentes de curtume.

A variação de pH altera as condições de oxidação/redução da interface do semicondutor, influenciando no processo de adsorção e dessorção do mesmo. Essa interação eletrostática entre a superfície do material e o poluente é dependente do pH do meio e do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do semicondutor, sendo esta, uma variável determinante para a eficiência na degradação dos compostos presentes no processo fotocatalítico (GOGATE e PANDIT, 2004)

Se o pH da solução for menor que o pH_{PCZ} do semiconductor, a superfície conterà prótons em excesso, havendo alta capacidade de adsorver ânions. E se o pH da solução for igual ao pH_{PCZ} , à superfície estará neutra e não haverá interação eletrostática. Enquanto se o pH da solução for maior que o pH_{PCZ} a superfície estará carregada negativamente e as partículas terão alta capacidade de adsorver cátions (LEE et al., 2011).

3.5.2 Massa de catalisador

No processo de fotocatalise heterogênea, o desenvolvimento da reação constantemente aumenta conforme o aumento da concentração de catalisador até um valor limite, que dependerá da geometria e das condições de trabalho do fotoreator (MALATO et al, 2009), até que se atinja a máxima quantidade de catalisador em que todas as partículas são totalmente iluminadas, onde o excesso de partículas pode mascarar parte da superfície fotossensível (HERRMANN, 1999; GOGATE e PANDIT, 2004; FERRARI-LIMA et al., 2013).

Segundo Herrmann (1999), reatores solares com coletores possuem ponto ótimo de concentração de catalisador de apenas $0,2 \text{ g L}^{-1}$, enquanto reatores batelada chegam até $2,5 \text{ g L}^{-1}$, porém, tal fator varia de acordo com cada sistema, sendo diretamente dependente da composição e concentração do fluido (GOGATE; PANDIT, 2004).

3.5.3 Agentes Oxidantes

Processos utilizando agentes oxidantes como o ozônio (O_3) e Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2), está presente em alguns tratamentos de água e efluentes. O H_2O_2 sob irradiação UV ocasiona a quebra da ligação O-O de sua molécula, gerando radicais hidroxila (HO^\bullet) que possuem capacidade de degradação de alguns poluentes, do tipo: corantes, fármacos, agrotóxicos, etc (KASIRI e KATHAEE, 2011; SHU et al., 2006; ROCHA et al., 2010; FERRARI-LIMA et al., 2013).

O peróxido de hidrogênio é um dos agentes oxidantes muito utilizados nos POAs, pois quando sob irradiação UV-Vis ocasiona a quebra da ligação O-O de sua

molécula, gerando radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$) que possuem capacidade de degradação de alguns poluentes, do tipo: corantes, fármacos, agrotóxicos, entre outros (FERRARI-LIMA et al., 2013).

A determinação da concentração ótima de agentes oxidantes a ser utilizada é fundamental para a eficiência do processo, onde altas concentrações de alguns agentes oxidantes, como o H_2O_2 , podem gerar um residual que interfere na geração de radicais hidroxilas, e as reações nos POAs podem levar a formação de compostos ainda mais tóxicos e menos biodegradáveis dos que os compostos em estudo (KASIRI; KHATAEE, 2011).

3.5.4 Geometria do reator

Informações sobre a geometria de um reator são de extrema importância, assim como a distância entre a fonte de radiação e a superfície onde ocorre a absorção da mesma. A fonte de energia e o material do reator são fatores determinantes na escolha de um sistema fotocatalítico, sendo que na literatura, diversas configurações de reatores operando nesses sistemas já são encontradas (HERRMANN, 2010; BENETTI et al., 2016).

Os projetos de reatores fotocatalíticos devem considerar o modelo que obtenha elevada área superficial catalítica, para que haja a melhor interação possível entre o catalisador e a radiação. Exemplos de geometrias de reatores fotocatalíticos são: monolítico, leito empacotado fixo, leito fluidizado, fluxo anular e fluxo multi-anular (BOYJOO et al., 2017).

Reatores fotocatalíticos também podem ser classificados em dois grupos principais, (1) fotocatalisador suspenso e (2) fotocatalisador imobilizado em veículo inerte e contínuo. Diversos reatores desses são utilizados no tratamento fotocatalítico, e a principal diferença entre eles é que o reator (1) requer uma unidade de separação adicional à jusante para a recuperação do fotocatalisador, enquanto o segundo reator (2) permite uma operação contínua (CHONG et al., 2010).

3.6 FOTOCATALISADORES

A fotoatividade de um catalisador depende de diversas propriedades, químicas, estruturais e superficiais como: área específica, distribuição do tamanho de partículas, *band gap*, porosidade, composição do material, entre outros (AHMED et al., 2011). Fatores como atividade química, estabilidade em diferentes condições de operação, disponibilidade e praticidade devem ser considerados na escolha de um fotocatalisador (FERRARI-LIMA et al., 2013).

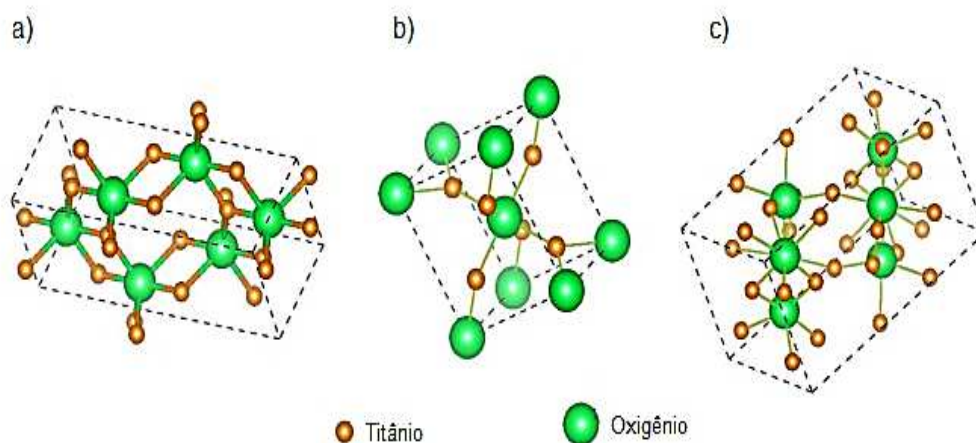
Vários semicondutores têm sido utilizados como catalisadores na fotocatalise: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , Nb_2O_5 , entre outros. Destaque para o TiO_2 que tem sido adotado na degradação de poluentes contidos na água (OHTANI, 2010; AHMED et al., 2011), sendo muito utilizado na fotocatalise heterogênea devido às suas características físico-químicas e à possibilidade de aplicação em diferentes áreas, incluindo catálise e fotocatalise ambiental (SANTOS et al., 2015; EL-SHEIKH et al., 2017). A modificação do TiO_2 com outros compostos pode ter um efeito sinérgico na sua eficiência. Um exemplo é a adição de óxido de cálcio (CaO), para formar o titanato de cálcio (CaTiO_3) em diversas estruturas morfológicas (ATHAYDE et al., 2016).

3.6.1 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor, encontrado na natureza em três fases cristalinas (Figura 3): anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal), broquita (ortorrômbica), sendo a fase anatase frequentemente utilizadas na fotocatalise. O TiO_2 apresenta energia da *band gap* corresponde a 3,02, 3,14 e 3,20 eV, para as fases rutilo, broquita e anatase, respectivamente, correspondendo à energia com comprimentos de onda menores que 387 nm, na região do ultravioleta (HANAOR; SORRELL, 2010; DARBANDI; DICKERSON, 2016).

O TiO_2 é um dos catalisadores mais estudados na fotocatalise devido às suas características físico-químicas, possuindo alta estabilidade química e resistência à fotocorrosão, além do uso em ampla faixa de pH, ser relativamente de baixo custo e de baixa toxicidade aos seres humanos quando em baixa concentração, sendo muito relevante no estudo da fotocatalise. Suas propriedades físico-químicas dependem de sua fase cristalina, tamanho e forma das partículas, grau de cristalinidade e análise textural (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; FERRARI-LIMA et al., 2013).

Figura 3. Estruturas TiO_2 , (a) anatase, (b) rutilo e (c) broquita.



Fonte: Adaptado de Vitoreti et al. (2017).

O TiO_2 pode ser sintetizado por diferentes rotas, obtendo o mesmo na forma de cristais, filmes, pós, nanotubos, entre outros. (Ahmadi et al., 2015; Benetti et al., 2016). As rotas de síntese mais empregadas em fase gasosa são: CVD (*Chemical Vapour Deposition*) e a oxidação em chama (SCHAEFER et al., 2013). Já os métodos em fase líquida são preferíveis para a obtenção de filmes e pós, pois se tem o controle estequiométrico dos reagentes, garantindo maior controle da morfologia desejada. Dentre as sínteses mais reportadas estão: métodos de microemulsão (ZIELINSKA et al., 2010), precursores poliméricos (GONDAL et al., 2013) e sol-gel (MUTUMA et al., 2015).

Sarkar, Chakraborty e Bhattacharjee (2015), investigaram um sistema com fotorreator empacotado sob operação contínua, utilizando TiO_2 imobilizado em alginato, sendo capaz de remover completamente ibuprofeno, carbamazepina e atenolol. Afirmando que o processo é capaz de remover tais fármacos citados em grandes volumes de efluente.

3.6.2 Titanato de cálcio

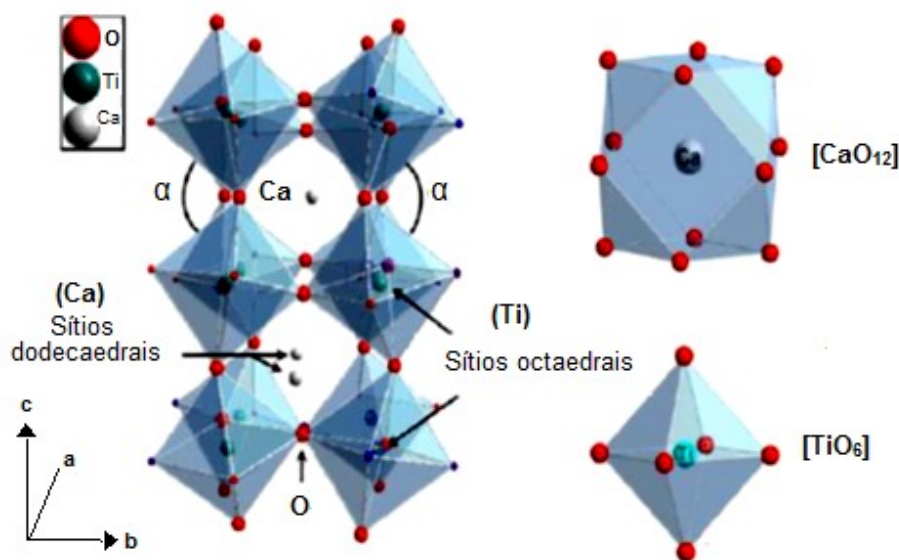
O titanato de cálcio (CaTiO_3) é um composto de estrutura perovskita com excelentes propriedades dielétrica, catalítica, fotoluminescente, entre outras, apresentando energia da *band gap* corresponde a 3.57 eV (PORTIA et al., 2020).

Foi descoberto no século XIX pelo geólogo *Gustav Rose* (1839), que atribuiu o termo “perovskita” à morfologia do composto, em homenagem ao mineralogista russo Lev Perovskita (1792-1856), devido o mesmo descobrir que o composto quando sintetizado apresenta sempre a mesma estrutura cristalina da perovskita mineral (NOGUEIRA et al., 2009; ZHUANG et al., 2014).

O CaTiO_3 tem sido utilizado em muitos estudos por apresentar importantes propriedades fotoluminescentes à temperatura ambiente, condição que está relacionada diretamente ao método de síntese, à temperatura do tratamento térmico e o tempo ao qual é submetido para a formação do composto, uma vez que estes parâmetros influenciam no arranjo estrutural do mesmo (AFGHAHI et al., 2017; ATHAYDE et al., 2016; MOREIRA et al., 2009; ZHUANG et al., 2014).

A estrutura do CaTiO_3 (Figura 4) é formada através do arranjo entre TiO_6 e CaO_{12} , onde cálcio encontra-se localizado na parte central da estrutura cúbica exercendo ligação com oito átomos de titânio, presentes nos vértices, que por sua vez, estão ligados adjacentes a doze átomos de oxigênio, localizados nas arestas da estrutura (ATHAYDE et al., 2016; CESCNETO et al., 2018).

Figura 4. Representação do CaTiO_3 , estrutura ortorrômbica e os seus precursores $[\text{TiO}_6]$ e $[\text{CaO}_{12}]$.



Fonte: Adaptado de Moreira et al. (2009).

Diversas metodologias descrevem a síntese do CaTiO_3 , sendo que as principais são: reação de estado sólido, Co-precipitação, sol gel, hidrotérmica, micro-ondas, entre outras, com características obtidas de acordo com os métodos de

síntese, como apresentado na Tabela 1 (ATHAYDE et al., 2016; BRANKOVIC et al., 2007; PATIL; SRINIVASA; DHARWADKAR, 2007; ZHUANG et al., 2014; ZHANG et al., 2016; AFGHAHI et al., 2017).

Tabela 1. Diferentes métodos para síntese do CaTiO_3 e suas propriedades obtidas.

Método de síntese	Calcinação (°C)	Percursos	Partícula (nm)	Aglomerção	Pureza	Observação
Estado sólido	1100-1400	Óxidos, hidróxidos e sais inorgânicos.	>1000	Moderada	Baixa	Necessário mistura mecânica
Co-precipitação	~800	Óxidos, sais inorgânicos e alcóxidos.	>10	Alta	Alta	A lavagem pode causar alterações em alguns cátions
Sol-gel	800-1000	Nitrato	>10	Moderada	Excelente	Controle preciso da composição do material final
Hidrotérmica	Não necessita	Hidróxidos e sais inorgânicos	>100	Baixa	Muito alta	Requer altas pressões (>15mpa)
Spray: congelamento a seco	~900	Sais orgânicos e inorgânicos	>10	Baixa	Excelente	Alto controle da morfologia
Spray pirólise	700-1000	Sais inorgânicos	>10	Baixa	Alta	Formação de partículas esféricas, sem aglomeração e alta área específica.
Micro-ondas	600-800	Óxidos e sais inorgânicos	>100	Baixa	Excelente	Calcinação rápida

Fonte: Adaptado de Athayde et al. (2016).

Wu et al. (2016) realizaram a síntese da hidroxiapatita, usando fosfato dicálcico desidratado e casca de ovo em pó através de moinho de bolas por 1h e subsequente tratamento térmico a 1000°C/1h. Gralik e Biava (2019) realizaram a utilização da casca de ovo de consumo doméstico como fonte alternativa de cálcio misturada ao TiO_2 (Cristal do Brasil, 99%) para a síntese do titanato de cálcio (CaTiO_3)

com estrutura perovskita através de um moinho de bolas planetário por duas horas a seco, em sequência, o tratamento térmico a 1200°C por 13 horas.

Otsuka-Yao-Matsuo et al. (2003) propuseram a junção de CaTiO₃ e TiO₂ e observaram um aumento na atividade fotocatalítica na degradação de azul de metileno, e Zhuang et al. (2014) avaliaram a foto-oxidação de arsênio (III) para o estado (V) utilizando o CaTiO₃ sintetizado através de tratamento térmico e observaram 98,4% de remoção do mesmo.

Ferrari et al. (2019), utilizaram o CaTiO₃ sintetizado a 900°C para a fotodegradação do azul de metileno presente em águas residuais têxteis e efluente de curtume sob radiação UV-Vis. Os resultados para a fotodegradação dos efluentes reais após 240 min de irradiação alcançaram 45% de redução de DQO para os dois efluentes.

3.7 CASCA DE OVO GALINÁCEO

A casca do ovo galináceo (*Gallus gallus domesticus*) é considerada uma biocerâmica natural, porosa, composta por aproximadamente 94% de carbonato de cálcio (CaCO₃), 1% de fosfato de cálcio, 1% de carbonato de magnésio e aproximadamente 4% de matéria orgânica, essencialmente glicoproteínas que se encontram presentes na película interna que reveste a casca, sendo variável tais informações de acordo com o tipo de casca de galinha analisada, ou seja, a composição da casca de ovo irá mudar de acordo com a espécie do animal e da tipo de alimentação fornecida ao mesmo (VILA, 2010; LACA; LACA; DÍAZ, 2017; RODRIGUES; ÁVILA, 2017).

De acordo com a ABPA (Associação Brasileira de Proteína Animal), o Brasil detém 3% da produção mundial, sendo produzido mais de 3,83 bilhões de dúzias em 2019, representando aumento de 6,3% em relação ao ano de 2018, equivalente a 226,92 milhões de dúzias a mais. Também em 2019, o consumo per capita de ovos entre os brasileiros saltou de 212 em 2018 para 230 unidades.

A geração desse resíduo considerado de classe II - A (não inerte) conforme a Política Nacional de Resíduos Sólidos – lei nº 12.305, de agosto de 2010, e a norma NBR 10004 (ABNT, 2004), é frequente e expansiva, e se estima que sejam gerados

no Brasil cerca de 2 milhões de toneladas de resíduos de casca de ovo por ano (ABPA, 2015).

Estudos da utilização desse resíduo biológico têm crescido expansivamente; Elabbas et al. (2016) aplicaram a casca de ovo em pó para adsorver íons Cr (III) do processo de curtume. Angelis et al. (2017), sintetizaram a hidroxiapatita a partir da casca de ovo para aplicação como adsorvente para remoção de Níquel (Ni^{2+}) em solução. Abdel-khalek, Rahman e Francis (2017), utilizaram com sucesso a casca como bioadsorvente para remoção de corantes.

3.8 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

3.8.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (ATG) é uma técnica que permite identificar os prováveis comportamentos térmicos sob a perda de massa em função da temperatura, na qual uma amostra é submetida a aquecimento controlado durante a decomposição, oxirredução, fusão, entre outros processos envolvidos (VIEIRA et al., 2017; RODRIGUES; ÁVILA, 2017).

3.8.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) é uma das técnicas para a caracterização da estrutura cristalina de muitos materiais, usada desde simples análises morfológicas até a identificação dos elementos presentes da amostra. Simplificando, a técnica consiste em incidir um feixe de raios-X sobre a rede cristalina do material em estudo, permitindo assim obter informações cristalográficas simples, ou até análises mais complexas, como o tamanho dos cristalitos (CALLISTER, 2000; SILVA et al., 2008).

A largura, posição e intensidade dos picos adquiridos na leitura permitem identificar e quantificar as fases cristalinas, relacionando a distância interplanar (d) e a intensidade do pico, que podem ser descritas pela Equação (3.7) lei de *Bragg*:

$$n = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

Eq (3.7)

Onde: n é um número inteiro do comprimento de onda da radiação incidente (λ), d_{hkl} é a distância interplanar, sendo h , k e l correspondem aos índices de *Miller*, e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado. O tamanho do cristalito pode ser calculado a partir da Equação (3.8) de *Scherrer*:

$$D = \frac{kX\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq (3.8)}$$

Onde: D é o tamanho do cristalito em Å; $k= 0,94$ é uma constante; λ é o comprimento de onda da radiação em Å (CuK α 1, $\lambda = 1,54$ Å); $\beta= B-b$, sendo “B” o alargamento à meia altura do pico de maior intensidade ou FWHM (*Full Width at Half Maximum*), e “b” o alargamento à meia altura do pico de maior intensidade de uma amostra padrão com tamanho de partícula maior que 2 μm ; e θ é o ângulo de *Bragg* do pico de maior intensidade (FERRARI-LIMA et al., 2013).

3.8.3 Microscopia Eletrônica De Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite compreender a morfologia, o tamanho, a porosidade e os defeitos de superfícies de um analito. A análise de MEV ocorre através da incidência de feixe de elétrons acelerados por tensões através de lentes eletromagnéticas, por meio de uma coluna mantida à alto-vácuo. O feixe ao interagir com os átomos presentes na superfície do analito, faz com que haja a emissão de elétrons (secundários e retroespalhados), fornecendo assim um sinal que será encaminhado a dois detectores, um para atrair os elétrons secundários e outro para atrair os elétrons retroespalhados, reproduzindo assim imagens em 2D e 3D respectivamente, amplificada na superfície do analito (CALLISTER, 2000).

3.8.4 Cromatografia Gasosa

A técnica de cromatográfica gasosa (CG) é um método de separação de compostos de uma mistura, que consiste de duas fases, uma estacionária durante todo o processo (pode ser um líquido ou um sólido disperso sobre um suporte) e a

outra se move (gás) através desta, machada então de fase móvel. A amostra é introduzida na coluna através de um injetor, onde o gás de arraste irá fluir e carregar a amostra separando os componentes na coluna, dos mais leves para os mais pesados, os mesmos terão sua presença acusada e quantificada em detector disposto no final, que será convertida para um software de computador para a análise dos dados (LEITE, 2002; WEIGEL; KALLENBORN; HÜHNERFUSS, 2004).

O desenvolvimento de colunas capilares e detectores mais seletivos e sensíveis fizeram da CG uma técnica aplicada a uma grande extensão de compostos, inclusive com destaque na análise de fármacos. Se um composto tem suficiente volatilidade para ficar na fase gasosa abaixo de 400°C e se ele não se decompõe a essa temperatura, o composto pode, provavelmente ser analisado por cromatografia gasosa. Embora a detecção de fármacos em amostras ambientais possa ser empregada por cromatografia líquida acoplada a espectro de massa, a técnica de cromatografia líquida acoplado a espectro de massa (CG-MS) é mais utilizada devido ao fato de se obter maiores informações sobre os compostos identificados, além de o equipamento ser comum em laboratórios de análises de amostras ambientais (BUCHBERGER, 2007; GÓMEZ et al., 2007).

3.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A aplicação da análise estatística de um determinado processo faz-se necessária quando temos dificuldade de organizar e manipular dados e informações obtidas do mesmo, sendo cada vez mais imprescindível tal abordagem matemática (PEREIRA-FILHO; POPPI; ARRUDA, 2002).

Entre os vários tipos de planejamento experimental estatístico, destaca-se o planejamento fatorial por permitir avaliar simultaneamente o efeito de um número considerável de variáveis a partir de poucos ensaios experimentais, onde todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são avaliadas (PERALTA-ZAMORA, 2005; NETO et al., 1995).

Os níveis dos fatores (k) quantitativos são nomeados pelos sinais negativos (-) para o nível mais baixo e positivo (+) para o nível mais alto, porém o que importa é a relação inicial entre o sinal dado e o efeito obtido, não sendo um critério definido a nomeação dos sinais (TEÓFILO; FERREIRA, 2006; PEREIRA-FILHO, 2017).

Através de um planejamento fatorial fracionado, exemplo o planejamento composto central rotacional (DCCR), os fatores de alta significância são selecionados através de procedimentos estatísticos e matemáticos que são utilizados no estudo das inter-relações entre uma ou muitas respostas (variáveis dependentes) com inúmeros fatores (variáveis independentes). Sendo assim, pode-se determinar o número ideal de experimentos, o que resulta na redução da variabilidade dos resultados, do tempo de análise e dos custos envolvidos (TEÓFILO; FERREIRA, 2006; DUARTE; MEOLA, 2007, BUTTON, 2016).

Segundo Teófilo e Ferreira (2006), ao descobrir as variáveis independentes que provavelmente interferem no sistema, se faz necessário avaliar a metodologia experimental, e as variáveis que não foram selecionadas devem ser fixadas durante o experimento. De acordo com Button (2016), o planejamento fatorial possibilita escolher as variáveis realmente importantes para a otimização do processo representando o mesmo através de expressões matemáticas, onde se obtêm resultados qualitativos com alta confiabilidade dos resultados.

Uma boa maneira de avaliar a qualidade do ajuste do modelo matemático é empregando a análise de variância (ANOVA), cuja mesma possibilita realiza a comparação de efeitos com uma medida independente da variabilidade em estudo, onde através do teste de distribuição de Student (teste t), do p -valor do teste estatístico amostral, e do nível de significância (α), usualmente sendo de 5% ou 10% (RODRIGUES et al., 2014; PEREIRA-FILHO, 2017).

Para a interpretação correta do p -valor é necessária compreender os testes de hipótese e significância. Normalmente formula-se uma hipótese estatística com o propósito de validá-la ou rejeitá-la (PEREIRA-FILHO; POPPI; ARRUDA, 2002). Uma das hipóteses é considerada nula (H_0), outra é denominada hipótese alternativa (H_1). Quando se rejeita a hipótese nula quando ela é verdadeira, é considerado um erro do tipo 1, e um erro do tipo 2 consiste em se aceitar a hipótese nula quando a mesma for falsa (NETO et al., 1995; PAIVA, 2006).

Uma técnica de concluir o teste de hipótese é compara-lo a p -valor do teste estatístico amostral com o nível de significância α , e se o p -valor for menor ou igual a α rejeita-se H_0 , caso contrário H_0 é aceito (BUTTON, 2016).

A ANOVA possibilita avaliar testes estatísticos ($F_{\text{calculado}}$), que é a razão entre as médias quadráticas da falta de ajuste, e do erro puro, usado para comparar qual é mais significativo. Uma forma de validar o teste de hipótese é comparar o p -valor do

teste estatístico amostral com o nível de significância, observando quando o valor de $F_{\text{calculado}}$ estiver fora do intervalo definido pelo F_{Tabelado} (Tabela da Distribuição F de Snedecor), , ou seja, $F_{\text{calculado}}$ deve ser maior que o F_{Tabelado} , de três a dez vezes maiores, assim irá demonstrar um modelo de regressão bem ajustado (PAIVA, 2006; PEREIRA-FILHO, 2017).

Outro parâmetro para observar se toda variação em torno da média foi explicada pela regressão, é o valor do coeficiente de variação R^2 , onde representa a fração da variação que é explicada pela falta de ajuste do modelo, e a inclusão de muitos parâmetros no modelo de regressão aumenta substancialmente o valor de R^2 , sem necessariamente haver melhoria na precisão das respostas (BUTTON, 2016). Quanto mais próximo de 1,0 o valor de R^2 , melhor estará o ajuste do modelo às respostas observadas. Se o modelo recebeu parâmetros desnecessários, haverá um incremento nos valores (NETO et al., 1995; CECON et al., 2011).

Uma excelente maneira de visualizar os efeitos das variáveis é a metodologia de superfície de resposta, sendo ela um conjunto de técnicas estatísticas e matemáticas para desenvolver e otimizar processos, onde uma resposta de interesse sendo influenciada por diversas variáveis e o objetivo é otimizá-la. Ela demonstra visualmente o efeito das variáveis independentes isoladamente ou em combinações nos processos (NETO et al., 1995; BAŞ et al., 2007).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 OBTENÇÃO E PREPARO DOS MATERIAIS

4.1.1 Obtenção das cascas de ovos galináceos

Realizou-se a coleta em uma única parcela de aproximadamente 500g de cascas de ovos de cor branca, obtidas do Restaurante Universitário (RU) da UTFPR, Câmpus Apucarana, sendo este um grande gerador desse resíduo.

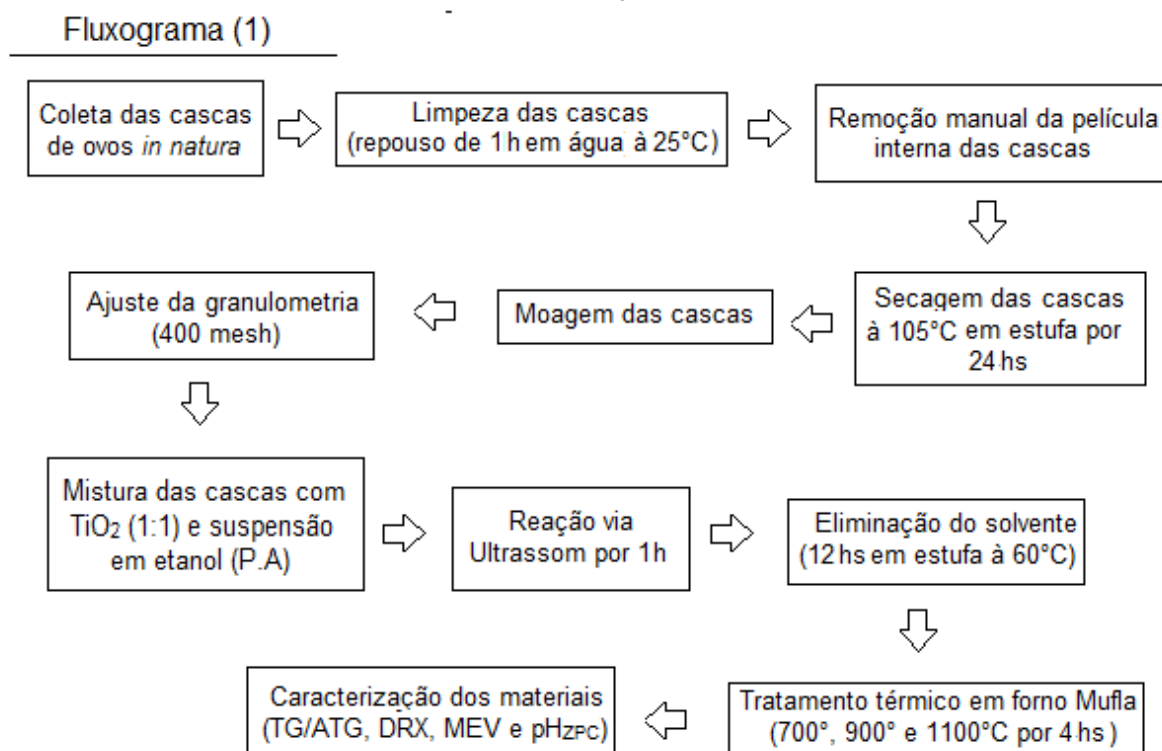
4.1.2 Preparação das cascas

Inicialmente as cascas foram submersas em uma bacia de plástico contendo 1L de água a temperatura ambiente permanecendo durante uma hora para facilitar a limpeza e a remoção manual da membrana interna presente nas cascas, sendo as mesmas removidas e descartadas no resíduo orgânico do RU.

Após a limpeza as cascas foram inseridas em estufa a 105°C durante 24 horas para eliminação da umidade e prevenção da proliferação de fungos. Em seguida as cascas foram trituradas e submetidas a peneiramento para ajuste da granulometria em 0,037 mm (400 mesh). Reservou-se uma amostra de aproximadamente 5,0 g para análise termogravimétrica (ATG), com objetivo de avaliar a perda de massa do resíduo, onde a mesma foi armazenada em recipiente de vidro com tampa com rosca, na ausência de luz e oxigênio, a fim de prevenir a contaminação ou qualquer degradação biológica da amostra.

A Figura 5 apresenta os fluxogramas da síntese do CaTiO_3 a partir da casca de ovo galináceo *in natura* para posterior aplicação na fotocatalise heterogênea.

Figura 5. Fluxogramas (1-2) das etapas e procedimentos realizados na síntese do CaTiO_3 .



Fonte: Autoria própria (2020).

Fluxograma (2)



Fonte: Autoria própria (2020).

4.2 SÍNTESE DO TITANATO DE CÁLCIO

A síntese do CaTiO_3 teve como base os procedimentos propostos por Gralik et al. (2019) e Afghahi et al. (2017), onde utilizaram o método de reação via estado sólido através de tratamento térmico. Para o preparo de 60g de CaTiO_3 realizou-se uma mistura na proporção de 1:1 de 30g de casca de ovo triturada com 30g de TiO_2 em pó (*Kronos*), inseridos em um béquer de 250 mL, sendo os mesmos suspensos em 150 mL de álcool etílico (P.A 95%).

Posteriormente a mistura foi submetida a equipamento de ultrassom por 1 hora, com objetivo de proporcionar o choque entre as partículas e formar uma interação superficial entre os compostos, sendo de extrema importância para garantir a síntese do CaTiO_3 . Após a sonicação da mistura, a mesma foi encaminhada para estufa por 12 horas a 60°C para eliminação do solvente.

Três amostras de 5,0 g da mistura (1, 2 e 3) foram submetidas a tratamento térmico por 4 horas em forno mufla a 700 , 900 e 1100°C respectivamente, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. O resfriamento das amostras ocorreu dentro da própria mufla sem interrupção até que a temperatura ambiente fosse atingida. Após o processo de síntese, as amostras foram encaminhadas para caracterização morfológica do material obtido.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais sintetizados e os seus precursores foram caracterizados pelos métodos: Análise termogravimétrica, Difração de raios-X (DRX), Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) e Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Dispersão de Energia (MEV/EDS).

4.3.1 Análise Termogravimétrica das cascas

Realizou-se a análise termogravimétrica (ATG) da casca de ovo *in natura* a fim de analisar a perda de massa do material e quais as faixas de conversão do CaCO_3 para CaO . A análise ocorreu em Analisador termogravimétrico TGA-DTA-DSC

(modelo SDT Q600, TA Instruments), localizado no laboratório de caracterização de materiais da UTFPR Câmpus de Pato Branco.

A capacidade de amostragem do equipamento é de 200 mg (350 mg incluindo o porta amostra). O laboratório possui como porta amostra de cadinhos de alumina e platina; com atmosfera de nitrogênio, realizando as análises na faixa de 25°C até 1200°C.

Os parâmetros utilizados na análise foram: temperatura inicial de 25°C, taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar de 50 mL/min em atmosfera de nitrogênio até atingir a temperatura de 900°C, da qual a amostra foi mantida por 2 horas. O software livre (TA Universal Analysis) foi utilizado para obter mais informações e tratamento dos dados.

4.3.2 Difração de raios-X

As análises de Difração de raios-X (DRX) dos precursores e catalisadores sintetizados foram realizadas em difratômetro Rigaku, modelo Miniflex 600, com $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), em 2θ na faixa de 3-120°, com fonte de potência nominal de 40 kV x 15 mA. O Difratômetro de raios-X de bancada, localizado no núcleo de pesquisa da UTFPR do Câmpus de Pato Branco, possui tubos geradores de raios-x ($\text{K}\alpha$ - do Cu $\lambda = 0,154 \text{ nm}$) funcionando a 600 W de potência e voltagem de 40 kV e suporte para amostras compactadas (em vidro) e para filmes (em metal); sistema de detecção por cintilador NaI e acoplamento com um trocador de calor. O difratômetro permite obter um padrão de difração de materiais cristalino. A amostra deve estar bem homogênea, e o volume mínimo de amostras em pó necessário para a análise é de 0,5 gramas.

Para a identificação de fases o difratômetro possui o software PDXL, que utiliza o banco de dados aberto Crystallography Open (DQO). Os resultados são enviados em extensão *csv* e *raw* que permite realizar a identificação em outros bancos de dados.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM-6010 acoplado com Sistema de EDS, com detector de elétrons secundários e energia incidente de 3 kV. As amostras precisaram primeiramente ser recobertas por uma fina camada de ouro e paládio (Au-Pa) para evitar o carregamento da amostra com o feixe de elétrons.

O recobrimento das amostras foi realizado em metalizadora da marca Denton Vacuum, modelo Desk V, por 1 minuto, numa corrente de 30 mA e pressão do ambiente de 0,05 Torr. Os equipamentos estão localizados no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus Sorocaba - SP.

4.3.4 Ponto de Carga zero

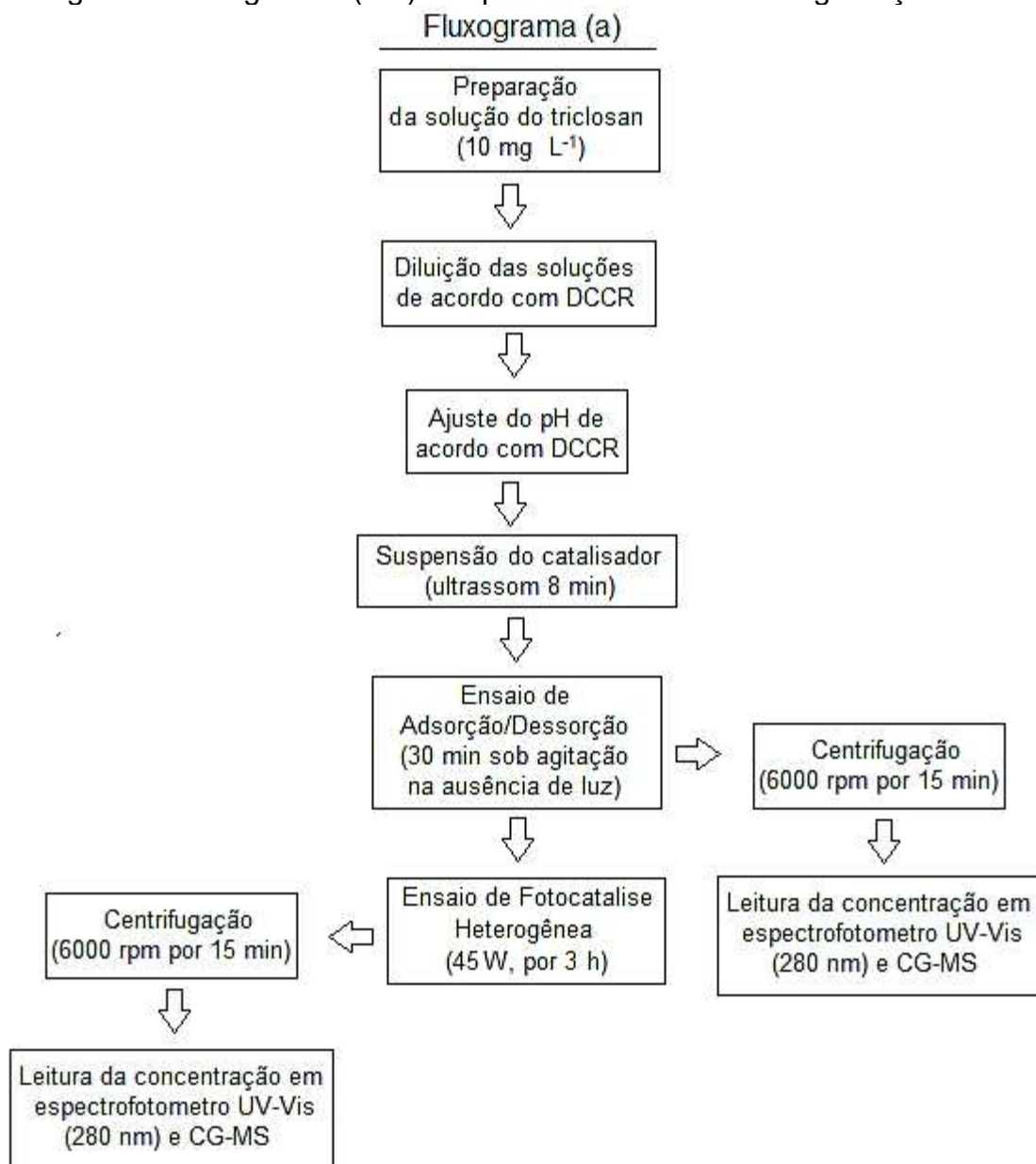
Para determinação do pH_{PCZ} aplicou-se a metodologia descrita por Giacomini et al. (2017). Uma solução de cloreto de sódio (NaCl) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada e alíquotas de 20 mL da mesma foram ajustadas em pH 2,0, 4,0, 6,0 8,0 10,0 e 12,0, através da adição de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH), ambos a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, foram adicionadas 0,02 g dos catalisadores sintetizados (700° , 900° e 1100°C) na solução de NaCl, onde se manteve a mesma em agitação aproximadamente a 200 rpm durante 24 horas, e ao término o pH final foi registrado.

Para a determinação do pH_{PCZ} foram traçadas curvas com a variação do pH em função do pH inicial, sendo o ponto que cruza o zero correspondente ao valor de pH_{PCZ} . Os ensaios foram realizados em triplicata para confiabilidade dos resultados.

4.4 ENSAIOS DE FOTODEGRADAÇÃO DO TRICLOSAN

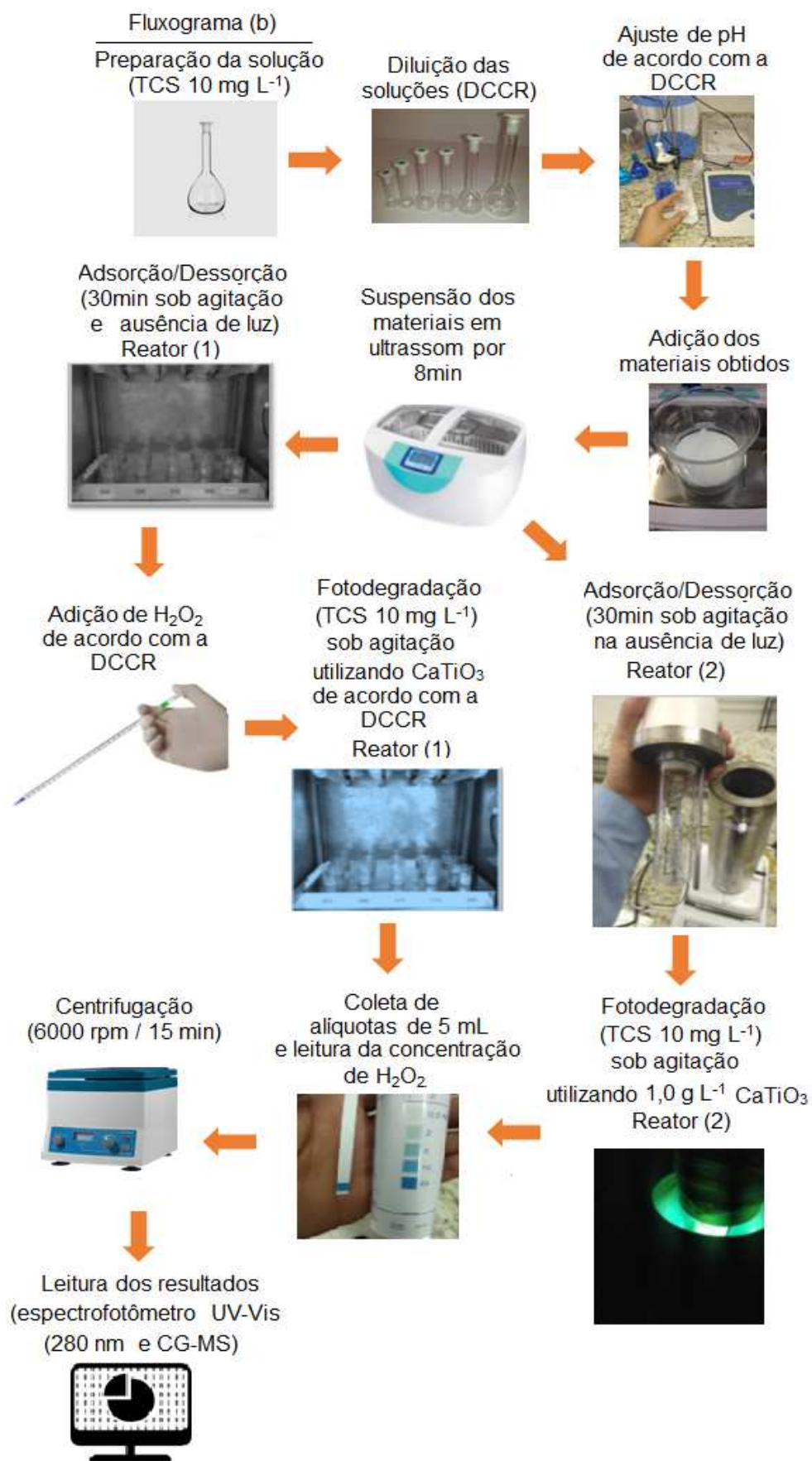
Os procedimentos e equipamentos necessários para os ensaios de fotocatalise heterogênea estão representados na Figura 6 com o fluxograma (a) e (b) descrevendo os processos nos dois reatores fotoquímicos. Os ensaios foram realizados em triplicata para confiabilidade dos resultados.

Figura 6. Fluxogramas (a-b) dos procedimentos de fotodegradação do TCS.



Fonte: Autoria própria (2020).

Temos no fluxograma (a) a ordem e o tempo de cada dos procedimentos, enquanto no fluxograma (b) a seguir, os mesmos processos estão descritos de forma ilustrada.



Após os ensaios fotocatalíticos foram delineados pelo Planejamento composto central rotacional (DCCR).

4.4.1 Planejamento Fatorial (DCCR)

Foi definido um DCCR para cada catalisador, com delineamento 2^3 contendo 3 pontos centrais e 6 pontos axiais, totalizando 17 ensaios para cada planejamento, a fim de observar a influência da fotodegradação do triclosan, levando em consideração as variáveis: concentração de catalisador, pH e concentração de peróxido de hidrogênio, enquanto a concentração de triclosan foi fixada em 10 mg L^{-1} .

Na Tabela 2 estão os parâmetros e os valores estabelecidos para o planejamento fatorial.

Tabela 2. Parâmetros estabelecidos para o DCCR e análise de variância dos ensaios de fotodegradação deste estudo.

Variável	Níveis				
	-1,68	-1	0	1	+1,68
pH	1,81	3,5	6	8,5	10,18
CaTiO ₃ (g L ⁻¹)	0,0	0,3	0,6	0,9	1,1
H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	0,0	0,3	1,0	1,7	2,17

Fonte: Autoria própria (2020).

Optou-se neste estudo em rejeitar a hipótese nula a 5% ($\alpha = 0,05$) de significância, ou seja, quando o valor de $F_{\text{calculado}}$ estiver fora do intervalo definido pelo F_{Tabelado} , mostrará que o valor estatístico amostral observado é significativo, ou seja, $p\text{-valor} \leq \alpha$, ou $F_{\text{calculado}} \geq F_{\text{Tabelado}}$.

4.4.2 Preparo da solução de triclosan

Foi utilizado o triclosan da marca Êxodo Científica. Para o preparo da solução de TCS a 10 mg L^{-1} foi necessária à mistura de álcool etílico (98%) e água destilada,

na proporção de 1:9 (v/v) respectivamente, devido à baixa solubilidade do triclosan em água.

As devidas soluções preparadas foram transferidas individualmente para béqueres para correção do pH de acordo com o planejamento, utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida o CaTiO_3 foi adicionado às soluções de acordo com o estabelecido, para cada corrida, pelo planejamento fatorial.

4.4.3 Quantificação do triclosan

Para a quantificação do decaimento da concentração do triclosan, utilizou-se um espectrofotômetro UV-Vis (BEL Photonics) localizado no laboratório de pesquisa do Grupo de Estudos em Tecnologias Ambientais (GETECA) da UFTPR – Apucarana. Utilizou-se uma cubeta de quartzo para realizar a leitura no comprimento de onda 280 nm.

A fim de identificar os intermediários formados durante a fotodegradação, utilizou-se um Cromatógrafo a Gás (Shimadzu modelo QP-2010 Ultra), acoplado a uma armadilha de íons do espectrômetro de massa (MS-210 GC 431 IT - Varian, Inc.) contendo uma coluna cromatográfica capilar tipo HP-5MS GC (30 m \times 250 μm de diâmetro interno \times 0,25 μm de espessura de filme ((5%-henil)-metilsiloxano)), localizado no laboratório de Análise Instrumental da UFTPR – Apucarana (AGÜERA et al., 2003).

As condições do CG-MS foram: volume de injeção foi de 1 μL no modo sem divisão e o atraso do solvente foi de 5 min para evitar danos aos filamentos, à temperatura do injetor mantida a 280°C , temperatura inicial do forno em 70°C por 1 minuto, depois elevada a 100°C a uma taxa de $30^\circ\text{C min}^{-1}$ e, em seguida, elevada a 240°C a uma taxa de $5^\circ\text{C por minuto}$.

Por fim, a temperatura foi elevada a 300°C a uma taxa de $30^\circ\text{C min}^{-1}$ e permanecendo nessa temperatura por 5 minutos. O gás de arraste foi o hélio a uma taxa de fluxo de $1,2 \text{ mL min}^{-1}$. A temperatura da armadilha de íons foi ajustada em 200°C , a linha de transferência em 280°C . O atraso do filamento foi ajustado para 12 minutos e o intervalo de aquisição ajustado para 50-650 m/z. Sendo a média de tempo de cada análise instrumental de 42 minutos.

4.4.4 Ensaio de Adsorção/Dessorção

As soluções com o CaTiO_3 foram submetidas a ultrassom por 8 minutos para suspensão das partículas buscando uma solução mais homogênea. Em seguida colocadas no reator e mantidas sob agitação em aproximadamente a 200 rpm, e na ausência de luz durante 30 minutos para garantir o tempo de equilíbrio de adsorção/dessorção. Após o término do tempo foram coletadas alíquotas de 5 mL de cada solução e reservadas, para então as lâmpadas serem ligadas e dar início ao processo de fotocatalise (GONÇALVES et al., 2004; CHEN et al., 2012).

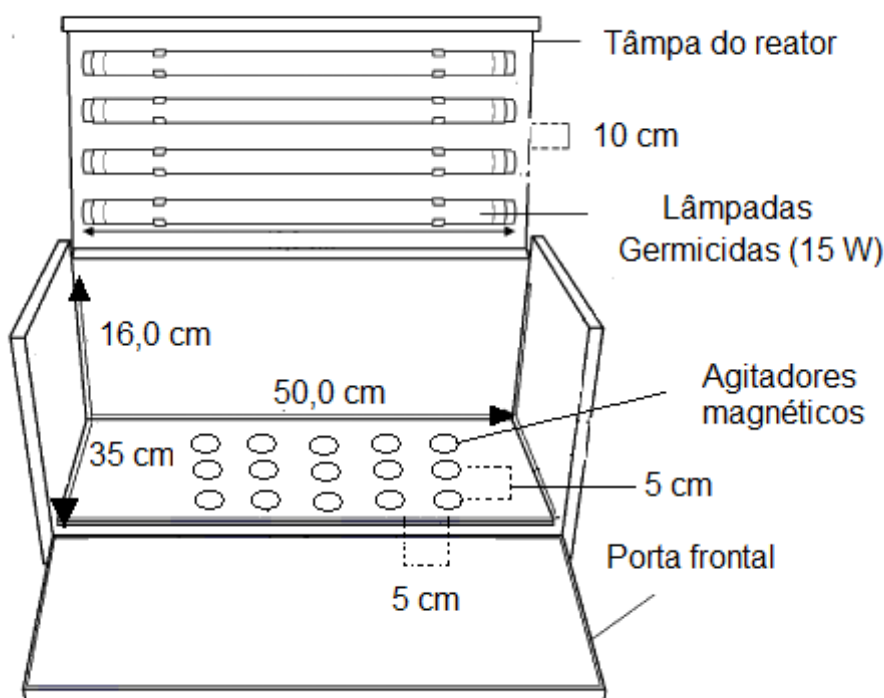
As alíquotas foram encaminhadas para centrifugação por 15 minutos a 6000 rpm e posteriormente foi feita a leitura em espectrofotômetro UV-Vis (λ 280 nm), a fim de observar o decaimento da concentração do triclosan.

4.4.5 Ensaio de fotocatalise heterogênea

Os ensaios fotocatalíticos para a degradação do poluente TCS foram conduzidos nos reatores fotoquímicos (1) e (2), localizados no laboratório de pesquisa do Grupo de Estudos em Tecnologias Ambientais (GETECA) da UTFPR - Apucarana.

O reator (1) é formado por um agitador magnético com 15 pontos, e equipado com quatro lâmpadas germicidas de 15 Watts cada, como apresentado na Figura 7.

Figura 7. Esquema do reator fotoquímico (1).



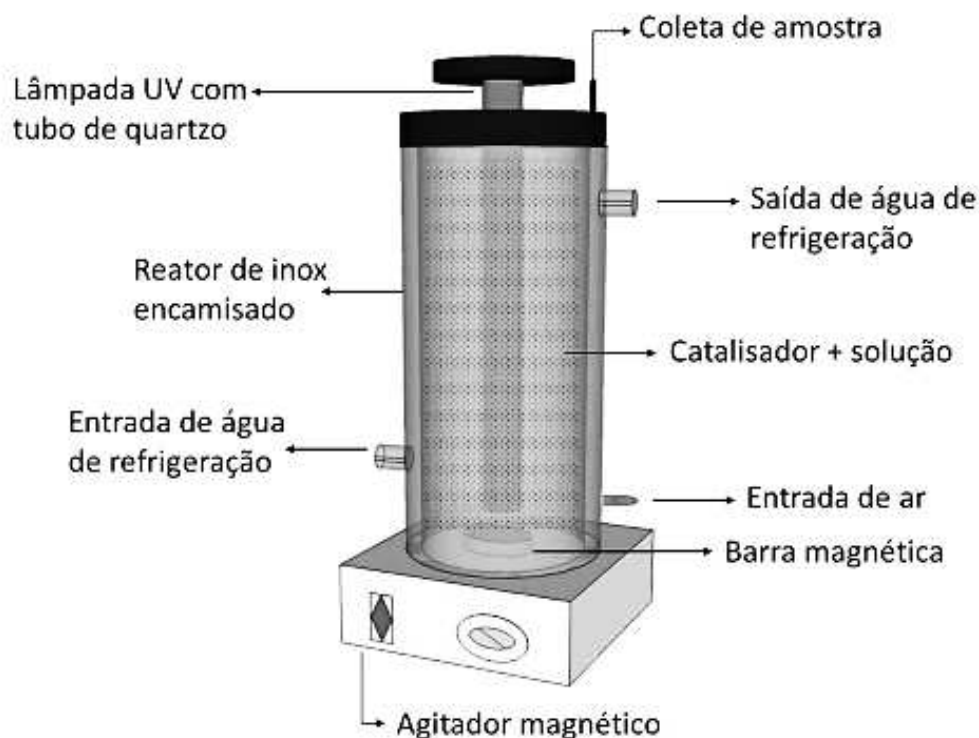
Fonte: A autoria própria (2020).

Foram realizados ensaios com os materiais sintetizados a diferentes temperaturas, com dosagem fixada em $1,0 \text{ g L}^{-1}$, a fim de otimizar o processo de fotodegradação do triclosan (10 mg L^{-1}).

Após definição do DCCR (Tabela 9), os ensaios do planejamento foram conduzidos no reator (1) durante 180 minutos sob agitação em aproximadamente a 200 rpm, e constante radiação das lâmpadas a uma distância de aproximadamente 54 cm dos béqueres. Ao término da reação, alíquotas de 5 mL de cada solução foram coletadas e centrifugadas a 6000 rpm por 15 minutos e posterior realização da leitura em espectrofotômetro UV-Vis (λ 280 nm), a fim de observar o quanto foi eficiente à fotodegradação do triclosan.

O reator (2) foi utilizado para o estudo da cinética de fotodegradação. O mesmo é formado por um tanque encamisado de aço inox com 30 cm de altura, 8 cm de diâmetro e 1 cm de espessura, com capacidade de 500 mL, entrada de ar, resfriamento através de banho termostático (MA-184-Marconi) ajustado para 25°C , e fonte de radiação ultravioleta (lâmpada de vapor de mercúrio 125W), sem bulbo, protegida por um tubo de quartzo fixado na tampa do reator, como apresentado na Figura 8.

Figura 8. Representação do reator fotoquímico (2).



Fonte: Adaptado de Ferrari et al (2019).

O ensaio fotocatalítico no reator (2) foi conduzido durante 120 min e para o estudo da cinética da reação. Foram coletadas alíquotas de 5 mL nos intervalos de tempo de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90 e 120 minutos, coletando no máximo 10% do volume total da solução de TCS, para que não houvesse interferência na relação entre massa de catalisador e concentração de triclosan (10 mg L^{-1}).

4.4.6 Ensaios de ecotoxicidade

A determinação da toxicidade foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Ueda et al. (2014). O procedimento dos ensaios consistiu em forrar com papel filtro Placas de Petri de 10 cm de diâmetro, e depositar 20 sementes de alface (*Lactuca sativa*), considerando um índice de 75,0% germinação. Corrigiu-se o pH da amostra para 5, de acordo com a metodologia adotada.

A cada placa de Petri foram adicionados 7 ml da amostra e mantida por um período de 5 dias em incubadora localizada no Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa da UTFPR Câmpus Apucarana (LAMAP), onde permaneceram no escuro

com temperatura média de 22°C. Dois controles diferentes foram preparados, e o controle negativo apenas com água destilada e o positivo com soluções de NaCl com concentrações de 2, 1 e 0,5 mol L⁻¹. Para o cálculo do percentual de germinação relativa, utilizou-se a Equação (4.1), e para o cálculo de inibição do crescimento relativo das radículas utilizou-se a Equação (4.2) descritas a seguir (UEDA et al., 2014).

$$\%GR = \left(\frac{n^{\circ}SGA}{n^{\circ}SGC} \right) x 100 \quad \text{Eq (4.1)}$$

Onde:

% GR - Percentual de germinação relativa;

n° SGC - Número de sementes germinadas no controle negativo;

n° SGA - Número de sementes germinadas nas amostras.

$$\%ICRRz = \left(\frac{MCRzC - MCRzA}{MCRzC} \right) x 100 \quad \text{Eq (4.2)}$$

Em que:

% ICRR_z - Percentual de inibição do crescimento relativo das radículas;

MCR_{zC} - Média do crescimento das radículas do controle;

MCR_{zA} - Média do crescimento das radículas da amostra.

Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados em triplicata para confiabilidade dos resultados, onde os valores do percentual de germinação relativa e o percentual de inibição do crescimento relativo das deste estudo.

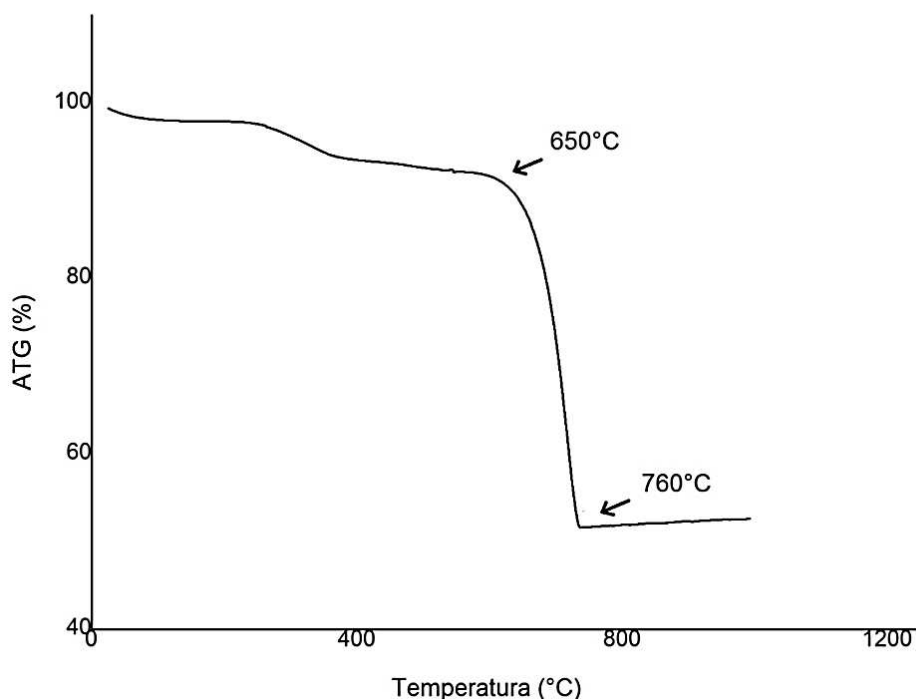
5 RESULTADOS

Os resultados deste estudo incluem a caracterização da casca de ovo galináceo *in natura*, do dióxido de titânio (kronos), dos materiais sintetizados através de tratamento térmico, além da investigação da atividade fotocatalítica dos mesmos sobre poluente TCS.

5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA CASCA DE OVO GALINÁCEO

A Figura 9 apresenta o gráfico da decomposição térmica da casca de ovo através da curva termogravimétrica.

Figura 9. Curva da análise termogravimétrica (ATG) da casca de ovo galináceo *in natura*.



Fonte: Autoria própria (2020).

A partir da curva termogravimétrica, podemos observar a primeira perda de massa que ocorre entre 25° a 150°C atribuído à perda de umidade. A segunda notável perda de massa ocorre entre 200° a 400°C, intervalo característico da decomposição de material orgânico presente (RODRIGUES; ÁVILA, 2017).

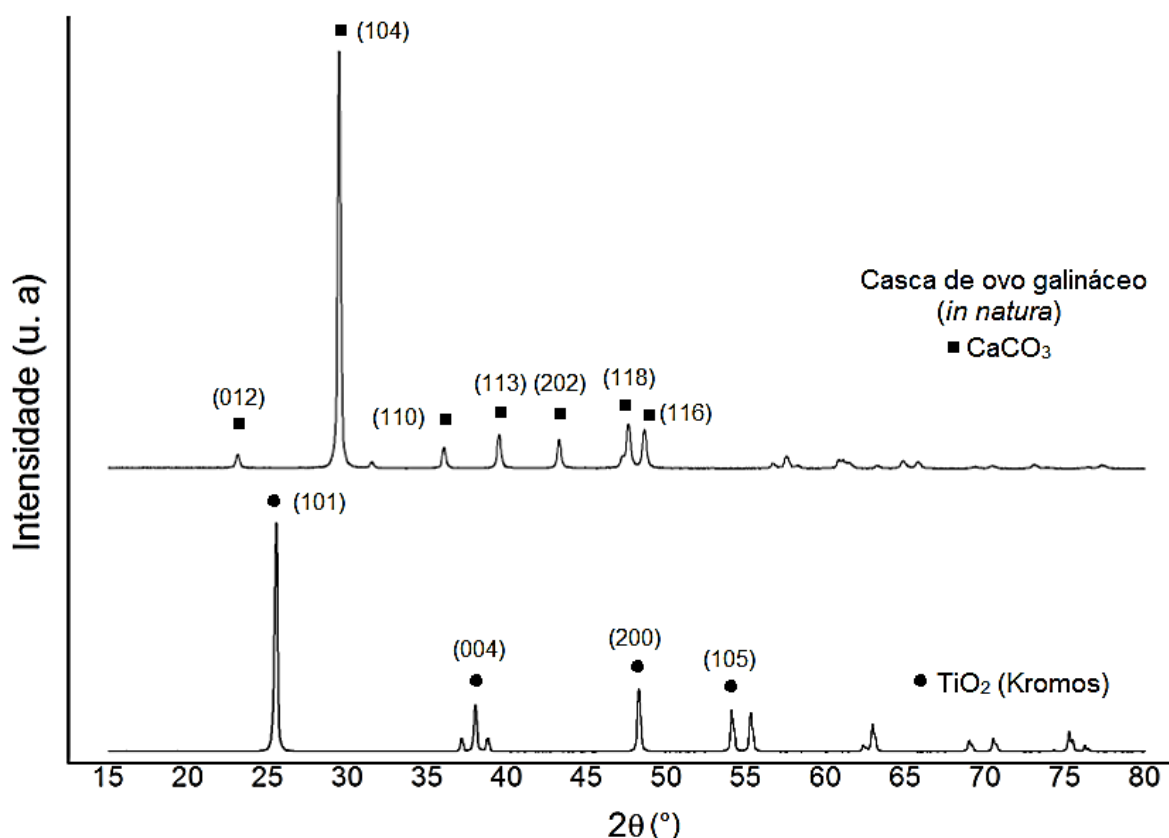
A perda de massa mais acentuada está entre 400° a 760°C, correspondendo à maior porcentagem da decomposição da casca de ovo, equivalente a 90% da perda de massa da mesma, relacionada à conversão do CaCO_3 em CaO com liberação CO_2 (ZAMAN et al. 2018).

Com essas informações, pode-se considerar que a partir de 760°C tem-se CaO disponível para que ocorra interação com qualquer outro composto (RODRIGUES; ÁVILA, 2017).

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os difratogramas obtidos dos materiais sintetizados da casca de ovo e do dióxido de titânio comercial estão apresentados nas Figuras 10.

Figura 10. DRX da casca de ovo galináceo *in natura* e do TiO_2 (Kronos).



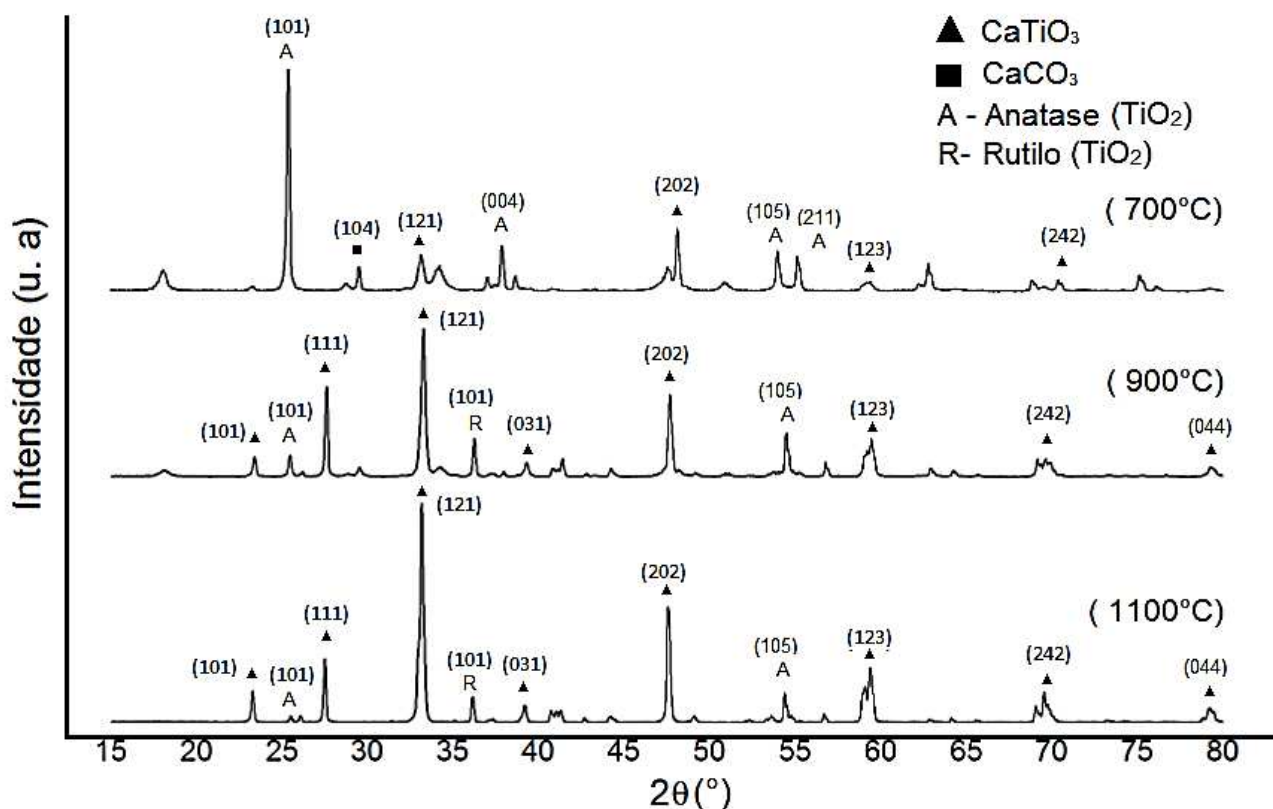
Fonte: Autoria própria (2020).

Na amostra de casca de ovo observa-se um pico intenso referente ao plano de difração (104), indicando predominância da fase cristalina do CaCO_3 (LI et al., 2014; VIEIRA et al., 2017; ZAMAN et al., 2018).

O resultado obtido na análise do TiO_2 (*Kronos*) mostrou-se semelhante aos obtidos por Ferrari-Lima et al. (2013) confirmando que TiO_2 está presente principalmente na forma 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) e (105) (LI et al., 2014).

A Figura 11 apresenta os difratogramas dos materiais sintetizados a partir da casca de ovo *in natura* em diferentes temperaturas de calcinação.

Figura 11. Difratogramas do CaTiO_3 sintetizados a 700° , 900° , 1100°C .



Fonte: Autoria própria (2020).

Os difratogramas dos materiais mostraram que em todas as temperaturas de calcinação há presença de CaTiO_3 do tipo perovskita. Em 700°C nota-se a formação do CaTiO_3 nos picos (121), (202) e (123), porém ainda temos presença de CaCO_3 no pico (104) e TiO_2 (A101, 004, A105, 211) em fase anatase (GRALIK et al., 2014; AFGHAHI et al., 2017).

Com a calcinação a 700°C, o pico de maior intensidade ainda é o do TiO₂ na forma anatase (101), sendo que sua intensidade sofreu um aumento com relação ao TiO₂ comercial devido ao tratamento térmico, aumentando ligeiramente o tamanho do cristalito. Já a 900°C, o pico de maior intensidade passa a ser o pico referente ao CaTiO₃ (121), indicando maior formação dos precursores (AFGHAHI et al., 2017; SHIMURA et al., 2010).

Nota-se que a presença de TiO₂ na fase rutilo nos materiais sintetizados a 900°C e 1100°C. Esses materiais apresentaram picos bem definidos e com alta intensidade em (121), (202), (123) e (242), indicando a formação do CaTiO₃ (GONÇALVES et al., 2004; SHIMURA et al., 2010).

Na Tabela 3 estão os resultados do DRX, apresentando as porcentagens atômicas e mássicas dos compostos presentes nos materiais sintetizados a partir da casca de ovo galináceo *in natura*.

Tabela 3. Porcentagem dos elementos identificados no DRX dos materiais sintetizados a partir da casca de ovo galináceo *in natura*.

Compostos	(%) CaTiO₃ (700°C)	(%) CaTiO₃ (900°C)	(%) CaTiO₃ (1100°C)
CaTiO ₃	28,9	70,2	83,1
TiO ₂ (Anatase)	62,2	3,8	0,8
TiO ₂ (Rutile)	0,0	25,9	16,1
CaCO ₃	8,9	3,8	0,0

Fonte: Autoria própria (2020).

Nota-se que na temperatura de 700°C houve formação de 28,9% de CaTiO₃, contendo ainda 62,2% de TiO₂ na fase anatase. A 900°C e 1100°C, a porcentagem de CaTiO₃ formado aumenta, correspondendo a 70,2% e 83,1% respectivamente, e o TiO₂ sofre uma transformação da fase anatase para rutilo. Esses valores concordam com os reportados na literatura (GRALIK et al., 2014; AFGHAHI et al., 2017).

Na Tabela 4 encontram-se os tamanhos de cristalito dos materiais obtidos a partir da Equação (3.7) de Scherrer.

Tabela 4. Tamanho médio de cristalito (DRX) dos materiais sintetizados a partir da casca de ovo galináceo *in natura*.

Material	FWHM	Ângulo (2theta)	Cristalito (nm)
-----------------	-------------	------------------------	------------------------

Casca de Ovo	0,195	29,462	43,86
TiO ₂	0,200	25,546	42,56
Casca + TiO ₂ 700°C	0,289	33,291	29,98
Casca + TiO ₂ 900°C	0,194	33,137	44,64
Casca + TiO ₂ 1100°C	0,183	25,384	46,49

FWHM (Alargamento à meia altura do pico de maior intensidade)

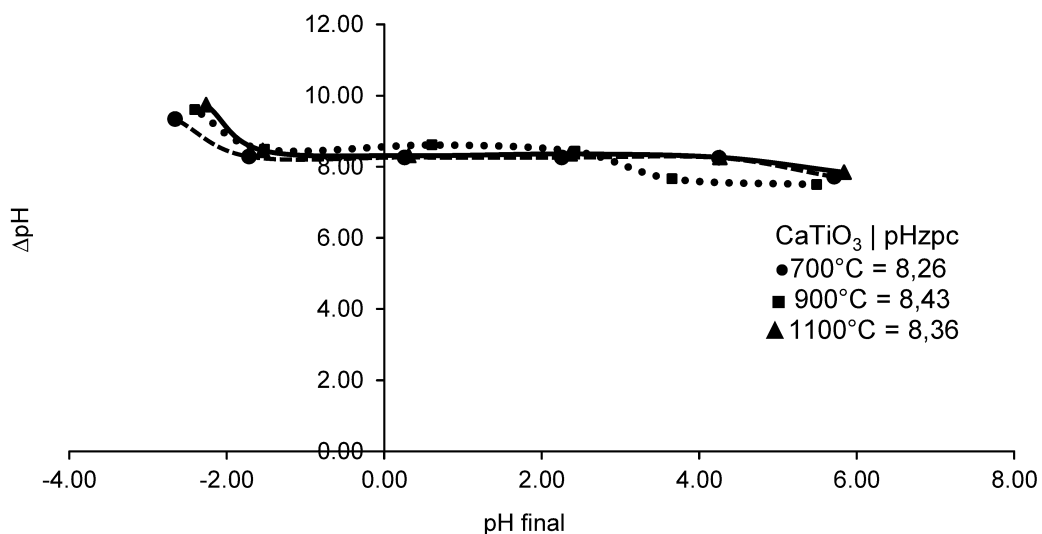
Fonte: Aatoria própria (2020).

O tamanho médio de cristalito para o material sintetizado a 700°C foi de 29,24 nm, aumentando para 46,49 nm quando o material foi calcinado a 900°C e para 46,49 nm quando o material foi sintetizado a 1100°C, mostrando o efeito da elevação da temperatura com a tendência do aumento do tamanho do cristalino (CALLISTER, 2000; SILVA et al., 2008).

5.3 PONTO DE CARGA ZERO

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos materiais sintetizados foi determinado a partir da leitura dos valores de pH obtidos conforme a metodologia proposta por Giacomini et al., (2017), e os resultados encontram-se na Figura 12.

Figura 12. Ponto de carga zero obtidos dos materiais sintetizados a partir da casca de ovo galináceo *in natura*.



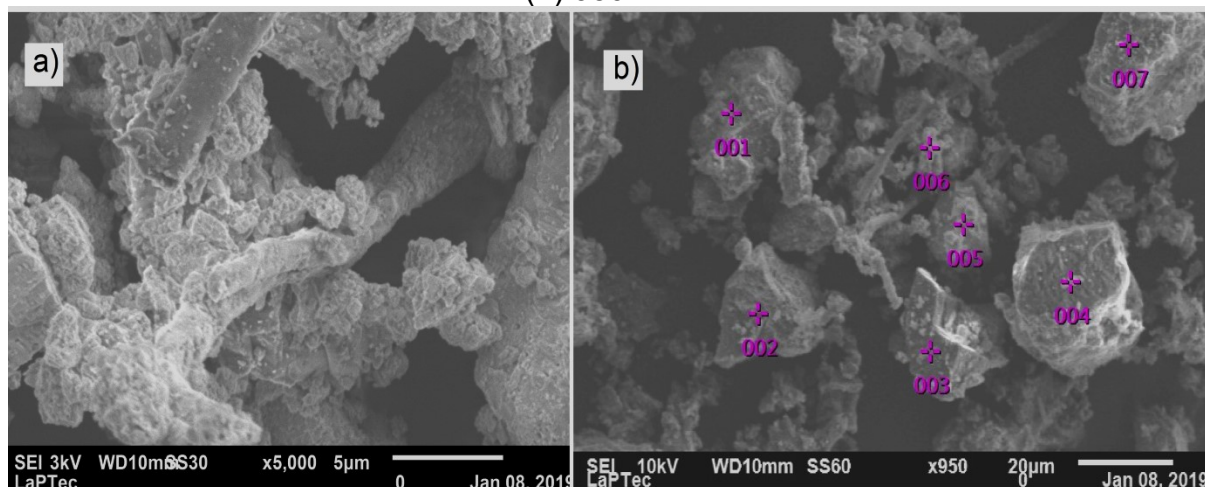
Fonte: Autoria própria (2020).

Por meio do pH_{PCZ} é possível afirmar se a superfície estará carregada positiva ou negativamente. Os resultados do pH_{PCZ} dos materiais foram: 8,26 para o material sintetizado a 700°C; 8,43 para a síntese a 900°C e 8,36 para o material 1100°C, o que significa que a superfície do material encontra-se neutra nestes valores, o que implica no favorecimento da fotodegradação (AHMED et al., 2011).

5.4 ANÁLISE DE MEV/EDX DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

A partir das análises de MEV da casca de ovo galináceo *in natura*, pode-se observar a forma, o tamanho, a porosidade aparente das partículas, além dos elementos presentes na composição, como apresentado nas Figuras 13 (a-b).

Figura 13. Micrografias da casca de ovo galináceo *in natura*, ampliação de (a) 5000 e (b) 950 vezes.

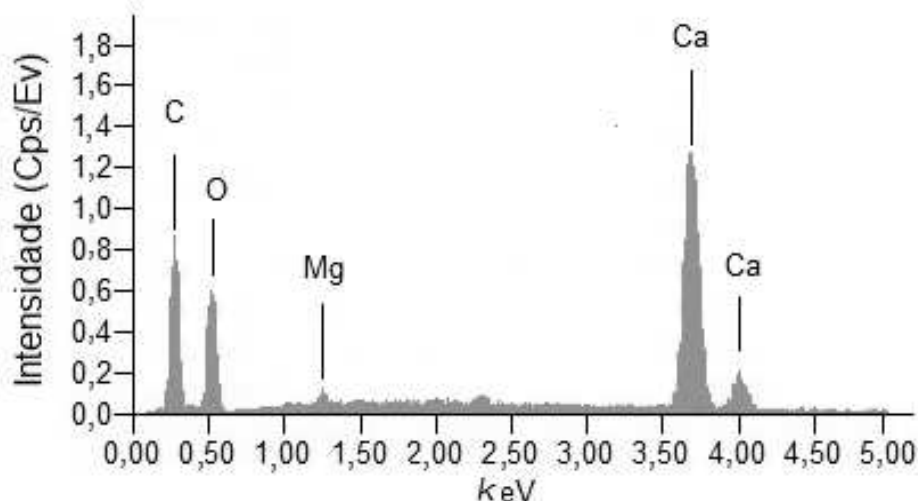


Fonte: Autoria própria (2020).

Pode ser observado que o material não tem forma nem tamanho definido das partículas, apresentando alta porosidade aparente, provavelmente devido ao processo de beneficiamento, além das próprias características da casca de ovo (AFGHAHI et al., 2017; GRALIK et al., 2014).

Na Figura 14 encontra-se o resultado de EDX da casca de ovo galináceo *in natura*.

Figura 14. EDX da casca de ovo galináceo *in natura*.



Fonte: Autoria própria (2020).

Nota-se na Figura 14 em aproximadamente 3,7 keV um pico com alta intensidade correspondente ao cálcio, o que demonstra concentração do mesmo de

forma destacada diante aos outros compostos presentes nessa amostra (AFGHAHI et al., 2017).

Na Tabela 5, estão os resultados do EDX da casca de ovo galináceo *in natura* com a porcentagem atômica e mássica da amostra.

Tabela 5. Resultados do EDX da casca de ovo galináceo *in natura*.

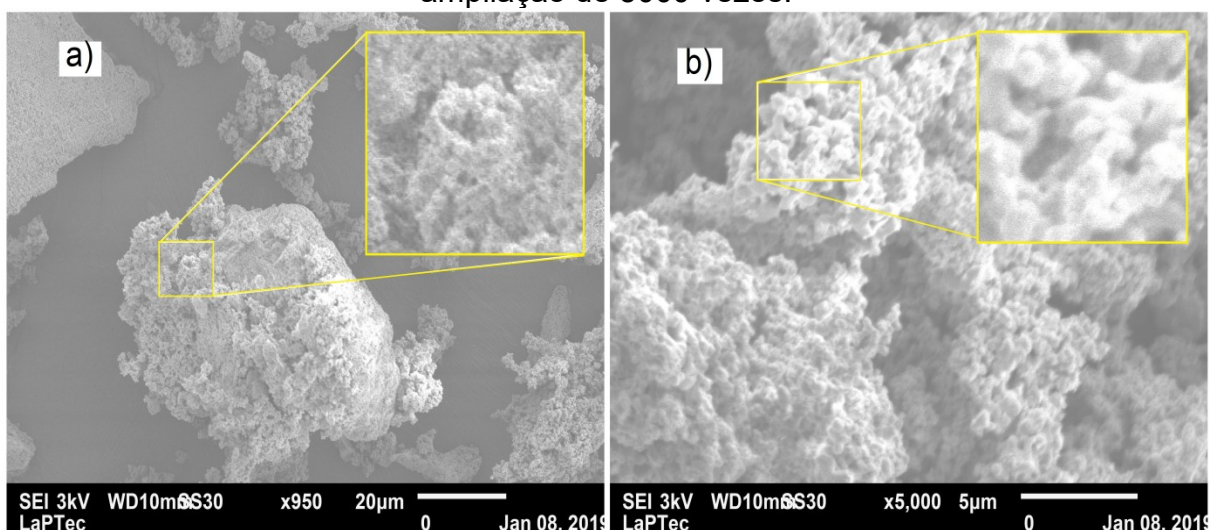
Elementos	(%) Atômica	(%) Massa
C	0,02	31,64
O	0,12	31,17
Mg	0,04	0,58
Ca	0,35	36,60

Fonte: Autoria própria (2020).

Como demonstrado na Tabela 5, o cálcio representa 36,6% da porcentagem mássica contida nessa amostra, onde se pode afirmar que a casca de ovo é uma fonte alternativa de cálcio a ser utilizada para diversos processos, entre eles a síntese do CaTiO_3 (GRALIK et al., 2014).

Na Figura 15 (a-b) estão os resultados das análises de MEV dos materiais sintetizados a 700°C e 900°C.

Figura 15. Micrografias dos materiais sintetizados a (a) 700°C e (b) 900°C com ampliação de 5000 vezes.

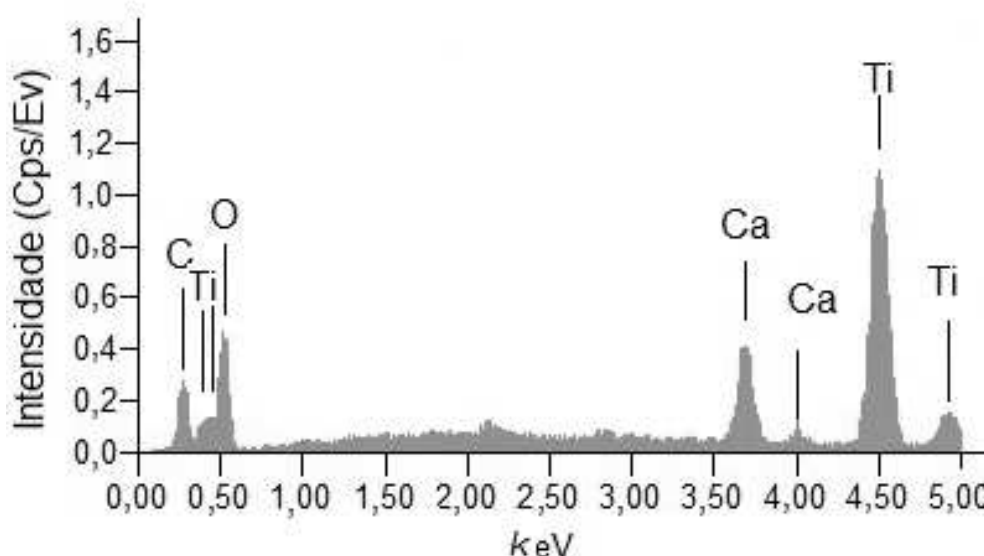


Fonte: Autoria própria (2020).

Observa-se que o material sintetizado a 700°C encontra-se com certa aglomeração de pequenas partículas menores que 5 µm. Enquanto em 900°C obteve-se uma mudança da aglomeração das partículas causada pela sinterização. A maior decomposição do CaCO₃ em CaO favoreceu a formação do CaTiO₃ (AFGHANI et al., 2017; GRALIK et al., 2014).

A Figura 16 apresenta os resultados da análise de EDX do material sintetizado a 700°C.

Figura 16. EDX do material sintetizado a 700°C.



Fonte: Autoria própria (2020).

Como demonstrado na Figura 17 os elementos identificados foram: C, Ti, O e Ca, e entre eles o Ti em 4,5 k eV apresenta-se com elevada intensidade, o que indica ser o elemento sobressalente na amostra analisada, como pode ser observado na Tabela 6.

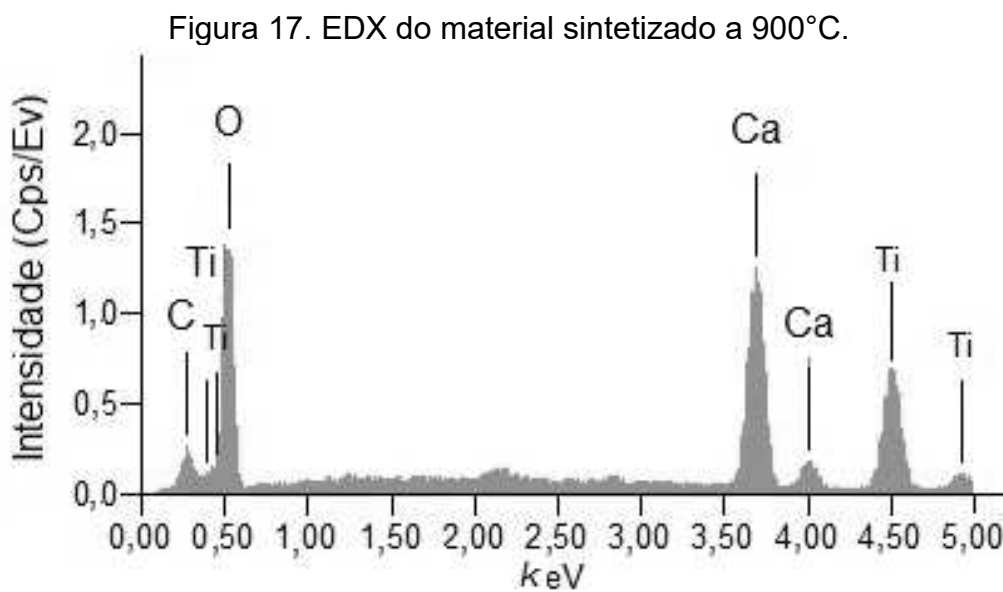
Tabela 6. Resultados de EDX do material sintetizado a 700°C.

Elementos	(%) Atômica	(%) Massa
C	0,01	11,51
O	0,09	25,09
Ti	0,35	53,04
Ca	0,14	10,36

Fonte: Autoria própria (2020).

Através do ensaio de EDX é possível verificar os elementos presentes, onde o material sintetizado a 700°C, apresentando 0,35% e 0,14% da porcentagem atômica de Ti e Ca respectivamente. Também se tem 53,04% da porcentagem mássica de Ti na amostra e 10,36% de Ca.

Na Figura 17 encontra-se o resultado de EDX do material sintetizado a 900°C.



Fonte: Autoria própria (2020).

A Tabela 7 apresenta os resultados da porcentagem atômica e mássica dos ensaios de EDX para o material sintetizado a 900°C.

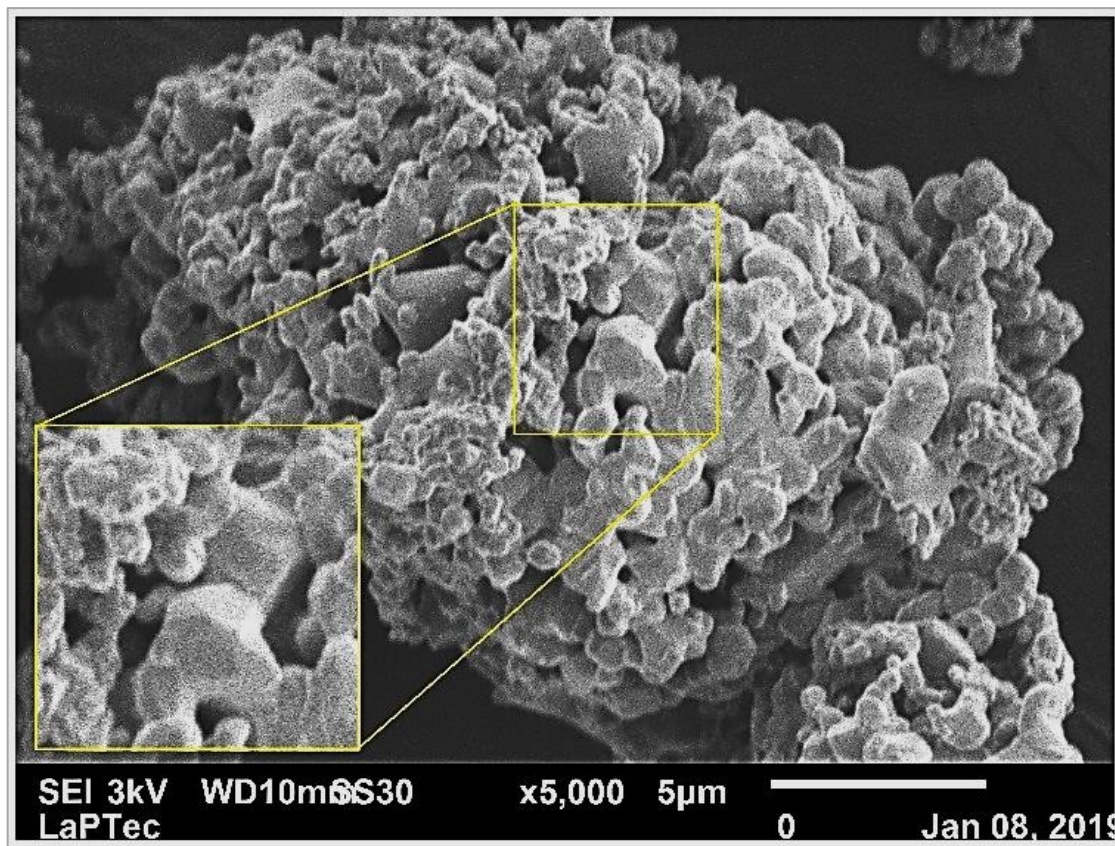
Tabela 7. Resultados de EDX do material sintetizado a 900°C.

Elementos	(%) Atômica	(%) Massa
C	0,01	5,37
O	0,10	48,26
Ti	0,24	23,10
Ca	0,19	23,27

Fonte: Autoria própria (2020).

O material sintetizado a 900°C apresenta porcentagens atômicas de 0,24% e 0,19% de Ti e Ca respectivamente. Na Figura 18 estão os resultados das análises de MEV do catalisador sintetizado a 1100°C.

Figura 18. Micrografia do material sintetizado a 1100°C, ampliação de 5000 vezes.



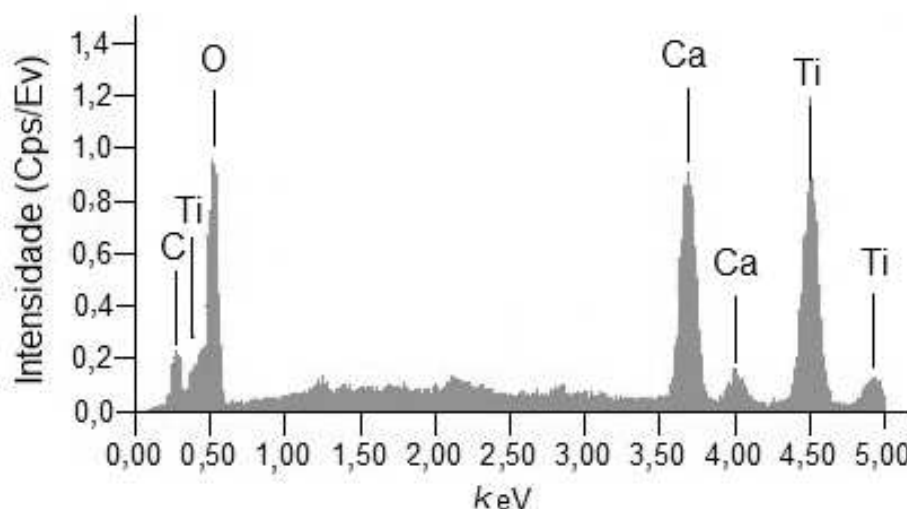
Fonte: Autoria própria (2020).

A micrografia do material sintetizado a 1100°C mostra o quanto a temperatura influencia no processo de conformação do material, apresentando superfície lisa, bordas arredondadas e aspecto de menor porosidade, indicando a ocorrência do processo de sinterização, fator muito bom, que indica diretamente que houve formação de CaTiO_3 , porém esse fato leva à diminuição da área específica do material, o que pode levar à diminuição da atividade catalítica (AFGHAHI et al., 2017; CESCONE et al., 2018; GRALIK et al., 2014).

Outro aspecto observado são os espaçamentos presentes na amostra, demonstrando que o material possui caminhos internos aparentemente largos e não definidos, quando comparado aos outros materiais sintetizados neste estudo.

Na Figura 19 encontra-se o resultado de EDX do material sintetizado a 1100°C.

Figura 19. EDX do material sintetizado a 1100°C.



Fonte: Autoria própria (2020).

Observa-se que na Figura 19 os picos de O, Ca e Ti apresentam-se com alta intensidade (Cps/ev), em aproximadamente 0,5; 3,7 e 4,5 K eV respectivamente.

Na Tabela 8, estão os resultados da porcentagem atômica e mássica dos ensaios de EDX para o material sintetizado a 700°C.

Tabela 8. Resultados de EDX do material sintetizado a 1100°C.

Elementos	(%) Atômica	(%) Massa
C	0,01	4,18
O	0,09	28,64
Ti	0,28	33,94
Ca	0,22	33,25

Fonte: Autoria própria (2020).

Através do ensaio de EDX é possível verificar os elementos presentes no material sintetizado a 1100°C, apresentando porcentagens atômicas de 0,285% e 0,22% de Ti e Ca respectivamente.

5.5 DCCR DA FOTODEGRADAÇÃO DO TRICLOSAN NO REATOR (1)

Os resultados dos ensaios cinéticos no reator (1) foram calculados através da leitura da absorbância registrada em espectrofotômetro (280 nm), obtendo a porcentagem da redução da concentração inicial de TCS (10 mg L^{-1}) através do planejamento composto central (DCCR), com objetivo de otimizar as condições operacionais.

A Tabela 9 apresenta a matriz do planejamento DCCR e os resultados da fotodegradação do triclosan no reator (1) utilizando os materiais sintetizados.

Tabela 9. DCCR da fotodegradação do TCS (10 mg L^{-1}) no reator (1) utilizando CaTiO_3 .

Ensaio	pH	CaTiO_3 (g L^{-1})	H_2O_2 (mg L^{-1})	CaTiO_3 (700°C)		CaTiO_3 (900°C)		CaTiO_3 (1100°C)	
				Redução adsorção (%)	Foto, Redução (%)	Redução adsorção (%)	Foto, Redução (%)	Redução adsorção (%)	Foto, Redução (%)
1	3,50	0,30	0,30	6,71	85,11	4,82	77,14	6,33	75,63
2	3,50	0,90	1,70	7,93	84,32	11,48	85,27	8,75	82,76
3	8,50	0,30	1,70	9,48	75,52	6,85	82,76	5,21	84,03
4	8,50	0,90	0,30	11,28	84,46	3,65	73,66	9,27	85,28
5 (C)	6,00	0,60	1,00	7,34	85,29	10,45	83,26	7,51	82,27
6	3,50	0,30	1,70	6,31	80,49	6,13	83,84	6,28	81,91
7	3,50	0,90	0,30	11,19	85,44	13,71	79,55	8,68	77,54
8	8,50	0,30	0,30	11,74	85,92	6,43	77,41	5,84	81,30
9	8,50	0,90	1,70	13,52	83,29	10,61	80,60	9,36	86,55
10 (C)	6,00	0,60	1,00	6,31	85,92	7,61	84,81	7,19	84,13
11	1,82	0,60	1,00	4,64	84,35	8,13	84,73	7,77	76,23
12	10,18	0,60	1,00	13,70	83,97	10,72	84,61	7,85	80,65
13	6,00	0,00	1,00	1,53	81,27	2,01	63,05	1,84	72,94
14	6,00	1,10	1,00	12,34	85,83	14,04	82,45	12,15	88,79
15	6,00	0,60	0,00	6,54	84,78	7,69	70,09	8,04	82,37
16	6,00	0,60	2,17	7,17	80,16	7,71	88,67	12,80	83,73
17 (C)	6,00	0,60	1,00	7,44	84,74	8,11	82,24	6,43	86,29

Fonte: Autoria própria (2020).

A Tabela 9 apresenta resultados da degradação do Triclosan, sendo notável a redução da concentração no processo de adsorção/dessorção, algo muito bom, visto que o mesmo interfere diretamente no processo fotocatalítico (GONÇALVES et al., 2004; MITTAL et al., 2016).

Com o CaTiO_3 (700°C), temos no ensaio 8 excelentes resultados em pH 8,50, concentração de catalisador de $0,30 \text{ g L}^{-1}$ e $0,30 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 , obtendo redução de 11,74% da concentração de Triclosan após a adsorção e 85,92% de degradação da após a fotocatalise.

Para CaTiO_3 (900°C), temos o ensaio 3 com excelentes resultados em pH 8,50, concentração de catalisador de $0,30 \text{ g L}^{-1}$ e $1,70 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 , obtendo redução de 6,85% da concentração de Triclosan após adsorção e 82,76% de degradação do TCS após a fotocatalise.

Enquanto no CaTiO_3 (1100°C), considera-se o ensaio 4 o melhor resultado, em pH 8,50, concentração de catalisador de $0,90 \text{ g L}^{-1}$ e $0,30 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 , obtendo redução de 9,27% da concentração de Triclosan após a adsorção e 88,85% após a fotocatalise.

Entre os resultados, destaca-se o material sintetizado a 700°C , principalmente devido à baixa temperatura para a síntese do mesmo, obtendo excelentes resultados na fotodegradação quando comparado com os outros materiais sintetizados neste estudo. Com esse catalisador, foi obtida uma redução de 89,23% do TCS com $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador após 120 minutos de irradiação no reator (2) em pH 6.

5.5.1 DCCR da fotodegradação do triclosan utilizando CaTiO_3 (700°C)

A partir dos resultados, calculou-se para todos os catalisadores a estimativa de efeitos para resposta de fotodegradação do triclosan e a ANOVA, com $\alpha = 0,05$.

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados das análises estatísticas a partir da execução do DCCR no reator (1) para o material sintetizado a 700°C .

Tabela 10. Estimativa de efeitos da fotodegradação do TCS com CaTiO_3 (700°C).

Fatores	Efeito	Erro padrão	<i>t</i> (7)	<i>p</i> -valor
Média	85,221	0,660	128,991	0,000
(1) pH (L)	-0,999	0,628	-1,590	0,155
pH (Q)	-0,905	0,694	-1,304	0,233
(2) CaTiO_3 (L)	2,407	0,612	3,927	0,005
CaTiO_3 (Q)	-0,942	0,583	-1,615	0,150
(3) H_2O_2 (L)	-3,618	0,653	-5,540	0,000
H_2O_2 (Q)	-2,169	0,777	-2,790	0,026
1L interação 2L	0,539	0,819	0,659	0,530
1L interação 3L	-1,458	0,819	-1,780	0,118
2L interação 3L	3,182	0,819	3,885	0,006

Fonte: Autoria própria (2020).

Os valores significativos foram o termo linear e quadrático da concentração de H₂O₂ e o termo linear da concentração de CaTiO₃, além da interação entre os mesmos. Em contrapartida, o pH não apresentou ser significativo nesse caso.

O efeito quadrático da concentração de H₂O₂ mostra que há um ponto ótimo de concentração para esse reagente, após o limite causará um efeito reverso, ou seja, altas concentrações de H₂O₂ causarão um residual do mesmo, interferindo na geração de radicais hidroxilas e conseqüentemente a atividade fotocatalítica cairá (KASIRI; KHATAEE, 2011).

Na Tabela 11 estão os resultados da ANOVA a partir da execução do DCCR no reator (1) para o catalisador sintetizado a 700°C para resposta da fotodegradação do Triclosan.

Tabela 11. ANOVA da fotodegradação do triclosan utilizando CaTiO₃ (700°C).

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calculado}	p-valor
(1) pH (L)	3,394	1	3,394	2,529	0,155
pH (Q)	2,282	1	2,282	1,700	0,233
(2) CaTiO₃ (L)	20,704	1	20,704	15,428	0,005
CaTiO ₃ (Q)	3,500	1	3,500	2,608	0,150
(3) H₂O₂ (L)	41,194	1	41,194	30,696	0,000
H₂O₂ (Q)	10,451	1	10,451	7,787	0,026
1L interação 2L	0,583	1	0,583	0,434	0,530
1L interação 3L	4,255	1	4,255	3,171	0,118
2L interação 3L	20,261	1	20,261	15,097	0,006
Erros	9,394	7	1,341		
Total	121,215	16			

Notas: R²= 92%; R² ajustado = 82%; F_{Tabelado} = 1,34.

Fonte: Autoria própria (2020).

Temos a porcentagem R² da variação explicada do modelo foi de 92% e (R²) ajustado de 82%, o que demonstra que os dados experimentais ajustaram-se bem ao modelo (NETO et al., 1995; PAIVA, 2006).

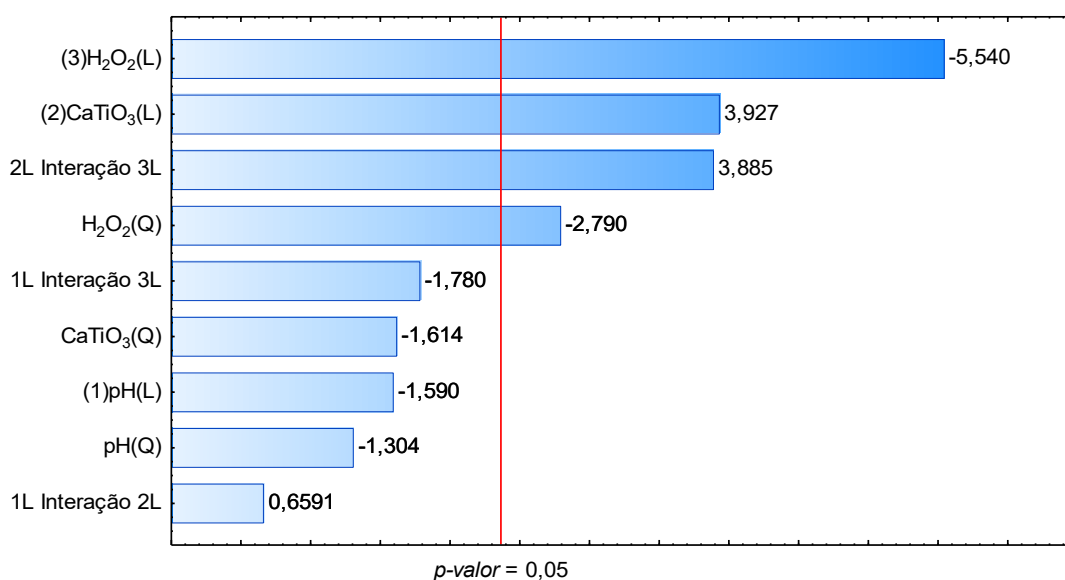
Nota-se que F_{calculado} > F_{Tabealdo} em pelo menos três vezes, informando que o modelo proposto dentro da faixa testada é estatisticamente válido e preditivo por possibilitarem a previsão de resultados nos processos para as respostas a concentração de catalisador ("X") e de peróxido de hidrogênio ("Y") (PAIVA, 2006; PEREIRA-FILHO, 2017). Assim se obteve a seguinte Equação (5.1):

$$\begin{aligned}
 (\%) \text{ Redução (TCS)} = & 85,22^* (\pm 0,66) + 2,40775^* (\pm 0,306) * [\text{CaTiO}_3] - 3,618^* \\
 & (\pm 0,326) * [\text{H}_2\text{O}_2] - 2,169^* (\pm 0,388) * [\text{H}_2\text{O}_2]^2 + 3,182^* (\pm 0,409) * [\text{CaTiO}_3] * [\text{H}_2\text{O}_2]
 \end{aligned}$$

Eq (5.1)

A Figura 20 apresenta o diagrama de Pareto das respostas em função da concentração de catalisador, peróxido de hidrogênio e o pH para a fotodegradação do triclosan.

Figura 20. Diagrama de Pareto da fotodegradação do TCS com o CaTiO_3 (700°C).



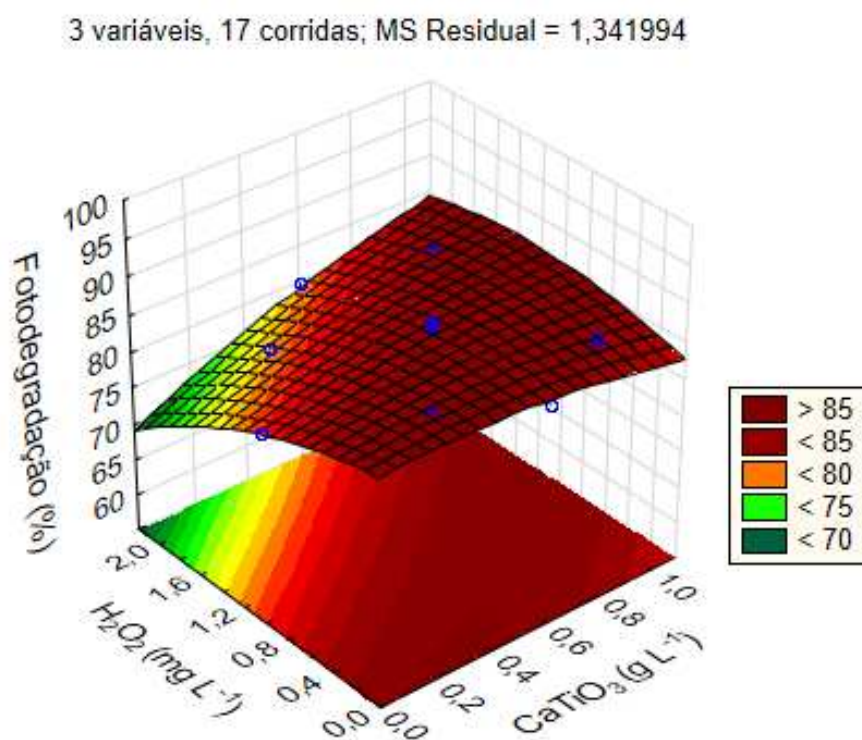
Fonte: Autoria própria (2020).

Os efeitos significativos foram o termo linear da concentração de peróxido de hidrogênio, seguido pelo termo linear da concentração de catalisador, e o termo quadrático da concentração de peróxido de hidrogênio.

O fato do termo linear do peróxido de hidrogênio ser negativo significa que quanto menor esse valor maior será a degradação do poluente. Em relação ao termo linear da concentração de catalisador ser positiva, demonstra que o processo melhora com o aumento da dosagem dentro do intervalo estudado. O termo quadrático da concentração de peróxido de hidrogênio indica que existe um ponto ótimo da concentração dessa variável dentro das condições de estudo (NETO et al., 2010).

Na Figura 21 encontra-se a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração de CaTiO_3 (700°C), após 180 minutos no reator (1), sob irradiação UV-Vis e variadas concentrações de peróxido de hidrogênio para a fotodegradação do triclosan, fixado em pH 6,0 devido à solução de TCS naturalmente estar nessa faixa.

Figura 21. Superfície de resposta da fotodegradação do triclosan utilizando o CaTiO_3 (700°C) após 180 min, em pH 6,0.



Fonte: Autoria própria (2020).

Nota-se que a fotodegradação frequentemente aumenta com o aumento da concentração de catalisador até um valor limite, sendo o melhor ponto observado em aproximadamente $0,7 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador e $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio, onde tais comportamentos são dependentes das condições de trabalho, como a temperatura e o reator (NETO et al., 1995; PAIVA, 2006).

A variável pH não teve significância dentro do intervalo estudado, podendo ser atribuída ao fato de que o CaTiO_3 possui interações com uma ampla faixa de pH, porém sem significância na degradação, e assim apresentando *p-valor* maior que 0,05 (CECON ET AL., 2011; PAIVA, 2006).

Calcularam-se os valores críticos, onde os mesmos estão apresentados na Tabela 12, demonstrando os valores máximos e mínimos observados durante os

ensaios de fotodegradação a partir da execução do DCCR no reator (1) para o material sintetizado a 700°C.

Tabela 12. Valores críticos para fotodegradação do TCS utilizando CaTiO₃ (700°C)

Fatores	Valores mínimos observados	Valores críticos	Valores máximos observados
pH	1,816	5,904	10,183
CaTiO ₃ (g L ⁻¹)	0,0	0,751	1,102
H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	0,0	0,684	2,171
Porcentagem de redução ótima para o valor crítico= 85.94%			

Fonte: Autoria própria (2020).

Nota-se que a concentração CaTiO₃ e de H₂O₂ é considerada ótima, devido à baixa quantidade necessária dos mesmos para se obter respostas satisfatórias na fotodegradação do triclosan dentro do intervalo de tempo em estudo, apresentando porcentagem de redução de 85.94%.

Mesmo a tabela apresentando o valor crítico de pH próximo ao valor de pH da solução natural de TCS antes das reações de fotocatalise (≈pH 6,2), tal variável não foi significativa no processo.

5.5.2 Resultados da DCCR da fotodegradação do TCS utilizando CaTiO₃ (900°C)

A Tabela 13 apresenta os resultados das análises estatísticas a partir da execução do DCCR para o catalisador sintetizado a 900°C, junto à estimativa de efeitos para resposta da fotodegradação do triclosan no reator (1).

Tabela 13. Estimativa de efeitos da fotodegradação do TCS com CaTiO₃ (900°C).

Fatores	Efeito	Erro padrão	t (7)	p-valor
Média	83,553	2,381	35,080	0,000
(1) pH (L)	-1,700	2,264	-0,750	0,477
pH (Q)	1,254	2,503	0,500	0,631
(2)CaTiO ₃ (L)	3,591	2,209	1,625	0,148
CaTiO₃ (Q)	-6,340	2,104	-3,012	0,019
(3)H₂O₂ (L)	8,570	2,354	3,640	0,008
H ₂ O ₂ (Q)	-2,855	2,802	-1,019	0,342
1L interação 2L	-2,435	2,953	-0,824	0,436

1L interação 3L	-0,033	2,953	-0,011	0,991
2L interação 3L	0,157	2,953	0,053	0,959

Fonte: Aatoria própria (2020).

Temos que os efeitos significativos foram o termo CaTiO_3 (Q) e o termo (3) H_2O_2 (L), apresentando *p-valor* 0,019 e 0,008 respectivamente.

Observa-se no termo quadrático do CaTiO_3 (Q) que valor do efeito é negativo, o que demonstra haver um ponto ótimo para o uso do mesmo, e quanto menor for esse valor maior será a relevância do mesmo da reação.

Enquanto no termo linear (3) H_2O_2 (L) apresentando valor do efeito positivo e o que demonstra grande significância, concluindo que quanto maior a concentração do mesmo influenciará de forma positiva.

A Tabela 14 apresenta os resultados da ANOVA das análises estatísticas a partir da execução do DCCR no reator (1) para o material sintetizado a 900°C , junto à estimativa de efeitos para resposta da fotodegradação do triclosan.

Tabela 14. ANOVA da fotodegradação do triclosan com CaTiO_3 (900°C).

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calculado}}$	<i>p-valor</i>
(1) pH (L)	9,828	1	9,828	0,563	0,4773
pH (Q)	4,377	1	4,377	0,250	0,6317
(2) CaTiO_3 (L)	46,067	1	46,063	2,641	0,1481
CaTiO_3 (Q)	158,266	1	158,266	9,074	0,0195
(3) H_2O_2 (L)	231,125	1	231,125	13,251	0,0082
H_2O_2 (Q)	18,113	1	18,113	1,038	0,3420
1L interação 2L	11,860	1	11,860	0,680	0,4367
1L interação 3L	0,002	1	0,002	0,0001	0,9913
2L interação 3L	0,049	1	0,049	0,0028	0,9590
Erros	122,087	7	17,441		
Total SS	653,669	16			

Notas: $R^2 = 81\%$; R^2 ajustado = 57% ; $F_{\text{Tabelado}} = 17,44$.

Fonte: Aatoria própria (2020).

Nota-se que porcentagem R^2 da variação explicada do modelo foi de 81% e (R^2) ajustado de 57% , demonstra que os dados experimentais não se ajustaram bem ao modelo (NETO et al., 2010).

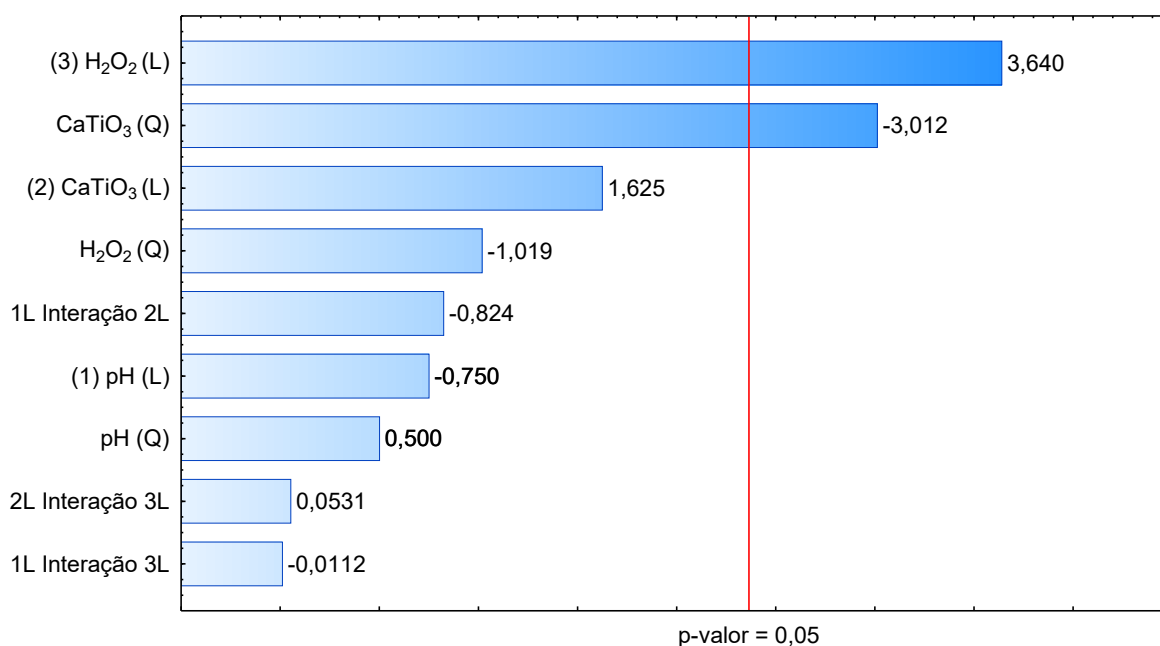
Temos que a razão $F_{\text{calculado}}/F_{\text{Tabela}}do$ é menor do que três, informando que o modelo proposto dentro da faixa testada é estatisticamente válido mas não preditivo. Ainda assim se obteve a seguinte Equação (5.2):

$$\begin{aligned} (\%) \text{ Redução (TCS)} = & 83,553 * (\pm 2,381) - 6,34 * (\pm 1,052) * [\text{CaTiO}_3]^2 + 8,570 \\ & * (\pm 1,177) * [\text{H}_2\text{O}_2] * [\text{CaTiO}_3] \end{aligned}$$

Eq (5.2)

Na Figura 22 está o gráfico de Pareto para o CaTiO_3 (900°C), onde apresenta as respostas em função da concentração de catalisador, de peróxido de hidrogênio e dos valores de pH.

Figura 22. Diagrama de Pareto da fotodegradação do TCS com CaTiO_3 (900°C).



Fonte: Autoria própria (2020).

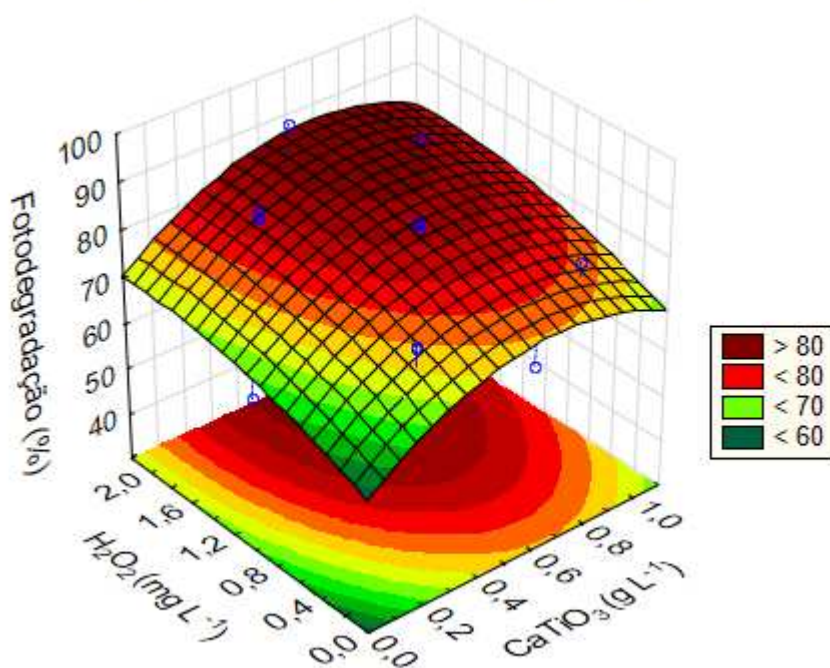
Nota-se que os únicos efeitos significativos são os termos lineares da concentração de peróxido (L) e o termo quadrático da concentração de catalisador (Q), não havendo nenhuma influência do pH de acordo com a Figura 22.

O fato do termo de peróxido de hidrogênio ser positivo e o termo quadrático da concentração de catalisador ser negativo indica que o processo melhora com o aumento da dosagem de ambos até certo ponto dentro do intervalo em estudo (NETO et al., 1995; PAIVA, 2006).

Na Figura 23 encontra-se a superfície de resposta em função da concentração de CaTiO_3 (900°C), após 180 minutos no reator (1), sob irradiação UV-Vis sobre variadas concentrações de peróxido de hidrogênio para a fotodegradação do TCS em pH 6,0.

Figura 23. Superfície de resposta da fotodegradação do triclosan utilizando CaTiO_3 (900°C) após 180 min em pH 6,0.

3 variáveis, 17 corridas; MS Residual =17,44



Fonte: Autoria própria (2020).

Observa-se que a fotodegradação diminui com a adição excessiva de catalisador e aumenta com forme a concentração de peróxido de hidrogênio é aumentada, obtendo-se um ponto ótimo em aproximadamente $0,7 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de peróxido. A queda da eficiência de degradação corresponde à dosagem de catalisador acima da máxima dosagem em que todas as partículas estejam totalmente iluminadas. O excesso de partículas irá mascarar parte da superfície fotossensível (CECON et al., 2011; HERRMANN, 1999).

A Tabela 15 apresenta os valores críticos, máximos e mínimos observados durante os ensaios de fotodegradação a partir da execução do DCCR no reator (1) para o catalisador sintetizado a 900°C .

Tabela 15. Valores observados na fotodegradação do TCS com CaTiO₃ (900°C)

Fatores	Valores mínimos observados	Valores críticos	Valores máximos observados
pH	1,816	8,087	10,183
CaTiO ₃ (g L ⁻¹)	0,0	0,642	1,102
H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	0,0	2,049	2,171

Porcentagem de redução ótima para o valor crítico= 86,53%

Fonte: Autoria própria (2020).

Observando os resultados, nota-se que o valor crítico do pH encontra-se próximo ao valor de pH_{PCZ}, porém o mesmo não influenciou o processo. Em contrapartida, a concentração de catalisador é considerada ótima, devido à baixa quantidade necessária para se obter bons resultados na fotodegradação do triclosan em um curto intervalo de tempo. Enquanto a concentração ótima de H₂O₂ apresentou um valor relativamente alto.

5.5.3 DCCR da fotodegradação do triclosan utilizando CaTiO₃ (1100°C)

Na Tabela 16 encontram-se os resultados das análises estatísticas a partir da execução do DCCR no reator (1) para o catalisador sintetizado a 1100°C, e também a estimativa de efeitos para resposta da fotodegradação do triclosan.

Tabela 16. Estimativa de efeitos da fotodegradação do TCS com CaTiO₃ (1100°C).

Fatores	Efeito	Erro padrão	t (7)	p-valor
Média	83,171	1,355	61,346	0,0000
(1) pH (L)	3,929	1,289	3,047	0,0186
pH (Q)	-3,221	1,424	-2,260	0,0582
(2)CaTiO₃ (L)	4,992	1,257	3,968	0,0054
CaTiO ₃ (Q)	-1,317	1,198	-1,099	0,3078
(3)H₂O₂ (L)	3,617	1,340	2,699	0,0306
H ₂ O ₂ (Q)	1,635	1,595	1,025	0,3392
1L interação 2L	0,935	1,680	0,556	0,5950
1L interação 3L	-1,875	1,680	-1,115	0,3013
2L interação 3L	83,171	1,355	61,346	0,0000

Fonte: Autoria própria (2020).

Temos que os efeitos significativos foram o termo linear do pH, (2) CaTiO₃ (L); o termo (3) H₂O₂ (L) e a interação CaTiO₃ com o H₂O₂, apresentando *p-valor* de 0,018, 0,005 e 0,0 receptivamente.

Observa-se no termo linear da concentração de CaTiO₃ e de H₂O₂ que o valor do efeito é positivo, indicando que a degradação aumenta com adição do material dentro do intervalo estudado.

A Tabela 17 apresenta os resultados da ANOVA das análises estatísticas a partir da execução do DCCR no reator (1) para o catalisador sintetizado a 1100°C, junto à estimativa de efeitos para resposta da fotodegradação do triclosan.

Tabela 17. ANOVA da fotodegradação do triclosan com CaTiO₃ (1100°C).

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calculado}	<i>p-valor</i>
(1) pH (L)	52,49	1	52,495	9,288	0,0186
pH (Q)	28,887	1	28,887	5,111	0,0582
(2) CaTiO₃ (L)	89,012	1	89,012	15,750	0,0054
CaTiO ₃ (Q)	6,833	1	6,833	1,209	0,3078
(3) H₂O₂ (L)	41,175	1	41,175	7,285	0,0306
H ₂ O ₂ (Q)	5,943	1	5,943	1,051	0,3392
1L interação 2L	1,751	1	1,751	0,309	0,5950
1L interação 3L	7,036	1	7,036	1,245	0,3013
2L interação 3L	0,794	1	0,794	0,140	0,7187
Erros	39,559	7	5,651		
Total SS	300,667	16			

Notas: R²= 86,8%; R² ajustado = 69,9%; F_{Tabelado} = 5,65.

Fonte: Autoria própria (2020).

Observa-se porcentagem R² da variação explicada do modelo foi de 86,8% e (R²) ajustado de 69,9%, demonstrando que não houve um bom ajuste do modelo (NETO et al., 2010).

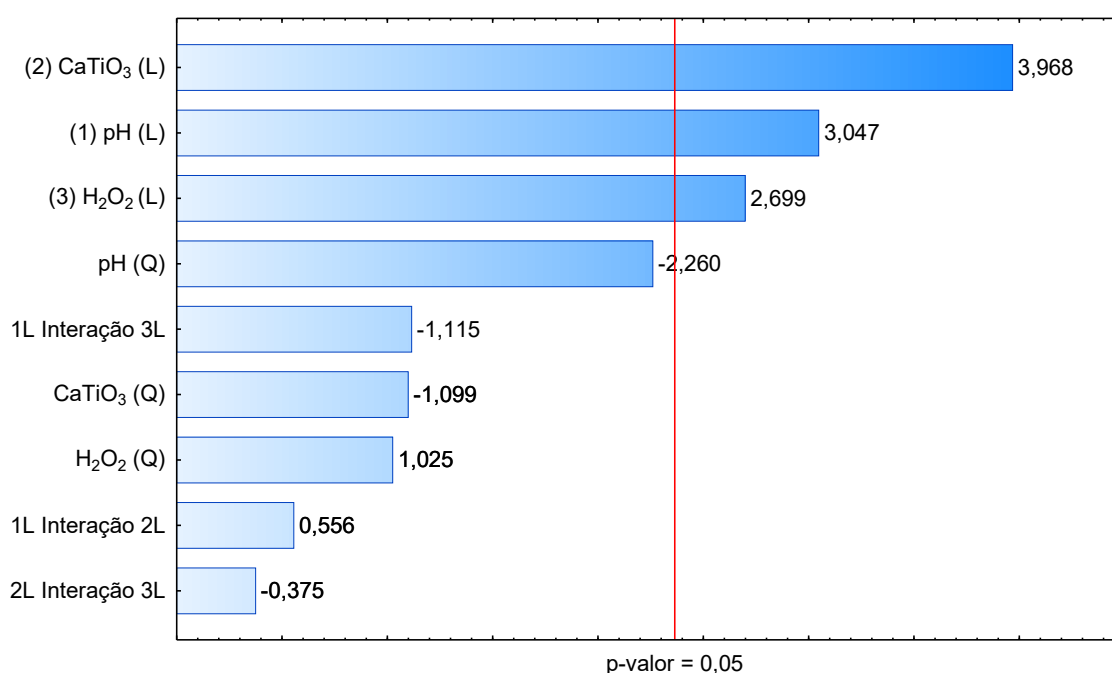
Observa-se que F_{calculado} não foi maior que F_{Tabealdo} em pelo menos três vezes, informando que o modelo proposto dentro da faixa testada é estatisticamente válido, e não preditivo. Ainda assim, se obteve a seguinte Equação (5.3):

$$(\%) \text{ Redução (TCS)} = 83,171 * (\pm 1,355) + 3,929 * (\pm 0,644) * [\text{pH}] + 4,992 (\pm 0,628) * [\text{CaTiO}_3] + 3,617 * (\pm 0,670) * [\text{H}_2\text{O}_2] + 83,171 * (\pm 0,677) * [\text{H}_2\text{O}_2] * [\text{CaTiO}_3]$$

Eq (5.3)

Na Figura 24 está o gráfico de Pareto para o CaTiO_3 (1100°C), onde apresenta as respostas em função da concentração de catalisador, de peróxido de hidrogênio e dos valores de pH.

Figura 24. Diagrama de Pareto da fotodegradação do TCS com CaTiO_3 (1100°C).



Fonte: Autoria própria (2020).

Observa-se que os efeitos com maior significância foram os termos lineares do pH, da concentração de catalisador e da concentração de peróxido de hidrogênio, sendo possível afirmar que as mudanças nessas variáveis estão associadas às alterações na variável de resposta, todas com efeito positivo.

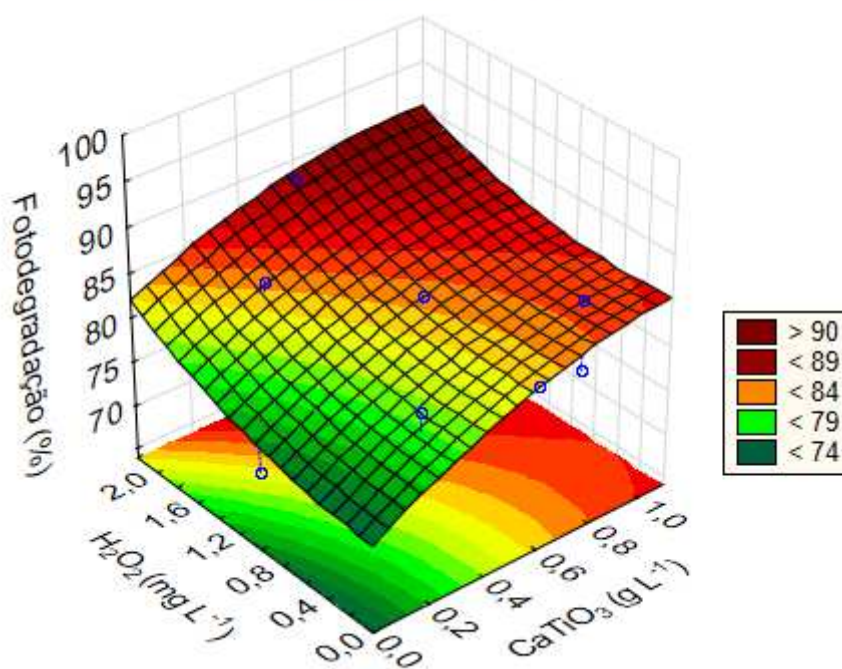
O fato da concentração de peróxido de hidrogênio (L) e a concentração de catalisador (Q) ser positiva, demonstra que o processo melhora com o aumento da dosagem de ambos dentro do intervalo estudado.

O material sintetizado a 1100°C foi o único que apresentou efeito significativo para a variável pH, cujos resultados indicaram que em pH 8 e alcalino a degradação do TCS foi mais favorável do que nos valores de pH ácido quando comparado com os outros materiais deste estudo.

Na Figura 25 encontra-se a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração de CaTiO_3 (1100°C), após 180 minutos no reator (1), sob irradiação UV-Vil em pH 6,0, devido à solução de TCS naturalmente estar nessa faixa, e diversas concentrações de peróxido de hidrogênio para a fotodegradação do triclosan.

Figura 25. Superfície de resposta da fotodegradação do triclosan utilizando CaTiO_3 (1100°C) após 180 min, em pH 6,0.

3 variáveis, 17 corridas; MS Residual = 5,65



Fonte: Autoria própria (2020).

Observa-se que a fotodegradação aumenta com a adição de catalisador; também nota-se que o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio favorece a degradação, considerando assim um ponto ótimo em aproximadamente $0,6 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador e $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ de peróxido, sendo tal comportamento dependente das condições de trabalho.

A Tabela 18 apresenta os valores críticos, máximos e mínimos observados durante os ensaios de fotodegradação a partir da execução do DCCR no reator (1) para o catalisador sintetizado a 1100°C .

Tabela 18. Valores críticos para fotodegradação do TCS com CaTiO_3 (1100°C)

Fatores	Valores mínimos observados	Valores críticos	Valores máximos observados
pH	1,816	8,429	10,183
CaTiO ₃ (g L ⁻¹)	0,0	1,027	1,102
H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	0,0	0,921	2,171

Porcentagem de redução ótima para o valor crítico= 86,85%

Fonte: A autoria própria (2020).

Nota-se que o valor crítico de pH encontra-se próximo ao limite da faixa de teste e do valor identificado do pH_{PCZ}, porém o mesmo não influenciou o processo. Enquanto a concentração de catalisador apresentou um volume mediano dentro do ajuste do modelo, devido à quantia necessária para obter bons resultados na fotodegradação do triclosan em um curto intervalo de tempo. Por outro lado a concentração de H₂O₂ apresentou um valor considerável para ser utilizada no processo fotoquímico, devido ao volume necessário para as condições deste estudo.

5.6 FOTODEGRADAÇÃO DO TRICLOSAN NO REATOR (2)

Na Tabela 19, encontram-se os resultados do processo de adsorção e de fotodegradação em pH 6 e 8, após 120 min de reação no reator (2) utilizando os materiais sintetizados neste estudo.

Tabela 19. Fotodegradação do TCS (10 mg L⁻¹), reator (1) com CaTiO₃ (1,0 g L⁻¹).

CaTiO ₃	700°C		900°C		1100°C		
	pH 6	pH 8	pH 6	pH 8	pH 6	pH 8	
Remoção por adsorção (%)	25,00	21,98	4,87	12,99	20,72	21,50	
	Fotodegradação (%)						
Tempo (min)	5	51,34	45,00	42,43	49,99	35,02	35,00
	10	63,71	50,83	54,56	60,18	36,85	39,71
	15	72,96	58,98	62,24	60,45	38,17	40,89
	20	78,99	65,18	63,52	65,00	41,65	48,04
	30	80,98	74,91	65,74	69,09	46,44	53,34
	40	84,53	81,11	67,86	76,98	54,14	63,02
	60	86,85	85,32	72,25	77,60	66,83	76,58

90	88,15	88,34	76,79	88,82	79,10	87,83
120	89,23	93,38	81,81	91,73	82,73	94,13

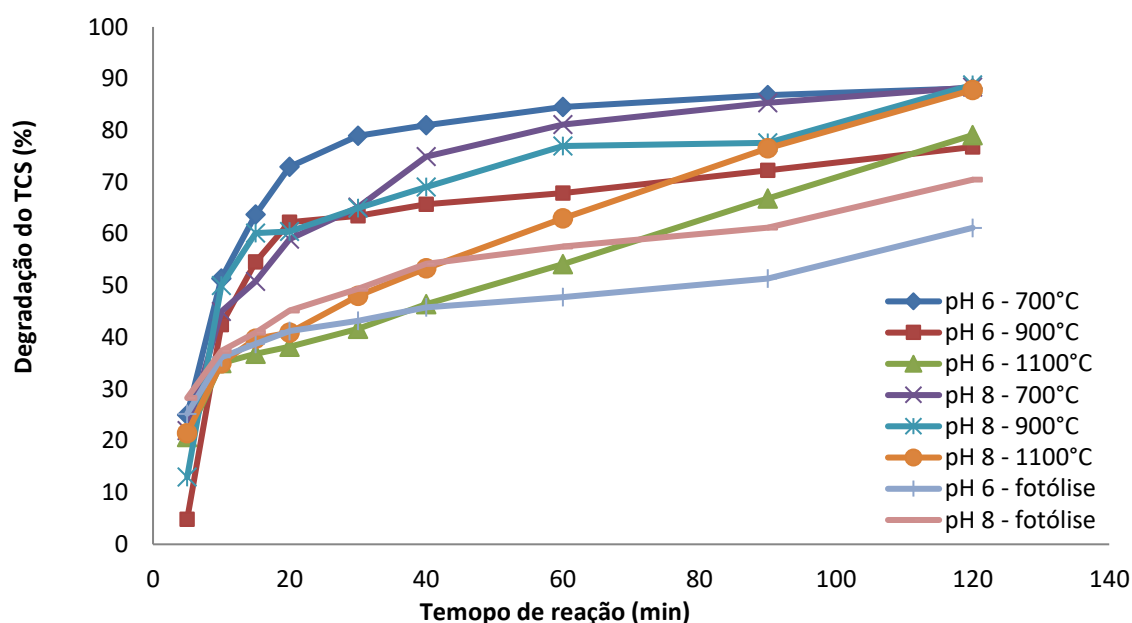
Fonte: Autoria própria (2020).

Na Tabela 19, observa-se que todos os materiais em estudo promoveram a redução da concentração inicial do TCS através do processo de adsorção. Em seguida com a fotocatalise heterogênea já ocorre degradação logo nos primeiros 5 minutos de reação, e em 40 minutos todos os materiais promoveram a remoção de mais de 50% do poluente. Nota-se que a influência do pH na degradação do TCS foi considerável, em muitos momentos, possivelmente devido às características do catalisador.

O material sintetizado a 700°C apresentou excelentes resultados na fotodegradação do TCS, atingindo em 15 min 89,2% em pH 6 e 93,3% em pH 8 após 120 minutos de reação. Para o material sintetizado a 900°C, obteve-se 81,8% em pH 6 e 91,7% em pH 8 após 120 min de reação. Enquanto o material sintetizado a 1100°C, os resultados foram muito relevantes, principalmente em pH 8, atingindo fotodegradação do triclosan de 82,7% em pH 6 e 94,1% em pH 8 após 120 min de reação.

Na Figura 26, são mostrados os resultados obtidos da fotodegradação do TCS após o processo de adsorção/dessorção através da leitura em espectrofotômetro UV-Vis em 280 nm, referente aos ensaios de fotólise direta e fotocatalise heterogênea com os materiais sintetizados a partir da casca de ovo galináceo *in natura*.

Figura 26. Fotodegradação do TCS (10 mg L^{-1}) no reator (2) utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ dos CaTiO_3 sintetizado a partir da casca de ovo *in natura*.



Fonte: Autoria própria (2020).

Observa-se que em todas as reações foram obtidos bons resultados para a fotodegradação do TCS. O material sintetizado a 700°C promoveu 84,5% de degradação do TCS após 60 minutos de reação em pH 6,0. Como o catalisador sintetizado a 900°C , foi alcançado 77% de degradação em 60 min, em pH 8,0.

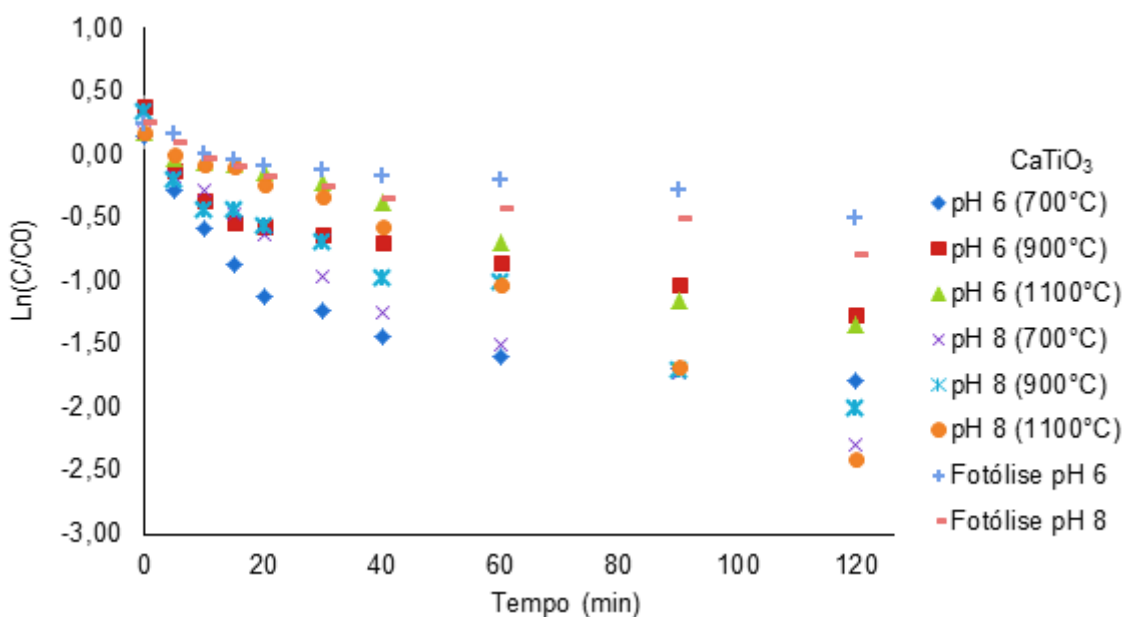
Nota-se que o material calcinado a 700°C , destacou-se entre os catalisadores na fotodegradação do TCS, cujos resultados podem ser atribuídos à sinergia entre os compostos presentes, ou seja a heterojunção do TiO_2 com o CaTiO_3 . Tal fato é satisfatório, pois a calcinação a menores temperaturas torna o processo menos oneroso em termos de consumo de energia para o tratamento térmico.

O material sintetizado a 1100°C promoveu excelentes resultados na degradação do TCS em ambos os valores de pH, principalmente em pH 8, onde alcançou 94,1% da degradação após 120 min de reação, resultados melhores comparados aos outros materiais. Tal fato pode ser atribuído à maior concentração de CaTiO_3 formado nessa temperatura de calcinação.

Os resultados obtidos nas reações fotoquímicas no reator (2) utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C) sob poluente triclosan (10 mg L^{-1}), foram ajustados à cinética de pseudo primeira ordem, e são apresentados na Figura 21.

A fotólise promoveu 70% de degradação em pH 8 e 61% em pH 6 após 120min de reação. Santiago-Morales et al. (2013), avaliaram a fotodegradação de um conjunto de micropoluentes em água residuais, sendo o TCS um desses. Utilizaram fotólise (UV-Vis) direta sobre o TCS e obtiveram 63% de degradação em 15 min.

Figura 277. Ajuste cinético de pseudo primeira ordem da fotodegradação do triclosan (10 mg L^{-1}) no reator (2), utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C).



A partir do gráfico do ajuste cinético de pseudo primeira ordem da fotodegradação do triclosan é notável que o material sintetizado a 1100°C demonstrou melhor desempenho na reação comparado com os demais, porém o material a 700°C em pH 8 apresenta-se com grande relevância, alcançando resultados semelhantes, o que leva a refletir sobre se há necessidade da síntese a 1100°C para a degradação do poluente.

Miranda-García et al. (2014) aplicaram TiO_2 P25 ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) imobilizado em esfera de vidro como fotocatalisador para a degradação com radiação UV-Vis (765 W m^{-2}) de 15 contaminantes emergentes, incluindo o TCS. A fotodegradação dos mesmos foi de 55% de redução dos contaminantes.

Stamatis et al. (2014), averiguaram a fotocatalise do TCS em pH 6 utilizando TiO_2 , investigando os efeitos da concentração de TiO_2 (550 mg L^{-1}), concentração de TCS (1 mL g^{-1}) e a intensidade de irradiação (700 W m^{-2}) na degradação e

mineralização de TCS. O estudo aponta que foi degradado 93% da concentração inicial de TCS dentro de 5 horas de reação.

Com isso vemos as vantagens e desvantagens sobre a escolha do processo escolhido neste estudo. A grande desvantagem foi a necessidade de elevar a temperatura para a síntese do material a 1100°C e a utilização de H₂O₂, mesmo sendo um oxidante muito utilizado nos processos de fotocatalise, considerando este um gasto adicional quando comparado com os outros estudos citados acima.

A grande vantagem foi o pouco tempo necessário para se alcançar resultados mais de 90% de degradação do poluente TCS. Além da proposta da utilização de resíduo biológico para a síntese dos materiais.

A Tabela 20 apresenta os valores das constantes cinéticas da fotodegradação do triclosan (10 mg L⁻¹) utilizando os materiais sintetizados (1,0 g L⁻¹), no reator (2) com tempo reacional de 120 minutos.

Tabela 20. Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem para a fotodegradação do TCS (10 mg L⁻¹) com CaTiO₃ (1,0 g L⁻¹) após 120 min de reação no reator (2).

CaTiO ₃ (pH 6)	R ²	K (min ⁻¹)	CaTiO ₃ (pH 8)	R ²	k (min ⁻¹)
700°C	0,705	0,0136	700°C	0,931	0,0189
900°C	0,757	0,0106	900°C	0,923	0,0168
1100°C	0,985	0,0128	1100°C	0,993	0,0211

Fonte: Autoria própria (2020).

Observa-se que em pH 6 o CaTiO₃ (700°C) apresenta a maior constante cinética, com R² de 0,705. O melhor ajuste foi obtido para a reação o material sintetizado a 1100°C, apresentando constante de velocidade (*k*) de 0,0128 e R² 0,98 em pH 6 e 0,0211 min⁻¹ e R² 0,99 em pH 8, demonstrando que o processo teve um bom ajuste do modelo às respostas observadas.

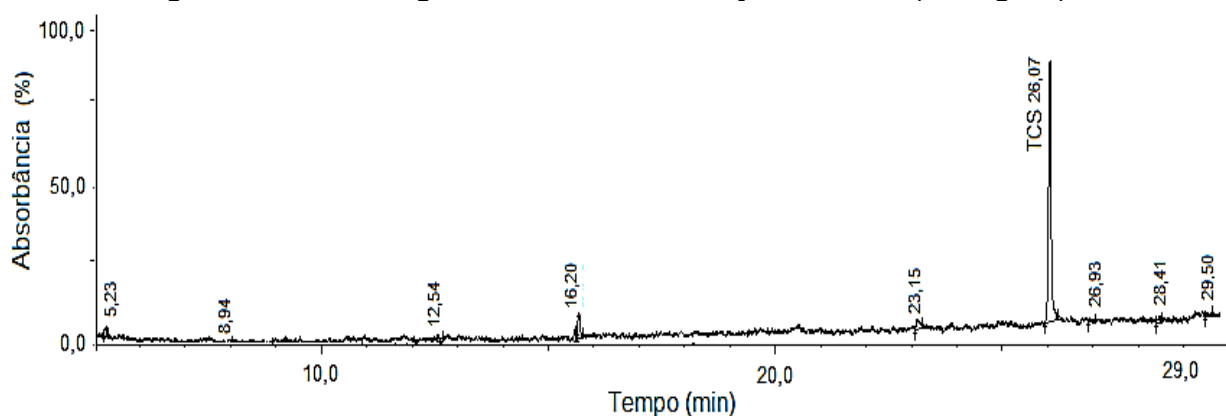
5.7 RESULTADOS DO CG-MS DA FOTODEGRADAÇÃO DO TCS

Optou-se por analisar por CG-MS de algumas alíquotas dos ensaios de fotodegradação do TCS utilizando o material sintetizado a 700°C, devido ao fato deste material ter apresentado resultados muito semelhantes quando comparado com os

outros materiais sintetizados a temperaturas mais altas. A fim de identificar os intermediários formados, analisaram-se algumas alíquotas retiradas do reator (2), nos intervalo de tempo de 5, 30, 60 e 120 min.

Na Figura 28 encontra-se a identificação do composto triclosan (10 mg L^{-1}) no CG-MS, realizada através da solução inicial, sem presença de H_2O_2 e sem ajuste do pH.

Figura 28. Cromatograma CG-MS da solução de TCS (10 mg L^{-1}).

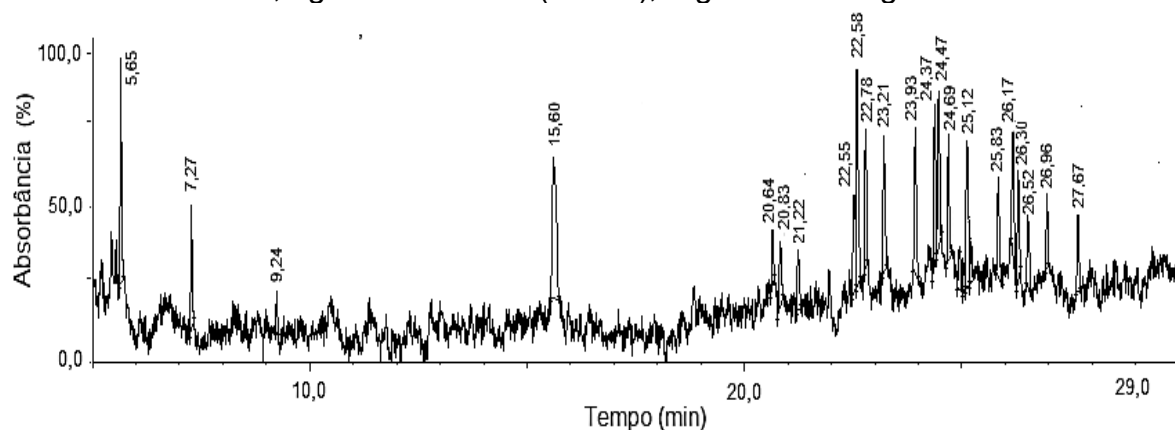


Fonte: Autoria própria (2020).

O composto triclosan foi detectado pelo cromatógrafo no tempo de retenção de 26,07 min, como demonstrado na Figura 28.

A Figura 29 apresenta o cromatograma da leitura de CG-MS do ensaio de fotocatalise heterogênea utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C), após 5 minutos de fotodegradação no reator (2) sobre o composto triclosan (10 mg L^{-1}), sem ajuste do pH, onde o mesmo registrou valor de 6,31 e 1 mg L^{-1} de H_2O_2 .

Figura 29. Cromatograma CG-MS da fotodegradação do TCS (10 mg L^{-1}) após 5 min utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C), registrando 1 mg L^{-1} de H_2O_2 .

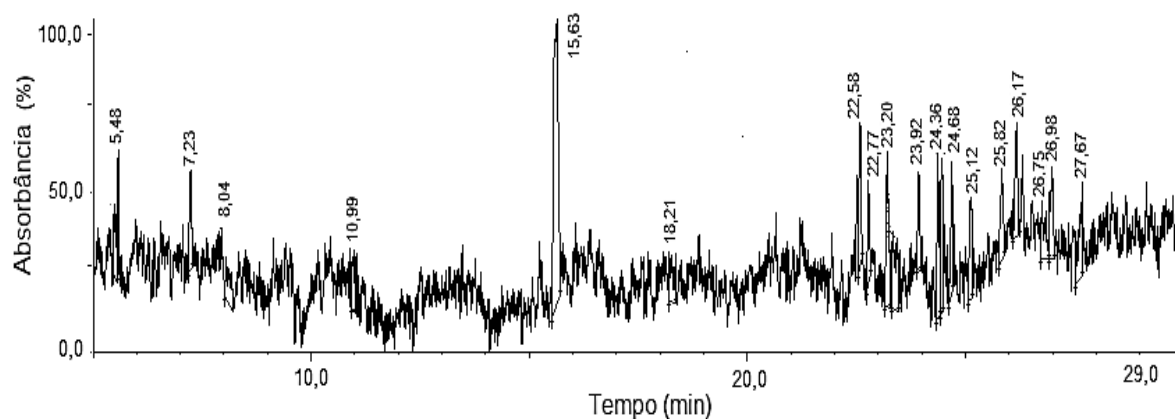


Fonte: Autoria própria (2020).

É notável a formação de intermediários, e conseqüentemente a degradação do triclosan, mas infelizmente muitos não foram identificados pelo CG-MS, devido a limitações experimentais. Porém no tempo de retenção de 15,6 min foi identificada a presença de 2,4-diclorofenol, sendo este um subproduto principal na degradação do triclosan também relatado por outros autores como Buth *et al.* (2010), onde averiguaram a transformação do triclosan na presença de radiação (CONSTANTIN *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2013; TOHIDI; CAI, 2015).

A Figura 30 apresenta o cromatograma da leitura de CG-MS do ensaio de fotocatalise heterogênea utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C), após 30 minutos de fotodegradação no reator (2) sobre o composto triclosan (10 mg L^{-1}), sem ajuste do pH (6,26), com adição inicial de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 .

Figura 30. Cromatograma CG-MS da fotodegradação do TCS (10 mg L^{-1}) após 30 min utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C) e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 .

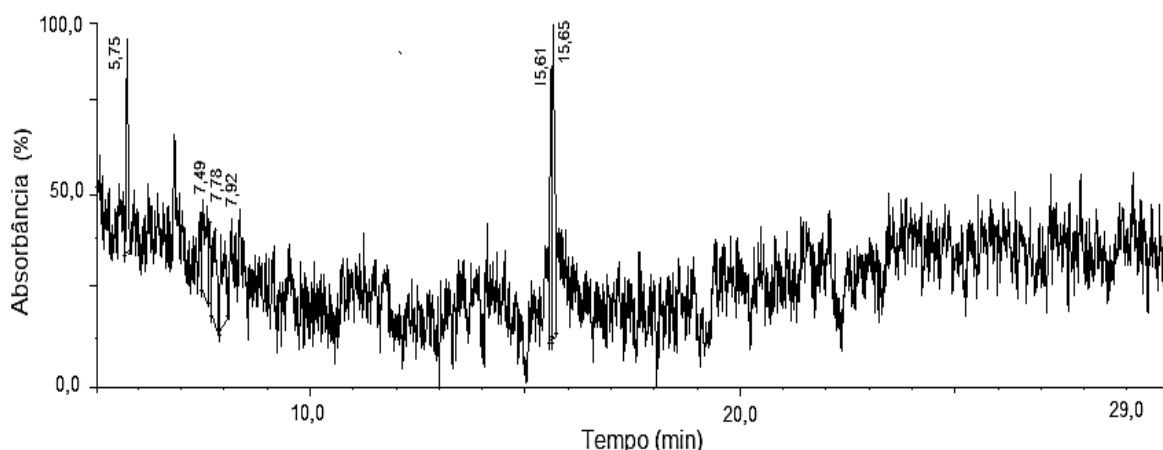


Fonte: Autoria própria (2020).

Observa-se que a altura dos picos diminuiu significativamente comparada com o tempo de reação de 5 min, o que indica a menor concentração dos intermediários presentes. Identificou-se a presença de 2,4-diclorofenol, desta vez com maior intensidade, o que indica a maior formação desse intermediário (CONSTANTIN et al., 2018).

A Figura 31 apresenta o cromatograma da leitura de CG-MS do ensaio de fotocatalise heterogênea utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C), após 1 hora de fotodegradação no reator (2) sobre o composto triclosan (10 mg L^{-1}), sem ajuste do pH e com adição inicial de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 .

Figura 31. Cromatograma CG-MS da fotodegradação do TCS (10 mg L^{-1}) após 1 hora utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C) e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 .

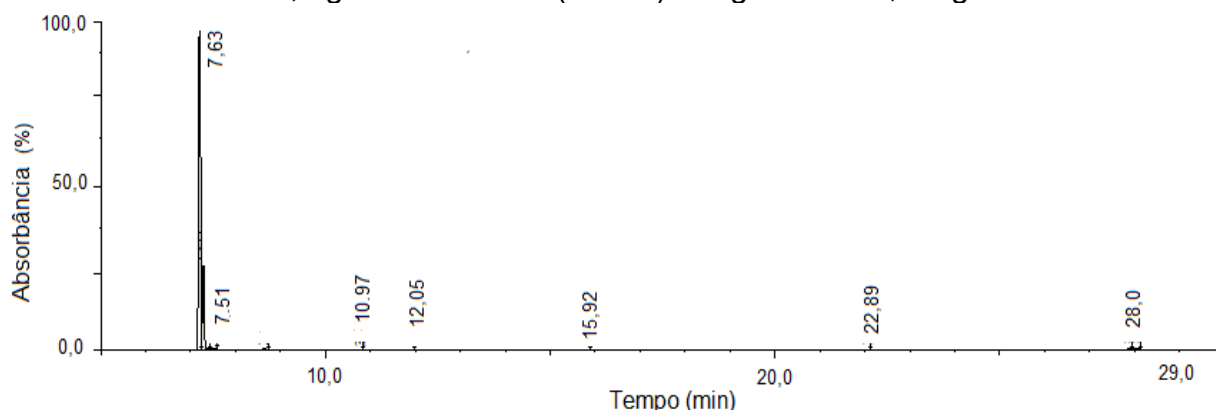


Fonte: Autoria própria (2020).

Observa-se a diminuição da quantidade de picos, o que significa a redução dos intermediários presentes na solução, porém no tempo de retenção de 15,6 min identifica-se ainda do 2,4-diclorofenol.

A Figura 32 apresenta o cromatograma da leitura de CG-MS do ensaio de fotocatalise heterogênea utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C), após 120 minutos de fotodegradação no reator (2) sobre o composto triclosan (10 mg L^{-1}), sem ajuste do pH e com adição inicial de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 .

Figura 32. Cromatograma CG-MS da fotodegradação do TCS (10 mg L⁻¹) após 120 min utilizando 1,0 g L⁻¹ de CaTiO₃ (700°C) e registrando 0,5 mg L⁻¹ de H₂O₂.



Fonte: Autoria própria (2020).

Nota-se que a ausência dos picos indica que todos os intermediários foram degradados por completo ou estão em baixíssimas concentrações, mostrando que o processo de fotodegradação utilizando CaTiO₃ (700°C) foi capaz de degradar o TCS e seus intermediários, inclusive o 2,4-diclorofenol. Os picos identificados nos tempos de retenção 4,3 e 4,8 correspondem a água e etanol, respectivamente (CONSTANTIN et al., 2018),

Constantin et al. (2018) observou que os principais intermediários formados na fotodegradação do Triclosan foram o radical 2,4-diclorofenol; 2-hidroxi-2clorofenoxi e 4-clorocatecol.

6 ANÁLISE DA ECOTOXICIDADE

A determinação da toxicidade utilizando sementes de alface (*Lactuca sativa*) realizada de acordo com a metodologia proposta por Ueda et al. (2014) demonstrou excelentes resultados diante a solução de TCS tratada.

Na Tabela 21 estão os resultados dos ensaios de ecotoxicidade após a fotodegradação do TCS (10 mg L⁻¹) utilizando 1,0 g L⁻¹ de CaTiO₃ (700°C) após 120 minutos de reação no reator (2).

Tabela 21. Resultados das análises da ecotoxicidade após 120 min de fotodegradação do triclosan utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C).

Ensaio	Sementes iniciais (unidades)	Sementes germinadas (unidades)	Tamanho das radículas (cm)	Inibição do crescimento relativo das radículas (%)	Germinação relativa (%)
(A) Controle Negativo	60	49	1,72		81,66
(B) Controle Positivo	60	0			
(C) Solução de TCS tratada	60	36	1,43	16,86	78,26
(D) Solução de TCS Sem Tratamento	60	0			

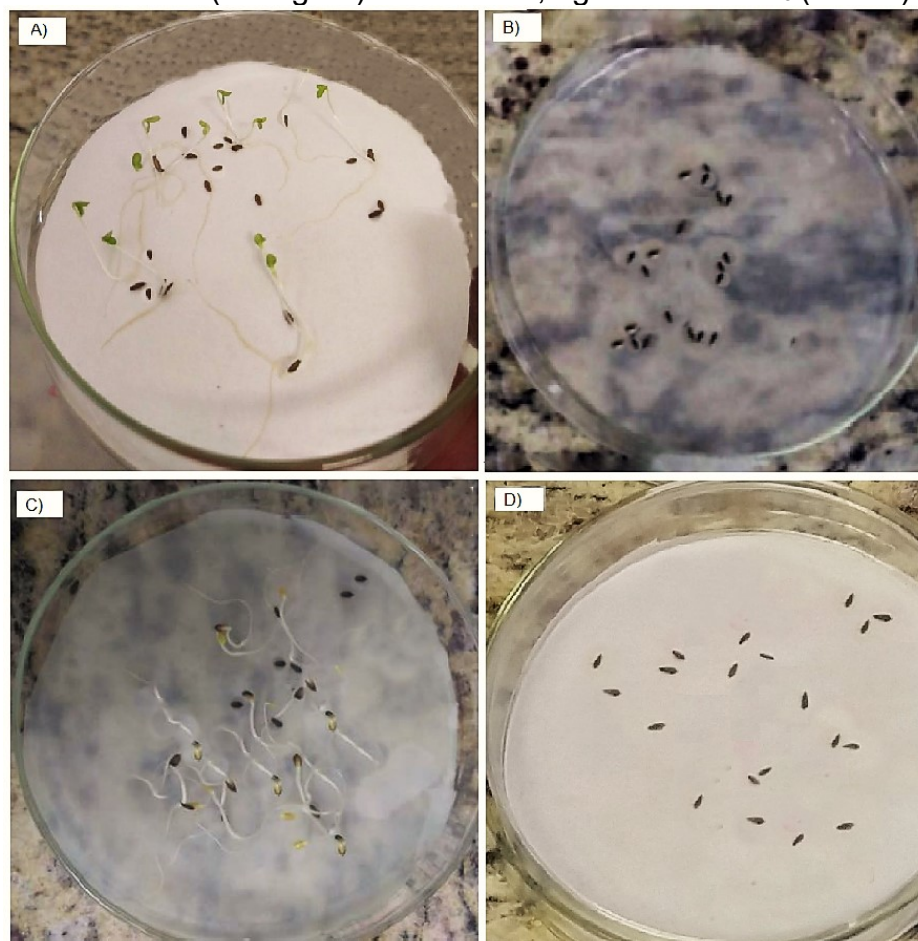
Fonte: Autoria própria (2020).

Observa-se que o número de sementes germinadas na solução de TCS tratada foi maior que 50%, e a média de crescimento das radículas para a solução de TCS tratado também se demonstra satisfatória com 1,43 cm quando comparado com 1,72 cm observados no controle negativo, enquanto na solução de TCS sem tratamento (D) não ocorreu germinação, fato atribuído à toxicidade imposta pela presença do poluente TCS (AJAO et al., 2015; LIU et al., 2013).

Nota-se que porcentual de germinação relativa da solução após tratamento de 78,26%, é excelente comparado com 81,66%, da germinação relativa do controle negativo, confirmando que o processo fotoquímico teve êxito na degradação do poluente triclosan (GAO et al., 2015).

Na Figura 34, encontram-se imagens dos ensaios de ecotoxicidade da fotodegradação sobre o TCS (10 mg L^{-1}) utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C) após 120 minutos de reação no reator (2), onde (A) é o controle negativo, (B) o controle positivo, (C) a solução de TCS tratado e (D) a solução de TCS sem tratamento.

Figura 33. Imagens do ensaio de ecotoxicidade após 120 min de fotodegradação sobre o TCS (10 mg L^{-1}) utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C).



Fonte: Autoria própria (2020).

As imagens acima são correspondentes de um dos ensaios dentre a triplicata aplicada para avaliação da ecotoxicidade. Observa-se que houve germinação e crescimento das radículas na solução de TCS tratada (C), fato atribuído à baixa ou nenhuma toxicidade da solução de TCS tratada após 120 min utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CaTiO_3 (700°C). Enquanto na solução de TCS sem tratamento (D) não ocorreu germinação, devido à toxicidade imposta pela presença de TCS (AJAO et al., 2015; LIU et al., 2013).

Pode-se afirmar que o processo de fotodegradação do TCS foi satisfatório diante as repostas obtidas nos ensaios de ecotoxicidade através do bioindicador *Lactuca sativa* (GAO et al., 2015).

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que foi possível a síntese pelo método proposto com a mistura de TiO_2 com a casca de ovo galináceo *in natura* através de tratamento térmico, e a caracterização dos mesmos apresentaram aspectos muitos semelhantes com os dos estudos referenciados nesta pesquisa (AFGHAHI et al., 2017; GRALIK et al., 2014; RODRIGUES; ÁVILA, 2017).

Os resultados obtidos da fotodegradação indicam que todos os materiais sintetizados neste estudo foram capazes de promover a degradação do TCS, sendo os fatores de maior influência para fotodegradação a concentração dos materiais sintetizados e de peróxido de hidrogênio.

O material sintetizado a 1100°C destacou-se na degradação do poluente, principalmente em pH 8, atingindo 94,13% de degradação do triclosan após 120 min de reação. Mas o material sintetizado a 700°C foi escolhido como o melhor diante as condições de estudo, apresentando 92% da variação explicada (R^2) do modelo estatística.

O material sintetizado a 700°C , por apresentar fotodegradação de 93,38% do TCS em pH 8, utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador após 120 minutos de irradiação UV-Vis, demonstra que se pode alcançar bons resultados sem que necessite a elevação da temperatura a 1100°C , o que torna o processo menos oneroso em termos de consumo de energia para o tratamento térmico.

Os resultados das análises de DRX mostraram que no catalisador sintetizado a 700°C houve a presença TiO_2 em heterojunção com CaTiO_3 . Os bons resultados alcançados com o emprego desse catalisador foram atribuídos à sinergia entre esses dois óxidos.

As análises CG-MS mostraram que o processo de fotodegradação utilizando os materiais sintetizados foi excelente para degradação do TCS e seus intermediários formados na reação, havendo degradação completa dos intermediários formados.

A partir dos ensaios e ecotoxicidade, conclui-se que os materiais sintetizados foram capazes de reduzir a toxicidade da solução de triclosan.

8 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, fev. 2017.

ABPA - **Associação Brasileira de Proteína Animal**. [Home page]. Disponível em: <<http://abpa-br.com.br/setores/avicultura/publicacoes/relatorios-anuais>>. Acesso em: 25 jul. 2018.

ABNT - Associação Brasileira De Normas Técnicas. (2004) Resíduos Sólidos: Classificação – **NBR 10004**. Rio De Janeiro.

ADGENT, Margaret A.; ROGAN, Walter J. Triclosan and prescription antibiotic exposures and enterolactone production in adults. **Environmental Research**, [s.l.], v. 142, p.66-71, out. 2015.

AFGHAHI, Seyyed Salman Seyyed et al. Synthesis of Calcium Titanate Powder with Hollow Square Based Prism Morphology via One-Step Surfactant Free Hydrothermal Method: Temperature Effect and Optical Properties. **Transactions Of The Indian Ceramic Society**, [s.l.], v. 76, n. 4, p.237-241, 2 out. 2017.

AHMADI, K.; ZIABARI, A. A.; MIRABBASZADEH, K.; SHAL, A. A. Synthesis and characterization of ZnO/TiO₂ composite core/shell nanorod arrays by sol-gel method for organic solar cell applications. **Bulletin of Materials Science**, v. 38, n. 3, p. 617-623, 2015.

AHMED, Saber et al. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: **A short review**. n, [s.l.], v. 92, n. 3, p.311-330, mar. 2011.

AJAO, Charmaine et al. Mitochondrial toxicity of triclosan on mammalian cells. **Toxicology Reports**, [s.l.], v. 2, p.624-637, 2015.

ANDRADE, Marta A. et al. Effect of the irradiation wavelength on the performance of nanoporous carbon as an additive to TiO₂. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 507, p.91-98, out. 2015.

AGÜERA, Ana; FERNÁNDEZ-ALBA, Amadeo R; PIEDRA, Luis; MÉZCUA, Milagros; GÓMEZ, M.josé. Evaluation of triclosan and biphenylol in marine sediments and urban wastewaters by pressurized liquid extraction and solid phase extraction followed by gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, [s.l.], v. 480, n. 2, p. 193-205, mar. 2003.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 79, de 28 de agosto de 2000. **ANVISA**. 2000. Disponível em: <https://pt.scribd.com/document/201324775/Anvisa-advertencias-cosmeticos-Resolucao-RDC-n%C2%BA-79-de-28-de-agosto-de-2000>. Acesso em janeiro de 2019.

ARAÚJO, Karla Santos de et al. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambient e Agua - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, [s.l.], v. 11, n. 2, p.387-398, 15 abr. 2016.

ATHAYDE, Daniel D. et al. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. **Ceramics International**, [s.l.], v. 42, n. 6, p.6555-6571, Maio 2016.

AYODEJI, Ayoola A.; MODUPE, Ojewumi E.; RASHEED, Babalola; AYODELE, James M.. Data on CaO and eggshell catalysts used for biodiesel production. **Data In Brief**, [s.l.], v. 19, p. 1466-1473, ago. 2018.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E; **Como fazer experimentos** 4. ed. Çorto alegre: Bookman, 2010.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E; **Planejamento e otimização de experimentos**, Ed. da Unicamp: Campinas, 1995.

BENETTI, Daniele et al. Functionalized multi-wall carbon nanotubes/ TiO₂ composites as efficient photoanodes for dye sensitized solar cells. **Journal Of Materials Chemistry C**, [s.l.], v. 4, n. 16, p.3555-3562, 2016.

BILA, Daniele M.; DEZOTTI, Márcia. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 3, p. 651-666, fev. 2007.

BUCHBERGER, W. W. Novel analytical procedures for screening of drug residues in water, waste water, sediment and sludge. **Analytica Chimica Acta**, v. 593, p. 129–139, 2007.

BUTH, J.M.; STEEN, P.O.; SUEPER, C.; BLUMENTRITT, D.; VIKESLAND, P.J.; ARNOLD, W.A.; MCNEILL, K. Dioxin photoproducts of triclosan and its chlorinated derivatives in sediment cores. **Environment Science and Technology**, v. 44, p. 4545–4551, 2010.

BUTTON, Sérgio Toni ni. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2016. 88 p.

BRANKOVIC, G. et al. Investigation on possibility of mechanochemical synthesis of CaTiO₃ from different precursors. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 27, n. 2-3, p.729-732, jan. 2007.

BRASIL, **Lei N° 12.305 de 02 de agosto de 2010 - Política Nacional de Resíduos Sólidos** (PNRS). European Commission, (1996). European Council Directive 96/61/EC on integrated pollution prevention and control. Official Journal L 257, 0026–0040.

BOYJOO, Yash; SUN, Hongqi; LIU, Jian; PAREEK, Vishnu K.; WANG, Shaobin. A review on photocatalysis for air treatment: from catalyst development to reactor design. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 310, p. 537-559, fev. 2017.

CALLISTER, W. D. Jr. Materials Science and Engineering. 5^oed. **New York: John Wiley & Sons, Inc.**; 2000.

CECON, Paulo Roberto; SILVA, Anderson Rodrigo da. Introdução à metodologia de superfície departamento de estatística – métodos estatísticos ii apostila superfícies de resposta. Viçosa: **UFV**, 2011. 38 p.

CESCONETO, Francielly Roussenq et al. Synthesis of CaTiO₃ and CaTiO₃/ TiO₂ nanoparticulate compounds through Ca²⁺/ TiO₂ colloidal sols: Structural and photocatalytic characterization. **Ceramics International**, [s.l.], v. 44, n. 1, p.301-309, jan. 2018.

CHEN, Xijuan et al. Ozonation products of triclosan in advanced wastewater treatment. **Water Research**, [s.l.], v. 46, n. 7, p.2247-2256, maio 2012.

CHONG, Meng Nan; JIN, Bo; CHOW, Christopher W.k.; SAINT, Chris. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Research**, [s.l.], v. 44, n. 10, p. 2997-3027, maio 2010.

CONSTANTIN, Lucian Alexandru; NITOI, Ines; CRISTEA, Nicolae Ionut; CONSTANTIN, Mirela Alina. Possible degradation pathways of triclosan from aqueous systems via TiO₂ assisted photocatalysis. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 58, p. 155-162, fev. 2018.

DARBANDI, Masih; DICKERSON, James H. Nanoscale engineering of TiO₂ nanoparticles: Evolution of the shape, phase, morphology, and facet orientation. **Materials Letters**, [s.l.], v. 180, p.212-218, out. 2016.

DING, Shi-ling; WANG, Xi-kui; JIANG, Wen-qiang; MENG, Xia; ZHAO, Ru-song; WANG, Chen; WANG, Xia. Photodegradation of the antimicrobial triclocarban in aqueous systems under ultraviolet radiation. **Environmental Science And Pollution Research**, [s.l.], v. 20, n. 5, p. 3195-3201, 10 out. 2012.

DUARTE, Marcus Antônio Viana; MEOLA, Tatiana. **Curso de Planejamento Experimental**. Uberlândia: UFU, 2007. 131 p.

ELABBAS, Saliha 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.

EL-SHEIKH, Said M. et al. Visible light activated carbon and nitrogen co-doped mesoporous TiO₂ as efficient photocatalyst for degradation of ibuprofen. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 173, p.258-268, fev. 2017.

ETZEL, Taylor et al. Prenatal urinary triclosan concentrations and child neurobehavior. **Environment International**, [s.l.], v. 114, p.152-159, maio 2018.

FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. [Home page]. Disponível em: <<http://www.fao.org/home/en/>>. Acesso em: 05 jun. 2018.

FERRARI-LIMA, A. M.; MARQUES, R. G.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; GIMENES, M. L.; Photodegradation of petrol station wastewater after coagulation/flocculation with tannin-based coagulant. **Catalysis Today**, V. 219, pp. 79-83, 2013.

FERRARI, Ana Maria; GERMINIANO, Talitha Oliveira; SAVOIA, Jaqueline Elisabete; MARQUES, Rubiane Ganascim; RIBEIRO, Valquíria Aparecida dos Santos; UEDA, Ana Cláudia. CaTiO₃ Perovskite in the Photocatalysis of Textile Wastewater. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, [s.l.], v. 14, n. 3, p. 1-11, 20 maio 2019.

FDA – Food and Drug Administration - Department of Health and Human Services. Triclosan - supporting information for toxicological evaluation by the national toxicology program. U.S., 2008. Disponível em: <<https://www.fda.gov/newsevents/newsroom/pressannouncements/ucm517478.htm>> Acesso em Janeiro de 2019.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, [s.l.], v. 238, n. 5358, p.37-38, jul. 1972.

GAO, Li et al. Effects of triclosan and triclocarban on the growth inhibition, cell viability, genotoxicity and multixenobiotic resistance responses of *Tetrahymena thermophila*. **Chemosphere**, [s.l.], v. 139, p.434-440, nov. 2015.

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, Parag R; PANDIT, Aniruddha B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, [s.l.], v. 8, n. 3-4, p.501-551, mar. 2004.

GONDAL, M. A.; RASHID, S. G.; DASTAGEER, M. A.; ZUBAIR, S. M.; ALI, M. A.; LIENHARD, J. H.; MCKINLEY, G. H.; VARANASI, K. K. Sol-Gel Synthesis of Au/Cu-TiO₂ Nanocomposite and Their Morphological and Optical Properties. **Ieee Photonics Journal**, v. 5, n. 3, 2013.

GONÇALVES, Rosana F. et al. Fotoluminescência e adsorção de CO₂ em nanopartículas de CaTiO₃ dopadas com lantânio. **Química Nova**, [s.l.], v. 27, n. 6, p.862-865, dez. 2004.

GÓMEZ, M.j. et al. Simultaneous analysis of neutral and acidic pharmaceuticals as well as related compounds by gas chromatography–tandem mass spectrometry in wastewater. **Talanta**, [s.l.], v. 73, n. 2, p.314-320, 15 set. 2007.

GRALIK, Guilherme et al. Processing and characterization of CaTiO₃ perovskite ceramics. **Processing and Application of Ceramics**, [s.l.], v. 8, n. 2, p.53-57, 2014.

GRALIK, Guilherme; BIAVA, Giovany. Utilização de casca de ovo como fonte alternativa de cálcio na obtenção de titanato de cálcio (CaTiO₃). **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s.l.], v. 24, n. 4, p. 53-57, 2019.

HANAOR, Dorian A. H.; SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal Of Materials Science**, [s.l.], v. 46, n. 4, p.855-874, 8 dez. 2010.

HERRMANN, J.-M.; Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, pp. 85–93, 2010.

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

HUO, Y. S. et al. A polyacrylamide gel route to different-sized CaTiO₃ nanoparticles and their photocatalytic activity for dye degradation. **Journal Of Sol-gel Science And Technology**, [s.l.], v. 71, n. 2, p.254-259, 27 abr. 2014.

KASIRI, M. B. KHATAEE, A. R. Photooxidative decolorization of two organic dyes with different chemical structures by UV/ H₂O₂ process: Experimental design. **Desalination**, v. 270, p. 151– 159, 2011.

LACA, A.; DÍAZ, M. Eggshell waste as catalyst: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 351-359, Oviedo, Espanha, 2017.

LEE, Sungchul et al. Characterization of multi-walled carbon nanotubes catalyst supports by point of zero charge. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 164, n. 1, p.68-73, abr. 2011.

LEITE, F.H.G. Synthesis and characterization of calcium silicate insulating material using avian eggshell waste. **Jornal Ceramics International**, v. 43, p. 4674-4679, Campos dos Goytacazes, GO, 2017.

LEITE, Flávio. Validação em análise química. 4. ed. 278 p. Campinas: **Átomo**, 2002.

LI, Wenjuan et al. Generation of oxygen vacancies in visible light activated one-dimensional iodine TiO₂ photocatalysts. **Rsc Adv.**, [s.l.], v. 4, n. 70, p.36959-36966, 2014.

LIU, Haijin; CAO, Xianglin; LIU, Guoguang; WANG, Yingling; ZHANG, Nan; LI, Tong; TOUGH, Robert. Photoelectrocatalytic degradation of triclosan on TiO₂ nanotube arrays and toxicity change. **Chemosphere**, [s.l.], v. 93, n. 1, p. 160-165, set. 2013.

LÓPEZ, C. Cortés et al. Speciation and Characterization of E-Waste, Using Analytical Techniques. **Characterization of Minerals, Metals, And Materials 2016**, [s.l.], p.629-636, 3 fev. 2016.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 147, n. 1, p.1-59, set. 2009.

Ministério de Minas e Energia (MME, 2017), Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/36108/449811/Relat%C3%B3rio+N%C2%B079+Anexo+I.pdf/305f3de3-c83a-52ac-b5c3-ab425b89d806?version=1.0>>. Acesso em 22 de janeiro 2018.

MITTAL, Alok et al. Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: A review. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 223, p.376-387, nov. 2016.

MIRANDA-GARCÍA, N.; SUÁREZ, S.; MALDONADO, M. I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ, B. Regeneration approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water. **Catalysis Today**, vol. 230, p.27– 34, 2014.

MONTASERI, Hanieh; FORBES, Patricia B.c.. A review of monitoring methods for triclosan and its occurrence in aquatic environments. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 85, p.221-231, dez. 2016.

MOREIRA, Mario L. et al. Structural and optical properties of CaTiO₃ perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight. **Acta Materialia**, [s.l.], v. 57, n. 17, p.5174-5185, out. 2009.

MUTUMA, B. K.; SHAO, G. N.; KIM, W. D.; KIM, H. T. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 442, p. 1-7, 2015.

NOGUEIRA, R.F.P., JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**. V. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

NOGUEIRA, R.F.P., TROVÓ, A.G., SILVA, M.R.A. Da, VILLA, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, V. 30, n.2, p. 400-408, 2007.

OMS - **Organização Mundial da Saúde**. Disponível em: https://www.paho.org/bra/index.php?option=com_content&view=article&id=5458:oms-2-1-bilhoes-de-pessoas-nao-tem-agua-potavel-em-casa-e-mais-do-dobro-nao-dispoem-de-saneamento-seguro&Itemid=839/. Acesso em janeiro de 2019.

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*, [s.l.], v. 11, n. 4, p.157-178, dez. 2010.

OLIVEIRA, Danielle F.m. et al. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes And Pigments**, [s.l.], v. 92, n. 1, p.563-572, jan. 2012.

OTSUKA-YAO-MATSUO, Shinya et al. Photobleaching of Methylene Blue Aqueous Solution Sensitized by Composite Powders of Titanium Oxide with SrTiO₃, BaTiO₃, and CaTiO₃. **Materials Transactions**, [s.l.], v. 44, n. 10, p.2124-2129, 2003.

PAIVA, Anderson Paulo de. **Metodologia de superfície de resposta e análise de componentes principais em otimização de processos de manufatura com múltiplas respostas correlacionadas**. 2006. 257 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2006.

PATIL, B. M.; SRINIVASA, R. S.; DHARWADKAR, S. R. Synthesis of CaTiO₃ from calcium titanyl oxalate hexahydrate (CTO) as precursor employing microwaveheating technique. **Bulletin Of Materials Science**, [s.l.], v. 30, n. 3, p.225-229, jun. 2007.

PERALTA-ZAMORA, Patricio.; MORAIS, José Maria Lopes de.; NAGATA, Noemi. Por que otimização multivariada? **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.10, n.2, p.106-110, 2005.

PEREIRA-FILHO, Edenir R. **Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados**. São Carlos: Edufscar 88 p, 2017.

PEREIRA-FILHO, Edenir R.; POPPI, Ronei J.; ARRUDA, Marco A. Z.. Emprego de planejamento fatorial para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização de Al, Cd, Mo e Pb por ETAAS. **Química Nova**, [s.l.], v. 25, n. 2, p.246-253, maio 2002.

PORTIA, S. Anjelin Ursula; RAJKUMAR, S.; ELANTHAMILAN, E.; MERLIN, J. Princy; RAMAMOORTHY, K Facile synthesis of Eu-doped CaTiO₃ and their enhanced supercapacitive performance. **Springer Science**, Ionics. 26, 3543–3554, 2020.

ROCHA, E. M. R.; SANTOS, A. B.; MOTA, S.; RIBEIRO, J. P.; SOUZA, N. C.; NASCIMENTO, R. F. Avaliação do processo oxidativo avançado do tipo UV/H₂ O₂ como opção de pós-tratamento de lixiviado. **Revista DAE**, v. 58, n. 182, p. 3-11, 2010.

RODRIGUES, Aleff S.; ÁVILA, Simone G. de. Physical Chemistry Characterization of chicken Eggshell and its Utilization as Source for Production of Calcium Compounds. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], p.596-607, 2017.

RODRIGUES, Maria Isabel; IEMMA, Antônio Francisco. **Planejamento de experimentos & otimização de processos**. 3 ed. Campinas: Cárita, 2014. 357 p.

SANTIAGO-MORALES, Javier; GÓMEZ, María José; HERRERA-LÓPEZ, Sonia; FERNÁNDEZ-ALBA, Amadeo R.; GARCÍA-CALVO, Eloy; ROSAL, Roberto. Energy efficiency for the removal of non-polar pollutants during ultraviolet irradiation, visible light photocatalysis and ozonation of a wastewater effluent. **Water Research**, [S.L.], v. 47, n. 15, p. 5546-5556, out. 2013.

SANTOS, Lidiaine M. et al. Structural characterization of Ag-doped TiO₂ with enhanced photocatalytic activity. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 5, n. 125, p.103752-103759, 2015.

SANTOS, Mauricius Marques dos; BREHM, Franciane de Almeida; FILIPPE, Tais Cristina; KNAPIK, Heloise Garcia; AZEVEDO, Júlio César Rodrigues de. Occurrence

and risk assessment of parabens and triclosan in surface waters of southern Brazil: a problem of emerging compounds in an emerging country. **Rbrh**, [s.l.], v. 21, n. 3, p.603-617, set. 2016.

SARKAR, Santanu; CHAKRABORTY, Sudip; BHATTACHARJEE, Chiranjib. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR). **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [s.l.], v. 121, p. 263-270, nov. 2015.

SCHAEFER, A.; RAGAZZON, D.; WALLE, L. E.; FARSTAD, M. H.; WICHMANN, A.; BAUMER, M.; BORGC, A.; SANDELL, A. Controlled modification of nanoporous gold: Chemical vapor deposition of TiO₂ in ultrahigh vacuum. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 439-443, 2013.

SHIMURA, Katsuya; MIYANAGA, Hiroyo; YOSHIDA, Hisao. Preparation of calcium titanate photocatalysts for hydrogen production. Scientific Bases For The Preparation Of Heterogeneous Catalysts - Proceedings Of The 10th International Symposium, Louvain-la-neuve, **Belgium**, July 11-15, 2010, [s.l.], p.85-92, 2010

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A.; Caracterização De Materiais Catalíticos. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, **INPE**, São José dos Campos-SP, 2008.

STAMATIS, Nikolaos; ANTONOPOULOU, Maria; HELA, Dimitra; KONSTANTINOU, Ioannis. Photocatalytic degradation kinetics and mechanisms of antibacterial triclosan in aqueous TiO₂ suspensions under simulated solar irradiation. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [S.L.], v. 89, n. 8, p. 1145-1154, 22 abr. 2014.

TIBURTIUS, Elaine Regina L.; SCHEFFER, Elizabeth W. O.. Triclosan: Fate in the Environment and Perspectives in the Treatment of Public Water Supply. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 6, n. 5, p.1144-1159, 2014.

TEÓFILO, Reinaldo F.; FERREIRA, Márcia M. C.. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p.338-350, mar. 2006.

TOHIDI, Fatemeh; CAI, Zongwei. GC/MS analysis of triclosan and its degradation by-products in wastewater and sludge samples from different treatments. **Environmental Science And Pollution Research**, [s.l.], v. 22, n. 15, p. 11387-11400, 27 mar. 2015. Springer Science and Business Media LLC.

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.

VETTORELLO, Gabriela et al. Micropoluentes em água – o novo desafio emergente. **Revista Caderno Pedagógico**, [s.l.], v. 14, n. 1, p.72-83, 8 jun. 2017.

VIEIRA, Luísa Arantes Fernandes et al. Obtenção de óxido de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. **The Journal Of Engineering And Exact Sciences**, [s.l.], v. 3, n. 8, p.1159-1166, 22 set. 2017.

VITORETI, Ana Beatriz F.; VAZ, Roberto; PENA, Aline de Lima; RAPHAEL, Ellen; FERRARI, Jefferson Luis; SCHIAVON, Marco Antônio. Titanium dioxide application in solar cells. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 9, n. 4, p. 1481-1510, 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

WANG, Cai-feng; TIAN, Ying. Reproductive endocrine-disrupting effects of triclosan: Population exposure, present evidence and potential mechanisms. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 206, p.195-201, nov. 2015.

WANG, Liping et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on modified ACFs by chemical vapor deposition. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 189-190, p.168-174, maio 2012.

WU, Shih-ching et al. Synthesis of hydroxyapatite from eggshell powders through ball milling and heat treatment. **Journal Of Asian Ceramic Societies**, [s.l.], v. 4, n. 1, p.85-90, mar. 2016.

ZAMAN, T. et al. Evolution and characterization of eggshell as a potential candidate of raw material. **Cerâmica**, [s.l.], v. 64, n. 370, p.236-241, jun. 2018.

ZHANG, Dong et al. Preparation of Calcium Titanate Based on the Cotton Template Method and its Simultaneous Removal Performance to Heavy Metals and Organic Pollutants in Water. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, [s.l.], v. 19, n. 1, p.9-18, 1 jan. 2016.

ZHUANG, Jiandong et al. Precursor morphology-controlled formation of perovskites CaTiO_3 and their photo-activity for As (III) removal. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 156-157, p.108-115, set. 2014.

ZIELINSKA, A.; KOWALSKA, E.; SOBCZAK, J. W.; LACKA, I.; GAZDA, M.; OHTANI, B.; HUPKA, J.; ZALESKA, A. Silver-doped TiO_2 prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity. **Separation and Purification Technology**, v. 72, n. 3, p. 309-318, 2010.