TRABALHO COMPLETO
FULL PAPER
XXVII SEPE
Simpósio de Ensino, Pesquisa e Extensão
Teaching, Research and Extension Symposium
24 A 26 DE OUTUBRO 2023
OCTOBER 24th to 26th, 2023
ISSN: 2316-9745
CIÊNCIA E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL
SCIENCE AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT
UFN Universidade Franciscana Franciscan University
https://doi.org/10.48195/sepe2023.27047

BIOSSÍNTESE E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CÁLCIO A PARTIR DA LINHAÇA DOURADA

Luiza Bôlla de Menezes[1]; Giovani Pavoski[2]; Denise Crocce Romano Espinosa[3], William Leonardo da Silva[4]

RESUMO

O corante amarelo tartrazina (AT) requer atenção especial, devido à toxicidade em peixes (*Danio rerio*) e potencial efeito alérgico. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar nanopartículas de óxido de cálcio (CaO-NPs) para a fotodegradação do AT. CaO-NPs foram sintetizadas pelo método da síntese verde e a caracterização por difração de raios X (DRX), potencial zeta (ZP), porosimetria de N_2, ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de refletância total atenuada (FTIR-ATR). O Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR 2^3) foi utilizado para determinar a condição ideal para os testes fotocatalíticos. CaO-NPs apresentaram características mesoporosas, com carga superficial positiva (+12,7 ± 0,2 mV). A condição ideal foi pH = 7,0, [CaO-NPs] = 1,2 g L^{-1} e [AT] = 20 mg L^{-1} com 76,2% de fotodegradação. Por conseguinte, CaO-NPs apresentaram potencial aplicação para a fotodegradação do AT no tratamento de águas residuárias.

Palavras-chave: Síntese verde; Fotocatálise Heterogênea; Nanopartículas metálicas; Amarelo Tartrazina.

ABSTRACT

The yellow tartrazine dye (YT) requires special attention, due to its toxicity in fish (*Danio rerio*) and potential allergic effect. In this context, the present work aims to synthesize and characterize calcium oxide nanoparticles (CaO-NPs) for the YT photodegradation. CaO-NPs were synthesized by the green synthesis method and the characterization was carried out using X-ray diffraction (XRD), zeta potential (ZP), N_2 porosimetry, zero charge point (pH_{ZCP}) and attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). The Rotational Central Composite Design (CCRD 2^3) was used to determine the ideal condition for the photocatalytic tests. CaO-NPs showed mesoporous characteristics, with a positive surface charge (+12.7 ± 0.2 mV). The ideal condition was pH = 7.0, [CaO-NPs] = 1.2 g L^{-1} and [YT] =

[1]Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Nanociências - Universidade Franciscana – l.bolla@ufn.edu.br
[3]Pesquisador Colaborador -- Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração – Universidade de São Paulo - giovanipavoski@usp.br
[4]Professora Colaboradora -- Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração – Universidade de São Paulo - espinosa@usp.br
[4]Orientador - Professor do Curso de Engenharia Química e do Programa de Pós-Graduação em Nanociências – Universidade Franciscana – w.silva@ufn.edu.br

20 mg L^{-1} with 76.2% photodegradation. Therefore, CaO-NPs showed potential application for the photodegradation of YT in wastewater treatment.

Keywords: Green synthesis; Heterogeneous Photocatalysis; Metallic nanoparticles; Tartrazine Yellow.

Eixo Temático: Tecnologia, Inovação e Desenvolvimento Sustentável.

1. INTRODUÇÃO

Cerca de 1% a 15% dos corantes utilizados nas indústrias alimentícias e têxtis são descartados incorretamente como águas residuárias (SAYED *et al.*, 2023), tornando-os passivo ambiental, devido à sua estrutura molecular complexa, alta estabilidade química e toxicidade (MURARO *et al.*, 2023). Assim, os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como alternativa para a remoção de poluentes com alta estabilidade química, pois são baseados na geração de um radical hidroxil (•OH). Dentre os POAs, a fotocatálise heterogênea destaca-se pela sua capacidade de utilizar os catalisadores (semicondutores), que quando expostos à radiação ultravioleta ou visível, podem promover reações de oxidação-redução, gerando radicais hidroxila capazes de degradar moléculas de corantes orgânicos (MA *et al.*, 2014). A nanotecnologia surge como uma ferramenta para a síntese de novos sistemas nanoestruturados como as nanopartículas metálicas (MNPs), que possuem elevada área superficial com potencial aplicação em fotocatálise heterogênea (WOUTERS *et al.*, 2023). As CaO-NPs têm potencial aplicação como nanocatalisadores em fotocatálise heterogênea para a degradação de águas residuárias com corante amarelo tartrazina, devido às suas propriedades catalíticas, como capacidade fotoativa sob radiação (UV e visível) (JADHAV *et al.*, 2022).

Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo sintetizar e caracterizar CaO-NPs a partir do extrato da linhaça dourada (*Linum usitatissimum L.*) para a degradação do corante amarelo tartrazina sob radiação visível.

2. METODOLOGIA

2.1 Preparo do extrato vegetal e biossíntese das CaO-NPs

Para o extrato de *Linum usitatissimum L.*, 10 gramas de linhaça e 100 mL de etanol foram misturados sob agitação magnética por 75 min sob temperatura de

353,15 K, para posterior filtração (ϕ = 12.5 cm) (SENTHILKUMAR *et al*, 2017). Para a biossíntese, 70 mL de extrato de linhaça dourada foram colocados com 7 gramas de óxido de cálcio (CaO, Merck®, >90%) sob agitação magnética a 250 rpm sob 80 ºC por 75 minutos, seguida de calcinação (120 minutos por 510 ºC).

2.2 Caracterização das CaO-NPs

As fases cristalinas foram determinadas pela técnica de DRX utilizando um difratômetro Bruker (D2 Advance, λ = 0,15418 nm) variando de 5 a 70º. Para determinação da área específica (S_{BET}), volume de poros (Vp) e diâmetro de poros (Dp) foi utilizado adsorção/dessorção de N_2 em equipamento ASAP 2020 (EUA) da Micromeritics®. Para medir o PZ, Malvern-Zetasizer® (modelo nano ZS, ZEN3600 - Reino Unido) foi utilizado, enquanto para o pH_{PCZ} foi utilizada a metodologia de 11 testes. As características morfológicas dos materiais foram avaliadas por MEV utilizando um microscópio eletrônico de varredura Phenom Prox (Thermo Fisher Scientific) com ampliação de 400kx e, para a composição elementar, foi utilizado Espectroscopia Dispersiva de Raios X (EDS) em um X PHENO (modelo PROX 2020 operando em 15 kV e elétrons totalmente retroespalhados.

2.3 Planejamento experimental (DCCR)

Para determinar a condição ideal de fotocatálise heterogênea, o planejamento experimental DCCR 2^3 foi utilizado para a fotodegradação do AT (%) (Tabela 1), sendo as variáveis independentes o pH, [CaO-NPs] e [AT].

Tabela 1. Faixas escolhidas para o planejamento experimental pelo DCCR 2^3

	[AT] (mg L^{-1})	[CaO-NPs] (g L^{-1})	pH
(-1,68)	3,2	0,2	2
(-1)	10	0,4	4
0	20	0,7	7
(+1)	30	1,0	10
(+1,68)	36,8	1,2	12

Fonte: Construção do autor.

2.4 Atividade fotocatalítica e cinética de fotodegradação

Testes fotocatalíticos foram realizados utilizando corante AT como molécula alvo e CaO-NPs como fotocatalisador, sob irradiação visível por 180 minutos em duas etapas: (a) fase escura (sem radiação): equilíbrio de adsorção/dessorção de AT à

superfície de CaO-NPs, por 60 minutos e (b) etapa fotocatalítica: sob irradiação visível alíquotas foram coletadas em tempos pré-determinados em 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150 e 180 minutos. Todas as amostras foram filtradas (ϕ = 0.45μm) e diluídas. Para avaliar a degradação, alíquotas foram medidas em espectrofotômetro UV-vis (Shimadzu, UVmini-1240) em λ = 440 nm (SKINNER *et al.*, 2020). O modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (Eq. 1) foi utilizado para determinar a velocidade específica de reação (*k*) para um comportamento de pseudo primeira-ordem (ALVARADO-ROLON *et al.*, 2021).

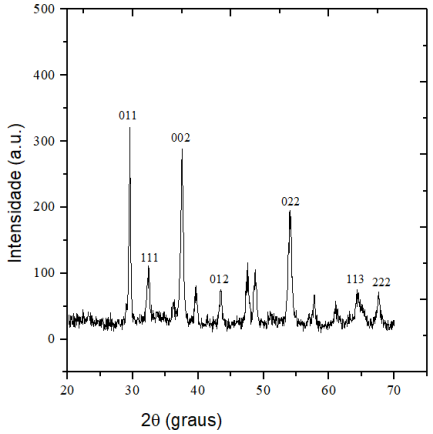
$$C_i = C_{i0} * e^{-k*t} \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das CaO-NPs

A Figura 1 apresenta o difratograma onde foi possível verificar uma estrutura cristalina com picos característicos em 29,59°, 32,22°, 37,35°, 39,72º, 42,81°, 47,79º, 53,83°, 57,69º, 61,17º, 64,09° e 67,34°, o que corresponde em (011), (111), (002), (030), (012), (202), (022), (116), (122), (113) e (222) dos planos cristalinos, respectivamente. Além disso, o tamanho médio do cristalito foi em torno de 13,5 nm e a distância interplanar foi de 0,28 nm.

Figura 1. Difratograma de DRX das CaO-NPs



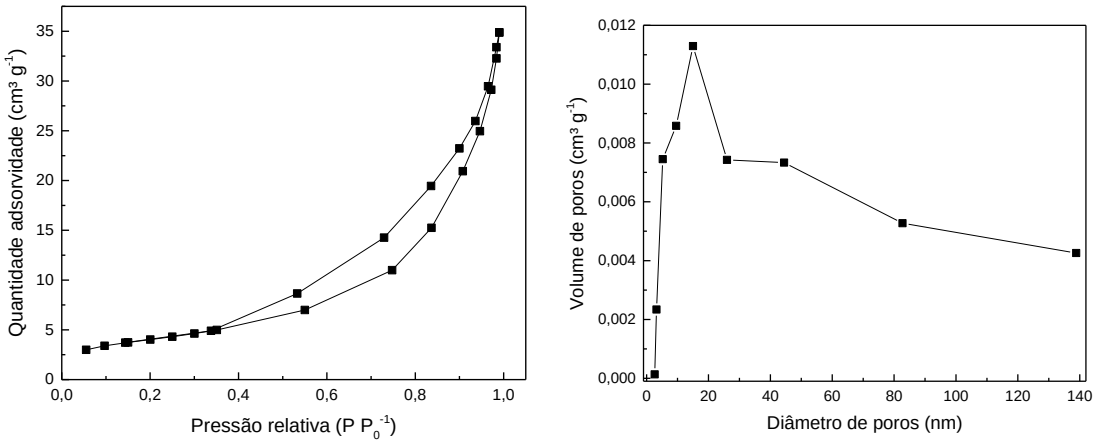
Fonte: Construção do autor.

A Figura 2(a) apresenta as isotermas de adsorção/dessorção, sendo caracterizada como tipo III com histerese do tipo H_2 (característica de materiais mesoporosos aglomerados onde a distribuição do tamanho e formato dos poros não é bem definida) (GHAFERI *et al.*, 2021) com uma S_{BET} de 14 ± 0,02 m^2 g^{-1}. Enquanto

ISSN: 2316-9745
CIÊNCIA E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL
SCIENCE AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT
UFN
Universidade Franciscana
Franciscan University

a Figura 2(b), apresenta a curva de distribuição de tamanho de poro, tendo um Dp = 20,9 ± 0,02 nm e Vp = 0,054 ± 0,004 $cm^3\ g^{-1}$, indicando uma característica mesoporosa (2 < Dp < 50 nm) (BRAHMA *et al.*, 2023).

Figura 2: (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e (b) a distribuição de tamanho de poros de CaO-NPs

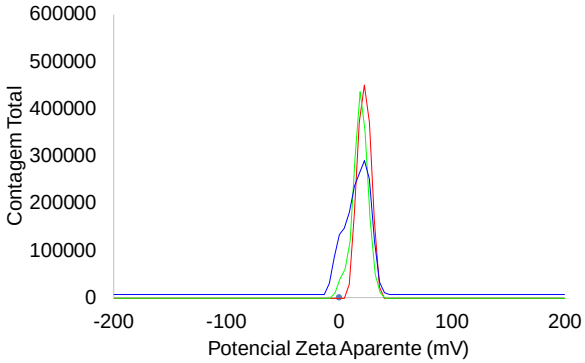


(a) (b)

Fonte: Construção do autor.

A Figura 3 apresenta o potencial zeta de CaO-NPs, indicando uma carga superficial positiva (+ 12,7 ± 0,2 mV) com compatibilidade com poluentes orgânicos aniônicos (como o AT), permitindo maior interação eletrostática entre ambos (SOUFI *et al.*, 2022).

Figura 3. Potencial Zeta de CaO-NPs.

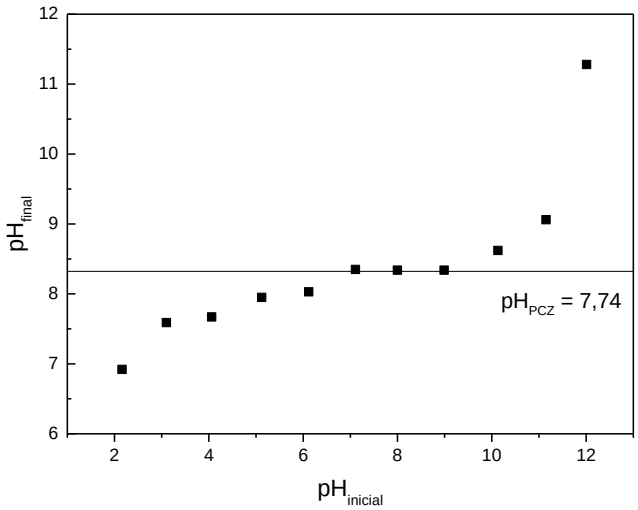


Fonte: Construção do autor.

A Figura 4 representa o ponto de carga zero , onde foi observado que pH_{PCZ} = 7,74, este foi maior que pH 6,3 e pH 6,82 relatados na literatura (KASIRAJAN *et al.*, 2022). Assim, quando o pH da reação for maior que o pH_{PCZ} das CaO-NPs, a

superfície será protonada e, para pH menor que o pH_{PCZ}, esta será desprotonada (JIGYASA *et al.*, 2020).

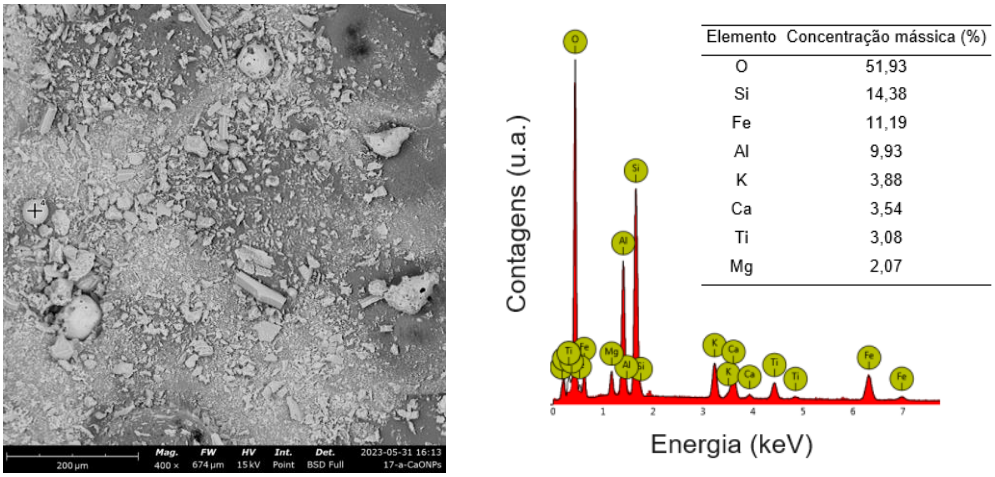
Figura 4. Ponto de carga zero para CaO-NPs



Fonte: Construção do autor.

A Figura 5(a) mostra a micrografia eletrônica de varredura MEV das CaO-NPs para avaliar as propriedades morfológicas, enquanto a Figura 5(b) os resultados de EDS.

Figura 5. (a) Micrografia eletrônica de varredura para CaO-NPs e (b) resultado de EDS



(a) (b)

Fonte: Construção do autor.

Conforme a Figura 5, foi possível verificar que a nanopartícula apresenta em torno de 50,24% de oxigênio e 10,44% de cálcio indicando a formação de

nanopartículas de óxido de cálcio. A presença de outros elementos está associada às biomoléculas do extrato de linhaça dourada que foi utilizado como agente redutor na síntese de CaO-NPs. Além disso, a nanopartícula apresentou partículas irregulares, com diferentes tamanhos de aglomeração sem padrão definido.

3.2 Planejamento experimental (DCCR)

A Tabela 2 apresenta o desenho experimental para a fotodegradação do AT, onde a condição ideal foi pH = 7, [CaO-NPs] = 1,2 g L-1 e [YT] = 20 mg L^{-1}.

Tabela 2. Matriz codificada para DCCR 2^3 para fotodegradação

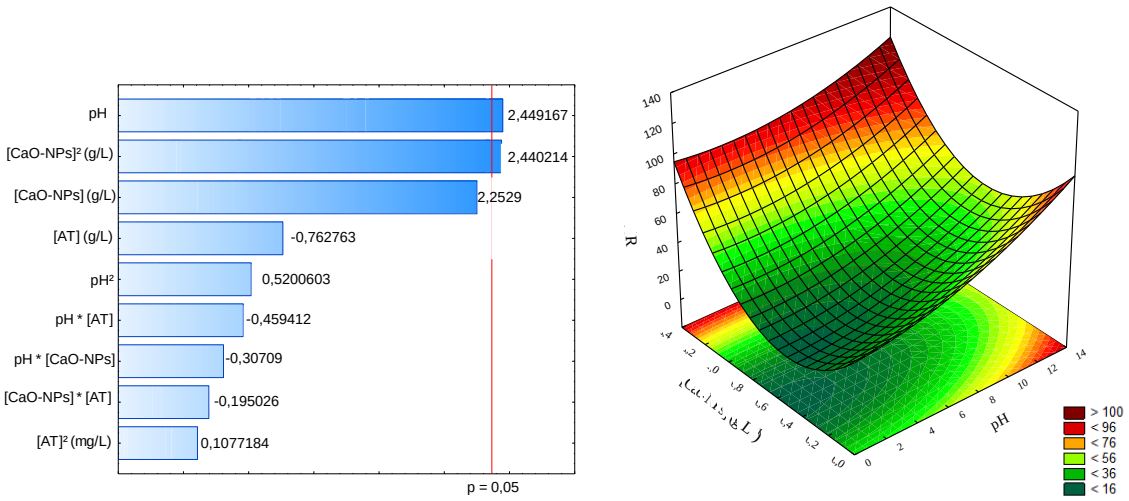
pH	[CaO-NPs] (g L^{-1})	[YT] (mg L^{-1})	%R
10 (+1)	1,0 (+1)	30 (+1)	48,39
7 (0)	1,2 (+1,68)	20 (0)	76,16
10 (+1)	0,4 (-1)	30 (+1)	46,51
10 (+1)	1.0 (+1)	10 (-1)	56,4
7 (0)	0,7 (0)	3,2 (-1,68)	45,24
7 (0)	0,7 (0)	20 (0)	26,42
4 (-1)	0,4 (-1)	30 (+1)	30,94
7 (0)	0,7 (0)	20 (0)	24,72
4 (-1)	1,0 (+1)	10 (-1)	38,03
7 (0)	0,2 (-1,68)	20 (0)	18,99
2 (-1,68)	0,7 (0)	20 (0)	15,89
12 (+1,68)	0,7 (0)	20 (0)	37,21
10 (+1)	0,4 (-1)	10 (-1)	57,89
4 (-1)	1,0 (+1)	30 (+1)	31,51
4 (-1)	0,4 (-1)	10 (-1)	26,92
7 (0)	0,7 (0)	36,8 (+1,68)	17,65
7 (0)	0,7 (0)	20 (0)	29,72

Fonte: Construção do autor.

As Figuras 5(a) e 5(b) apresentam o gráfico de Pareto e a resposta da superfície 3D, respectivamente, onde foi possível verificar que o pH e [CaO-NPs] apresentaram efeito direto linear e quadrático, respectivamente, para a fotodegradação do YT devido ao seguintes fatos: (a) compatibilidade de carga entre as moléculas do corante amarelo tartrazina e a superfície do catalisador, indicada pelo ponto de carga zero, permitindo maior interação eletrostática, aumento no número de moléculas do poluente alvo adsorvidas e maiores taxas de difusão intrapartícula (MALEK *et al.*, 2021); e (b) maior número de sítios ativos no nanocatalisador, à medida que a

concentração aumenta, promovendo maiores taxas de difusão e transferência de massa, aumentando a possibilidade de reações redox e a geração do radical hidroxila (SHANKAR *et al.*, 2023).

Figura 5. (a) Gráfico de Pareto e (b) superfície de resposta 3D surface para fotodegradação de AT



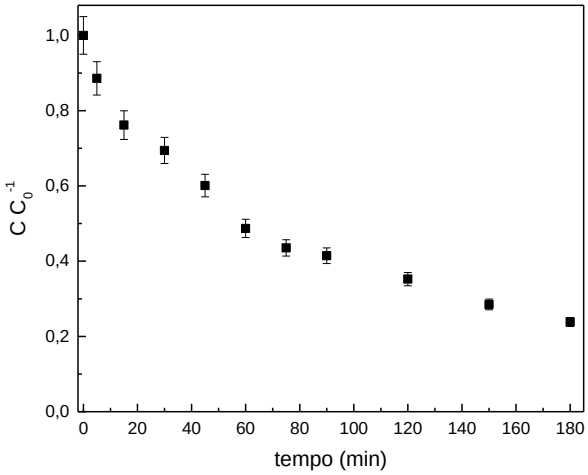
(a) (b)

Fonte: Construção do autor.

3.3 Atividade fotocatalítica

A Figura 6 mostra a atividade fotocatalítica das CaO-NPs para a fotodegradação do AT sob radiação visível, indicando um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem, com k = 0,089 min^{-1}, similar ao encontrado na literatura (RAMESHWAR *et al.*, 2014).

Figura 6. Atividade fotocatalítica de CaO-NPs ([AT] = 20 mg L^{-1}, [CaO-NPs] = 1,2 g L^{-1} e pH = 7,0)



Fonte: Construção do autor.

4. CONCLUSÃO

Com o presente trabalho, CaO-NPs foram sintetizadas pelo método de biossíntese a partir de extrato de linhaça dourada (*Linum usitatissimum L.*) para fotodegradação do corante AT por fotocatálise heterogênea. As nanopartículas apresentaram uma S_{BET} = 14 ± 0,02 m^2g^{-1}, Dp = 20,9 ± 0,02 nm e Vp = 0,054 ± 0,004 cm^3g^{-1}, característico de um material mesoporosos, com pH_{ZCP} = 7,74, uma carga superficial positiva (+12,7 mV). Em relação ao DCCR 2^3, a condição ideal foi para pH = 7,0, [CaO-NPs] = 1,2 g L^{-1} e [AT] = 20 mg L^{-1}, com 76,2% de fotodegradação, mostrando um comportamento de pseudo-primeira ordem do modelo com k = 0,089 min^{-1}. Por conseguinte, as CaO-NPs são um nanomaterial potencial para aplicação no tratamento de efluentes, correlacionado com a nanotecnologia e o desenvolvimento sustentável.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade de São Paulo (LAREX USP, Brasil – SP) e Universidade Franciscana (UFN, Brasil – RS) pelo apoio e auxílio na realização do presente trabalho. Além disso, esse estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código Financeiro 001.

REFERÊNCIAS

ALVARADO-ROLON, O. *et al.* Kinetic modelling of paracetamol degradation by photocatalysis: Incorporating the competition for photons by the organic molecule and the photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 412, p. 113252-113264, 2021.

BRAHMA, D. *et al.* Phosphotungstic acid immobilized over SnO_2 mesoporous material as a heterogeneous catalyst for fructose to 5-hydroxymethylfurfural conversion. **Biomass and Bioenergy,** v. 173, p. 106777-106788, 2023.

GHAFERI, M. *et al.* Mesoporous silica nanoparticles: Synthesis methods and their therapeutic use recent advances. **Journal of Drug Targeting**, v. 29, p. 131-154, 2021.

JADHAV, V. *et al.* Green Synthesized Calcium Oxide Nanoparticles (CaO NPs) Using Leaves Aqueous Extract of Moringa oleifera and Evaluation of Their Antibacterial Activities. **Journal of Nanomaterial**, v. 2022. p. 1-7, 2022.

JIGYASA; H.S. *et al.* Graphitic carbon nitride nanosheets (g-C_3N_4NS) as dual responsive template for fluorescent sensing as well as degradation of food colorants. **Food Chemistry**, v. 343, p. 128451-128459, 2020.

MA, J. *et al.* Highly efficient visible light degradation of rhodamine B by nanophasic Ag_3PO_4 dispersed on SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 193, p. 154-159, 2014.

MURARO, P.C.L *et al.* Ag/TiNPS nanocatalyst: biosynthesis, characterization and photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 439, p. 114598-114603, 2023.

RAMESHWAR, A. *et al.* Photocatalytic degradation of methylene blue using calcium oxide. **Acta. Chimica & Pharmaceutica Indica**, v. 12, p. 23-34, 2014.

SAYED, M. *et al.* A comparative photophysical study on the structurally related coumarin 102 and coumarin 153 dyes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 434, p. 114265- 114275, 2023.

SENTHILKUMAR, N. *et al.* Synthesis of ZnO nanoparticles using leaf extract of *Tectona grandis* (L.) and their anti-bacterial, anti-arthritic, anti-oxidant and in vitro cytotoxicity activities. **New Journal of Chemistry**, v. 41, p. 10347-10356, 2017.

SOUFI, A. *et al.* Synthesis, design of experiments and optimization of heterogeneous Fenton-like degradation of tartrazine by MgFe2O4 nano-catalyst. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 99, p. 100658-100668, 2022.

WOUTERS, R.D. *et al.* Zinc oxide nanoparticles: Biosynthesis, characterization, biological activity, and photocatalytic degradation for tartrazine yellow dye. **Journal of Molecular Liquids**, v. 371, p. 121090-121096, 2023.