

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Fabrício Vieira de Andrade

**"Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes
emergentes em meio aquoso"**

Belo Horizonte
Março de 2015

UFMG/ ICEx/ DQ 1082^a

T. 491^a

Fabício Vieira de Andrade

"Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso"

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Belo Horizonte

Março de 2015

A553t Andrade, Fabrício Vieira de
2015 Tecnologias alternativas para remoção de
T contaminantes emergentes em meio aquoso./ Fabrício
Vieira de Andrade. 2015.
XVII, 105 f. : il.

Orientador: Geraldo Magela de Lima.
Coorientador: Rodinei Augusti.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.

Bibliografia p.78-84, 100-102

1. Química inorgânica - Teses 2. Degradação
ambiental - Teses 3. Catalise heterogênea - Teses 4.
Águas residuais - Purificação - Oxidação - Teses 5.
Cromatografia líquida de alta eficiência - Teses 6.
Espectrometria de massa - Teses 7. Artemia - Teses I.
Lima, Geraldo Magela de, Orientador II. Augusti,
Rodinei, Coorientador III. Título.

CDU 043



**"Tecnologias Alternativas para Remoção de Contaminantes Emergentes em
Meio Aquoso"**

Fabricio Vieira de Andrade

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Geraldo Magela de Lima - Orientador
UFMG


Prof. Rodinei Augusti - Coorientador
UFMG


Prof. Jonas Leal Neto
UFLA


Profa. Ana Paula Fonseca Maia de Urzedo
UFSJ


Profa. Arilza de Oliveira Porto
UFMG


Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira
UFMG

Belo Horizonte, 27 de março de 2015.

O trabalho descrito nesta tese foi realizado sob orientação do Professor Doutor Geraldo Magela de Lima, e coorientação do Professor Doutor Rodinei Augusti.

DEDICATÓRIA

Em primeiro lugar a minha FAMÍLIA que, tenho certeza, SEMPRE torceram e estiveram ao meu lado, muitas vezes servindo injustamente de válvula de escape para o *stress* gerando pelo trabalho. Aos meus AMIGOS, os que a amizade foi constituída dentro do DQ-UFMG e os amigos fora do departamento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me deu sabedoria e força espiritual, sem as quais não é possível a pessoa alguma terminar um trabalho de doutoramento. A toda minha família principalmente os mais próximos, meu pai Antônio, sempre presente, minha mãe Neusa, meu filho Iago, minha irmã Carol e minha esposa Daniela, sendo que a disposição dos nomes não reflete a ordem de importância, pois, todos foram fundamentais, cada um a seu jeito. Aos meus amigos, que são vários, portanto não citarei nome de ninguém aqui para não correr o risco de cometer alguma injustiça, as pessoas que são importantes para mim, elas sabem que o são, pois, faço questão de demonstrar isso. Aos funcionários do DQ (alguns são amigos), sendo estes da universidade ou terceirizados MUITO OBRIGADO. Vocês também são peças fundamentais no processo, sem vocês o departamento para, e infelizmente acho que poucas pessoas percebem isso. A sociedade precisa de todos e vocês também são muito importantes. Ao meu orientador, Professor Geraldo Magela de Lima, por ter me aceitado como aluno e por todo tempo gasto comigo desde o mestrado até aqui. Foi uma longa caminhada, sem você esse trabalho não teria chegado ao final. Obrigado pela cumplicidade. Não poderia deixar de agradecer imensamente ao meu coorientador Professor Rodinei Augusti. Por toda a dedicação com que trata seus alunos, várias foram as observações relevantes a respeito do trabalho. Importante também foi sua influência em minha vida profissional, pois hoje a química analítica aplicada é a minha principal ferramenta de trabalho. Por fim, agradeço aos amigos do laboratório 291 e 290 pelo companheirismo e pelos vários momentos de reflexão a respeito da ciência e de outros assuntos, política e relações internacionais sempre estavam no centro do debate. Gostaria de finalizar agradecendo aos alunos de iniciação científica que trabalharam comigo (Isla, Bruno, Yola e Marionir), sem vocês o volume de trabalho teria sido menor.

"Não me entrego sem lutar
tenho ainda coração
não aprendi a me render
que caia o inimigo então."

Renato Russo

RESUMO

O primeiro capítulo do presente trabalho compreende a síntese e caracterização de novos catalisadores utilizando dióxido de titânio suportado em concreto celular autoclavado (CCA), Nb_2O_5 (óxido de nióbio) e pó de osso tratado (hidroxiapatita).

A avaliação do potencial fotocatalítico dos materiais preparados foi feita aplicando-os na degradação de contaminantes orgânicos emergentes em solução aquosa. As moléculas escolhidas para representar esses contaminantes foram: o corante índigo carmim, o fármaco diclofenaco e o pesticida atrazina. Esses compostos são geralmente encontrados em águas residuais urbanas e industriais. O processo catalítico foi monitorado e quantificado por diferentes técnicas. A Espectrometria de Massas com ionização eletrospray (ESI-MS) foi utilizada para monitorar a degradação das moléculas-alvo e, também, identificar os principais produtos de degradação após o processo fotocatalítico. A partir dos resultados obtidos por ESI-MS, foi possível propor mecanismos para a degradação de cada molécula. A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi utilizada para monitorar e quantificar a degradação das moléculas alvo. Com os resultados obtidos por essa técnica foi possível investigar a cinética de cada sistema. A técnica de determinação de carbono orgânico total (COT) foi utilizada para investigar o grau de mineralização das soluções após o processo de fotocatalise. Dos três materiais preparados, um é um fotocatalisador flutuante (TiO_2/CCA). Com esse material foi realizada uma simulação de uma situação real, onde o mesmo teve sua atividade fotocatalítica comparada com a do TiO_2 p25 (comercial). Por fim, a avaliação da toxicidade das soluções, antes e após o processo fotocatalítico, foi feita por meio de testes de eco-toxicidade aguda contra *Artemia Salina*. Os resultados foram satisfatórios uma vez que, das três soluções investigadas, duas não apresentaram toxicidade maior do que a solução que as originou; enquanto que a terceira (solução de atrazina) teve sua toxicidade reduzida em 50%.

No segundo capítulo desse trabalho, foram preparados niobatos mistos de titânio e níquel e também titânio e cobre por síntese no estado sólido. Embora os materiais não tenham apresentado área superficial relativamente alta, os mesmos mostraram boa atividade fotocatalítica. Esses materiais tiveram sua atividade fotocatalítica comparada com a fotólise do índigo carmim. Em ambos os casos, os materiais mostraram melhor eficiência de remoção do que somente a radiação UV.

PALAVRAS-CHAVE: fotocatalisadores, processos oxidativos avançados, poluentes orgânicos, química ambiental, contaminantes emergentes.

ABSTRACT

The first chapter of this work includes the synthesis and characterization of new catalysts based on the use of titanium dioxide supported on autoclaved cellular concrete (ACC), Nb₂O₅ (niobium oxide) and treated powder bone (hydroxyapatite). The evaluation of the photocatalytic potential of the material was performed by applying them in the degradation of emerging organic contaminants in aqueous solution. The molecules chosen to represent these contaminants: indigo carmine (a dye), diclofenac (a drug) and atrazine (a pesticide). These compounds are found in urban and industrial wastewater. The catalytic process was monitored and quantified by different techniques. Mass spectrometry electrospray ionization (ESI-MS) was used to monitor the degradation of the target molecules and to identify the major degradation products after the photocatalytic process. From the results obtained by ESI-MS, it was possible to propose mechanisms for the degradation for each molecule. High performance liquid chromatography (HPLC) was used to monitor and quantify the degradation of the target molecules. With the results obtained by this technique it was possible to investigate the kinetic of each system. Total organic carbon (TOC) measurements were used to determine the mineralization rates obtained after the photocatalytic process. One of the three materials prepared (TiO₂/ACC), which possessed floating properties, was employed in a simulated real situation and its photocatalytic activity shown to be higher than that of the commercial p25 TiO₂. Lastly, the toxicities of the solutions before and after the photocatalytic process (for 120 min of exposure) were assessed in tests against *Artemia Salina*. Here, degraded solution of two target compounds (indigo carmine and diclofenac) presented no higher toxicities than the original solutions. On the other hand, the toxicity of the degraded solution of atrazine was reduced by 50% in comparison to the primary solution.

In the second chapter of this work, niobate composites of titanium/nickel and titanium/copper prepared via solid synthesis. Although these composites had no high surface area, they presented good photocatalytic activity (superior to that of photolysis with UV radiation) in the degradation of indigo carmine.

KEYWORDS: photocatalysts, advanced oxidation processes, organic Pollutants, environmental chemistry, emerging contaminants.

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

Figuras do capítulo 1

Figura 1- Representação esquemática do tratamento convencional de água _____	3
Figura 2 - Representação esquemática dos níveis energéticos de um condutor, um semicondutor e um isolante _____	6
Figura 3- Representação esquemática da fotoativação de um semicondutor _____	6
Figura 4- Representação esquemática da fotoativação de um semicondutor em água _____	9
Figura 5- Representação estrutural da molécula do corante Índigo Carmim _____	12
Figura 6- Representação estrutural da molécula do fármaco do Diclofenaco _____	14
Figura 7- Representação estrutural da molécula do pesticida Atrazina _____	15
Figura 8- Esquema representativo da síntese dos fotocatalisadores _____	20
Figura 9- Fotos do fotoreator _____	23
Figura 10- Foto ilustrativa do recipiente utilizado na simulação de uma situação real	23
Figura 11- Difratoograma do material TiO_2/CCA _____	26
Figura 12- Espectro de EDS do material TiO_2/CCA _____	27
Figura 13- Espectros de XPS do material TiO_2/CCA _____	29
Figura 14- (a) espectro de absorção UV–vis para o material (TiO_2/CCA) e CCA, (b) curva $(Ahv)^2 \times hv$ para o material (TiO_2/CCA) _____	31
Figura 15- Imagens obtidas por MEV- (a) suporte utilizado (CCA), (b) suporte impregnado (TiO_2/CCA) e (c) secção feita na superfície da amostra _____	33
Figura 16- Foto do Concreto Celular Autoclavado, obtida por escaneamento, com TiO_2 na superfície _____	34
Figura 17- Foto do compósito TiO_2/CCA flutuando em solução aquosa: (a) vista panorâmica e (b) vista lateral _____	34
Figura 18- Espectro de EDS do material TiO_2/Nb_2O_5 _____	35
Figura 19- Difratoograma do material TiO_2/Nb_2O_5 _____	36
Figura 20- (a) espectro de absorção UV–vis para o compósito e TiO_2/Nb_2O_5 , (b) curva $(Ahv)^2 \times hv$ para o compósito TiO_2/Nb_2O_5 _____	37
Figura 21- Imagens do compósito TiO_2/Nb_2O_5 obtidas por MEV: (a) visão geral; (b) partícula escolhida aleatoriamente com maior ampliação _____	38

Figura 22- Espectro de EDS obtido para o compósito $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ _____	40
Figura 23- Difratoograma do compósito $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ _____	41
Figura 24- (a) Espectro de absorção UV-vis para o compósito e $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, (b) curva $(A_{\text{hv}})^2 \times hv$ para o material $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ _____	42
Figura 25- Imagens do material $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ obtidas por MEV: (a) visão geral; (b) partícula escolhida aleatoriamente com maior ampliação _____	43
Figura 26- Espectros de massas ESI (-)-MS para soluções do corante índigo carmim, (a) 0 min., (b) 30 min. e (c) 120 min. para o sistema $\text{TiO}_2/\text{CCA}/\text{UV}$ _____	47
Figura 27- Proposta mecanística para a degradação da molécula de índigo carmim _____	47
Figura 28- Variação da concentração de índigo carmim em função do tempo para os processos de fotólise, e fotocatalise com TiO_2/CCA , obtido por HPLC _____	48
Figura 29- Espectros de massas ESI (-)-MS para soluções do corante índigo carmim, (a) 0 min., (b) 30 min. e (c) 120 min. para o sistema $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{UV}$ _____	49
Figura 30- Proposta mecanística para a degradação da molécula de índigo carmim _____	50
Figura 31- Variação da concentração de índigo carmim em função do tempo para os processos de fotólise, e fotocatalise com $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, obtido por HPLC _____	50
Figura 32- Espectro de massas ESI (-)-MS para soluções do corante índigo carmim, (a) 0 min., (b) 30 min. e (c) 120 min. para o sistema $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})/\text{UV}$ _____	52
Figura 33- Variação da concentração de índigo carmim em função do tempo para os processos de fotólise, e fotocatalise com $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})/\text{UV}$, obtido por HPLC _____	53
Figura 34- Porcentagem de mineralização do índigo carmim frente aos processos de fotólise e fotocatalise, utilizando os materiais TiO_2/CCA , $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ _____	55
Figura 35- Porcentagem de <i>A. Salina</i> viva após o processo de fotocatalise das soluções de índigo carmim _____	56
Figura 36- Espectro de massas ESI (-)-MS para soluções do fármaco diclofenaco, (a) 0 min., (b) 30 min. e (c) 120 min. para o sistema $\text{TiO}_2/\text{CCA}/\text{UV}$ _____	58
Figura 37- Proposta mecanística para a degradação fotocatalítica do diclofenaco através dos materiais TiO_2/CCA , $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ _____	59
Figura 38- Variação da concentração de diclofenaco em função do tempo para os processos de fotólise, e fotocatalise com $\text{TiO}_2/\text{CCA}/\text{UV}$, obtido por HPLC _____	60

Figura 39- Variação da concentração de diclofenaco em função do tempo para os processos de fotólise, e fotocatalise com $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{UV}$, obtido por HPLC _____	61
Figura 40- Variação da concentração de diclofenaco em função do tempo para os processos de fotólise, e fotocatalise com $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, obtido por HPLC _	62
Figura 41- Porcentagem de mineralização do diclofenaco frente aos processos de fotólise e fotocatalise, utilizando os materiais TiO_2/CCA , $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ _____	64
Figura 42- Porcentagem de <i>Artemias</i> vivas após o processo de fotocatalise _____	65
Figura 43- Espectros de massas ESI (-)-MS para soluções do pesticida atrazina, (a) 0 min., (b) 30 min. e (c) 120 min. para o sistema $\text{TiO}_2/\text{CCA}/\text{UV}$ _____	66
Figura 44- Proposta mecanística para a degradação fotocatalítica da atrazina por meio dos materiais TiO_2/CCA , $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ _____	67
Figura 45- Variação da concentração de atrazina em função do tempo para os processos de fotólise, e fotocatalise com TiO_2/CCA , obtido por HPLC _____	68
Figura 46- Variação da concentração de atrazina em função do tempo para os processos de fotólise, e fotocatalise com $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, obtido por HPLC _____	68
Figura 47- Variação da concentração de atrazina em função do tempo para os processos de fotólise, e fotocatalise com $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, obtido por HPLC ____	70
Figura 48- Porcentagem de mineralização da atrazina frente aos processos de fotólise e fotocatalise, utilizando os materiais TiO_2/CCA , $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ _____	71
Figura 49- Porcentagem de <i>Artemia</i> vivas após o processo de fotocatalise _____	74
Figura 50- Estudo comparativo entre o percentual de remoção de cor do índigo carmim pelos sistemas $\text{TiO}_2/\text{CCA}/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{p25}/\text{UV}$ e UV _____	75

Figuras do capítulo 2

Figura 1- Demonstração da levitação de um supercondutor de Nióbio _____	86
Figura 2- Mineral contendo Ferro e Nióbio _____	87
Figura 3- Difratoograma do material $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4)/(\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62})$ _____	92
Figura 4- Difratoograma do composto $(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4)/(\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62})$ _____	93
Figura 5- Espectros de EPR dos niobatos. (a) CuTiNbO_4 e (b) NiTiNbO_4 _____	94
Figura 6- Espectros UV-vis dos materiais: (a) $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4)/(\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62})$ e (b) $(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4)/(\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62})$ _____	95

Figura 7- Variação da absorbância em função do tempo para as soluções de índigo degradadas pelos niobatos e também por radiação UV _____ 97

LISTAS DE ABREVIATURAS

CCA - Concreto celular autoclavado

ESI-MS - Espectrometria de massas com ionização eletrospray

ESI-MS(-) - Espectrometria de massas com ionização eletrospray no modo negativo

HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência

COT - Carbono orgânico total

TiO₂ p25 - Dioxido de titânio comercial

UV-vis - Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

DRX - Difração de raios-X

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

POA - Processo oxidativo avançado

BV - Banda de valência

BC - Banda de condução

UV - Ultra-violeta

eV – Elétron-volt

BET- Medidas de área superficial

IC - Índigo carmim

EPR - Ressonância paramagnética eletrônica

t_{1/2} - Tempo de meia-vida

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1- Principais POA's, utilizados na degradação de poluentes orgânicos _____	5
Tabela 2- Tempos de meia-vida para os processos de fotocatalise e fotólise _____	53
Tabela 3- Tempos de meia vida para os processos de fotocatalise e fotólise _____	63
Tabela 4- Tempos de meia vida para os processos de fotocatalise e fotólise _____	70
Tabela 5- Comparação entre características e atividade fotocatalítica dos materiais _____	73

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	x
LISTAS DE ILUSTRAÇÕES	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
TABELAS	xiv
SUMÁRIO	xvi

i

CAPÍTULO 1	1
-------------------	---

INTRODUÇÃO	2
-------------------	---

1.1-TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	3
--	---

1.2-PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	4
--	---

1.3-FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	5
------------------------------	---

1.4- DIOXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂)	8
---	---

1.5-POLUIÇÃO DE ÁGUA POR CORANTE	10
----------------------------------	----

1.6-POLUIÇÃO DE ÁGUA POR FÁRMACOS	12
-----------------------------------	----

1.7-POLUIÇÃO DA ÁGUA POR PESTICIDAS	14
-------------------------------------	----

DESAFIOS	16
-----------------	----

OBJETIVOS	18
------------------	----

2- MATERIAIS E MÉTODOS (PARTE EXPERIMENTAL)	19
--	----

2.1-REAGENTES	19
---------------	----

2.2-PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS	19
2.3-CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	21
2.4-TESTES FOTOCATÁLITICOS	22
2.5-ESPECTROMETRIA DE MASSAS (ESI-MS)	24
2.6-CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (HPLC)	24
2.7-CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)	24
2.8-TESTES DE ECO-TOXICIDADE	25
3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
3.1-CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL TiO_2/CCA	26
3.2-CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$	35
3.3-CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (hidroxipatita)	40
3.4-APLICAÇÃO DOS COMPÓSITOS EM FOTOCATÁLISE	44
3.4.1-Estudo Mecanístico e Cinético do Índigo Carmim, degradado pelos materiais TiO_2/CCA , $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	45
3.5-Estudo Mecanístico e Cinético da degradação do Diclofenaco pelos Compósitos TiO_2/CCA , $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	57
3.6-Estudo Mecanístico e Cinético da Atrazina, Degradada pelos Compósitos TiO_2/CCA , $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	65
3.7-Comparação da eficiência de remoção dos contaminantes pelos materiais preparados TiO_2/CCA , $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	73
3.8-Simulação de uma situação real	75
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	77

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
CAPÍTULO 2	85
1- INTRODUÇÃO	86
2- MATERIAIS E MÉTODOS (PARTE EXPERIMENTAL)	89
2.1-REAGENTES	89
2.2-PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS	89
2.3-CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	89
2.4-EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS	90
2.5-TESTE DE ECO-TOXICIDADE	91
3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
3.1-Characterização dos óxidos mistos	92
3.2-Degradação fotocatalítica do Índigo Carmine conduzida pelos materiais	96
3.3-Testes biológicos	98
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	100
COCLUSÃO GERAL	103
ANEXOS	

CAPITULO 1

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

1- INTRODUÇÃO

As atividades humanas geram constantes modificações no meio ambiente ocasionando alterações no ecossistema, conhecidas como desequilíbrio ecológico. O resultado dos desequilíbrios causados por ação antrópica é chamado de poluição ou contaminação ambiental [1]. Didaticamente, vários autores definem poluição como qualquer alteração física, química ou biológica que perturbe ou desequilibre um ecossistema [1]. A poluição, portanto, é a alteração de alguma qualidade ambiental para a qual a população exposta é incapaz de neutralizar os efeitos negativos, sendo que algum tipo de risco é identificado [2].

Com o aumento da população mundial, a quantidade de resíduos sólidos, líquidos e gasosos gerados cresce de forma exponencial a cada ano [3]. A ausência de uma destinação final adequada para esses resíduos traz graves consequências para o meio ambiente, uma vez que estes materiais podem persistir por vários anos causando danos irreparáveis aos ecossistemas [3].

Um dos graves problemas observados nos últimos anos é a contaminação das águas por agentes xenobióticos [4]. A palavra xenobiótico (do grego, *xenos* = estranho) é atribuída a compostos químicos externos a um organismo ou sistema biológico. O termo também é aplicado a substâncias presentes em concentrações mais elevadas que o normal [4]. Uma das principais fontes de contaminação das águas por xenobióticos são os efluentes urbanos e industriais; no entanto, há de se considerar também a lixiviação dos resíduos da agricultura (defensivos agrícolas) para os cursos d'água [5].

A cada dia que passa diversos xenobióticos (contaminantes emergentes), tais como fármacos, corantes, produtos de higiene pessoal e pesticidas, são detectados em águas residuais, superficiais e até mesmo na água potável [6]. A presença desses contaminantes na água representa um grave risco para os sistemas aquáticos e conseqüentemente para a saúde humana [6, 7]. Isto porque muitos desses compostos ou seus metabólitos sofrem bioacumulação, e podem até mesmo atuar como perturbadores endócrinos [6, 7].

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

Muitos xenobióticos não são biodegradáveis e isso torna o problema ainda maior, pois os tratamentos convencionais e biológicos (Figura 1) não retiram de forma satisfatória esses contaminantes da água [5, 6, 7, 8]. Neste contexto, os processos oxidativos avançados (POA's) têm se mostrado promissores [9, 10]. Além disso, muitos contaminantes emergentes (perturbadores endócrinos) mesmo em baixas (ppb ou ppt) concentrações podem provocar efeitos hormonais nos seres vivos.

As águas residuais como mencionado anteriormente, muitas vezes contêm contaminantes complexos tais como biorecalcitrantes e/ou moléculas tóxicas, o que torna difícil a remoção dos mesmos por tratamento biológico [11].

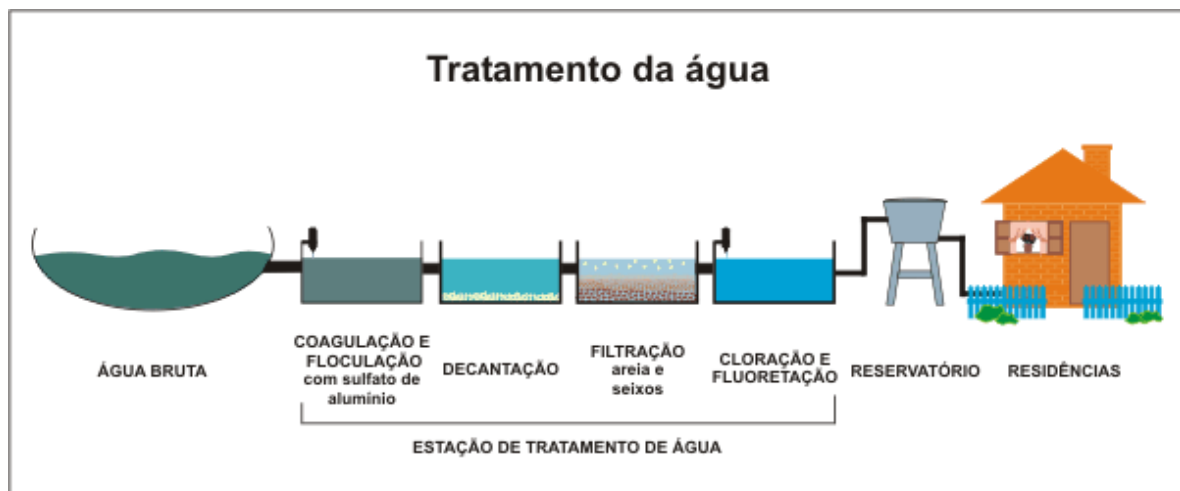


Figura 1- Representação esquemática do tratamento convencional de água.

1.1-TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Uma alternativa para esse problema são os POA's, que podem remover com êxito estes contaminantes, além de haver a possibilidade de mineralizá-los completamente, transformando-os em dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e íons inorgânicos (Eq.1) [12].



onde S é o substrato

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

Infelizmente, a mineralização completa de poluentes orgânicos pode ser bastante dispendiosa em termos financeiros, uma vez que durante o processo podem ser gerados intermediários de oxidação mais estáveis e mais tóxicos do que o(s) composto(s) de partida [10, 11, 12].

Entre os intermediários de oxidação incluem-se compostos de cadeia curta e ácidos orgânicos passíveis de tratamento biológico [10]. Estes compostos geralmente entram mais facilmente na parede celular e podem, conseqüentemente, ser mais facilmente biodegradados em comparação à molécula de partida. Em função disso, os POA's têm sido investigados como pré-tratamento para processos biológicos [10].

Nos últimos anos diferentes POA's têm sido investigados na remoção de contaminantes emergentes de águas residuais urbanas [11, 12, 13, 14] e também de água potável [15].

Além da utilização dos processos separadamente, é comum encontrar na literatura a utilização de mais de um deles em conjunto, a fim de melhorar o potencial do processo de oxidação da matéria orgânica [16, 17, 18,19].

1.2-PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's)

Os POA's podem ser classificados como métodos de oxidação que promovem a formação do radical hidroxil ($\text{OH}\cdot$), por exemplo [20]. Esse radical ($\text{OH}\cdot$) é o oxidante mais forte depois do flúor com potenciais de redução de 2,8 e 3,03 V respectivamente. Isso torna possível a utilização de processos que envolvam a geração desse radical com o objetivo de degradar compostos (poluentes) orgânicos em solução aquosa.

O radical hidroxil ($\text{OH}\cdot$) é a principal espécie envolvida na degradação de contaminantes orgânicos e sua geração pode ocorrer por várias vias diferentes [20].

Dentre os principais sistemas utilizados em POA (Tabela 1), pode-se citar: reações de Fenton, UV, ozônio, H_2O_2 e processos fotocatalíticos com semicondutores [14, 15, 18].

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

Tabela 1- Principais POA's, utilizados na degradação de poluentes orgânicos.

Sistemas homogêneos	Com irradiação
	O ₃ / UV
	H ₂ O ₂ / UV
	Feixe de elétrons
	Ultrasom (US)
	H ₂ O ₂ / US
	UV/ US
	Foto-Fenton UV/H ₂ O ₂ / Fe ²⁺
	Sem irradiação
	O ₃ / H ₂ O ₂
	O ₃ / OH [•]
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (Fenton)	
Sistemas heterogêneos	Com irradiação
	TiO ₂ / O ₂ / UV
	TiO ₂ / H ₂ O ₂ /UV
	TiO ₂ /UV
	Sem irradiação
Eletro-Fenton	

Fonte: Jardim et al., 2004.

1.3-FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Dentre os vários POA's, destacar-se-á nesse trabalho a fotocatalise heterogênea. Ela é caracterizada pela ativação de um semicondutor em meio aquoso devido à ação de radiação eletromagnética, normalmente na região do UV [20].

Semicondutores são caracterizados por possuir duas regiões energéticas. A região de energia mais baixa é chamada de banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre. A outra região, de mais alta energia, é chamada de banda de condução (BC), onde os elétrons possuem liberdade suficiente para se mover pelo cristal, produzindo desta forma condutividade elétrica semelhante à dos metais [20].

Entre essas duas regiões há a zona de "band-gap" [20]. A energia de "band-gap" é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

menor energia para outra de maior energia [20]. A representação esquemática de um condutor, um semiconductor e um isolante são mostradas na Figura 2, bem como a representação esquemática do processo de ativação do semiconductor (Figura 3).

Fonte: Jardim et al., 2004

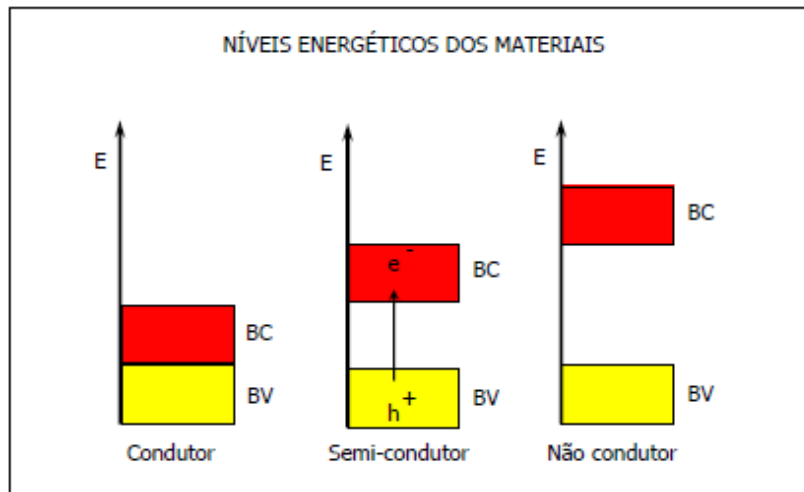


Figura 2 - Representação esquemática dos níveis energéticos de um condutor, um semiconductor e um isolante.

Fonte: Andrade, et al., 2010

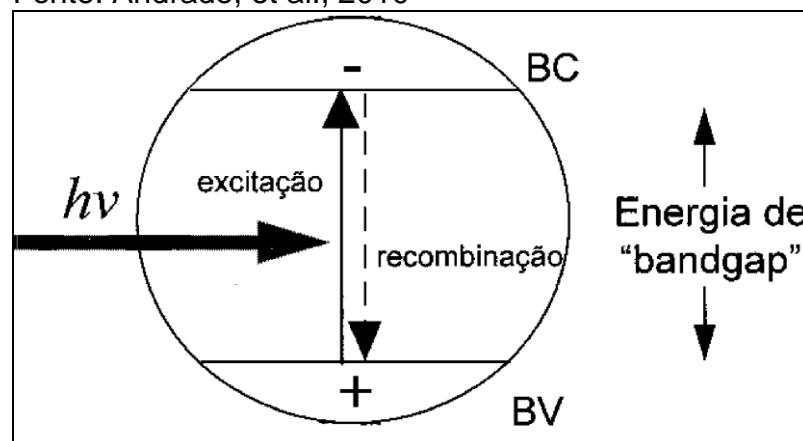


Figura 3- Representação esquemática da fotoativação de um semiconductor.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

A condutividade dos semicondutores à temperatura ambiente é intermediária às demonstradas pelos metais (10^5 S cm^{-1}) e pelos isolantes ($10^{-28} \text{ S cm}^{-1}$) [21,22,23]. No zero absoluto, cristais perfeitos de semicondutores comportam-se como isolantes, não conduzindo eletricidade independentemente da força do campo elétrico aplicado [24]. Entretanto, sua condutividade aumenta de forma exponencial com a temperatura, um comportamento contrário ao apresentado por materiais metálicos, cuja condutividade decresce frente a aumentos de temperatura, uma vez que as excitações dos modos vibracionais de rede (fônons) tornam maior a probabilidade de espalhamento de elétrons e, por conseguinte, reduzem o momento eletrônico resultante na direção do campo elétrico [24].

De forma resumida temos:

- Condutor – material onde os níveis de energia são contínuos e não há separação entre a BV e a BC, ou seja, a BC é na fronteira do nível de Fermi.
- Semicondutor – existe uma descontinuidade de energia entre as bandas, porém os elétrons, em condições adequadas, podem ser promovidos da BV para a BC gerando um par elétron/lacuna (e^-/h^+) e, com isso, apresentar condutividade elétrica.
- Não condutores – onde existe uma descontinuidade relativamente grande de energia entre as bandas, e não é possível superar essa separação por um estímulo externo.

Na literatura especializada, é encontrada uma gama grande de materiais semicondutores aplicados no processo de fotocatalise heterogênea, tais como: TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , kaolin, SiO_2 e Al_2O_3 ou ZnS , CdS e V_2O_5 [25].

Dentre vários semicondutores, o que indiscutivelmente apresenta o maior número de trabalhos na literatura é o dióxido de titânio (TiO_2) [26]. Esse material tem algumas características que tornam interessante seu estudo tais como: ausência de toxicidade, insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de suportá-lo em sólidos e possibilidade de ativação pela radiação solar [26].

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

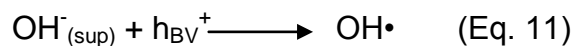
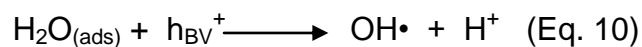
1.4- DIOXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

Como dito anteriormente, o TiO₂ possui várias características favoráveis que o colocam em lugar de destaque em comparação aos outros semicondutores, algumas delas já citadas no texto.

Quando uma partícula de TiO₂ é irradiada com fótons de energia maior ou igual a energia de “band-gap”, o elétron é transferido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna (e_{BC}⁻/h_{BV}⁺), como representado na equação 9.

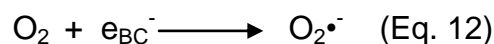


Esse par pode sofrer recombinação interna, ou se deslocar para superfície da partícula de TiO₂, onde pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxidação-redução, com adsorção de espécies como H₂O e OH⁻ [20], de acordo com as equações 10 e 11.

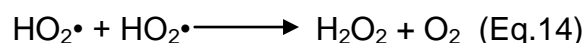
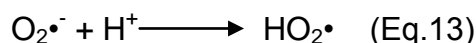


Foi verificado que o oxigênio tem um papel extremamente importante nas reações promovidas por semicondutores, aprisionando o elétron da banda de condução e formando o íon radical superóxido (O₂^{•-}) (Eq. 12) [20], evitando dessa forma o processo de recombinação elétron-lacuna e desencadeando uma série de reações que levam à formação e quebra de peróxido de hidrogênio, de acordo com as reações 12, 13, 14, 15, 16, 17 e 18 [20].

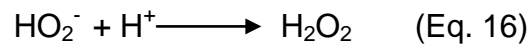
Formação do radical superóxido:



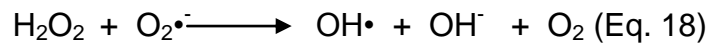
Formação de peróxido de hidrogênio:



Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso



Geração de radicais hidroxil pela quebra do peróxido de hidrogênio:



Na figura abaixo (Figura4), estão resumidos os processos que decorrem da fotoativação do TiO_2 em água.

Fonte: Jardim et al., 2004

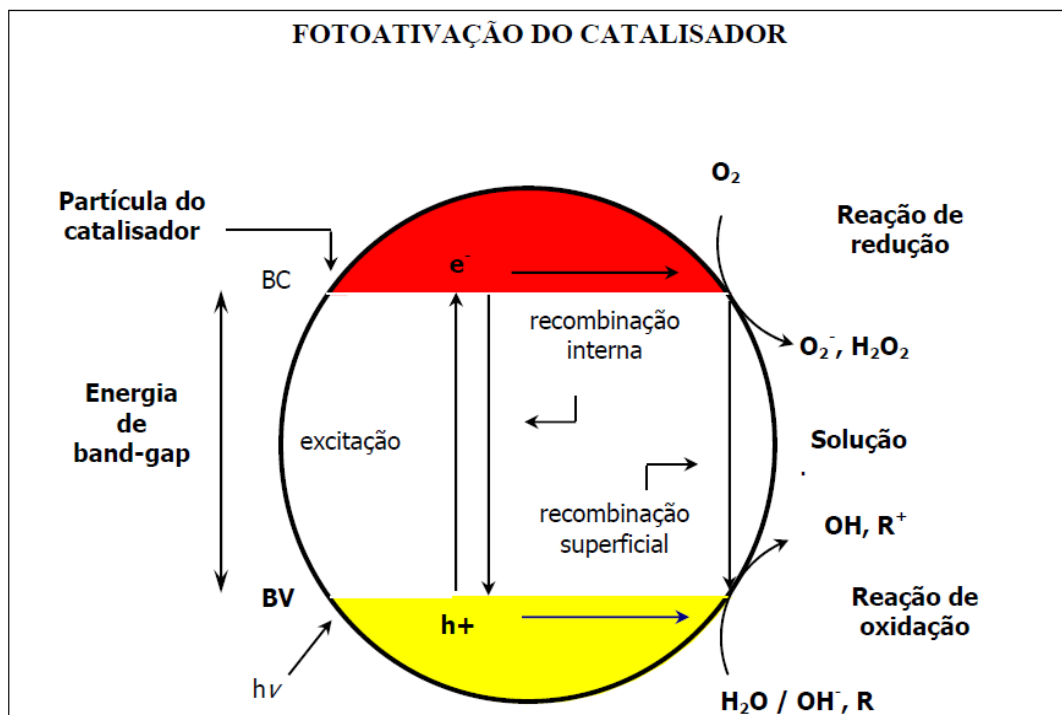


Figura 4- Representação esquemática da fotoativação de um semicondutor em água.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

O TiO_2 pode ser utilizado no processo de fotocatalise na forma de pó, ou suportado em outros sólidos.

Existem vários métodos de síntese para o TiO_2 , que permitem que ele seja gerado ou depositado sobre outros materiais (sílica, carvão ativado, etc.), tais como: sol-gel, hidrotermal, oxidação direta, deposição por vapor químico, eletrodeposição, dentre outros [26].

Essas características têm motivado a busca e utilização de novos materiais a base de TiO_2 como fotocatalisadores na remoção de poluentes orgânicos em água, um dos objetivos do presente trabalho.

1.5-POLUIÇÃO DE ÁGUA POR CORANTE

Aproximadamente 700 mil toneladas de corantes orgânicos sintéticos são fabricados a cada ano no mundo, sendo que a maior quantidade desses corantes é utilizada pelas seguintes indústrias: têxtil, curtumes, alimentos, polímeros, cosméticos e eletrônicos [27]. Os corantes podem ser classificados como: ácidos, azo, reativos, complexos metálicos, dispersos, diretos, cuba, básicos e corantes de enxofre. Dentre estes os corantes reativos (corantes que contêm um grupo eletrofilico capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras de celulose) representam um mercado cada vez maior [28, 29].

Na indústria têxtil uma quantidade significativa de corante é perdida durante a etapa de tingimento, e esse rejeito, é descartado no ambiente, sendo que, na maioria das vezes, corrige-se apenas o pH do efluente [30, 31].

Vários são os trabalhos relatados na literatura sobre a remoção de corantes em solução aquosa, sendo em muitos deles citados os Processos Oxidativos Avançados (POA's). No entanto, poucos são os trabalhos que relacionam dados de toxicidade destas soluções [32].

Um trabalho interessante sobre a degradação fotocatalítica de corantes foi o desenvolvido por Bizani e colaboradores [29]. Nele, dois corantes foram degradados utilizando-se TiO_2 tanto na ausência quanto na presença de dois diferentes oxidantes, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e peroxidissulfato de potássio ou persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Com a adição do agente oxidante a reação foi mais rápida, sendo

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

que o tempo para a completa descoloração da solução passou de 120 para 60 min. O processo de degradação resultou na formação de intermediários de oxidação bastante recalcitrantes, uma vez que a mineralização significativa (DQO 85 e 90%) ocorreu somente após 5 h de reação. De acordo com os resultados encontrados, uma toxicidade menor foi observada para *Vibrio fischeri* quando H_2O_2 é utilizada no processo.

No trabalho de Kusvuran e colaboradores [30], os processos UV/TiO₂, eletro-Fenton, UV/eletro-Fenton e oxidação úmida em ambiente aberto foram comparados frente à degradação do corante azo Reativo Black 5 em solução aquosa. Embora a oxidação úmida (250 ° C) e UV/TiO₂ (0,5 g TiO₂ L⁻¹) tenham sido eficientes para a descoloração e mineralização do Reativo Black 5 (77 e 71%, COT e remoções, respectivamente, após 180 min de reação), não houve uma diminuição da toxicidade para *Pseudomonas putida* do produto gerado em relação à solução sem tratamento.

Quando comparado a outros POA's, os processos que envolvem reações do tipo Fenton foram os mais eficientes na redução da toxicidade dos produtos de degradação em relação às soluções iniciais dos corantes [30,31].

Dentre os corantes utilizados na indústria têxtil, está o índigo carmim (Figura 5). Este corante é utilizado no tingimento de fios de algodão empregados na fabricação do tecido conhecido como *jeans* [33]. Antes da introdução do índigo sintético comercial, tal corante era extraído de plantas [34]. A característica química marcante deste composto é a presença do grupo cetônico (C=O), que é insolúvel em água mas, quando se encontra na forma reduzida (C-OH), a solubilidade é aumentada e possibilita a afinidade química pela fibra celulósica [34].

Na indústria têxtil, o Índigo Carmim (azul) é reduzido à forma leucoíndigo (verde) pelo ditionito de sódio em solução alcalina, para se tornar solúvel em meio aquoso. A forma leuco, por sua vez, é fixada na fibra pela reoxidação com o ar [35], regenerando a forma original do corante (azul) sobre a fibra.

Devido à sua grande utilização, o índigo carmim foi uma das moléculas escolhidas nesse trabalho para representar uma classe importante de poluentes encontrados em águas residuais, os corantes.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

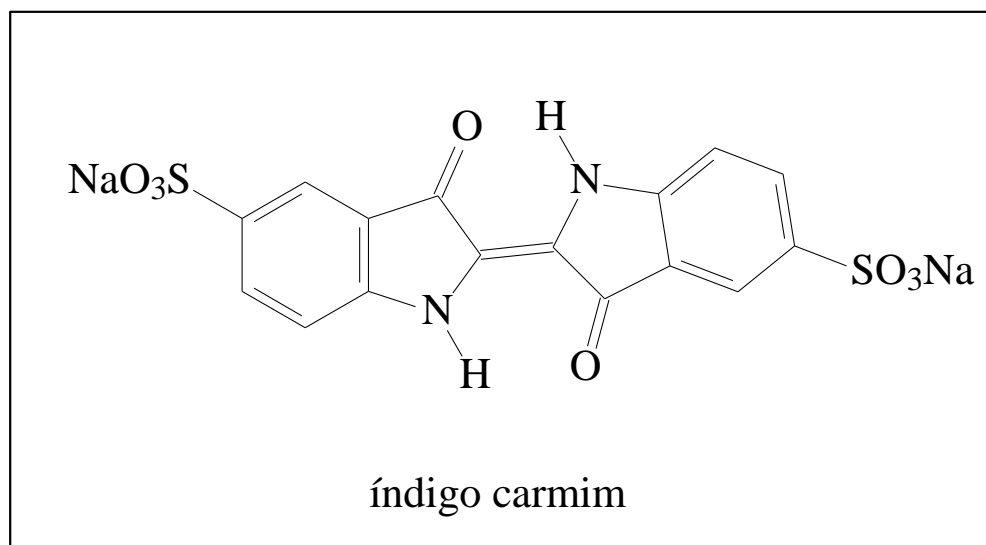


Figura 5- Representação estrutural da molécula do corante Índigo Carmim.

1.6-POLUIÇÃO DE ÁGUA POR FÁRMACOS

Vários fármacos são continuamente lançados no esgoto por meio das fezes e da urina, os quais podem ser encontrados intactos ou como metabólitos [36]. Muitos desses fármacos não são biodegradáveis e dessa forma, não podem ser removidos pelos processos convencionais de tratamento de água normalmente usados nas ETE's (estação de tratamento de efluentes), que geralmente usam o tratamento biológico para tal fim [37].

A descarga desses efluentes de forma desregulada traz uma série de impactos negativos ao ambiente aquático, tais como: desenvolvimento de bactérias resistentes aos antibióticos, metanogênese e maior potencial de toxicidade devido aos efeitos sinérgicos de diferentes produtos químicos e metabólitos [37].

Nos últimos anos, a remoção de produtos farmacêuticos pelos POA's tem atraído muita atenção [38]. Embora as concentrações iniciais dos fármacos investigados sejam demasiadamente elevadas, quando comparadas com suas concentrações nas águas naturais, que geralmente estão em ppb ou ppt, os resultados muitas vezes são úteis para caracterizar a toxicidade relativa. Isso significa que, de acordo com a toxicidade final, as condições de operação dos POA's podem ser otimizadas bem como pode ser escolhido o melhor POA a ser utilizado [38].

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

Dentre os organismos utilizados em testes de toxicidade de fármacos, *Vibrio fischeri*, uma bactéria de água salgada, tem sido o mais utilizado, pois possui alta sensibilidade para uma ampla gama de poluentes [39], uma vez que esta se alimenta exclusivamente de matéria orgânica. *Daphnia magna*, um crustáceo de água doce, também se mostrou bastante sensível a vários fármacos, sendo um bom microorganismo na investigação da toxicidade da solução final e de intermediários de degradação desses compostos [40]. A *Pseudokirchneriella subcapitata* (anteriormente *Selenastrum capricornutum*) mostrou-se mais sensível do que *Daphnia magna* na determinação da toxicidade de soluções de diclofenaco, tratadas fotocataliticamente [38].

A degradação completa da dipirona e de seu principal metabólito, 4-N-metilaminoantipirina (MAA), foi observada durante a aplicação do processo Fenton realizado no escuro, 15 minutos após a adição do peróxido de hidrogênio. Nessas condições dados de COT (carbono orgânico total) mostraram uma mineralização de cerca de 10%. Porém, a presença da radiação solar fez com que a taxa de mineralização aumentasse para 60% nos 20 minutos seguintes de reação [39]. Nesse trabalho verificou-se que a toxicidade frente à *Vibrio fischeri* diminuiu de forma mais significativa pela aplicação do processo de foto-Fenton em comparação com a fotocatalise promovida por TiO₂, sob ação da radiação solar [39].

Outro trabalho interessante mostra que as soluções geradas após o processo de ozonização se mostraram menos tóxicas do que quando se utiliza outros POA's, pois este foi mais eficiente na remoção de fármacos-alvo bem como de seus produtos de degradação [40].

Um dos fármacos mais utilizados atualmente é o diclofenaco. É comercializado com vários codinomes diferentes e apresenta atividade anti-inflamatória, e analgésica [41]. O uso de diclofenaco em animais levou a uma redução significativa na população de abutres na Índia, com um declínio de 95% em 2003, e de 99,9% a partir de 2008 [36]. O mecanismo que leva à morte dos indivíduos está relacionado a uma falha no sistema renal, um conhecido efeito colateral do fármaco. Após os abutres comerem as carcaças de animais nos quais o fármaco foi administrado em uso veterinário, e estes são envenenados pelo acúmulo de diclofenaco, isso porque os abu-

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

tres não possuem uma enzima específica que quebra a molécula de diclofenaco [42].

O diclofenaco também foi escolhido como molécula modelo para os testes fotocatalíticos, devido aos problemas decorrentes de seu uso demasiadamente grande em humanos e animais.

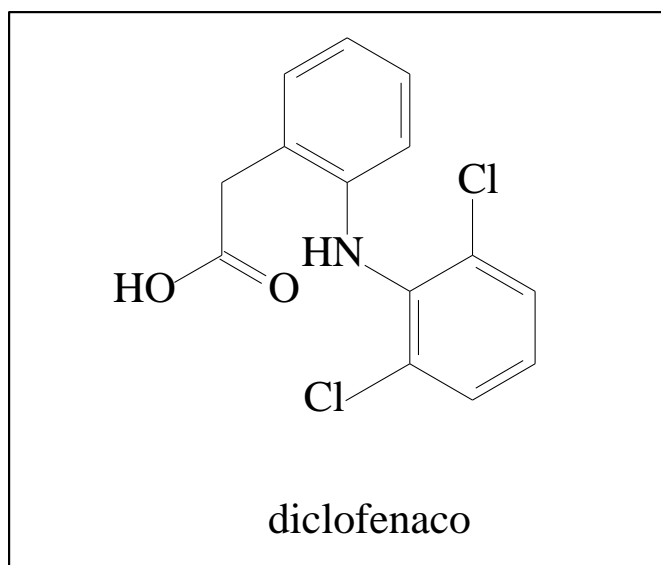


Figura 6- Representação estrutural da molécula do fármaco do Diclofenaco.

1.7-POLUIÇÃO DA ÁGUA POR PESTICIDAS

Os pesticidas podem ser classificados como herbicidas, fungicidas, acaricidas e inseticidas de acordo com suas características biológicas específicas e atividade sob as espécies-alvo [43, 44]. Além disso, também podem ser classificados de acordo com sua composição química, por exemplo: substâncias clofenólicas, triazinas, fungicidas triazólicos, carbamatos, inseticidas organofosforados e neonicotinoides [43, 44].

Os organismos utilizados com mais frequência para avaliar a toxicidade de soluções de pesticidas após o tratamento por POA's são: *Vibrio. fischeri* e *Daphnia.magna*. Porém os microorganismos, *Bacillus subtilis sp.* e *P. subcapitata* foram investigados com sucesso na avaliação de genotoxicidade [43] e ecotoxicidade [44], respectivamente.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

Um exemplo é encontrado no trabalho em que vários pesticidas e suas concentrações iniciais foram investigados [45]. Este trabalho mostra que a toxicidade final parece estar intimamente relacionada com ambos (tipo de oxidante e tempo de reação). Em particular, foram investigados os limites (irradiação por longo período de tempo e oxidantes) da fotocatalise com TiO_2 para descontaminar soluções aquosas altamente poluídas (algo da ordem de dezenas de mg L^{-1}). Além disso, avaliou-se a degradação de três pesticidas e a toxicidade final dos produtos gerados com *Vibrio fischeri* [45].

Os autores verificaram que a toxicidade aumentou em todas as condições investigadas para soluções de diclorvos [45]. A toxicidade foi apenas ligeiramente reduzida após 6 h de tratamento em soluções de dimetoato. A adição de peróxido de hidrogênio só resultou em uma eliminação completa da toxicidade após 120 min. de tratamento [46] para as soluções de dimetoato, e foi observada uma redução de 50% na toxicidade de soluções de prometryn [47].

Dentre os vários pesticidas encontrados no mercado um deles é a atrazina. A atrazina, 2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-s-triazina é um herbicida amplamente usado.

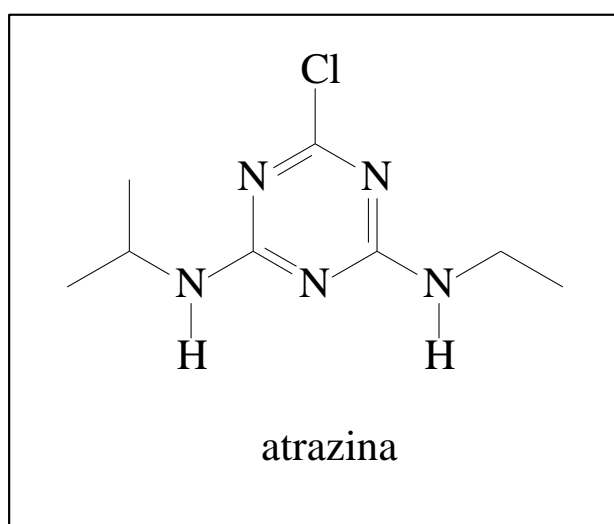


Figura 7- Representação estrutural da molécula do pesticida Atrazina.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

Seu uso é controverso devido a uma contaminação generalizada da água potável e suas possíveis associações com defeitos congênitos e problemas menstruais quando consumidos por seres humanos em concentrações acima dos padrões permitidos [48]. Apesar de ter sido proibido na União Europeia, [49] ainda é um dos herbicidas mais amplamente utilizados no mundo.

A atrazina é degradada no solo pela ação de micro-organismos. A meia-vida deste herbicida no solo pode variar de 13 a 261 dias [50]. A biodegradação da atrazina pode ocorrer por algumas vias, em uma delas ocorre hidrólise da ligação C-Cl seguida da perda dos grupos etila e isopropila, catalisadas por enzimas denominadas hidrolases Atza, Atzb e Atzc. O produto final deste processo é o ácido cianúrico. Os organismos que utilizam a via acima citada são as *Pseudomonas sp.*[51, 52].

Há suspeita de que a atrazina seja um teratígeno e também um disruptor endócrino, sendo observado a desmasculinização em sapos machos da espécie leopardo do norte, mesmo em concentrações baixas [53, 54]. Um estudo de 2010 mostrou que a atrazina deixou 75 % de girinos machos estéreis, e outros 10 % foram transformados em fêmeas [55]. Outro estudo de 2008 relatou que girinos desenvolveram corações deformados, rins e sistemas digestivos danificados quando expostos à atrazina em suas fases iniciais de vida [56].

Devido aos problemas relacionados a sua utilização, a atrazina também foi escolhida como uma das moléculas a serem investigadas nesse trabalho.

DESAFIOS

A busca por novos materiais e processos que removam de forma eficientemente vários poluentes, e que tenham boa relação custo benefício é a motivação do presente trabalho. Assim procurou-se preparar materiais com dióxido de titânio suportado em diferentes matrizes. Os suportes utilizados foram: concreto celular autoclavado (CCA), óxido de nióbio (Nb_2O_5) e pó de osso (bovino) tratado (hidroxiapatita).

Existem razões diferentes para a utilização de cada um desses suportes. O CCA foi utilizado por ter significativa porosidade e por flutuar em solução; com isso o material pode se beneficiar de parte da radiação solar para ser ativado. O óxido de nióbio foi utilizado porque é um semicondutor, podendo contribuir com o processo foto-

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

catalítico. A motivação de utilizar pó de osso como suporte foi a de lhe possibilitar uma melhor destinação, haja vista que o mesmo é um rejeito da indústria de alimentos.

Além de pesquisa na área de novos materiais, é necessário entender como e em que extensão a remoção de contaminantes ocorre. Com isso a utilização de técnicas de identificação e quantificação é essencial. No presente trabalho foram realizados estudos cinéticos e mecanísticos por meio da utilização de técnicas diversas.

Outro fator importante nessa área é a avaliação da toxicidade das soluções geradas em relação às soluções iniciais. Nesse trabalho a toxicidade das soluções geradas foi avaliada frente à *Artemia salina*.

Nosso grupo tem trabalhado de forma multifacetada, tentando responder perguntas nessas três áreas que se complementam, sendo uma interface entre a química inorgânica (preparação dos materiais), analítica (identificação e quantificação de poluentes) e biología (avaliação da toxicidade dos produtos gerados das soluções geradas após a degradação das soluções das moléculas-alvo).

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

OBJETIVOS

Esse trabalho teve por objetivo:

- # Preparar fotocatalisadores a base de TiO_2 , usando suportes pouco dispendiosos para o mesmo;
- # Caracterizar os materiais preparados por meio de técnicas pertinentes;
- # Aplicar os fotocatalisadores preparados na degradação de algumas moléculas orgânicas (contaminantes emergentes);
- # Investigar o mecanismo de fotodegradação dessas moléculas por meio da espectrometria de massas e quantificar a taxa de degradação via HPLC;
- # Testar a toxicidade dos produtos gerados após a degradação das moléculas orgânicas utilizando testes biológicos.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

2 MATERIAIS E MÉTODOS (PARTE EXPERIMENTAL)

2.1-REAGENTES

Todos os reagentes utilizados nesse trabalho foram de alto grau de pureza: tetra cloreto de titânio (TiCl_4), álcool isopropílico, hidróxido de amônio (NH_4OH), pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), osso bovino tratado (hidroxiapatita) e concreto celular autoclavado (CCA).

2.2-PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

2.2.1- Preparação do material TiO_2 /CCA

O compósito TiO_2 /CCA foi preparado pelo método de imersão (*dip coating*) do CCA (formato cúbico de dimensões 2cm X 2cm X 2cm) em uma solução de TiCl_4 (tetraclorato de titânio IV) em isopropanol 1:7 v/v. O CCA foi mergulhado na solução e depois seco em estufa a 60 °C por 24 hs. Esse procedimento foi repetido por três vezes. Na etapa subsequente, o material foi tratado termicamente em um forno tubular por 1 h a 550 °C em atmosfera de ar.

2.2.2- Obtenção da hidroxiapatita a partir de osso bovino

A hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) (constituente inorgânico do osso) foi obtida após uma canela bovina ser fragmentada em pedaços menores com o auxílio de uma serra elétrica. Logo em seguida à fragmentação, os pedaços foram lavados e então levados à mufla, onde foram tratados termicamente a 600 °C por 4 horas a pressão atmosférica, para eliminação de material orgânico presente no osso. Depois dessa etapa, o material obtido foi pulverizado com o auxílio de um gral e um pistilo de porcelana e peneirado obtendo-se um dos materiais usados como suporte nesse trabalho.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

2.2.3- Preparação dos materiais $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (hidroxiapatita)

Os compósitos $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ foram preparados pelo método da precipitação homogênea, onde os suportes (Nb_2O_5 e $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) foram colocados em suspensão em uma solução 1:7 v/v de TiCl_4 (tetracloreto de titânio IV) em isopropanol. Para tal foram utilizados 3 g dos suportes em 100 mL da solução precursora. A suspensão foi agitada por 4 h e a seguir foram adicionados 20 mL de NH_4OH . O sistema foi mantido em agitação por 30 min e logo após esta etapa o material foi filtrado e lavado para retirar o excesso de cloreto remanescente. Após a filtração, o sistema foi levado à estufa onde permaneceu por 24 h a 60°C para evaporação do solvente. A seguir o material foi levado à mufla onde foi tratado a 550°C por 1 h a pressão atmosférica.

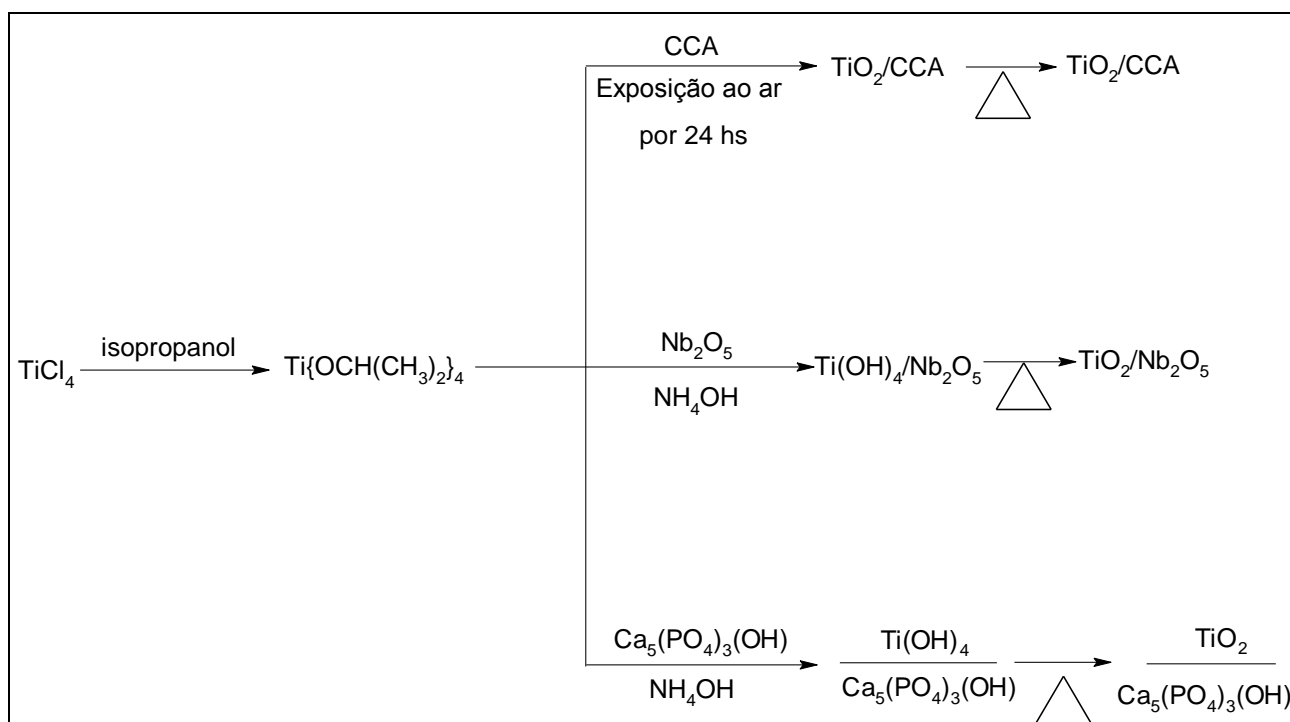


Figura 8- Esquema representativo da síntese dos fotocatalisadores.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

2.3-CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

2.3.1- Difração de Raios-X de Policristal

A difração de raios-X foi utilizada com a finalidade de investigar as fases cristalinas presentes nos compósitos após a preparação dos mesmos. As medidas foram realizadas em um difratômetro de raios-X Rigaku, modelo D/MAX ÚLTIMA automático, com goniômetro θ - θ e tubo de raios-X de cobre, no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN.

2.3.2- Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Medidas de EDS foram realizadas com o objetivo de investigar os elementos presentes na superfície dos materiais preparados, a partir dos valores de $K\alpha$ e $K\beta$ desses elementos, tais medidas foram feitas Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN, em um microscópio eletrônico com canhão de emissão por efeito de campo, marca Quanta 200, modelo FEG-FEI-2006.

2.3.3- Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X foi utilizada para investigar as fases cristalinas presentes na superfície do compósito TiO_2/CCA , uma vez que a deposição nesse material foi superficial, as medidas de XPS foram realizadas no Departamento de Física da UFMG.

2.3.4- Medidas de área superficial (BET)

A investigação do tipo de poros e área superficial dos compósitos preparados foi feita por BET. A área superficial específica e a distribuição de poros foram determinadas por adsorção de N_2 e métodos BJH, respectivamente, em um instrumento modelo Autosorb Quantachrome Nova 1200. O volume total de poros foi determinado em $P/P_0 > 0,99$. As amostras foram degaseificadas por 2 h a $120\text{ }^\circ\text{C}$ antes da análise. As análises dos dados foram realizadas utilizando o software NovaWin V.10 © 1997-2007 Quantachrome. As medidas de BET foram feitas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

2.3.5- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para investigar a morfologia dos compósitos preparados. As imagens foram feitas no Centro de Microscopia da UFMG, em um microscópio eletrônico com canhão de emissão por efeito de campo, marca Quanta 200, modelo FEG-FEI-2006.

2.3.6- Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Medidas de UV-Vis foram feitas com o objetivo de se verificar a região do espectro que os compósitos preparados absorvem radiação, e também para se determinar a energia de *band-gap* dos compósitos. Estas foram realizadas nos sólidos após a síntese. Para os materiais obtidos na forma de pó foram feitas pastilhas dos mesmos, e para o bloco de TiO₂/CCA foram colocados pedaços do material no caminho óptico do equipamento. As medidas foram feitas em um equipamento UV-PC 2401 da empresa Shimadzu no DQ-UFMG.

2.3.7- Espectroscopia de absorção atômica

Medidas de espectroscopia de absorção atômica foram realizadas com o intuito de investigar o teor de titânio nos materiais preparados. As medidas foram realizadas no DQ-UFMG.

2.4- TESTES FOTOCATÁLITICOS

Os compósitos preparados tiveram sua atividade fotocatalítica testada na degradação de três moléculas alvo: índigo carmim, diclofenaco e atrazina. Estes representam três classes de poluentes orgânicos comumente encontrados na água, quais sejam: corantes, fármacos e pesticidas, respectivamente.

Todos os testes foram feitos com 50 mL de cada uma das soluções em béqueres de 100 mL nas seguintes concentrações: diclofenaco e atrazina (5 ppm) e índigo carmim (30 ppm). A cada uma das soluções foi adicionado em torno de 30 mg de cada compósito. Dessas soluções foram retiradas alíquotas nos seguintes tempos: 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 60 min e 120 min. As degradações foram realizadas em um foto-reator representado esquematicamente na Figura 9.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

O foto-reator utilizado nos experimentos possui uma lâmpada que emite radiação na região do UVC, tem a potência de 36 W.

Essas alíquotas foram submetidas à análise por espectrometria de massas e cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas.

Além destes testes, foi feita a simulação de uma situação real, onde o ensaio fotocatalítico foi realizado em um recipiente maior, com capacidade para 300 ml de solução. Nesse experimento a atividade do material TiO_2/CCA , foi comparada à do TiO_2 p25 (TiO_2 comercial). Desta forma foi possível verificar que a aplicabilidade do compósito preparado em uma situação real (tanque de uma ETE), sem agitação é maior do que a do TiO_2 p25. Para isso foi utilizado o mesmo foto-reator, porém com outro frasco reacional, constituído de uma tigela circular (Figura 10). Vale ressaltar que a simulação da situação real foi feita somente para a solução de índigo carmin.



Figura 9- Fotos do fotoreator.



Figura 10- Foto ilustrativa do recipiente utilizado na simulação de uma situação real.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

2.5-ESPECTROMETRIA DE MASSAS (ESI-MS)

A espectrometria de massas com ionização eletrospray (ESI-MS) foi utilizada para identificação dos produtos de degradação das moléculas alvo, e também acompanhamento da evolução do processo de fotocatalise.

As análises de ESI por infusão direta foram realizadas utilizando um espectrômetro de massas (modelo IT-TOF, Shimadzu, Tóquio, Japão), com dois analisadores em série: ion trap (IT) e tempo-de-vôo (TOF). O espectrômetro de massas operando em alta resolução e precisão de massas foi otimizado sob as seguintes condições: voltagem ESI a -3,5 kV (modo de íon negativo); nebulizador de gás (N₂) taxa de fluxo a 1,5 L.min⁻¹; temperatura da interface a 200 ° C; pressão de gás de secagem (N₂) a 100 kPa, o tempo de acumulação nos octapolos de 100 ms. Os espectros de massas foram obtidos no modo de varredura completa dentro da faixa de *m/z* 100-500. Os ensaios foram realizados no laboratório de espectrometria de massas e cromatografia do DQ-UFMG.

2.6-CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (HPLC)

Para as análises semi-quantitativas, foram utilizadas as mesmas condições descritas para a espectrometria de massas. Para a separação cromatográfica foi utilizada uma coluna ACE C18 (2,1 x 50 mm x 3 µm de diâmetro de partícula), e água/metanol como fase móvel (A e B, respectivamente) a uma taxa de fluxo de 0,2 mL.min⁻¹. O programa de gradiente foi iniciado com B 30%, subindo para 50% de B em 4 min, depois para 100% de B em 3 min, que foi mantido até 10 min. No final da execução de cromatografia, a coluna foi reestabelecida às condições iniciais e estabilizada durante 4 minutos, o que conduziu a um tempo total de corrida de 14 min. O volume de injeção foi de 5 µL.

2.7-CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

As medidas de carbono orgânico total foram feitas em um aparelho TOC-V CPH (Shimadzu). Tais medidas foram feitas com objetivo de se verificar o grau de mineralização da matéria orgânica ao final do processo de fotocatalise. As mesmas foram realizadas no laboratório do professor Rochel Lago, no DQ-UFMG.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

2.8-TESTES DE ECO-TOXICIDADE

Os testes foram feitos com o objetivo de avaliar a toxicidade das soluções geradas após a degradação das soluções das moléculas-alvo pelos diferentes compósitos preparados. As soluções resultantes do processo fotocatalítico tiveram sua toxicidade determinada frente à *Artemia salina*.

Incubação- Cerca de 500 mL de meio de cultura, preparado com sal marinho sintético (*ocean reef*) a 38 g.L^{-1} , foram colocados em um recipiente retangular contendo uma divisória para separar a parte escura (coberta por papel alumínio) da clara (iluminada por uma lâmpada fluorescente). A aeração do sistema foi feita com o auxílio de um compressor de ar (bomba de aquário). Ovos de *Artemia salina* foram colocados na área escura. A incubação foi feita por um período de 48 horas e a temperatura do sistema foi mantida em torno de $21 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante todo o experimento. Depois deste período (eclosão dos ovos), os organismos vivos “náuplios” (estágio inicial de vida da *Artemia salina*), por serem atraídos pela luz, foram separados dos seus ovos.

Bio-ensaios- Após o período de incubação, os náuplios de *Artemia salina* foram expostos às soluções (originais e degradadas) por 48 e 96 horas. Foram utilizados tubos de ensaio graduados, sendo que para cada solução (índigo carmim, diclofenaco e atrazina) e, também para as soluções resultantes da degradação destas por fotocatalise pelos três compósitos, os ensaios foram feitos em triplicata.

Com o auxílio de uma pipeta *Pasteur* foram colocadas 10 larvas de *Artemia salina* em cada tubo de ensaio; em seguida, o volume foi completado para 2,5 mL com solução salina e a esse sistema foi adicionado 2,5 mL da solução a ser testada. Os testes para os controles também foram feitos em triplicata. A contagem da população exposta foi feita após 48 e 96 horas de exposição. Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados no laboratório do professor Geraldo Lima no DQ-UFMG.

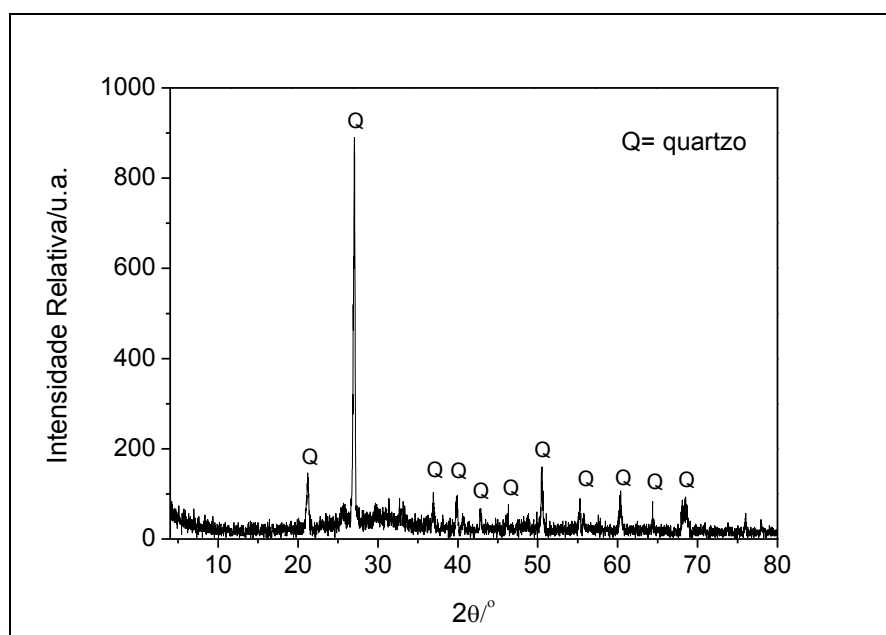
Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1-CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL TiO₂/CCA

3.1.1. Difração de Raios-X

A difração de raios-X foi utilizada com o objetivo de identificar as possíveis fases cristalinas presentes nos materiais preparados.



Observando a Figura 11, pode ser verificado que a única fase identificada foi o quartzo (Q). Considerando que normalmente a difração de raios-X de policristal identifica materiais cristalinos com no mínimo 5% em massa do material analisado, fica claro que, caso haja alguma fase de TiO₂, ela está presente em quantidade inferior a este valor.

A fase de quartzo identificada é proveniente da composição do material que foi utilizado como suporte, o concreto celular autoclavado (CCA). Isso já havia sido observado anteriormente por nosso grupo de pesquisa [57].

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

A identificação da fase cristalina obtida por difração de raios-X de pó foi realizada por comparação do difratograma de raios-X da amostra analisada com o banco de dados PDF2 do ICDD- International Center for Diffraction Data/JCPDS- Joint Committee on Powder Diffraction Standards, e com o auxílio do software search-match. A ficha cristalográfica referente à fase cristalina identificada é 46-1045.

3.1.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Medidas de EDS foram realizadas para investigar os elementos presentes na superfície do material (TiO_2/CCA). De acordo com a Figura 12, notamos a presença dos elementos cálcio, titânio, silício e oxigênio.

A presença de titânio e oxigênio é um indício da existência de fases de óxido de titânio não identificadas por difração de raios-X. A presença de silício se deve ao quartzo, como evidenciado no difratograma anterior. O cálcio identificado se deve provavelmente a alguma fase de cálcio como CaCO_3 , identificado anteriormente na literatura [57].

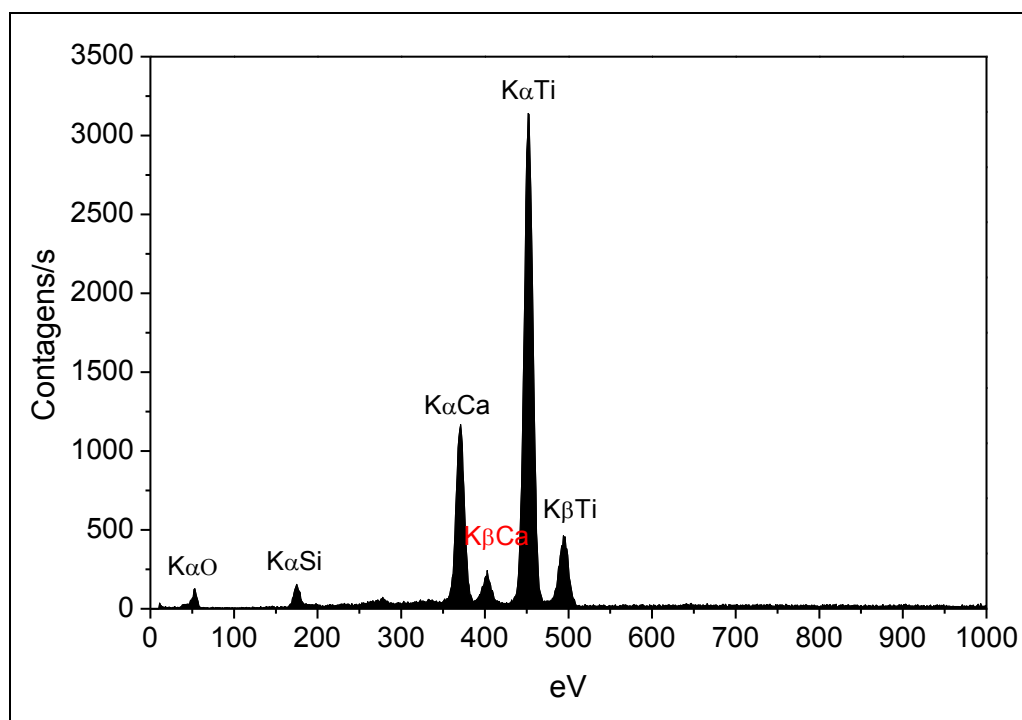


Figura 12- Espectro de EDS do material TiO_2/CCA .

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

3.1.3. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Considerando o tratamento superficial a técnica XPS foi utilizada como ferramenta para investigar as principais fases presentes na superfície do material (TiO_2/CCA).

Quando o titânio está ligado ao oxigênio no TiO_2 e vice-versa, os elétrons nos níveis de energia desses elementos possuem energias específicas, ou seja, as energias desses elétrons são diferentes em relação a esses elementos livres ou ligados a outros elementos.

Como se pode observar na Figura 13, a análise revelou a presença de titânio 2p e oxigênio 1s. As energias referentes aos elétrons nesses orbitais para esses elementos no material preparado estão em concordância com os valores encontrados na literatura (Figura 13) para os átomos de oxigênio e titânio no dióxido de titânio (TiO_2) [58].

Na Figura 13-b, pode ser observado o espectro de XPS do $\text{Ti}2p$, na verdade $\text{Ti}2p_{1/2}$ e $\text{Ti}2p_{3/2}$. Os valores experimentais obtidos para a diferença de energia dos elétrons nesses orbitais do titânio, 6 eV são condizentes com a literatura [58].

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

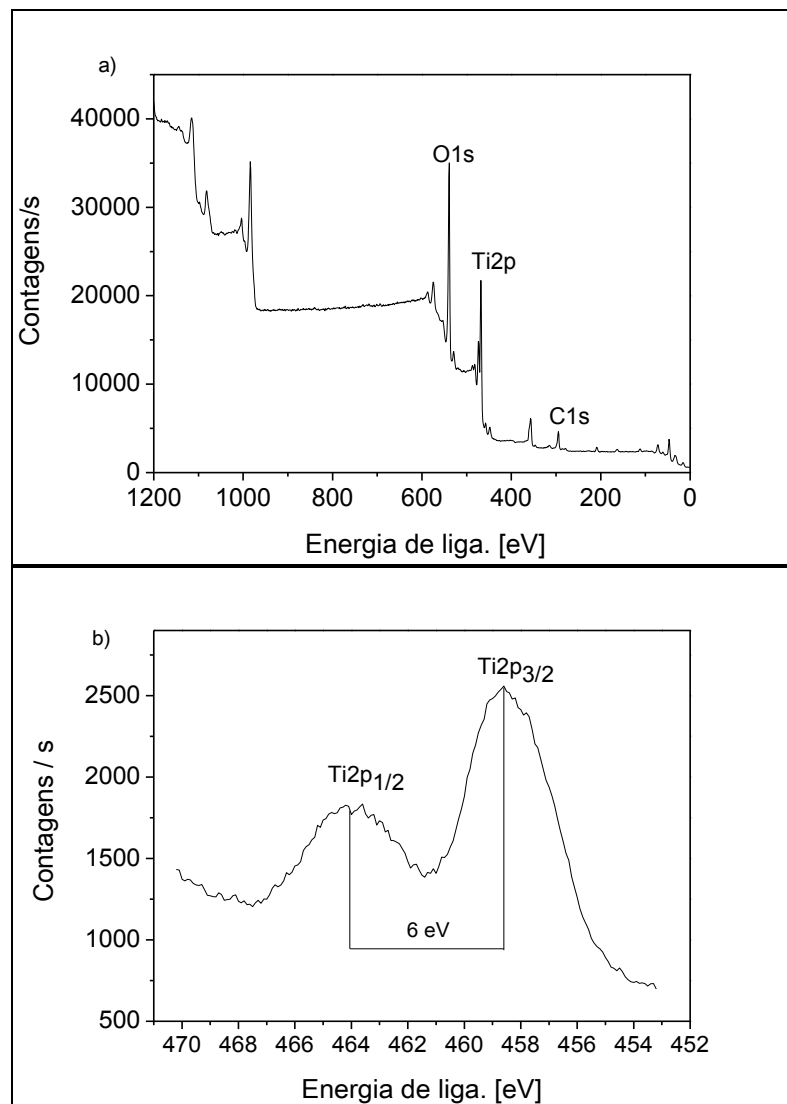


Figura 13- Espectros de XPS do material TiO_2/CCA .

Como evidenciado pelo espectro de XPS da figura anterior, existe a presença de TiO_2 na superfície do material preparado. Este resultado mostra que em um primeiro momento a síntese do material foi bem sucedida, pois, desejava-se nesse material recobrir o CCA com uma camada de TiO_2 em uma fase cristalina e fotoativa.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

3.1.4. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis)

Medidas de absorção na região do UV-vis são de suma importância para se verificar em qual região do espectro o material absorve radiação, ou se não absorve radiação, e também para determinação da energia de “band gap” do material.

Como pode ser observado na Figura 14 (a), o material utilizado como suporte (CCA) absorve radiação nas regiões do ultravioleta e do visível. Este resultado é interessante, uma vez que o suporte pode, em conjunto com o TiO_2 , produzir um efeito sinérgico no material preparado, aumentando a capacidade de absorção de radiação na região do UV em relação aos dois separadamente. Pode-se notar também que o compósito preparado absorve mais fortemente na região do UV do que o suporte puro, fato este importante uma vez que se pretende aplicar o material na fotocatalise heterogênea.

Na Figura 14 b, tem-se uma curva $(Ah\nu)^2 \times h\nu$, para o compósito preparado. Por meio dessa curva é possível estimar a energia de “band-gap” do material. Como pode ser observado o valor obtido está em torno de 3,1 eV. Segundo a literatura a energia referente ao “gap” do TiO_2 é 3,3 eV para a fase anatásio e 3,1 eV para a fase rutílico [26]. Portanto o material preparado apresenta valores de energia de “band-gap” comparáveis aos das fases semicondutoras do TiO_2 [26].

Este último resultado justifica a utilização do material TiO_2/CCA nesse trabalho como um fotocatalisador, além disso viabiliza sua investigação frente à fotodegradação de contaminantes emergentes [30, 31, 38, 39].

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

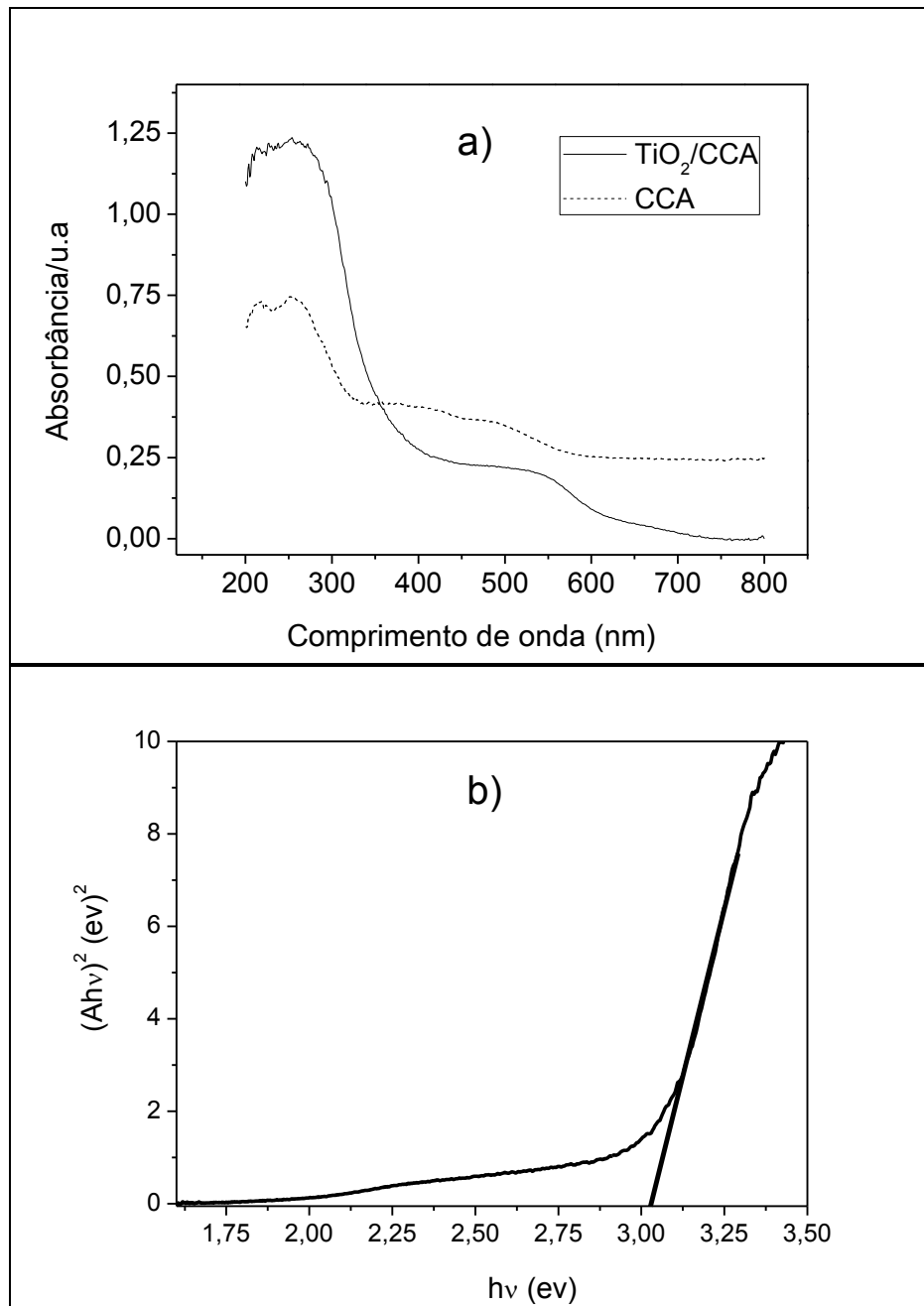


Figura 14- (a) espectro de absorção UV-vis para o material (TiO₂/CCA) e CCA, (b) curva $(Ahv)^2 \times hv$ para o material (TiO₂/CCA).

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

3.1.5. Medidas de área superficial (BET)

As medidas de área superficial revelaram que o compósito TiO_2/CCA preparado possui área superficial específica de aproximadamente $13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, com um diâmetro médio de poros $11,44 \text{ nm}$. Com base nesses últimos valores é possível sugerir a presença de mesoporos no material [57, 59].

A área superficial do material preparado é inferior quando comparada a de outros materiais encontrados na literatura com a mesma aplicação, tais como zeólitas e carvão ativado [60, 61]. É importante notar que a área superficial é uma variável relevante quando se trabalha com catalisadores, no entanto, não é algo que limita a utilização do material para tal fim [57, 59], principalmente para a aplicação pretendida, ou seja, uma catálise não seletiva.

3.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para investigar a morfologia do material preparado (TiO_2/CCA). Com base nas imagens da Figura 15, é possível perceber uma das características mais significativas do material preparado, a alta porosidade. A estrutura do mesmo, que se assemelha a da pedra pomes (Figura 16), confere ao compósito preparado com esse suporte a interessante propriedade de flutuar na solução (Figura 17) [57]. Essa característica, do ponto de vista prático, é importante, uma vez que isso torna possível a utilização da radiação proveniente do sol como fonte de energia para ativar o material, evitando assim a utilização de fontes artificiais de energia. Outro fator importante referente a essas propriedades é o melhor aproveitamento do oxigênio dissolvido na água. É sabido que esta espécie é importante no processo de fotocatalise heterogênea e a maior concentração deste gás ocorre principalmente na superfície da água.

Ainda observando as imagens, consegue-se perceber a ausência de material particulado na superfície do suporte antes da impregnação com TiO_2 (Figura 15 a). O contrário pode ser dito para o material após a impregnação, onde é observado a presença de partículas de TiO_2 , como confirmado por XPS (Figura 15 b).

Na figura 15 c tem-se a imagem de um corte feito na superfície da amostra. Esse corte foi feito com o objetivo de investigar a espessura da camada de TiO_2 gerado na

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

superfície do material. As medidas revelaram que esta camada variou entre 6 e 11 μm . Esse resultado mostra que a camada de TiO_2 formada na superfície do CCA não é uniforme, uma vez que esta variação é de praticamente 90%.

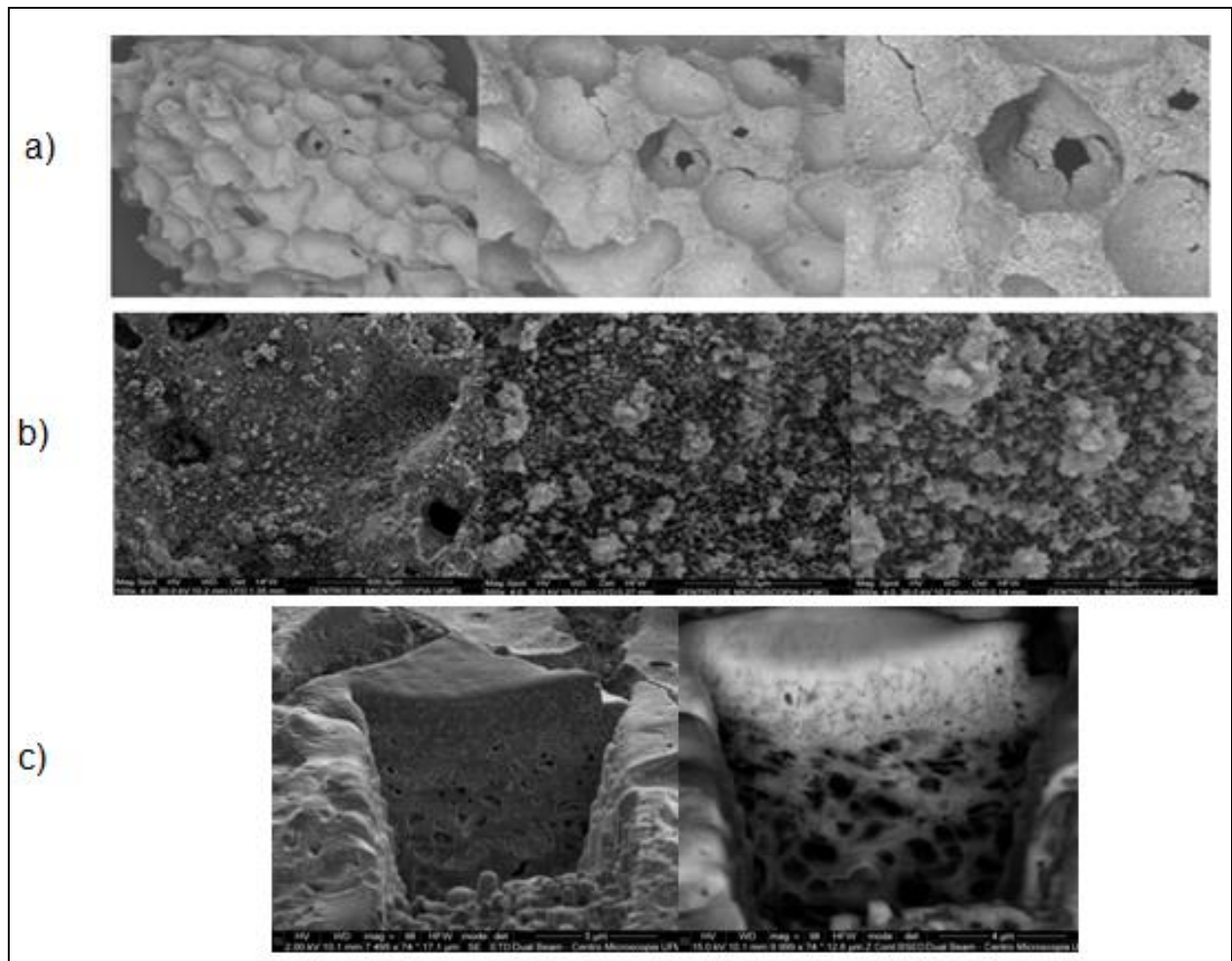


Figura 15- Imagens obtidas por MEV- (a) suporte utilizado (CCA), (b) suporte impregnado (TiO_2/CCA) e (c) secção feita na superfície da amostra.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

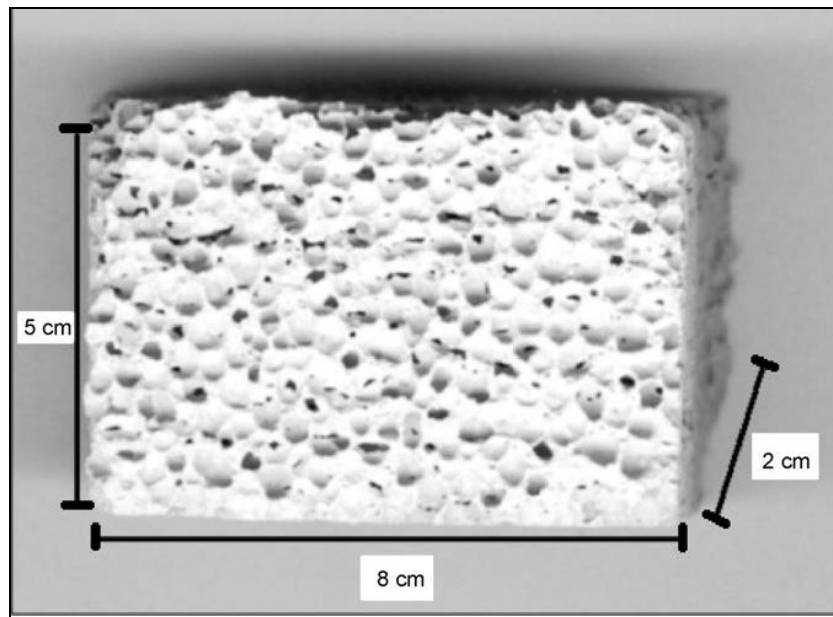


Figura 16- Foto do Concreto Celular Autoclavado, obtida por escaneamento, com TiO_2 na superfície.

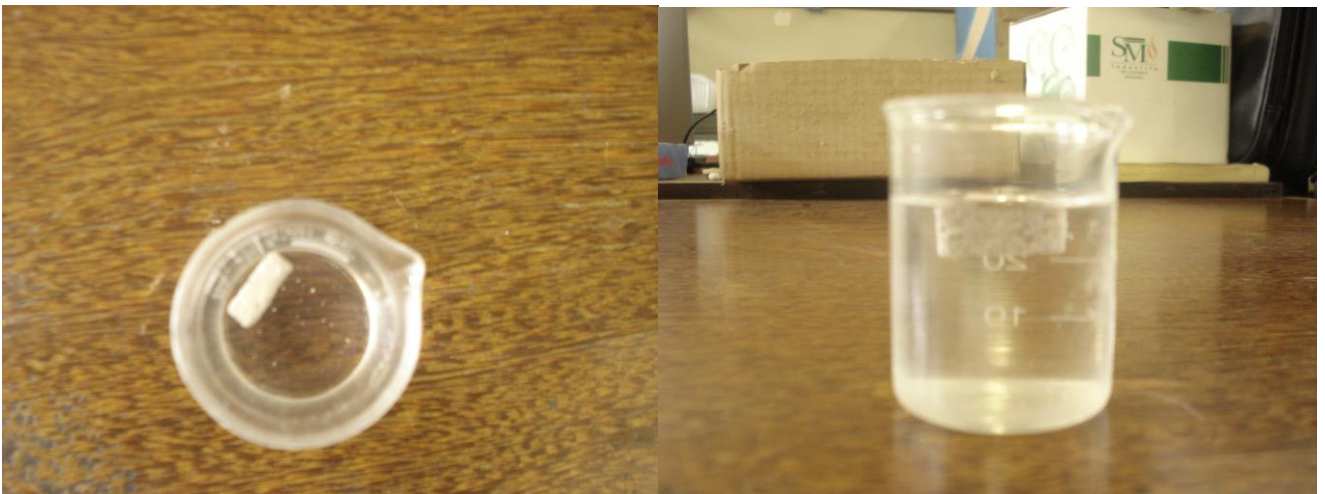


Figura 17- Foto do composto TiO_2/CCA flutuando em solução aquosa: (a) vista panorâmica e (b) vista lateral.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

3.1.7. Espectroscopia de absorção atômica

As medidas de absorção atômica para o material TiO_2/CCA revelaram que o material possui entre 1 e 2% em massa de TiO_2 . Esse resultado explica a ausência de dióxido de titânio no difratograma desse material.

3.2-CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$

3.2.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A técnica EDS foi utilizada para investigar os elementos presentes no material ao final do processo de preparação. Ao contrário do material anterior, as medidas de EDS nesse caso, podem revelar boa parte dos elementos que fazem parte da composição do material, uma vez que este está na forma de pó. Como pode ser observado no espectro de EDS (Figura 18), os principais elementos presentes no material são titânio e nióbio.

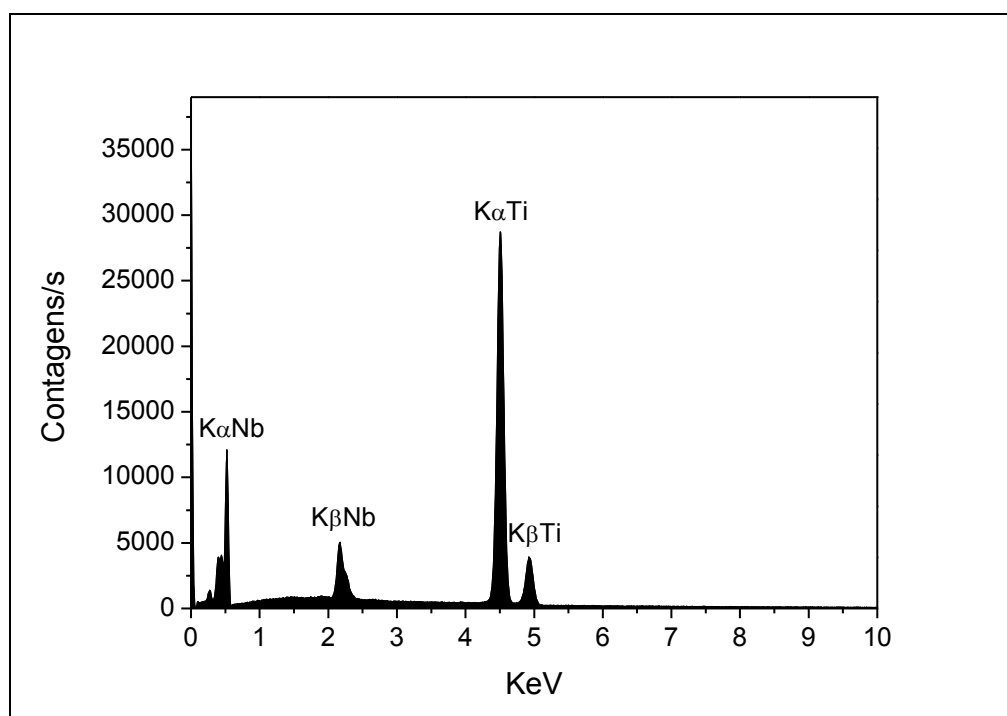


Figura 18- Espectro de EDS do material $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

3.2.2. Difração de raios-X

A Figura 19 revela a presença de três fases cristalinas, duas pertencentes ao TiO_2 , anatásio e rutilo, e uma ao Nb_2O_5 sem denominação inorgânica.

A presença dessas fases no material é extremamente interessante, uma vez que a intenção foi justamente gerar TiO_2 a partir da solução precursora. Aliado a este fato, a presença do semiconductor Nb_2O_5 como suporte pode contribuir para o processo fotocatalítico [62].

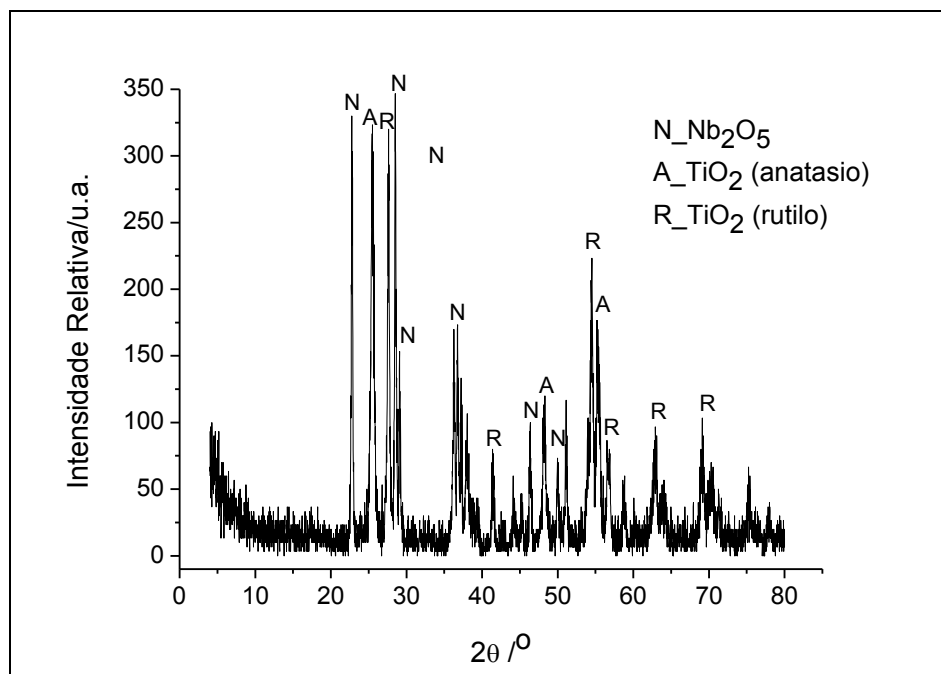


Figura 19- Difratograma do material $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

A identificação das fases cristalinas obtidas por difração de raios-X de pó foi realizada por comparação do difratograma de raios-X da amostra analisada com o banco de dados PDF2 do ICDD- International Center for Diffraction Data/JCPDS- Joint Committee on Powder Diffraction Standards, e com o auxílio do software search-match. As fichas cristalográficas referentes às fases cristalinas identificadas são: Nb_2O_5 (30-873), TiO_2 anatásio (4-477) e TiO_2 rutilo (4-551).

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

3.2.3. Espectroscopia de absorção na região do ultra-violeta visível (UV-vis)

Observando a Figura 20-a, podemos perceber que o suporte (Nb_2O_5) utilizado para o TiO_2 absorve de maneira significativa na região do ultravioleta. Esse resultado é comprovado no mesmo diagrama, onde está apresentado o espectro obtido para o material preparado.

Percebe-se também um aumento significativo na absorbância do material com a deposição de TiO_2 na superfície do Nb_2O_5 (Figura 20-a). Como pode ser vista na Figura 20-b, o material preparado apresenta valor de “*band-gap*” característico de materiais semicondutores [26, 62].

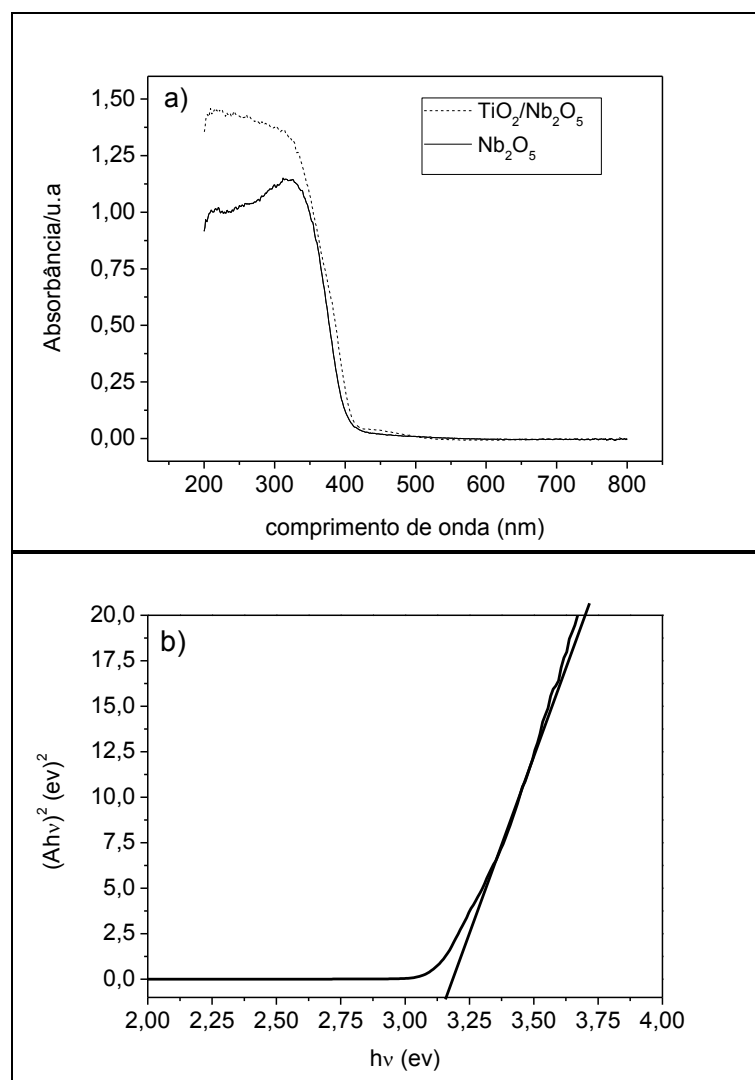


Figura 20- (a) espectro de absorção UV-vis para o compósito e $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, (b) curva $(A\text{h}\nu)^2 \times h\nu$ para o compósito $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

Por meio do espectro do material obteve-se a curva $(Ah\nu)^2 \times h\nu$ para o material (Figura 20-b). Observando esse diagrama, é possível verificar que o material preparado tem um “*band-gap*” de aproximadamente 3,1 eV. Como foi visto no difratograma do material, as fases de TiO_2 encontradas foram anatásio e rutilo, ambas são semicondutoras e têm energia referente ao “*band-gap*” igual a 3,3 e 3,1 eV, respectivamente [26]. Portanto, o material preparado tem comportamento parecido com o TiO_2 , pelo menos no tocante à energia referente ao “*band-gap*”.

3.2.4. Medidas de Área superficial (BET)

As medidas de área superficial revelaram que o composto preparado possui área superficial específica de aproximadamente $26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, e o volume médio de poros é de 17,46 nm, o que sugere a presença de mesoporos no material preparado [57, 59].

De forma semelhante ao material anterior, o composto ($\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$) não tem uma área superficial muito significativa relativamente a outros materiais [60, 61]. No entanto esse fato não limita ou impossibilita sua utilização como um fotocatalisador, como discutido anteriormente.

3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada como ferramenta para investigar a morfologia do composto preparado. (Figura 21).

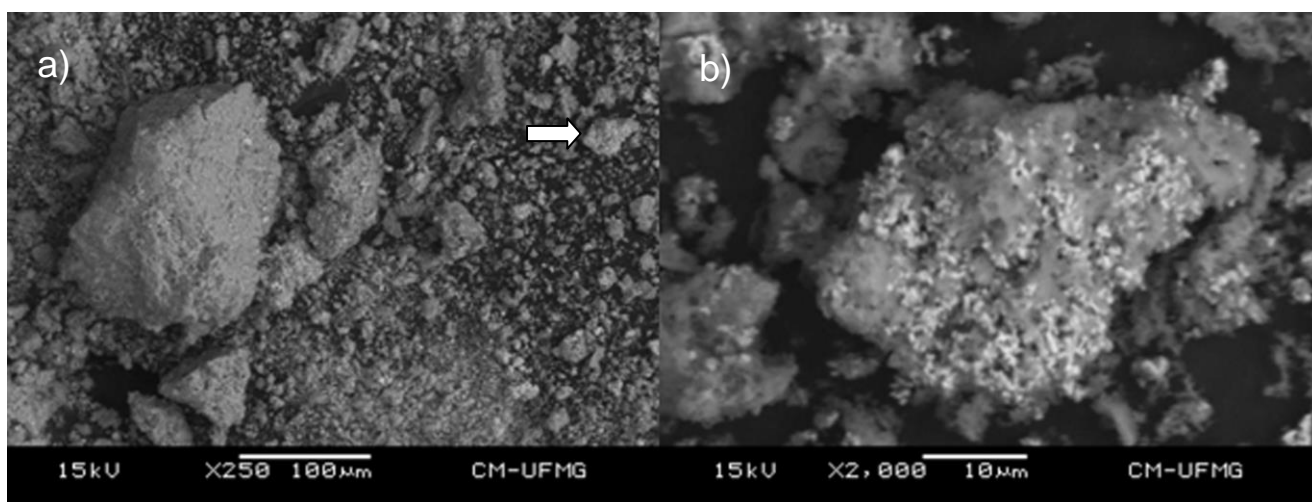


Figura 21- Imagens do composto $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ obtidas por MEV: (a) visão geral; (b) partícula escolhida aleatoriamente com maior ampliação.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

Ao se observar a Figura 21-a, notamos a presença de grãos recobertos por partículas menores, um desses grãos foi escolhido de forma aleatória para se fazer uma imagem com maior aumento, Figura 21-b.

A suposição que se faz é que essas partículas menores aderidas na superfície da maior seja grãos de TiO_2 , uma vez que este foi preparado pelo método sol-gel, normalmente por esse método se obtém materiais com tamanho de partícula bem diminuta.

3.2.6. Espectroscopia de absorção atômica

As medidas de absorção atômica para o material $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ revelaram que o material possui aproximadamente 40% em massa de TiO_2 . Esse resultado mostra que realmente o Nb_2O_5 é suporte no material preparado.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

3.3-CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (hidroxipatita)

3.3.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A técnica EDS foi usada novamente com o objetivo de investigar os elementos presentes no material ao final do processo de síntese.

Como se observa no espectro de EDS da Figura 22, os principais elementos presentes no material são: titânio, cálcio, fósforo e oxigênio. A presença de fósforo e cálcio é justificada devido à presença do fosfato de cálcio. A presença de oxigênio é provavelmente devido ao próprio osso e ao TiO_2 .

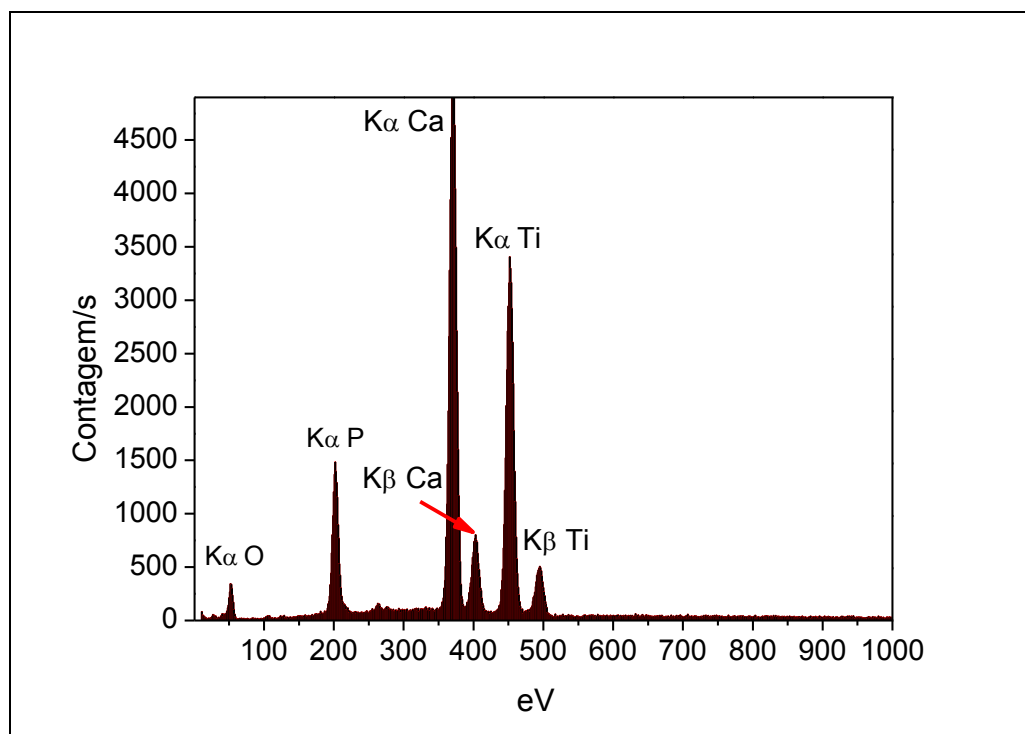


Figura 22- Espectro de EDS obtido para o composto $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

3.3.2 Difração de raios-X

Na Figura 23 pode-se observar a presença de três fases cristalinas, duas pertencentes ao TiO_2 , anatásio e rutilo, e uma a hidroxiapatita.

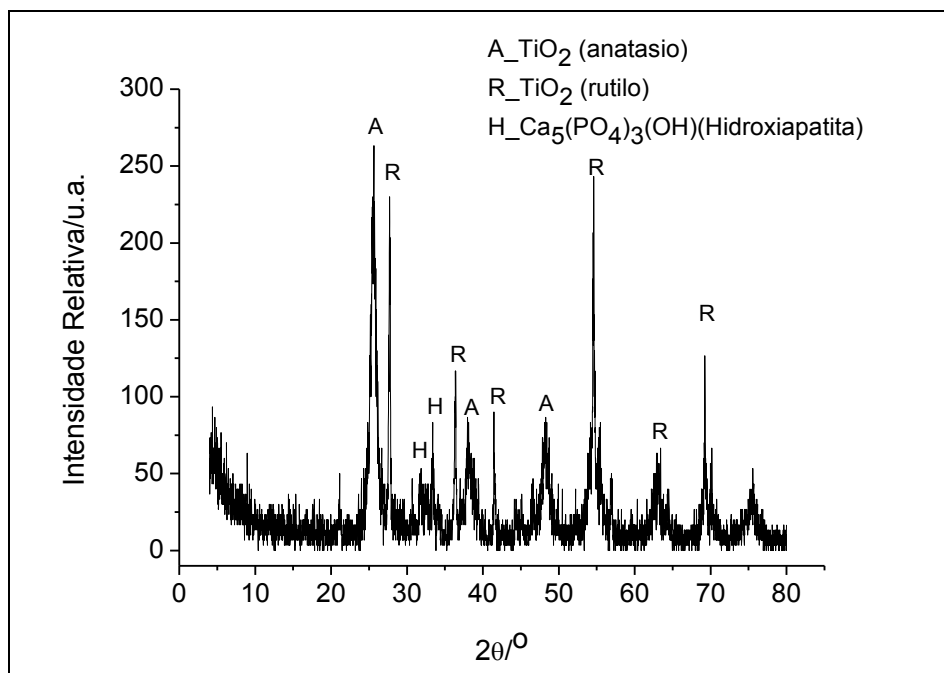


Figura 23- Difratograma do composto $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.

A existência da fase hidroxiapatita se deve à parte inorgânica que constitui o osso (hidroxiapatita). As fases de TiO_2 , anatásio e rutilo, se formaram após o tratamento térmico sob atmosfera de ar de acordo com o procedimento de síntese [26].

O difratograma anterior corrobora os resultados que foram observados no espectro de EDS desse material ($\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$).

Como pode ser evidenciado pelo difratograma da Figura 23, as fases de TiO_2 presentes no material preparado são semicondutoras [26], esse fato justifica a investigação do potencial fotocatalítico do material preparado frente à remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso [30, 31, 38, 39].

A identificação das fases cristalinas obtidas por difração de raios-X de pó foi realizada por comparação do difratograma de raios-X da amostra analisada com o banco de dados PDF2 do ICDD- International Center for Diffraction Data/JCPDS- Joint Committee on Powder Diffraction Standards, e com o auxílio do software search-

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

match. As fichas cristalográficas referentes às fases cristalinas identificadas são: Hidroxiapatita (34-10), TiO_2 anatásio (1-562) e TiO_2 rútilo (1-1292).

3.3.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis)

Assim como para os materiais anteriores, o espectro UV de sólido também foi utilizado para determinar o valor referente à energia de “band-gap” do material.

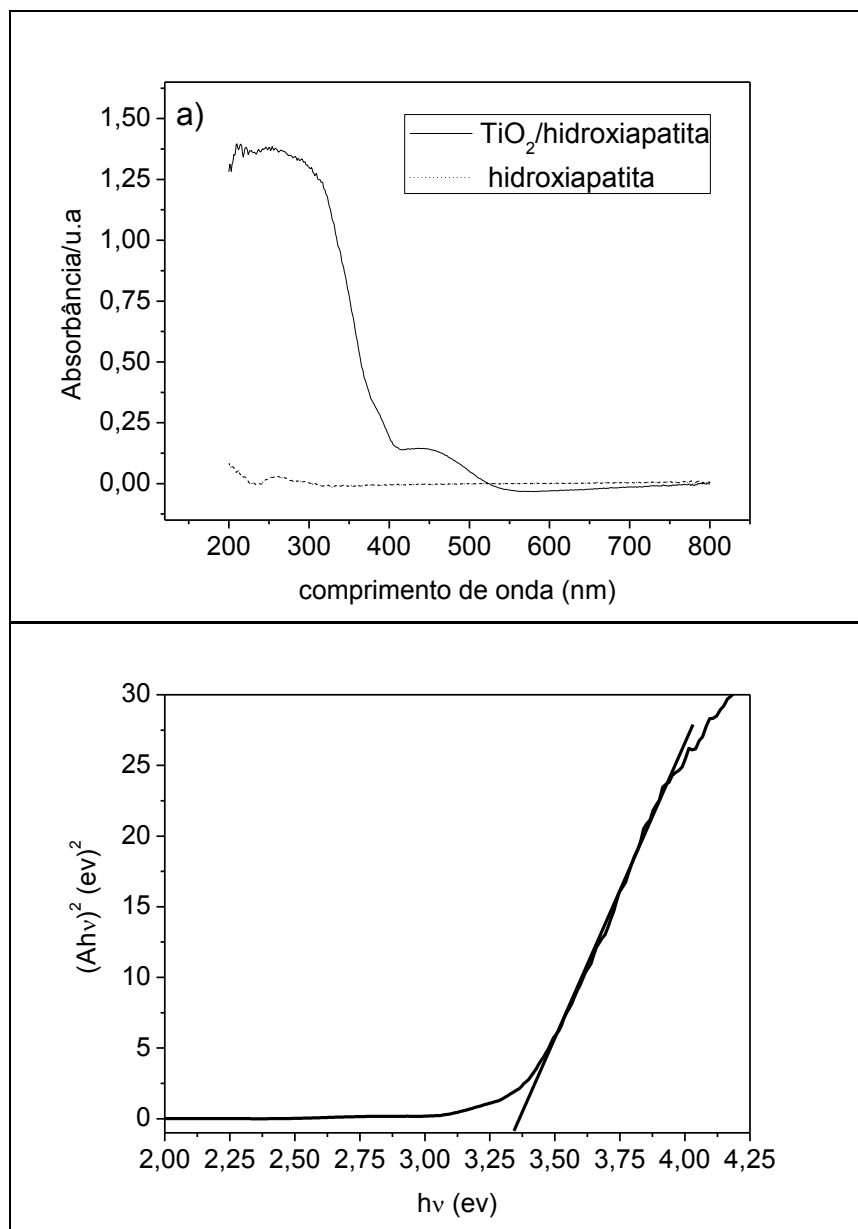


Figura 24- (a) Espectro de absorção UV-vis para o compósito e $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, (b) curva $(Ahv)^2 \times hv$ para o material $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

Como pode ser observado na Figura 24 (a), o suporte utilizado não absorve radiação no intervalo de comprimento de onda analisado (800 e 200 nm).

No entanto, o compósito preparado começa a absorver de forma significativa a partir de 550 nm.

Analisando a Figura 24 (b), que mostra um diagrama $(Ah\nu)^2 \times h\nu$ para o compósito, o “*gap*” do material tem um valor de aproximadamente 3,3 eV [26]. Esse valor de energia de “*band-gap*” torna o material um potencial fotocatalisador, como discutido anteriormente.

3.3.4. Medidas de área superficial (BET)

As medidas de área superficial revelaram que o compósito preparado possui área superficial específica de aproximadamente $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume médio de poros de 16,29 nm, o que sugere a presença de mesoporos no material preparado [57, 59].

De forma semelhante aos demais materiais, este também não tem uma área superficial muito significativa. No entanto esse fato não impossibilita a investigação do mesmo quanto à sua ação fotocatalítica.

3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada como ferramenta para investigar a morfologia do compósito preparado (Figura 25).

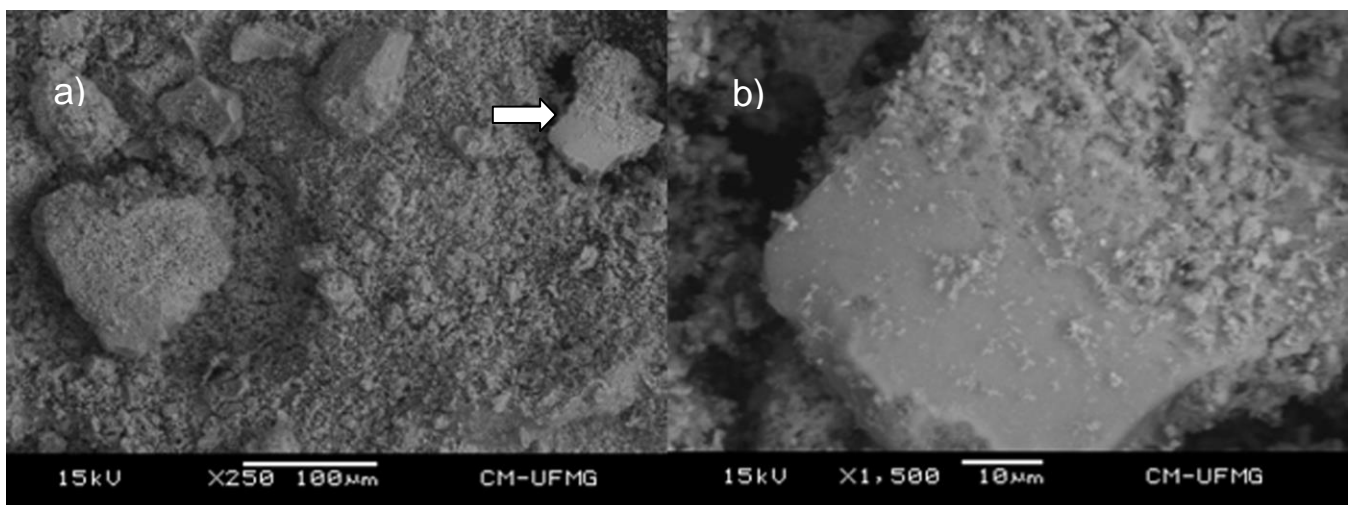


Figura 25- Imagens do material $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ obtidas por MEV: (a) visão geral; (b) partícula escolhida aleatoriamente com maior ampliação.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

A Figura 25 indica a existência de grãos contendo partículas menores aderidas na superfície (Figura 25 a). A Figura 25 b mostra uma imagem ampliada de um desses grãos. Muito embora não se note um contraste como no material anterior, a suposição feita é que essas partículas menores sejam de TiO_2 aderidas à superfície da hidroxiapatita.

3.3.6. Espectroscopia de absorção

As medidas de absorção atômica para o material TiO_2/CCA revelaram que o material possui aproximadamente 34% em massa de TiO_2 . Dessa forma a hidroxiapatita obtida a partir do osso bovino é realmente o suporte do material.

3.4- APLICAÇÃO DOS COMPÓSITOS EM FOTOCATÁLISE

O objetivo de preparar os materiais descritos anteriormente era testar a atividade fotocatalítica dos mesmos na degradação de três moléculas alvo: índigo carmim, diclofenaco e atrazina. Esses representam três classes de poluentes orgânicos comumente encontrados na água: corante, fármaco e pesticida, respectivamente.

A atividade dos materiais foi testada frente a essas moléculas e comparada com a fotólise das mesmas.

No caso do material TiO_2/CCA além da etapa descrita anteriormente, foi feita uma simulação de uma situação real usando apenas uma molécula-alvo o índigo carmim. Para tal foi utilizado um recipiente maior com capacidade para 300 mL de solução. Neste experimento a agitação foi removida e a atividade do material foi comparada à do TiO_2 p25 (TiO_2 comercial). O recipiente utilizado nesse experimento teve seu fundo e suas paredes laterais pintadas de preto, para garantir que a radiação iria entrar somente pela parte superior da coluna d'água.

Espectrometria de Massas-ESI-MS

As alíquotas das soluções degradadas foram analisadas por espectrometria de massas com ionização eletrospray (ESI-MS). Essa técnica permite a análise de íons já existentes na fase condensada, pela transferência dos mesmos para a fase gasosa.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

Isso torna a técnica ideal para identificar as moléculas investigadas, bem como seus produtos de degradação. Por meio dos valores de razão massa carga (m/z) dos íons presentes nas soluções iniciais, assim como das soluções geradas após o processo de fotocatalise, é possível se propor um mecanismo ou uma rota de degradação para as moléculas investigadas.

HPLC (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi utilizada como técnica complementar à ESI-MS, para quantificar as moléculas alvo.

A partir dos resultados fornecidos por HPLC, foi possível estimar um modelo cinético para processo de degradação conduzido por fotocatalise, das três moléculas alvo degradadas pelos três materiais.

3.4.1. Estudo Mecanístico e Cinético do Índigo Carmim, degradado pelos Materiais TiO_2/CCA , $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$

3.4.1.1. Fotocatalise com TiO_2/CCA

Na Figura 26 mostra-se os espectros de massas com ionização eletrospray no modo negativo, ESI(-)-MS, obtido por infusão direta de soluções aquosas do índigo carmim (**1**), antes e após o tratamento (por 30 e 120 minutos) com o sistema $\text{TiO}_2/\text{CCA}/\text{UV}$. No início ($t = 0$, Figura 26a) há a presença predominante de um ânion de m/z 210 referente à molécula do índigo carmim duplamente carregada ($[\text{1} - 2\text{H}]^{2-}$). Com o transcorrer da reação, a intensidade relativa desse íon diminui concomitante ao aumento da intensidade relativa do ânion de m/z 226 (Figura 26b). Após 120 minutos (Figura 26c), percebe-se que os ânions de m/z 210 e m/z 226 têm suas intensidades relativas invertidas se comparadas ao início do experimento (Figura 26a). Baseado nestes dados, um mecanismo para a degradação da molécula do índigo carmim (**1**) foi proposto, como ilustrado na Figura 27.

De acordo com o mecanismo proposto, a ligação C=C da molécula do índigo carmim é rompida, com a formação de um produto oxidado (**2**), o qual foi detectado nos

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

ESI(-)-MS (Figura 26) na sua forma aniônica, i. e. $[2 - H]^-$ de m/z 226. O presente mecanismo já havia sido reportado por nosso grupo de pesquisa em trabalhos anteriores [57, 59]. A Figura 28 mostra a variação da concentração do índigo carmim (**1**) em função do tempo, para aos processos de fotocatalise (compósito TiO_2/CCA) e fotólise. Observando a Figura 28 é possível perceber que o processo de fotocatalise é mais eficiente que a fotólise, haja vista que ao final de 120 minutos cerca de 40% a mais do corante é removido no processo de fotocatalise. O percentual de remoção com o compósito TiO_2/CCA é superior ao obtido por Sriwonga e colaboradores [63], no mesmo tempo de reação, com um compósito formado por borracha e TiO_2 . Por outro lado, os resultados aqui descritos foram semelhantes àqueles obtidos por A. K. Subramani e colaboradores [64], que fizeram uso de um material formado por TiO_2 e CA (carvão ativado). Porém, o carvão ativado utilizado, com alta área superficial ($1025\text{ m}^2/\text{g}$), faz com que este material seja muito dispendioso, uma vez que produzir materiais com alta área superficial é relativamente caro.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

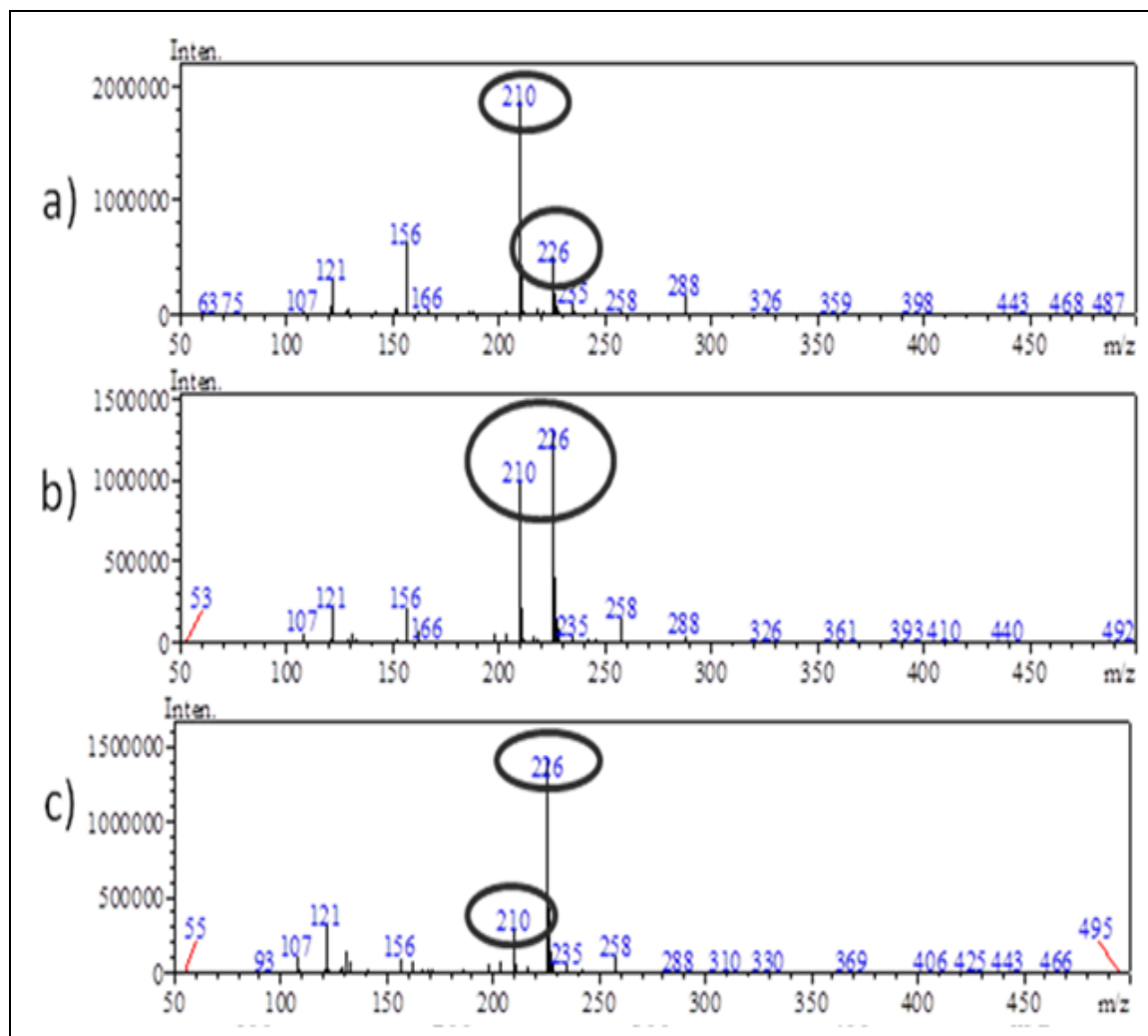


Figura 26- Espectros de massas ESI (-)-MS para soluções do corante índigo carmim, (a) 0 min., (b) 30 min. e (c) 120 min. para o sistema TiO₂/CCA/UV.

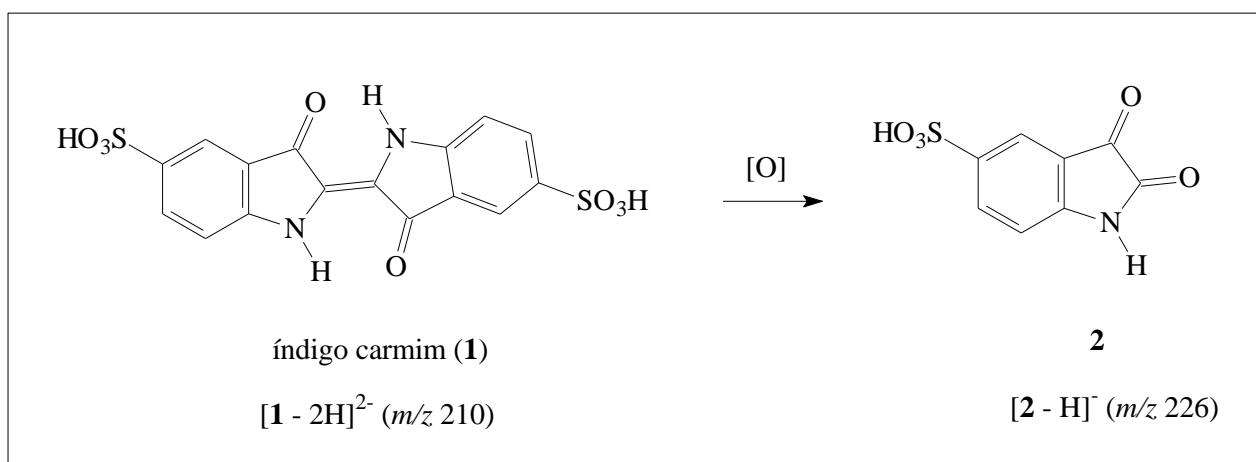


Figura 27- Proposta mecânica para a degradação da molécula de índigo carmim.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

Os resultados obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foram úteis para o estudo cinético da degradação do corante índigo carmim (1) promovida pelo sistema $\text{TiO}_2/\text{CCA}/\text{UV}$ (Figura 27). Modelos matemáticos que sugerem uma cinética de primeira ordem em relação à concentração do corante, tanto para a fotocatalise quanto para a fotólise, ajustaram-se adequadamente aos dados experimentais. Resultados semelhantes foram previamente descritos na literatura [63, 64]. Com base nos resultados mostrados na Figura 28, foi possível estimar o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) referente ao processo fotocatalítico ($t_{1/2} = 85$ minutos). O $t_{1/2}$ referente ao processo fotolítico não foi possível de ser estimado pelo gráfico. Tais resultados indicam, novamente, a maior eficiência do sistema fotocatalítico ($\text{TiO}_2/\text{CCA}/\text{UV}$) em relação ao fotolítico (UV) na degradação do índigo carmim (1) em meio aquoso.

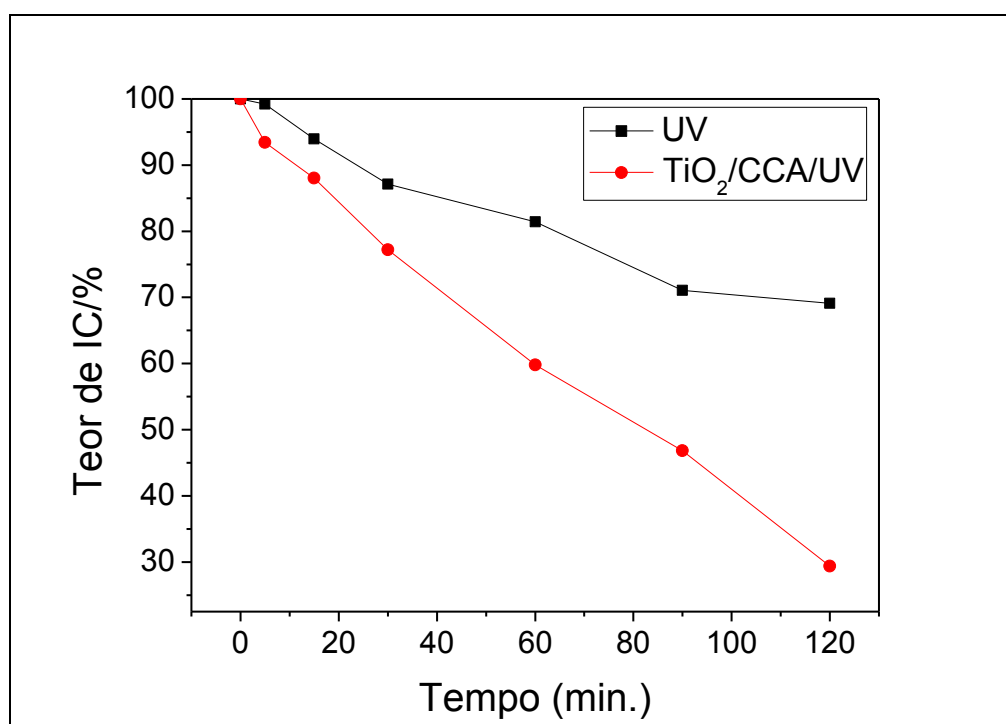


Figura 28- Variação da concentração de índigo carmim em função do tempo para os processos de fotólise, e fotocatalise com TiO_2/CCA , obtido por HPLC.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

3.4.1.2. Fotocatálise com $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$

Na Figura 29 mostra-se os espectros de massas com ionização eletrospray no modo negativo, ESI(-)-MS, obtidos por infusão direta de soluções aquosas de índigo carmim (**1**), antes e após o tratamento (por 30 e 120 minutos) com o sistema $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{UV}$ (Figura 30). Esse sistema teve comportamento muito semelhante ao anterior. Uma diferença interessante encontrada foi no espectro de massas obtido para $t=120$ min. no qual há a presença do íon de m/z 216 (**3**).

Para esse íon também foi possível propor um mecanismo de reação, este mecanismo está representado na Figura 30, em que difere do anterior devido a uma descarboxilação seguida de uma hidratação [57, 59].

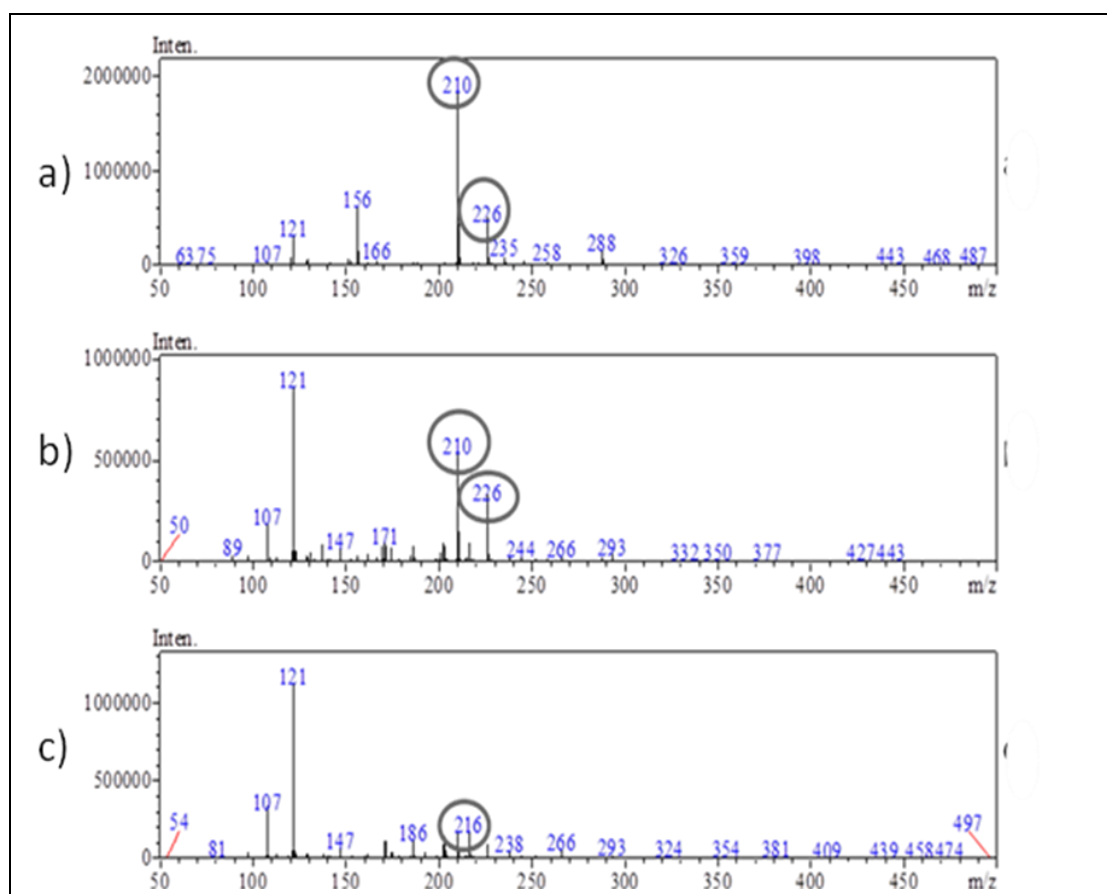


Figura 29- Espectros de massas ESI (-)-MS para soluções do corante índigo carmim, (a) 0 min., (b) 30 min. e (c) 120 min. para o sistema $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{UV}$.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

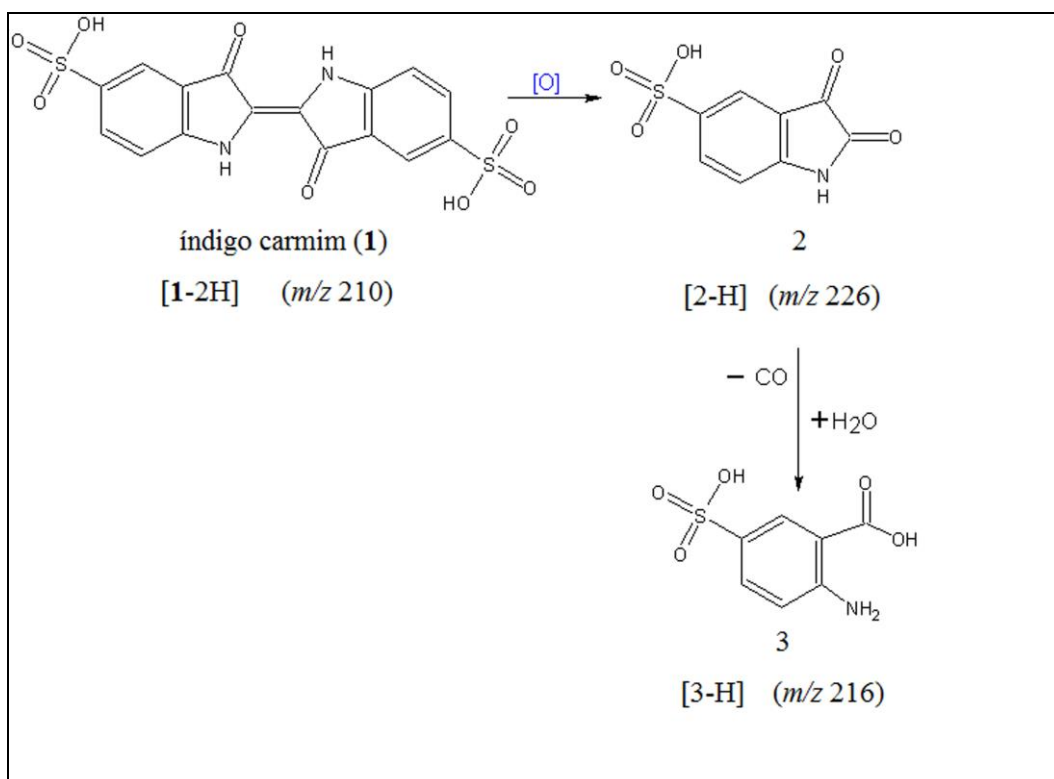


Figura 30- Proposta mecanística para a degradação da molécula de índigo carmim.

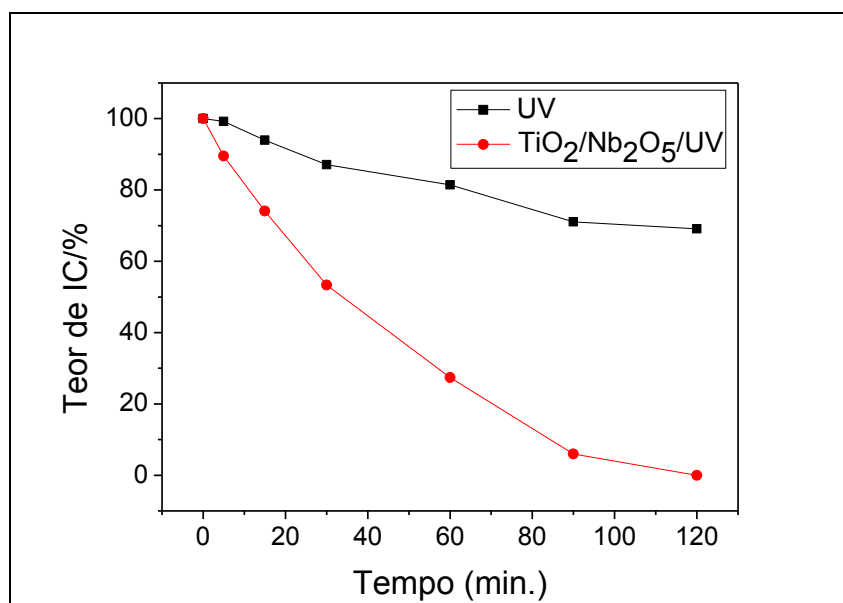


Figura 31- Variação da concentração de índigo carmim em função do tempo para os processos de fotólise, e fotocatalise com TiO_2/Nb_2O_5 , obtido por HPLC.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

Na Figura 31, temos representada a variação da concentração do corante índigo carmim em função do tempo. Podemos perceber a grande diferença entre o processo de fotocatalise e o processo de fotólise, a diferença é próxima de 75%, mostrando que o processo de fotocatalise é muito mais eficiente que o de fotólise na remoção do corante índigo. Os percentuais de remoção alcançados com esse compósito são superiores aos obtidos por Chaval Sriwong, et al, 2010 [63] e por A. K. Subramani, et al, [64]. Como pode ser percebido através do gráfico, o $t_{1/2}$ para o processo de fotocatalise é próximo de 35 min. enquanto que o $t_{1/2}$ do processo fotolítico não é possível de se estimar através do gráfico; isso mostra mais uma vez que o material preparado é mais eficiente na remoção do índigo do que somente a luz UV.

Semelhante ao processo de fotocatalise com o compósito TiO_2/CCA , o modelo que melhor se ajustou à variação da concentração em função do tempo, foi o decaimento exponencial de primeira ordem [63,65].

3.4.1.3. Fotocatalise com $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$

Na Figura 32 é possível observar os espectros de massas com ionização electrospray no modo negativo, ESI(-)-MS, obtido por infusão direta de soluções aquosas do índigo carmim (**1**), antes e após o tratamento (por 30 e 120 minutos) com o sistema $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})/\text{UV}$. Como pode ser observado os espectros obtidos são muito semelhantes aos obtidos para a degradação do índigo pelo sistema $\text{TiO}_2/\text{CCA}/\text{UV}$; dessa forma a proposta mecanística para este sistema é a mesma apresentada na Figura 27.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

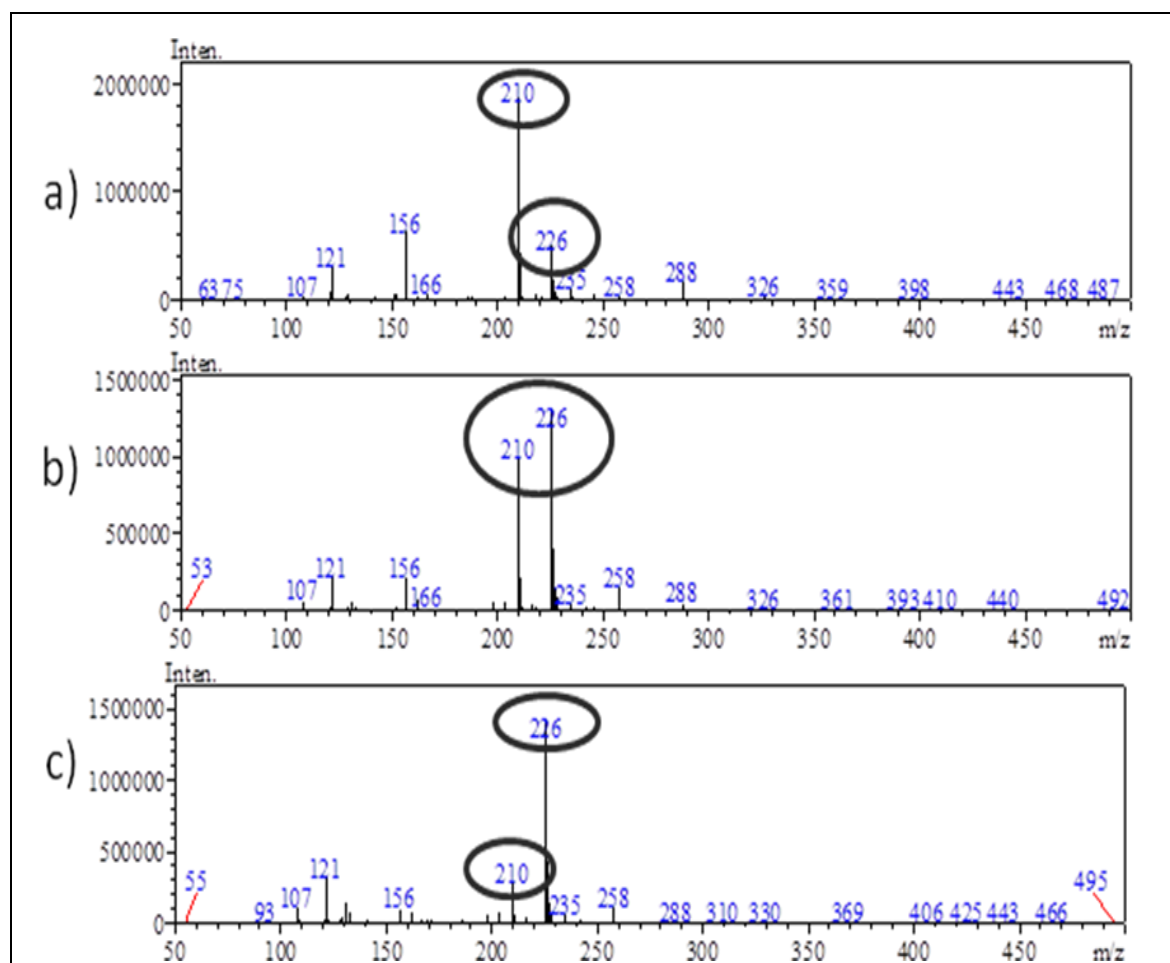


Figura 32- Espectro de massas ESI (-)-MS para soluções do corante índigo carmim, (a) 0 min., (b) 30 min. e (c) 120 min. para o sistema $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})/\text{UV}$.

A Figura 33 mostra a variação da concentração do índigo carmim em função do tempo. Os resultados mostram que a degradação fotocatalítica com esse compósito também é mais efetiva que a fotólise na remoção da molécula de índigo em solução. O percentual de remoção com o compósito $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ é superior ao obtido por Chaval Sriwong, et al, 2010 [63] no mesmo tempo de reação com um compósito de borracha e TiO_2 . A remoção foi semelhante à obtida por A. K. Subramani, et al, [64]. De forma semelhante aos outros processos de fotocatalise o modelo que melhor se ajustou à variação da concentração em função do tempo foi o decaimento exponencial de primeira ordem [63, 65].

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

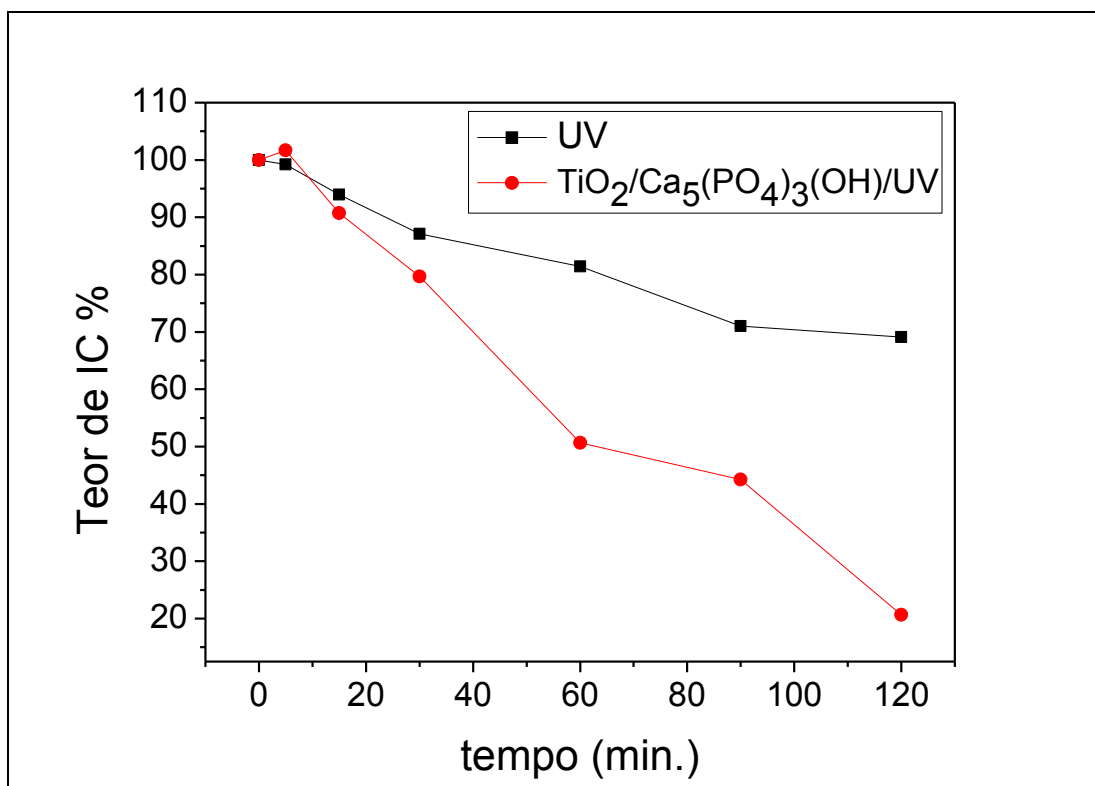


Figura 33- Variação da concentração de índigo carmim em função do tempo para os processos de fotólise, e fotocatálise com $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})/\text{UV}$, obtido por HPLC.

Os valores dos tempos de meia-vida dos processos estão resumidos na tabela 2 abaixo:

Tabela 2- Tempos de meia-vida para os processos de fotocatálise e fotólise.

Processo	$t_{1/2}$
Fotólise	sem determinação através dos gráficos.
Fotocatálise (TiO_2/CCA)	85 min.
Fotocatálise ($\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$)	35 min.
Fotocatálise ($\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)	60 min.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

Como pode ser visto na Tabela 2, os tempos de meia-vida referentes aos processos de fotocatalise são relativamente curtos em comparação ao de fotólise, que na verdade nem foi possível de se determinar por meio do gráfico. Desta forma conclui-se que o material preparado é eficiente na remoção do índigo carmim em solução. Não foram encontrados trabalhos na literatura, que tratassem dos tempos de meia-vida em processos fotocatalíticos para a molécula de índigo carmim.

3.4.1.4. Carbono Orgânico Total (COT)

Na Figura 34, estão representadas as porcentagens de mineralização do contaminante (índigo) após ter sido degradado pelos três materiais por meio do processo de fotocatalise, e também pelo processo de fotólise. Como pode ser observada a taxa de mineralização da fotocatalise em todos os casos são maiores do que o da fotólise.

As porcentagens de mineralização obtidos em todos os casos foram inferiores às obtidas por A. K. Subramani, et al, [64], porém, o teste utilizado por esse autor foi o de demanda química de oxigênio (DQO). Um dos motivos de tal diferença pode estar relacionado com a alta área superficial do compósito preparado pelo autor.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

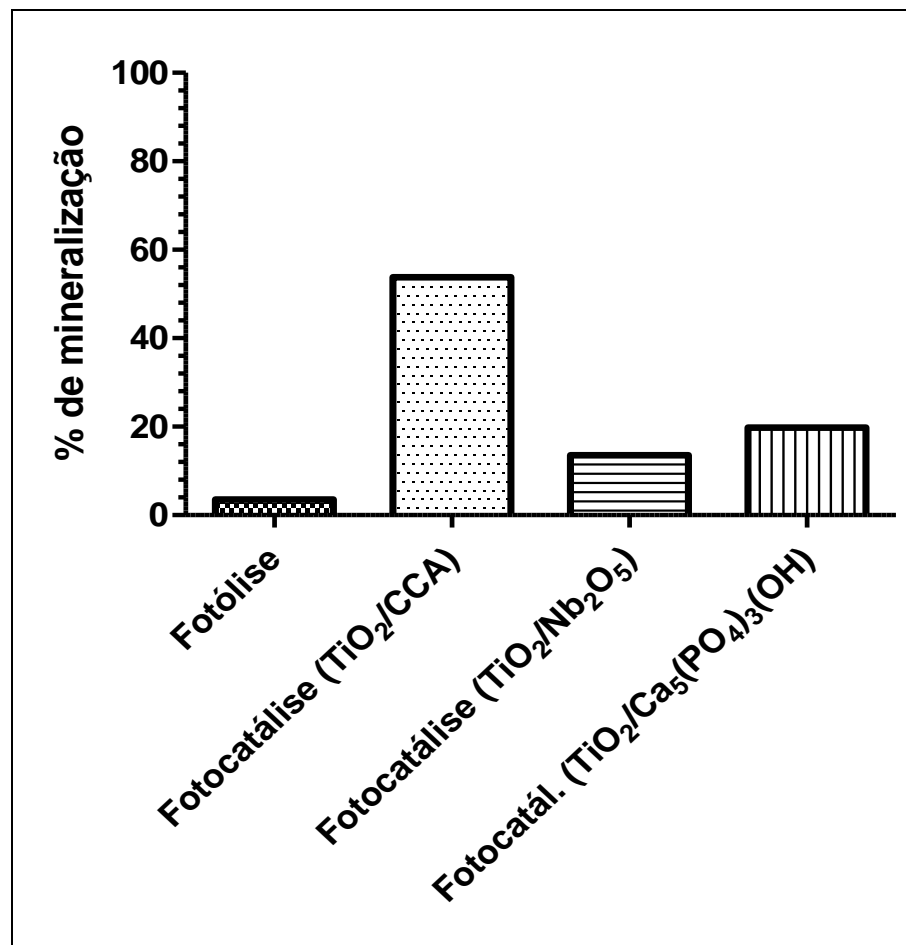


Figura 34- Porcentagem de mineralização do índigo carmim frente aos processos de fotólise e fotocatalise, utilizando os materiais TiO₂/CCA, TiO₂/Nb₂O₅ e TiO₂/Ca₅(PO₄)₃(OH).

3.4.1.5. Testes Biológicos

Analisando a Figura 35, percebemos que de modo geral, a degradação da molécula de índigo carmim utilizando a fotocatalise conduzida pelos três compósitos, não resultou em uma solução mais tóxica para a população de *Artemia* exposta a essas soluções, ou elas não se mostraram sensíveis o suficiente para as condições investigadas.

O fato de não ter gerado soluções mais tóxicas a princípio, é algo extremamente interessante uma vez que as soluções de índigo carmim antes do tratamento eram coloridas (azuis), o que em água residuais impede a penetração parcial de luz im-

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

possibilitando ou dificultando a fotossíntese. Pensando em um efluente contendo esse corante, o fato de ele ser degradado sem, no entanto, gerar algo mais tóxico é um grande benefício ao ambiente. Os resultados de toxicidade obtidos foram semelhantes aos obtidos pelo nosso grupo de pesquisa [57], usando o teste chamado de MTT, que avalia a toxicidade para mamíferos.

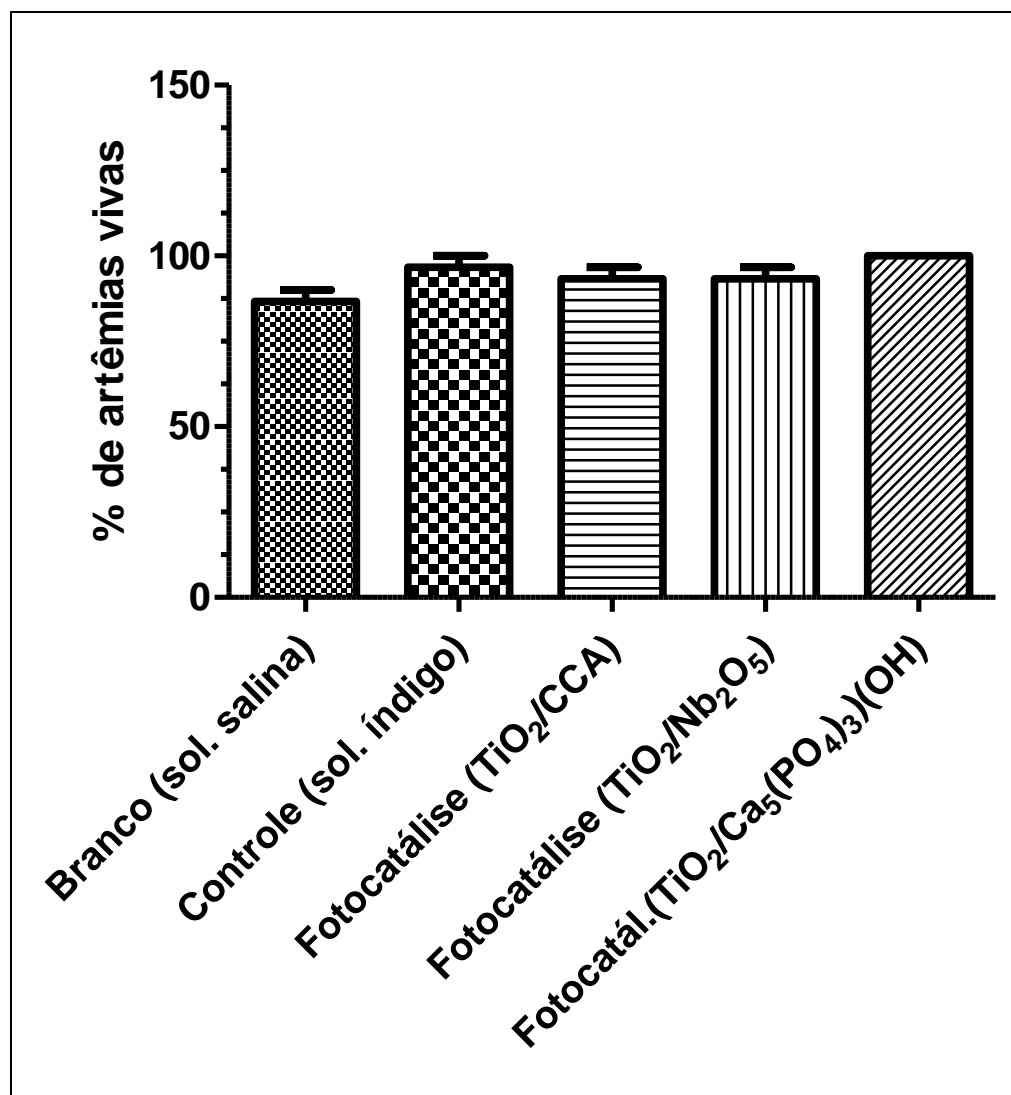


Figura 35- Porcentagem de *A. Salina* viva após o processo de fotocatalise das soluções de índigo carmim.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

3.5-Estudo Mecanístico e Cinético da degradação do Diclofenaco pelos Materiais TiO_2/CCA , $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$

Na Figura 36 são mostrados os ESI(-)-MS, espectros de massas com ionização electrospray no modo negativo de ionização, de soluções aquosas do diclofenaco (**4**), antes e após o tratamento (por 30 e 120 minutos) com o sistema $\text{TiO}_2/\text{CCA}/\text{UV}$. No espectro de massas da solução inicial ($t = 0$, Figura 36a) observa-se a presença predominante de dois ânions: o mais intenso de m/z 294/296 (diclofenaco em sua forma desprotonada, $[\mathbf{4} - \text{H}]^-$) e outro de m/z 250/252 referente ao produto **5**, também na sua forma desprotonada ($[\mathbf{5} - \text{H}]^-$). O produto **5** é, provavelmente, oriundo da descarboxilação do fármaco **4** (Figura 37). Um fato importante de ser notado, é que as distribuições isotópicas de cada ânion ($[\mathbf{4} - \text{H}]^-$) e $[\mathbf{5} - \text{H}]^-$) são consistentes com a presença de dois átomos de cloro em cada estrutura. Após 30 minutos de exposição ao sistema fotocatalítico (Figura 36b), observa-se a presença de outros dois ânions, de m/z 258/260 e 214. Tais ânions referem-se, provavelmente, às formas desprotonadas de dois subprodutos ($[\mathbf{6} - \text{H}]^-$) e $[\mathbf{7} - \text{H}]^-$) resultantes da fotodegradação do diclofenaco (**4**) ou do produto descarboxilado (**5**). O primeiro desses subprodutos (**6**) foi proposto ser gerado a partir do diclofenaco (**4**) pela perda de uma molécula de HCl. O segundo subproduto (**7**) foi supostamente formado pela substituição dos dois átomos de Cl do anel aromático de **5** por grupos hidroxila (OH), como mostrado na Figura 37. As distribuições isotópicas mostraram-se consistentes com as estruturas propostas para os ânions $[\mathbf{6} - \text{H}]^-$ (monoclorado) e $[\mathbf{7} - \text{H}]^-$ (não-clorado). Ao final de 120 minutos nenhuma dessas espécies foi detectada no espectro de massas (Figura 36c), indicando que as mesmas haviam sido mineralizadas, ou convertidas em subprodutos de menor massa, pelo sistema fotocatalítico.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

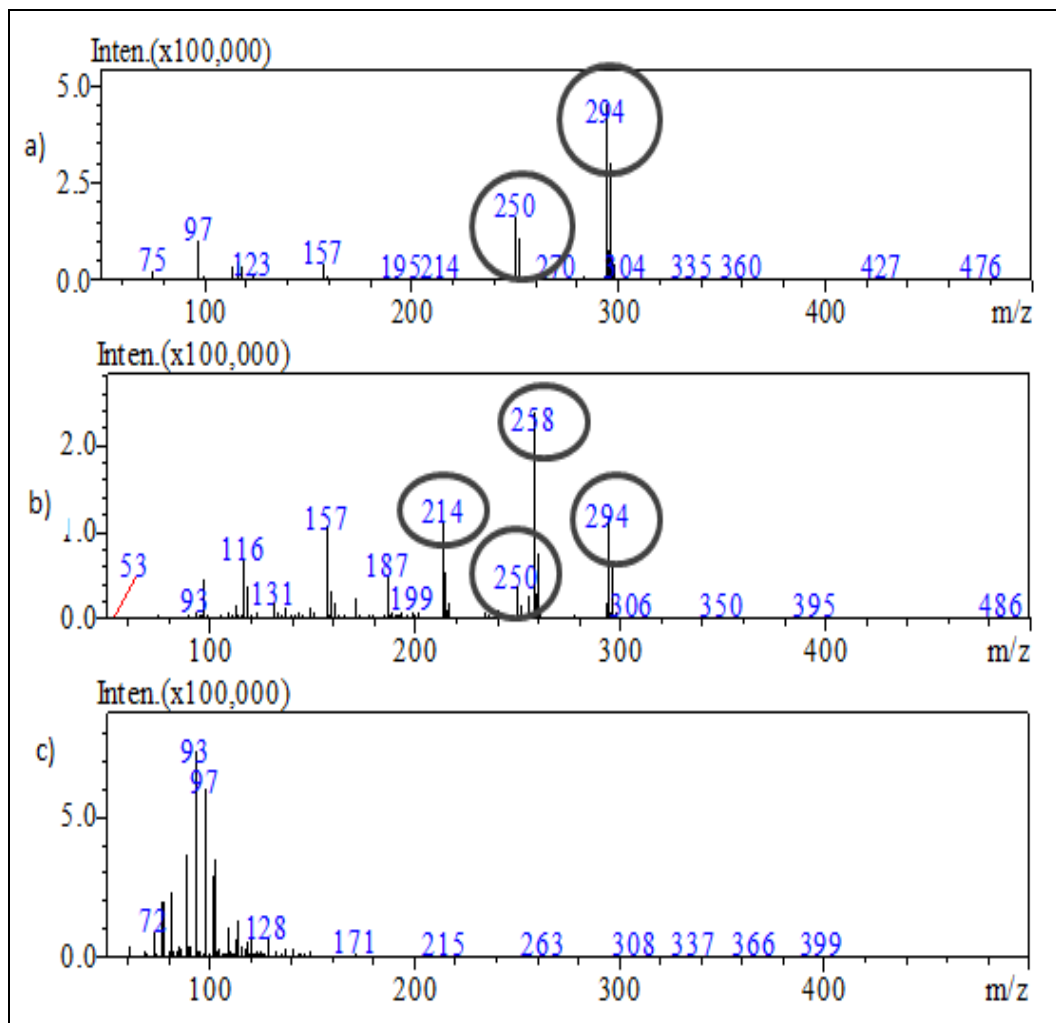


Figura 36- Espectro de massas ESI (-)-MS para soluções do fármaco diclofenaco, (a) 0 min., (b) 30 min. e (c) 120 min. para o sistema $\text{TiO}_2/\text{CCA}/\text{UV}$.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

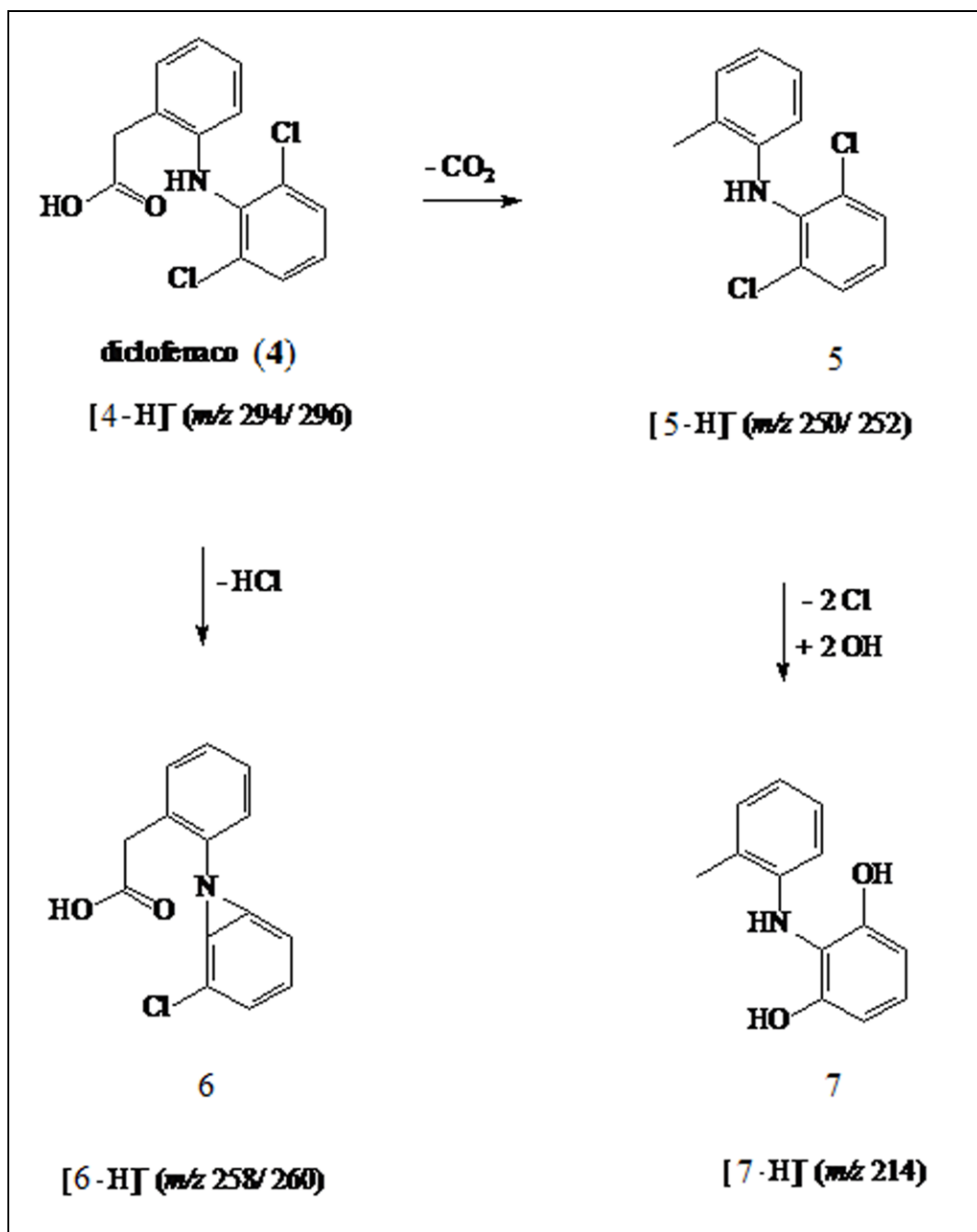


Figura 37- Proposta mecânica para a degradação fotocatalítica do diclofenaco através dos materiais TiO_2/CCA , $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

A Figura 38 mostra a variação da concentração relativa do diclofenaco (4), dados obtidos por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), em função do tempo de exposição ao sistema $\text{TiO}_2/\text{CCA}/\text{UV}$. Os tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) indicaram que o sistema fotocatalítico ($t_{1/2} = 10$ minutos) mostrou ser mais eficiente que o fotolítico ($t_{1/2} = 20$ minutos) na degradação do diclofenaco (4) em meio aquoso. Após 120 minutos de exposição, ambos os sistemas levaram à completa degradação do substrato. Com esses dados obtidos via HPLC foi verificado que a degradação fotocatalítica do diclofenaco se ajusta bem a um modelo cinético de primeira ordem.

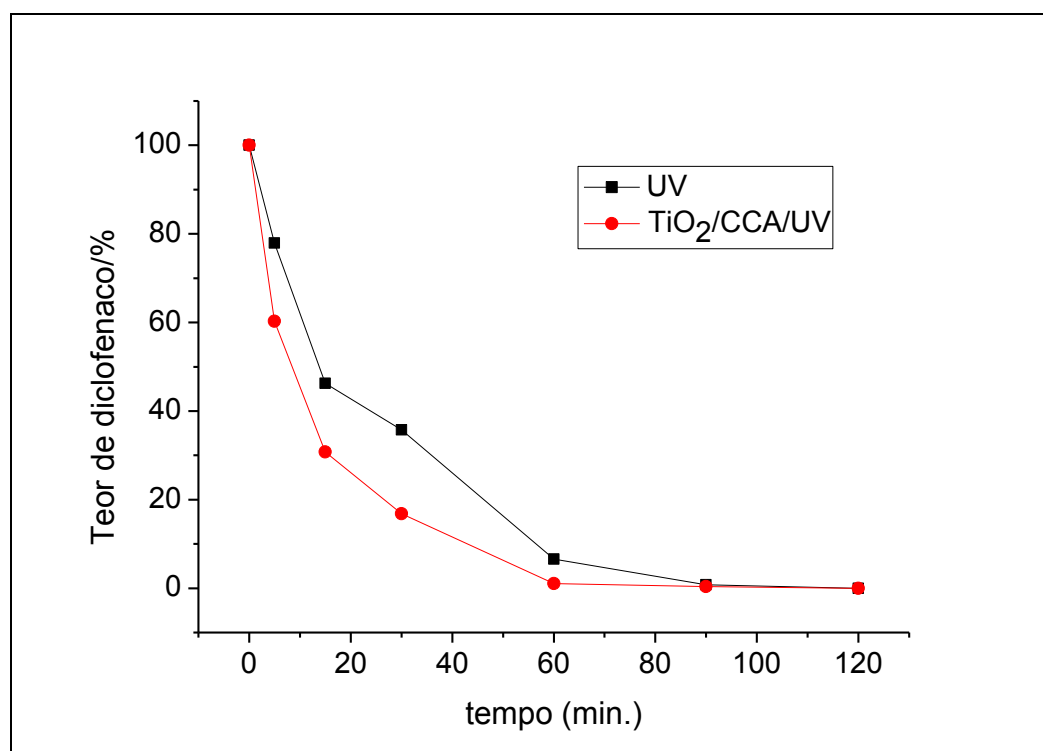


Figura 38- Variação da concentração de diclofenaco em função do tempo para os processos de fotólise, e fotocatalise com $\text{TiO}_2/\text{CCA}/\text{UV}$, obtido por HPLC.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

De maneira semelhante ao sistema anterior, foram também comparados os processos de fotólise e fotocatalise ($\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$) para o diclofenaco (Figura 39). O resultado é muito semelhante ao anterior obtido para a fotocatalise com o sistema $\text{TiO}_2/\text{CCA}/\text{UV}$.

De forma análoga, a degradação fotocatalítica do diclofenaco com o sistema anterior, esse sistema ($\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{UV}$) também se ajusta bem a cinética de primeira ordem.

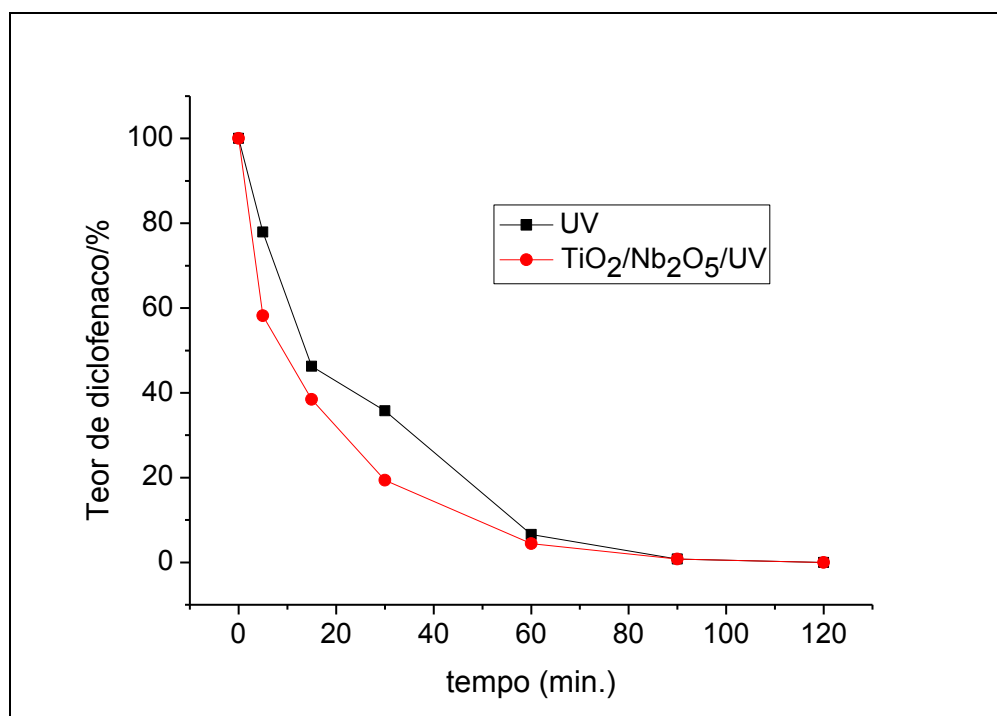


Figura 39- Variação da concentração de diclofenaco em função do tempo para os processos de fotólise, e fotocatalise com $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{UV}$, obtido por HPLC.

O que foi observado para o processo de fotocatalise com os outros compósitos (TiO_2/CCA e $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$), foi também observado para a fotocatalise com o compósito $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Algo que diferiu um pouco dos outros casos foi a diferença na porcentagem de remoção entre a fotólise e a fotocatalise (Figura 40) que nesse caso foi menor. Assim como nos anteriores, os resultados mostram que a fotocatalise com $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ obedece a uma cinética de primeira ordem.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

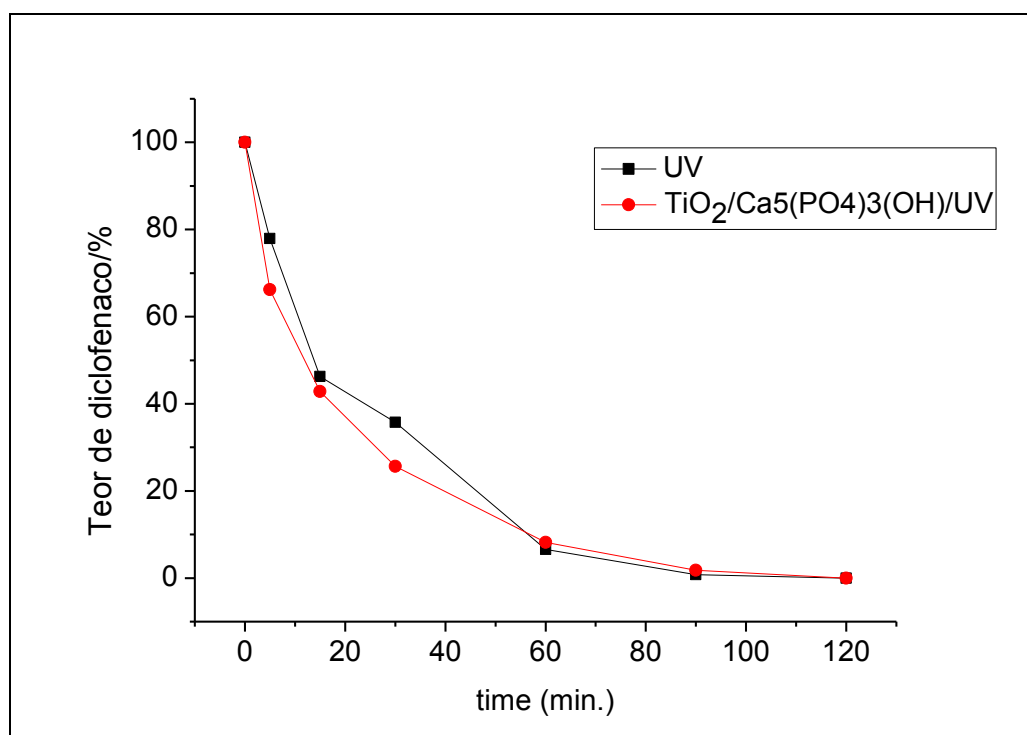


Figura 40- Variação da concentração de diclofenaco em função do tempo para os processos de fotólise, e fotocatalise com TiO₂/ Ca₅(PO₄)₃(OH), obtido por HPLC.

A fotólise do diclofenaco se ajustou melhor à cinética de primeira ordem, assim como a do índigo.

Como feito anteriormente, para o índigo, foram obtidos os $t_{1/2}$ para os processos de fotocatalise dos sistemas TiO₂/CCA/UV, TiO₂/Nb₂O₅/UV e TiO₂/Ca₅(PO₄)₃(OH)/UV frente a degradação do diclofenaco, nesse caso foi possível obter $t_{1/2}$ também para a fotólise do mesmo (Tabela 3).

As porcentagens de remoção em todos os casos foram superiores às encontradas por Antigoni Achilleos, et al, 2010 [66], neste trabalho o autor comparou várias marcas diferentes de TiO₂. As cinéticas dos processos de fotocatalise correspondem às mesmas encontradas na literatura [66], ou seja, de primeira ordem.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

Tabela 3- Tempos de meia vida para os processos de fotocatalise e fotólise.

Processo	$t_{1/2}$
Fotólise	15 min.
Fotocatálise (TiO ₂ /CCA)	10 min.
Fotocatálise (TiO ₂ /Nb ₂ O ₅)	10 min.
Fotocatálise (TiO ₂ /Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH))	12 min.

Como pode ser verificado, embora a diferença não seja muito significativa nesse caso, a fotólise tem o maior tempo de meia-vida dentre os processos.

Não foi encontrado a principio, trabalhos considerando os tempos de meia-vida para fotodegradação do diclofenaco na literatura.

3.5.1. Carbono Orgânico Total (COT)

A Figura 41 mostra um diagrama referente à porcentagem de mineralização do diclofenaco. Pode-se perceber que embora a remoção da molécula de diclofenaco da solução via fotocatalise e via fotólise, sejam bem parecidos, como visto anteriormente com os resultados de cromatografia, a mineralização é bem diferente.

A menor diferença entre os processos (fotólise e fotocatalise), é em torno de 25 %, que é aproximadamente a diferença existente entre a fotólise e a fotocatalise com TiO₂/Nb₂O₅. A diferença entre fotólise e fotocatalise com os outros compósitos, é superior a 30 %. Portanto em todos os casos o processo de fotocatalise é mais eficiente do que a fotólise em relação à mineralização.

Os resultados de mineralização encontrados, foram semelhantes aos obtidos por Antigoni Achilleos, et al, 2010 [66]. No entanto, a massa de catalisador usado por ele foi 25 mg para 50 mL de solução, de TiO₂ puro.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

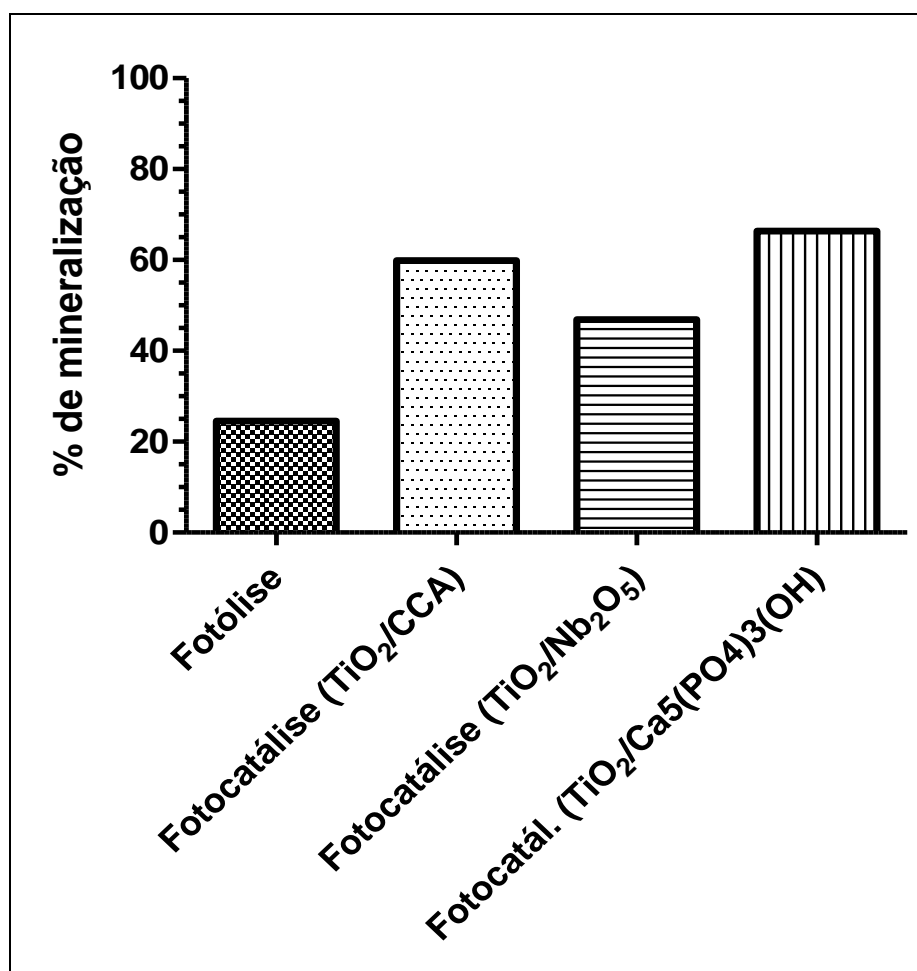


Figura 41- Porcentagem de mineralização do diclofenaco frente aos processos de fotólise e fotocatalise, utilizando os materiais TiO₂/CCA, TiO₂/Nb₂O₅ e TiO₂/ Ca₅(PO₄)₃(OH).

3.5.2. Testes biológicos

Como no caso anterior para o Índigo, às soluções geradas após o processo de fotocatalise com os diferentes compósitos, não se mostraram mais tóxicas do que a solução de Diclofenaco inicial (Figura 42).

Os testes de ecotoxicidade feitos com *Artemia salina* deram resultados semelhantes aos encontrados na literatura para *Daphnia magna* [66] para as soluções padrão. No entanto eles diferiram para os produtos de degradação, que com a *Daphnia magna*, as soluções geradas após a fotocatalise se mostraram mais tóxicas.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

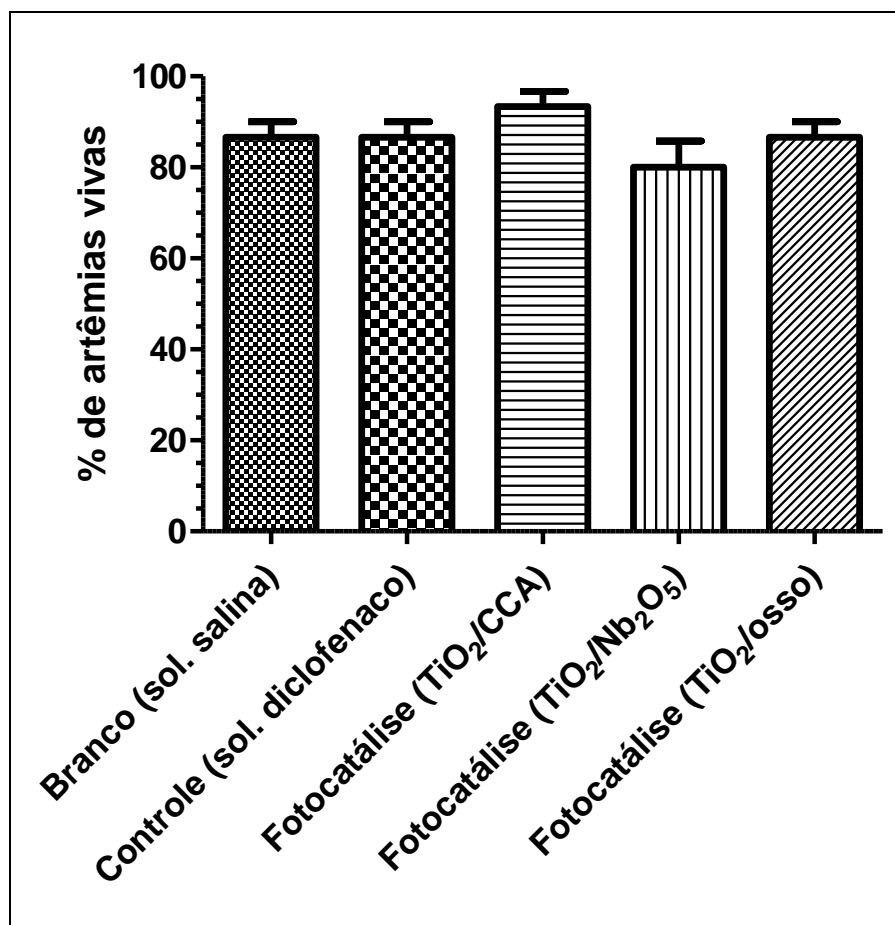


Figura 42- Porcentagem de *Artemias* vivas após o processo de fotocatalise.

3.6-Estudo Mecanístico e Cinético da Atrazina, Degradada pelos Materiais TiO₂/CCA, TiO₂/Nb₂O₅ e TiO₂/Ca₅(PO₄)₃(OH)

Na Figura 43 são mostrados os ESI(-)-MS, espectros de massas com ionização electrospray no modo negativo de ionização, de soluções aquosas do pesticida atrazina (**8**), antes e após o tratamento (por 30 e 120 minutos) com o sistema TiO₂/CCA/UV. No espectro de massas da solução inicial (t = 0, Figura 43a) observa-se a presença predominante do ânion de m/z 214, que corresponde à atrazina em sua forma desprotonada ($[\mathbf{8} - \text{H}]^-$) (Figura 44). Após 30 e 120 minutos de exposição ao sistema fotocatalítico (Figura 43b e 43c), observa-se a presença crescente de um ânion de m/z 196. A análise de sua distribuição isotópica revela a ausência de áto-

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

mos de cloro na estrutura. Com base nestas informações, propôs-se que este ânion refere-se á forma desprotonada do produto **9** ($[9 - H]^-$), o qual foi proposto ser gerado pela substituição do átomo de cloro da atrazina (**8**) por um grupo hidroxila (OH), como mostrado na Figura 44. O produto **9**, conhecido como hidroxiatrazina, é um dos principais produtos de degradação da atrazina (**8**), como várias vezes mencionado na literatura [67, 68, 69].

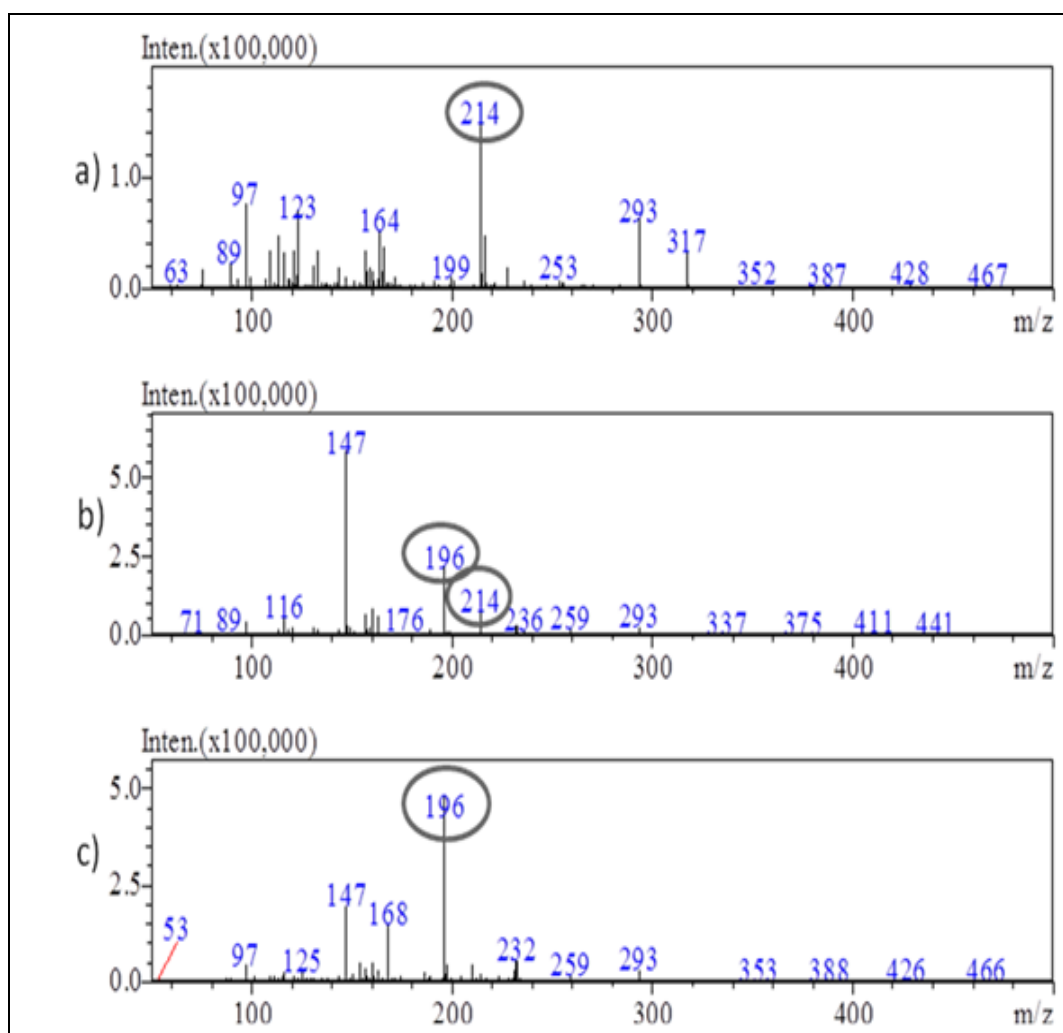


Figura 43- Espectros de massas ESI (-)-MS para soluções do pesticida atrazina, (a) 0 min., (b) 30 min. e (c) 120 min. para o sistema TiO₂/CCA/UV.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

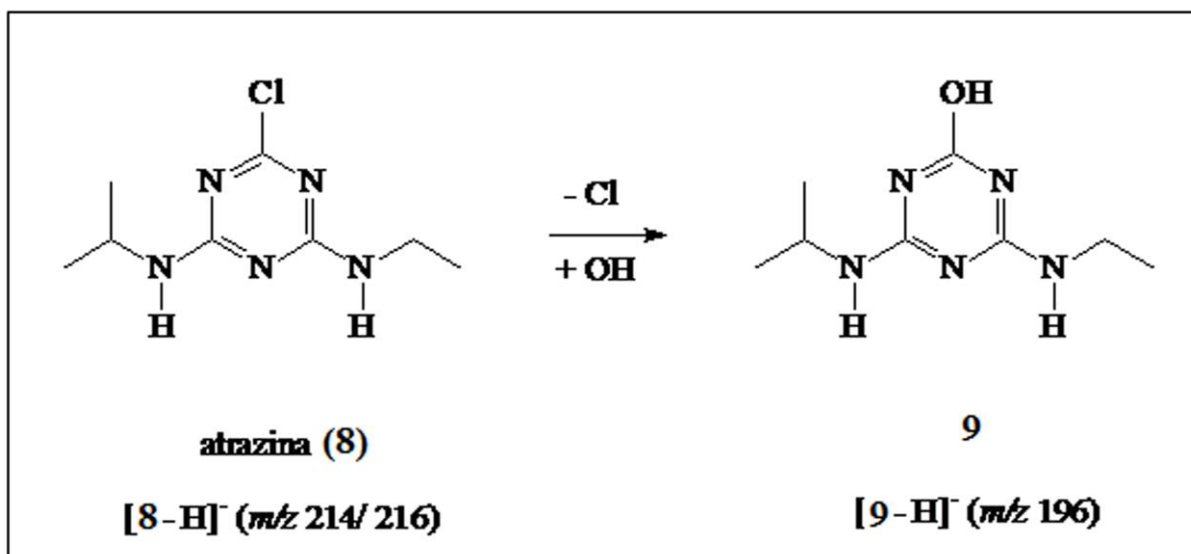


Figura 44- Proposta mecânica para a degradação fotocatalítica da atrazina por meio dos materiais TiO_2/CCA , $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.

A Figura 45 mostra a variação da concentração de atrazina em solução quando esta é degradada por fotocatalise com TiO_2/CCA e por fotólise.

Como pode ser percebida a diferença, entre a degradação fotocatalítica e a fotólise não é muito significativa. Ela fica em torno de 10% a partir de 30 min. mantendo-se durante praticamente todo restante do tempo do experimento.

A curva obtida para esse sistema se ajustou melhor ao modelo de decaimento exponencial de primeira ordem, portanto esse sistema deve obedecer a uma cinética de primeira ordem. Em outro trabalho encontrado na literatura, a atrazina também apresentou cinética de primeira ordem [68].

De forma semelhante foi quantificada a variação da concentração de Atrazina na fotocatalise com $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e comparada com a fotólise, os resultados estão apresentados na Figura 46.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

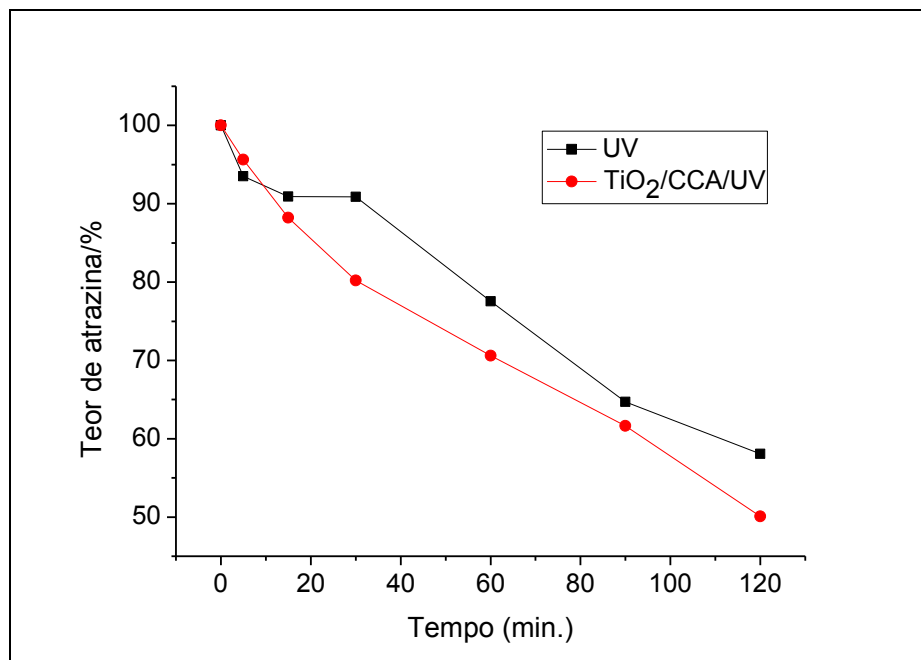


Figura 45- Variação da concentração de atrazina em função do tempo para os processos de fotólise, e fotocatalise com TiO_2/CCA , obtido por HPLC.

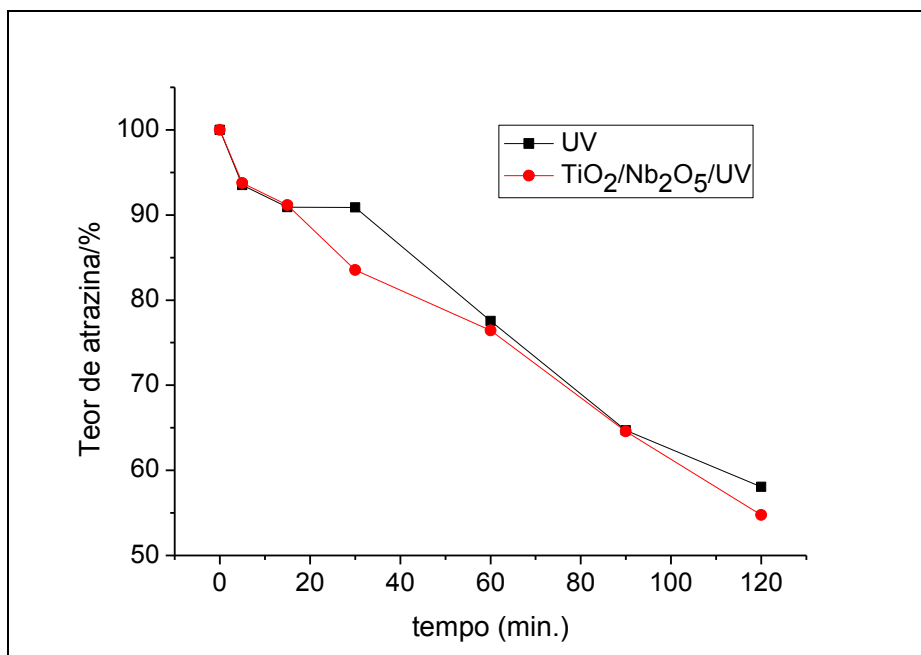


Figura 46- Variação da concentração de atrazina em função do tempo para os processos de fotólise, e fotocatalise com $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, obtido por HPLC.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

Verifica-se uma diferença de aproximadamente 10 %, de superioridade em remoção da fotocatalise em relação à fotólise entre 20 e 30 min. de reação, assim como o sistema anterior. A diferença é que esse percentual não se mantém, sendo que ao final deste ela é menor que 5%.

Diferentemente do sistema anterior, a curva obtida pela variação de concentração em função do tempo, não se ajustou bem ao modelo de decaimento exponencial de primeira ordem e sim, à regressão linear de ordem zero, porém é difícil afirmar que esse processo se dê via cinética de ordem zero, para isso seriam necessários mais experimentos.

Não foi encontrado trabalho na literatura com cinética de ordem zero para a atrazina no processo de fotocatalise.

A variação da concentração da Atrazina também foi monitorada para a fotocatalise conduzida pelo compósito $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ e comparada com a fotólise.

Para esse sistema, a diferença de aproximadamente 10 % entre fotocatalise e fotólise que existiu para outros sistemas entre 20 e 30 min. foi menor; a partir de 60 min. essa diferença deixou de existir, e foi praticamente zero ao final do experimento, Figura 47.

Como feito anteriormente, para o índigo e diclofenaco, com base nos gráficos de variação da concentração em função do tempo obtidos foram estimados os $t_{1/2}$ para o processo de fotocatalise para o sistema $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})/\text{UV}$ e fotólise (Tabela 4). Como pode ser visto na Tabela 4, os tempos de meia-vida dos processos de fotocatalise e fotólise não diferiram muito.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

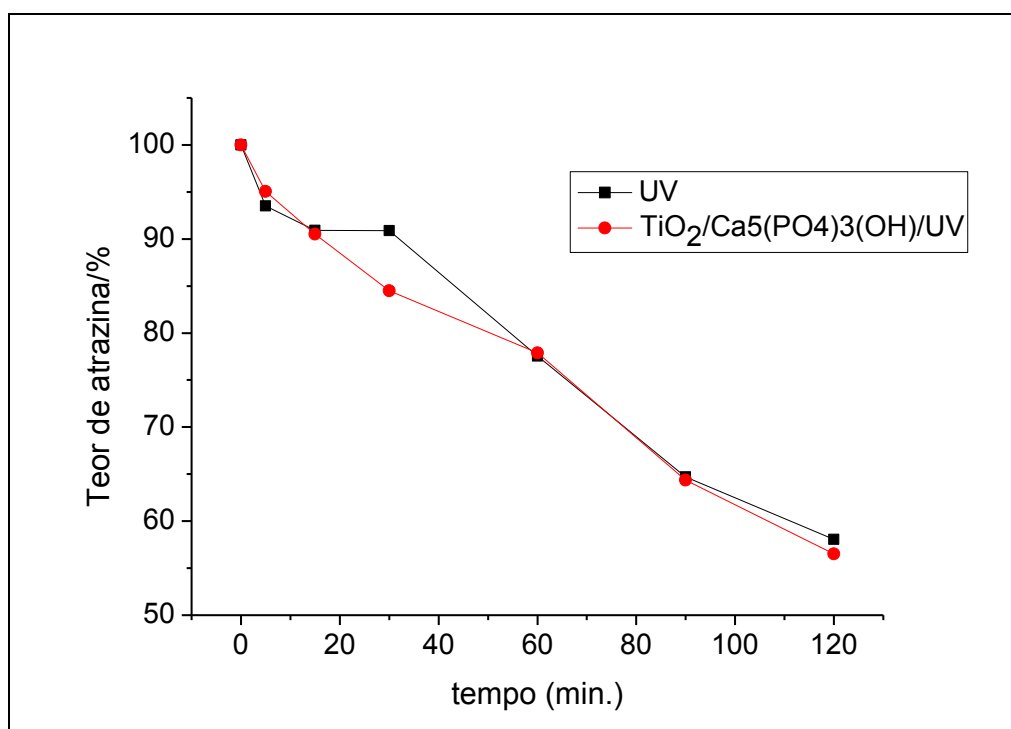


Figura 47- Variação da concentração de atrazina em função do tempo para os processos de fotólise, e fotocatalise com $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, obtido por HPLC.

Tabela 4- Tempos de meia vida para os processos de fotocatalise e fotólise.

Processo	$t_{1/2}$
Fotólise	120 min.
Fotocatalise (TiO_2/CCA)	120 min.
Fotocatalise ($\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$)	120 min.
Fotocatalise ($\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)	120 min.

Embora os tempos de meia – vida da fotólise e fotocatalise não tenham se mostrado muito diferentes, esses resultados preliminares são interessantes, uma vez que são bem menores que os da atrazina no ambiente. A meia – vida da atrazina no solo varia de 13 a 261 dias na água de rio, mais de 100 dias na água do mar, e em torno de 10 dias e de cerca de 660 dias em caso de degradação anaeróbica [69].

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

3.6.1. Carbono Orgânico Total (COT)

A Figura 48 traz a mineralização da atrazina degradada por fotocatalise conduzida pelos três compósitos, e também pela fotólise.

Como pode ser vista, a mineralização em todos os casos de fotocatalise foi maior do que a mineralização do processo de fotólise, mostrando que a degradação fotocatalítica é mais eficiente do que a fotólise.

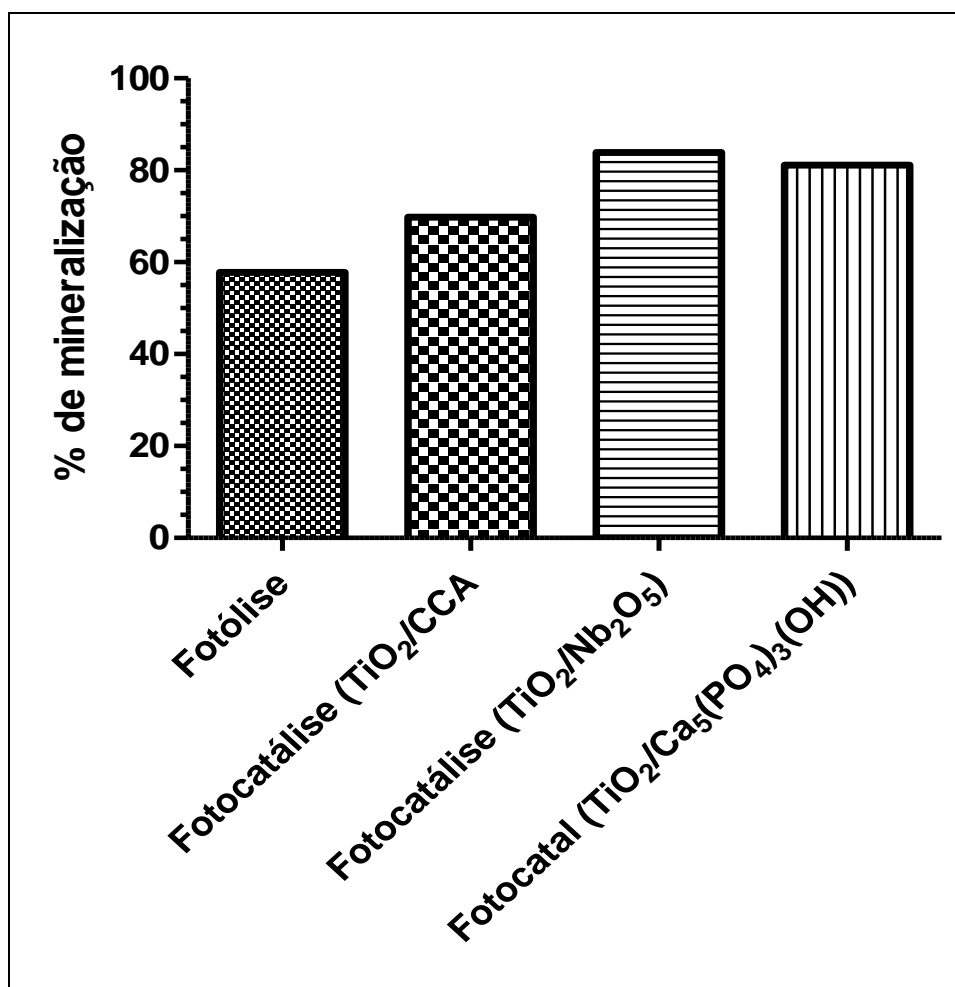


Figura 48- Porcentagem de mineralização da atrazina frente aos processos de fotólise e fotocatalise, utilizando os materiais TiO₂/CCA, TiO₂/Nb₂O₅ e TiO₂/Ca₅(PO₄)₃(OH).

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

3.6.2 Testes Biológicos

O diagrama da Figura 49 mostra que o resultado obtido é relevante. Ao final das 96hs de exposição dos naúpulos de *Artemia salina* às soluções de Atrazina degradadas e à solução padrão, os resultados indicam que uma diminuição da toxicidade foi obtida após o tratamento, visto que a solução padrão (controle) exterminou em torno de 50 % das *Artemias* expostas (Figura 49), enquanto nas soluções degradadas a população de *Artemias* praticamente se manteve constante.

Esse resultado é interessante, pois, dá uma ideia preliminar da toxicidade das soluções geradas após a fotocatalise, em relação às soluções iniciais.

Em um trabalho da literatura [70], o autor faz testes de toxicidade aguda para atrazina com pacu (*P. mesopotamicus*). Nesse trabalho ele avaliou a CL50 para esses peixes, a qual deu um valor em torno de 26,46 g.L⁻¹ em 48 hs de experimento. Não foram encontrados na literatura trabalhos relatando a toxicidade da atrazina frente à *Artêmia salina*.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

3.7-Comparação da eficiência de remoção dos contaminantes pelos materiais preparados TiO_2/CCA , $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$

Na Tabela 5 estão resumidas as características mais importantes dos materiais preparados no tocante à atividade fotocatalítica dos mesmos. A fim de comparar a eficiência dos materiais, foi colocado também na Tabela 5 o percentual de remoção e o de mineralização das soluções de cada molécula, promovidos durante a fotocatalise com os diferentes materiais.

Tabela 5- Comparação entre características e atividade fotocatalítica dos materiais.

Material	Área superficial $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	<i>Band-gap</i> eV	Índigo remoção %	Índigo mineralização %	Diclofenaco remoção %	Diclofenaco mineralização %	Atrazina remoção %	Atrazina mineralização %
TiO_2/CCA	13	3,1	70	60	100	60	50	70
$\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$	26	3,1	100	20	100	50	45	80
$\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	25	3,3	80	20	100	60	45	80

Como pode ser observado na Tabela 5, o material que possui menor área superficial é o TiO_2/CCA , os outros dois materiais ($\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) apresentaram praticamente a mesma área superficial. Provavelmente essa diferença advém do fato de os suportes utilizados na preparação dos dois últimos materiais se encontrarem na forma de pó. O suporte utilizado para preparação do primeiro material estava na forma de blocos o que provavelmente originou área superficial menor.

Os valores da energia de *band-gap* dos três materiais são bem próximos e consistentes com os valores de *band-gap* das fases semicondutoras de TiO_2 (anatásio e rutilo) [26]. Isso explica a atividade fotocatalítica apresentada pelos três materiais.

Apesar de o material TiO_2/CCA ter área superficial menor do que os outros dois (aproximadamente a metade), ele não apresentou atividade fotocatalítica significativamente inferior, na verdade em alguns casos foi até ligeiramente superior.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

No caso do índigo que é colorido, os materiais na forma de pó foram mais efetivos na remoção, ao passo que para atrazina o TiO_2/CCA foi um pouco mais eficiente. Para o diclofenaco não houve diferença significativa entre os três materiais.

A superioridade dos materiais $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{TiO}_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ na remoção de índigo da solução provavelmente se deve ao fato de que, o índigo ao ser colorido, não compete com os materiais pela radiação UV, pois absorve radiação fortemente na região do visível. Ao contrário a atrazina, absorve fortemente na região do UV. Como os materiais na forma de pó ficam em suspensão na solução, estes removem de forma mais eficiente o índigo da solução, pois existe um contato maior entre estes e a solução.

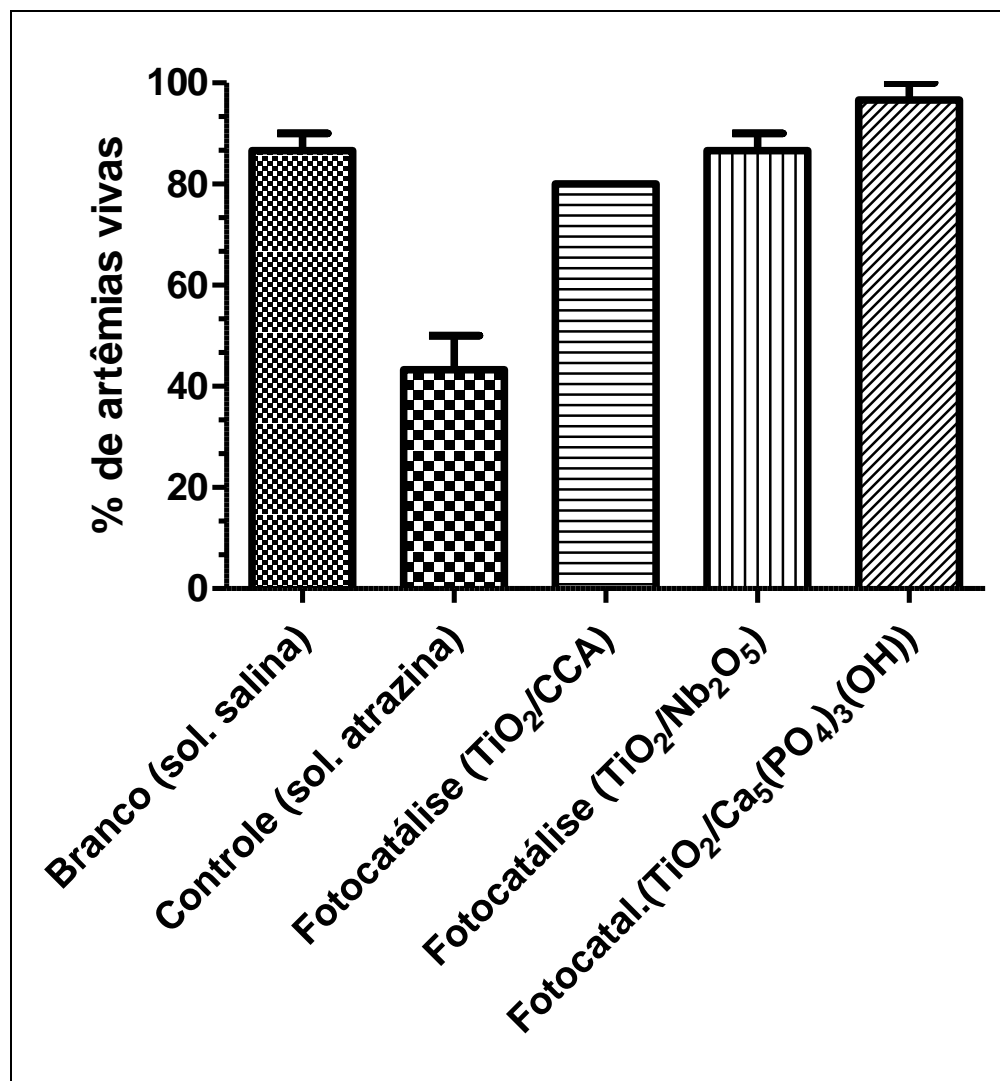


Figura 49- Porcentagem de *Artemia* vivas após o processo de fotocatalise.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

3. 8-Simulação de uma situação real

Como dito anteriormente, este ensaio teve por objetivo comparar a atividade fotocatalítica do material TiO_2/CCA com a do TiO_2 p25. Nesse experimento foi utilizado um recipiente com capacidade maior no qual foram colocados 300 mL de solução de índigo carmim. Não houve agitação do sistema em ambos os casos ($\text{TiO}_2/\text{CCA}/\text{UV}$ e TiO_2 p25/ UV), isso para tentar simular uma lagoa de tratamento de efluentes. Os resultados do experimento estão na Figura 50.

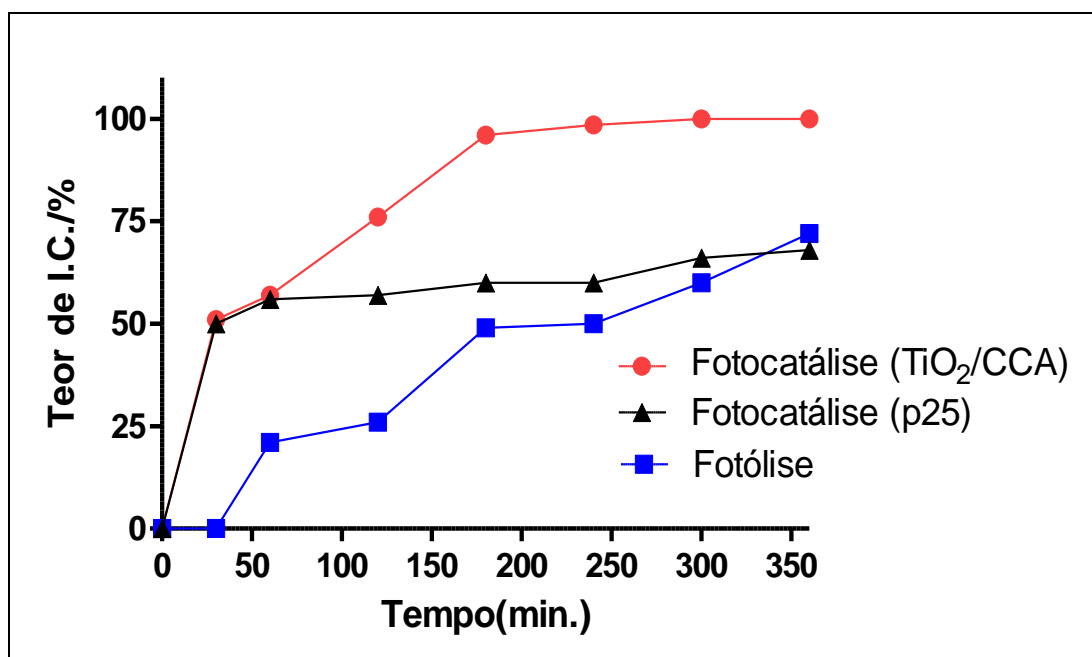


Figura 50- Estudo comparativo entre o percentual de remoção de cor do índigo carmim pelos sistemas $\text{TiO}_2/\text{CCA}/\text{UV}$, TiO_2 p25/ UV e UV.

Como pode ser verificado, o material preparado tem maior taxa de remoção que os outros dois sistemas. Essa diferença comportamental se deve às características do compósito preparado. Vale lembrar que o compósito TiO_2/CCA flutua em solução, fazendo com que se mantenha na superfície aproveitando melhor a radiação e a maior concentração de oxigênio presente na água, tornando-o mais eficiente.

Por outro lado, nota-se que os sistemas TiO_2 p25/ UV e UV são muito semelhantes ao final do experimento. A razão para tal fato é que, sem agitação, o TiO_2 p25 se

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

deposita no fundo do recipiente fazendo com que praticamente a mesma taxa de remoção da fotólise seja observada. Isso por que, ao se depositar no fundo do recipiente, o material TiO_2 p25 não é ativado pela radiação. Outra vantagem associada ao material (TiO_2/CCA) é que ele é facilmente separado da solução ao final do processo, melhorando dessa forma a logística.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

4- CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como considerações finais desse capítulo, pode-se dizer que a síntese dos materiais foi bem sucedida, uma vez que, houve a formação de TiO_2 em suas formas semicondutoras, o que foi comprovado por meio dos cálculos de energia de *band-gap* dos materiais. Além disso, esses apresentaram boa atividade fotocatalítica em comparação à fotólise das moléculas-alvo estudadas, principalmente com relação aos dados de mineralização.

O uso da técnica ESI-MS foi fundamental na quantificação da extensão da degradação das moléculas investigadas, bem como na identificação de produtos de degradação. Isso permitiu propor mecanismos de degradação para as moléculas estudadas e sugerir o modelo cinético que os processos de fotocatalise melhor satisfazem.

As medidas de carbono orgânico total mostraram que o processo de fotocatalise conduzido pelos materiais levam a uma maior mineralização das moléculas alvo em comparação com a fotólise das mesmas.

O uso de *Artêmia salina* se mostrou satisfatório para investigar a toxicidade das moléculas-alvo e suas soluções geradas após a degradação. O processo de fotocatalise reduziu em aproximadamente 50% a toxicidade da solução de atrazina. A degradação das outras duas moléculas (índigo e diclofenaco) não levou à formação de produtos mais tóxicos.

A simulação de uma situação real mostrou que o material TiO_2/CCA é mais eficiente do que o TiO_2 comercial p25. Isso porque o material é um fotocatalisador flutuante, ou seja, não necessita de agitação mecânica do sistema aquoso para manter-se na superfície da solução a ser degradada. O TiO_2 comercial por outro lado, ao ser removida a agitação do sistema se deposita no fundo do recipiente diminuindo drasticamente sua atividade fotocatalítica.

Por fim pode-se dizer que os materiais preparados representam tecnologias interessantes de serem aplicadas em ETE's e ETA's, uma vez que foram eficientes na remoção de três classes diferentes (corante, fármaco e pesticida) de contaminantes emergentes e são relativamente pouco dispendiosos.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Macedo, J. A. B.. Introdução à química ambiental, química & meio ambiente & sociedade, CRQ, 2ª edição, 2006.
- 2- Rocha, J. C., Rosa, A. H., Cardoso, A. A.. Introdução à química ambiental, Bookman, 2004.
- 3- Plano Nacional de Resíduos Sólidos, Brasília, Agosto, 2012.
- 4- <http://pt.wikipedia.org/wiki/Xenobi%C3%B3tico>. Acessado em 17/09/2014.
- 4- Sacher, F., Lange, F.T., Brauch, H.-J., Blankenhorn, I., 2001. Pharmaceuticals in groundwaters: analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Wurttemberg, Germany. *Journal of Chromatography A* 938, 199-210.
- 5- Kuch, H.M., Ballschmiter, K., 2001. Determination of endocrine disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGCe(NCI)eMS in the pictogram per liter range. *Environmental Science and Technology* 35, 3201-3206.
- 6- Auriol, M., Filali-Meknassi, Y., Tyagi, R.D., Adams, C.D., Surampalli, R.Y., 2006. Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry* 41, 525-539.
- 7- Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., Pomati, F., Calamari, D., Zuccato, E., 2006. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. *Environmental Science and Technology* 40, 357-363.
- 8- Sarria, V., Parra, S., Adler, N., Peí ringer, P., Benitez, N., Pulgarin, C., 2002. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today* 76, 301-315.
- 9- Mantzavinos, D., Psillakis, E., 2004. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79, 431-454.
- 10- Zapata, A., Oller, I., Rizzo, L., Hilgert, S., Maldonado, M.I., Sánchez-Pérez, J.A., Malato, S., 2010. Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration. *Applied Catalysis B: Environmental* 97, 292-298.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

- 11- Baumgarten, S., Schroder, H.Fr., Charwath, C., Lange, M., Beier, S., Pinnekamp, J., 2007. Evaluation of advanced treatment technologies for the elimination of pharmaceutical compounds. *Water Science and Technology* 56 (5), 1-8.
- 12- Naddeo, V., Meric, S., Kassinos, D., Belgiorno, V., Guida, M., 2009. Fate of pharmaceuticals in contaminated urban wastewater effluent under ultrasonic irradiation. *Water Research* 43, 4019-4027.
- 13- Klamerth, N., Rizzo, L., Malato, S., Maldonado, M.I., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., 2010. Degradation of fifteen emerging contaminants at $\mu\text{g.L}^{-1}$ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water Research* 44, 545-554.
- 14- Broséus, R., Vincent, S., Aboufadi, K., Daneshvar, A., Sauvé, S., Barbeau, B., Prévost, M., 2009. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Research* 43, 4707-4717.
- 15- Sanches, S., Barreto Crespo, M.T., Pereira, V.J., 2010. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. *Water Research* 44, 1809-1818.
- 16- Ledakowicz, S., Solecka, M., Zylla, R., 2001. Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. *Journal of Biotechnology* 89, 175-184.
- 17- Andreatti, R., Caprio, V., Marotta, R., Vogna, D., 2003. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. *Water Research* 37, 993-1004.
- 18- Rosenfeldt, E.J., Kullman, S.W., 2006. Biological assessment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation. *Chemosphere* 65, 1094-1102.
- 19- Teixeira, C. P. A. B., Jardim, W. F.. Caderno temático volume 03, Processos oxidativos avançados conceitos teóricos, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2004.
- 20- Papavassiliou, G. C. Three and low-dimensional inorganic semiconductors. *Prog. Solid St. Chem.*, v.25, p.125, 1997.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

- 21- Stelgerwald, M. L., Brus, L. E. Semiconductor crystallites: a class of large molecules, *Acc. Chem. Res.* 23, 1990, 183.
- 22- Tanner, B. K. Introduction to the physics of electrons in solids. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
- 23- Smart, L., Moore, E. Solid state chemistry, London: Chapman & Hall, 1992.
- 24- Mihaylov, B. V., Hendrix, J. L., Nelson, J. H. Comparative catalytic activity of selected metal oxides and sulfides for the photo-oxidation of cyanide. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 72, 1993, 173-177.
- 25- Xiaobo Chen and Samuel S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2891-2959.
- 26- Rajeshwar, K., Osugi, M.E., Chanmanee, W., Chenthamarakshan, C.R., Zannoni, M.V.B., Kajitvichyanukul, P., Krishnan-Ayer, R., 2008. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9, 171-192.
- 27- Rizzo, L.; 2011. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment 45, 4311-4340.
- 28- Bizani, E., Fytianos, K., Poullos, I., Tsiridis, V., 2006. Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials* 136, 85-94.
- 29- Kusvuran, E., Irmak, S., Yavuz, H.I., Samil, A., Erbatur, O., 2005. Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo dye. *Journal of Hazardous Materials* B119, 109-116.
- 30- Arslan Alaton, I., Teksoy, S., 2007. Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments* 73, 31-39.
- 31- Rizzo, L.; 2011. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment 45, 4311-4340.
- 32- Falzoni, J.; *Rev. Prog. Coloration* 1995, 25, 64.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

- 33- The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments; LUBS, H. A., ed.; A.C.S. Monograph Series; Krieger: Malabar, 1955, p. 555.
- 34- Balfour-Paul, J.; Indigo, British Museum Press: London, 1998.
- 35- Oaks JL, Gilbert M, Virani MZ, Watson RT, Meteyer CU, Rideout BA, Shivaprasad HL, Ahmed S, Chaudhry MJ, Arshad M, Mahmood S, Ali A, Khan AA (2004). "Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan". *Nature* 427 (6975): 630–3.
- 36- Dalrymple, O.K., Yeh, D.H., Trotz, M.A., 2007. Removing pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82, 121-134.
- 37- Rizzo, L., Meric, S., Kassinos, D., Guida, M., Russo, F., Belgiorno, V., 2009b. Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. *Water Research* 43, 979-988.
- 38- Pérez-Estrada, Leonidas A., Malato, Sixto, Aguera, Ana, Fernandez-Alba, Amadeo R., 2007. Degradation of dipyrone and its main intermediates by solar AOPs e identification of intermediate products and toxicity assessment. *Catalysis Today* 129, 207-214.
- 39- Andrezzi, R., Campanella, L., Fraysse, B., Garric, J., Gonnella, A., Lo Giudice, R., Maritta, R., Pinto, G., Pollio, A., 2004. Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals. *Water Science and Technology* 50 (5), 23-28.
- 40- The American Society of Health-System Pharmacists.
- 41- "Vet drug 'killing Asian vultures'", BBC News, 28 January 2004.
- 42- Segura, C., Zaror, C., Mansilla, H.D., Mondaca, M.A., 2008. Imidacloprid oxidation by photo-Fenton reaction. *Journal of Hazardous Materials* 150, 679-686.
- 43- Fernandez-Alba, A.R., Hernando, D., Aguera, A., Caceres, J., Malato, S., 2002. Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. *Water Research* 36, 4255-4262.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

- 44- Evgenidou, E., Fytianos, K., Poullos, I., 2005a. Semiconductorsensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 59, 81-89.
- 45- Evgenidou, E., Fytianos, K., Poullos, I., 2005b. Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A* 175, 29-38.
- 46- Evgenidou, E., Konstantinou, I., Fytianos, K., Poullos, I., 2007b. Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Research* 41, 2015-2027.
- 47- Duhigg, Charles (August 22, 2009). "Debating How Much Weed Killer Is Safe in Your Water Glass". *The New York Times*. http://www.nytimes.com/2009/08/23/us/23water.html?_r=1&hp=&pagewanted=all. Retrieved 2009-09-10.
- 48- "Chemicals in the News: Atrazine". Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority. 2010-06-30. http://www.apvma.gov.au/news_media/chemicals/atrazine.php#what_is. Retrieved 2010-11-28.
- 49- Interim Reregistration Eligibility Decision for Atrazine, U.S. EPA, January, 2003.
- 50- Zeng Y, Sweeney CL, Stephens S, Kotharu P. (2004). Atrazine Pathway Map. Wackett LP. Biodegradation Database.
- 51- Wackett, L. P.; Sadowsky, M. J.; Martinez, B.; Shapir, N. (January 2002). "Biodegradation of atrazine and related s-triazine compounds: from enzymes to field studies". *Applied Microbiology and Biotechnology* 58 (1): 39-45.
- 52- Jennifer Lee (2003-06-19). "Popular Pesticide Faulted for Frogs' Sexual Abnormalities". *The New York Times*.
- 53- Tyrone Hayes, Kelly Haston, Mable Tsui, Anhthu Hoang, Cathryn Haeffele, and Aaron Vonk (2003). "Atrazine-Induced Hermaphroditism at 0.1 ppb in American Leopard Frogs".
- 54- Mizota, K.; Ueda, H. (2006). "Endocrine Disrupting Chemical Atrazine Causes Degranulation through Gq/11 Protein-Coupled Neurosteroid Receptor in Mast Cells". *Toxicological Sciences* 90 (2): 362-8.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

- 55- Early Exposure To Common Weed Killer Impairs Amphibian Development.
- 56- F.V. de Andrade, G.M. de Lima, R. Augusti, M.G. Coelho, J.D. Ardisson, O.B. Romero, A versatile approach to treat aqueous residues of textile industry: The photocatalytic degradation of Indigo Carmine dye employing autoclaved cellular concrete/Fe₂O₃ system, *Chemical Engineering Journal* 180, 2012, 25– 31.
- 57- Rossetti, F. F., Reviakine, I., Textor, M., Characterization of Titanium Oxide Films Prepared by the Template-Stripping Method, *Langmuir* 2003, 19, 10116-10123.
- 58- M.G. Coelho , G.M. de Lima , R. Augusti , D.A. Maria , J.D. Ardisson, New materials for photocatalytic degradation of Indigo Carmine - Synthesis, characterization and catalytic experiments of nanometric tin dioxide-based Composites, *Applied Catalysis B: Environmental* 96, 2010, 67–71.
- 59- J.J.M. Orfao, A.I.M. Silva, J.C.V. Pereira, S.A. Barata, I.M. Fonseca, P.C.C. Faria, M.F.R. Pereira, *J. Colloid Interface Sci.* 296, 2006, 480–489.
- 60- Matos J, Laine J and Hermann J M 1998 *Appl. Catal. B: Environ.* 18, 281.
- 61- Kele T. G. Carvalho, Adilson C. Silva, Luiz C. A. Oliveira, Maraisa Gonçalves e Zuy M. Magriotis, Nióbia Sintética Modificada como Catalisador na Oxidação de Corante Orgânico: utilização de H₂O₂ e O₂ atmosférico como oxidantes, *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1373-1377, 2009.
- 62- Sriwonga, C., Wongnawaa, S., Patarapaiboolchaib, O., Degradation of indigo carmine by rubber sheet impregnated with TiO₂ particles, *ScienceAsia*, 36, 2010, 52–58.
- 63- Subramani, A. K., Byrappa, K., Ananda, S., Lokanatha Rai, K. M., Ranganathaiah, C., Yoshimura, M., Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using TiO₂ impregnated activated carbon, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 30, No. 1, February 2007, pp. 37-41.
- 64- Ali H. Gemeay, Ikhlas A. Mansour, Rehab G. El-Sharkawy, Ahmed B. Zaki, Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 193, 2003 109–120.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

65- Antigoni Achilleos, Evroula Hapeshi, Nikolaos P. Xekoukoulotakis, Dionissios Mantzavinos, Despo Fatta-Kassinou Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis, Chemical Engineering Journal 161, 2010, 53–59.

66- Panshin, S. Y., Carter, D. S., Bayless, E. R., Analysis of Atrazine and Four Degradation Products in the Pore Water of the Vadose Zone Central Indiana, Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 2131-2137.

67- Hyun Jin Choi, Jong Duck Choi, Hyun Kab Kim and Tae Jin Lee, Kinetics of Atrazine Oxidation by UV Radiation and oxalate assisted H₂O₂/UV Processes, Environ. Eng. Res., 2006, Vol 11. No. 1. pp 28-32.

68- Evy Alice Abigail, M. & Nilanjana, Das, Microbial Ddegradation of Atrazine, Commonly Used Herbicide, Evy Alice Abigail, M. & Nilanjana, Das, I.J.A.B.R., VOL. 2(1), 2012, 16-23.

70 - Santos, E.A., Carraschi, S.P., Silva, A.F., Cruz, C., Pitelli, R.A., Correia, N.M., Ecotoxicidade de Atrazina e de Hexazinona para Jovens de Pacu (*Piaractus mesopotamicus*), XXVIII Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas na Era da Biotecnologia.

Capítulo 2

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

1- INTRODUÇÃO

O nióbio, símbolo químico Nb, é um metal importante do ponto de vista tecnológico. Ele é utilizado para aumentar de forma significativa a resistência mecânica do aço, sendo que o aço contendo nióbio (no máximo 0,1%) é principalmente utilizado em gasodutos [1], devido também à alta resistência que este apresenta à corrosão, resistente aos ácidos mais agressivos, como os naftênicos [1]. Além dessa aplicação, a alta estabilidade térmica das ligas contendo nióbio, faz destas os materiais ideais até o momento para se utilizar em propulsores de foguetes [1]. Outra aplicação importante do nióbio é na obtenção de ligas supercondutoras [2]. Essas ligas (principalmente a de NbTi) é muito utilizada em equipamentos de ressonância magnética nuclear figura 1 [3].



Figura 1- Demonstração da levitação de um supercondutor de Nióbio [4].

O elemento nióbio recebeu inicialmente o nome de "colúmbio", dado por seu descobridor Charles Hatchett, em 1801. Não é encontrado livre no ambiente, mas, como niobita (columbita) [5]. O Brasil com reserva de mais de 97% do nióbio mundial, em Catalão e Araxá, é também o maior produtor mundial de nióbio; o consumo mundial

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

é de aproximadamente 37.000 toneladas anuais do minério totalmente brasileiro [6]. Países desenvolvidos gostariam de tê-lo extraído de seus solos, enquanto o Brasil dispensa pouca importância a esse mineral com tão vastas qualidades e de incontáveis aplicações [6].

Devido à semelhança, havia uma grande confusão entre os elementos nióbio e tântalo que só foi resolvida em 1846 por Heinrich Rose e Jean Charles Galissard de Marignac que redescobriram o elemento, os trabalhos de Hatchett não eram de conhecimento de Rose e Marignac que o deram a denominação de nióbio [1].



Figura 2- Mineral contendo Ferro e Nióbio [7].

Como dito anteriormente o nióbio não é encontrado livre na natureza, e sim combinado, como nos minerais columbita $(\text{Fe, Mn})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$, niobita-tantalita $[(\text{Fe, Mn})(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6]$, pirocloro $(\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F})$, e euxenita $[(\text{Y, Ca, Ce, U, Th})(\text{Nb, Ta, Ti})_2\text{O}_6]$. Geralmente os minerais que contêm nióbio também contêm tântalo [8]. O nióbio é um metal dúctil, cinza brilhante, que passa a adquirir uma coloração azulada

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

quando em contato com o ar em temperatura ambiente após um longo período. Suas propriedades químicas são muito semelhantes às do tântalo (elemento químico), que está situado no mesmo grupo da tabela periódica [8].

Talvez a substância mais estável contendo Nb^{5+} é o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). Ele é utilizado na obtenção de cerâmicas eletrônicas, lentes óticas, sensores de pH e em filtros especiais para receptores de TV, dentre outras aplicações [9]. Como perspectiva futura, filmes finos de Nb_2O_5 têm sido produzidos considerando a sua aplicação em materiais eletrocromáticos como janelas inteligentes e espelhos retrovisores [1].

Existem vários trabalhos na literatura que demonstram a atividade fotocatalítica de óxidos de Nióbio (Nb) e também de Titânio (Ti) [10, 11, 12]. Alguns trabalhos também relatam a atividade catalítica de niobatos com metais bivalentes tais como: Ca, Mg, Sr, Sn, Ba, Zn, Cd, Pb [13, 14]. Recentemente pesquisadores relataram a atividade fotocatalítica de soluções sólidas dos niobatos $\text{NaNbO}_3\text{-AgNbO}_3$ preparados por síntese no estado sólido, estes apresentaram boa atividade fotocatalítica para degradação de contaminantes orgânicos em meio aquoso quando ativados por radiação eletromagnética na região do visível [15].

Com base nisso, o objetivo deste trabalho é preparar novos materiais a partir de Nb_2O_5 com propriedades semicondutoras para aplicação em fotocatalise heterogênea. Neste trabalho foram preparados niobatos mistos ($\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_5$ e $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_5$); estes materiais tiveram sua atividade fotocatalítica testada contra uma molécula-alvo, o corante índigo carmim (IC). A atividade fotocatalítica dos materiais foi comparada com a fotólise direta da molécula. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia eletrônica na região do UV-vis. A área superficial dos mesmos foi avaliada pela técnica Brunauer-Emmett-Teller (BET) e ressonância paramagnética eletrônica. A taxa de degradação de cada composto foi determinada pelos dados obtidos a partir de espectroscopia eletrônica (UV-vis.). Novamente os testes de forma utilizados com o objetivo de investigar a toxicidade das soluções geradas após a degradação fotocatalítica.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

2- MATERIAIS E MÉTODOS (PARTE EXPERIMENTAL)

2.1-REAGENTES

Todos os produtos químicos foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI) e utilizados sem purificação adicional. Água deionizada foi usada para preparar as soluções. Sal marinho comercial foi utilizado para preparar o meio de cultura para as Artêmias salina.

2.2-PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

A síntese dos materiais foi conduzida pelo método de síntese no estado sólido. No caso do $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$, nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) foi misturado com dióxido de titânio (TiO_2) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) na proporção molar de 1:2:1. Os reagentes foram pulverizados juntos e, em seguida, aqueceu-se o sistema durante 2 horas a 1100 °C. O procedimento foi o mesmo para sintetizar $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$, porém usando-se nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) ao invés de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$).

2.3-CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

2.3.1. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos com um instrumento D5000 Siemens utilizando uma radiação Cu K_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e um monocromador de grafite no feixe difratado. A velocidade de varredura de 1°min^{-1} foi aplicada para gravar um padrão na faixa de 2θ de 20° - 80° . Silicose foi utilizado como padrão interno.

2.3.2. Espectroscopia eletrônica (UV-vis)

Medidas de espectroscopia na região do UV-Vis foram realizadas usando-se um espectrofotômetro Hitachi U-2010. Essas foram realizadas tanto para estimar o valor da energia de “*band-gap*” dos materiais quanto para acompanhar a taxa de degradação da molécula alvo (índigo carmim). Para acompanhar a diminuição da concentração da molécula de índigo carmim em solução, foi utilizado o λ_{max} da mesma o

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

qual é 610 nm. As medidas foram feitas em um equipamento UV-PC 2401 da empresa Shimadzu no DQ-UFMG.

2.3.3. Medidas de Área superficial BET

A área superficial e as medições de porosidade foram realizadas em um Micromeritics ASAP2010 utilizando N₂ como adsorvente à temperatura do nitrogênio líquido. Antes da adsorção de N₂, o material foi desgaseificado a 200 °C durante 3 horas, a fim de desorver as impurezas e/ou umidade a partir da sua superfície. A área de superfície total foi calculada a partir das isothermas de adsorção de N₂, utilizando o método BET e a área da superfície de microporos foi derivada a partir da curva de t-trama.

2.3.4. Ressonância Paramagnética Eletrônica

Medidas de ressonância paramagnética eletrônica (ERP) foram realizados em espectrômetro Miniscope MS400 (Magnetech, Alemanha), utilizando os seguintes parâmetros: potência de microondas de 10 mW, tempo de varredura 60 s, campo de modulação 2G, 100 kHz, no centro do campo 335 mT, 3 varreduras. As medidas de RPE foram realizadas à temperatura ambiente com as amostras na forma de pó em tubos de quartzo (Wilmad).

2.4-EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS

O composto preparado (30 mg) foi adicionado a uma solução aquosa (50 mL) de índigo carmim (30 mg L⁻¹) em um béqueres de 100 mL. Em seguida, o sistema foi exposto à radiação ultravioleta (luz UV: Philips HPL-N, 36 W, de comprimento de onda variando de 200 a 400 nm). Para todos os ensaios, alíquotas foram retiradas em tempos de 0, 30, 60, 120, 180 e 240 min e filtradas através de um filtro de 0,45 µm (Millipore, Jaffrey) para eliminar as partículas sólidas. Após essa etapa as soluções foram mantidas ao abrigo da luz em um refrigerador antes de serem analisadas por espectroscopia eletrônica (UV-vis.).

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

2.5-TESTE DE ECO-TOXICIDADE

Testes de toxicidade foram feitos com o objetivo de avaliar a toxicidade das soluções geradas após a degradação pelos sistemas Niobatos/UV. Os testes foram realizados frente ao micro-crustáceo *Artêmia Salina*. Após o período de incubação, os indivíduos de *Artemia Salina* foram expostos às soluções de interesse por 48 e 96 horas. As soluções à que as *Artemias* foram expostas são provenientes da degradação do índigo camim, no processo de fotocatalise com os titanoniobatos obtidos. Foram utilizados tubos de ensaio graduados e os ensaios foram feitos em triplicata com dez indivíduos em cada tubo.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- Caracterização dos óxidos mistos

3.1.1- Difração de raios X

A difração de raios-X de pó foi utilizada para investigar as fases cristalinas presentes nos materiais. De acordo com os resultados, obtidos para o primeiro material, que será chamado de Cu-Nb, verificou-se que o mesmo após o aquecimento possui duas fases contendo nióbio: titanio-niobato de cobre ($\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$) e niobato de titânio ($\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$) (Figura 3). Portanto, a rota de síntese conduziu a uma mistura e não a um material com apenas uma fase cristalina. Vale ressaltar que, apesar dessas duas fases, o material apresenta aspecto uniforme. A Figura 4 mostra o difratograma do material que contém níquel (Ni-Nb), onde é possível observar a presença de duas fases similares às dos materiais acima, porém com Ni (II), ($\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$). A fase ($\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$) já tinha sido observada no material anterior. Esse material também se apresenta visualmente uniforme.

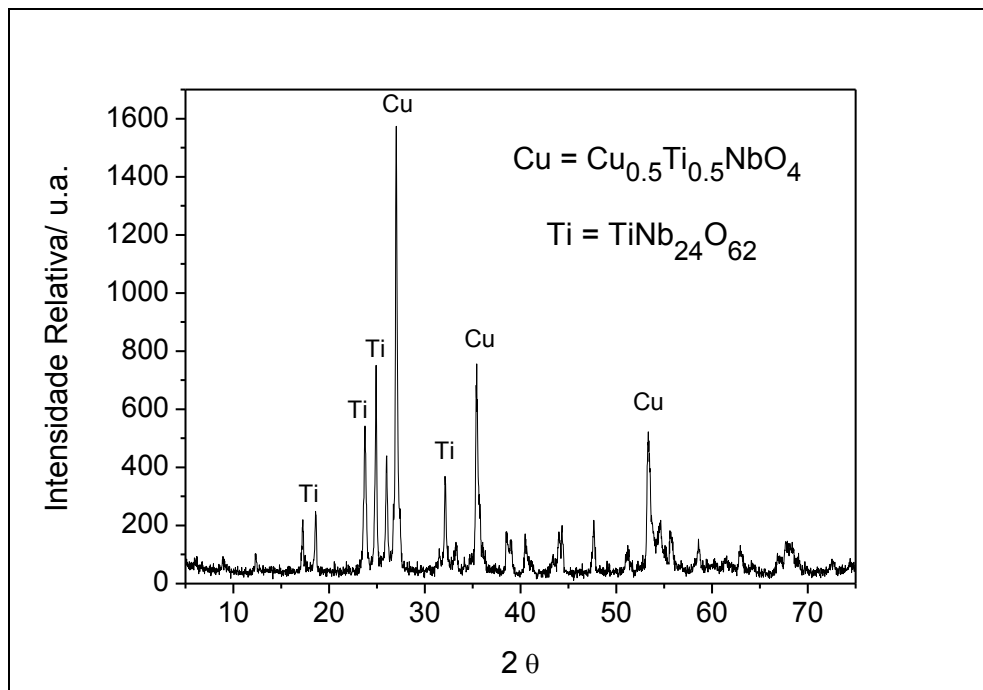


Figura 3- Difratograma do material ($\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$)/($\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$).

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

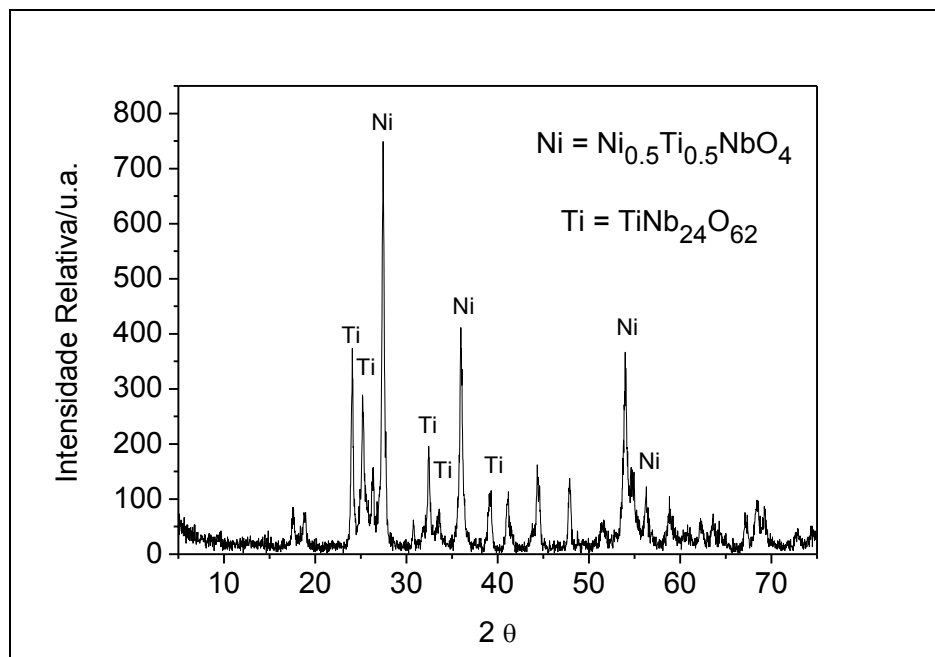


Figura 4- Difratoograma do composto $(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4)/(\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62})$.

A identificação das fases cristalinas obtidas por difração de raios-X de pó foi realizada por comparação do difratograma de raios-X da amostra analisada com o banco de dados PDF2 do ICDD- International Center for Diffraction Data/JCPDS- Joint Committee on Powder Diffraction Standards, e com o auxílio do software search-match. As fichas cristalográficas referentes às fases cristalinas identificadas são: $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ (46-524), $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ (72-1655) e $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ (52-1875).

3.1.2-Ressonância Paramagnética Eletrônica dos niobatos

A Figura 5 mostra os espectros de RPE das amostras na forma de pó de ambos materiais (a) CuTiNbO_4 e (b) NiTiNbO_4 . Os espectros de RPE são típicos para os metais de transição Cu e Ni, ambos no estado de oxidação 2+. Para Cu^{2+} ($3d^9$) e Ni^{2+} ($3d^8$), os espectros são caracterizados por um *spin* $S = 1/2$ e $S = 1$, respectivamente. Para Cu^{2+} , a simulação dos espectros foi feita usando uma rotação (Hamiltoniana $H = \beta S g B + S A I$), em que o primeiro e o segundo termo representam a interação eletrônica de Zeeman e hiperfina, respectivamente. Os símbolos têm os seus significados usuais. Para Ni^{2+} , o Hamiltoniano de *spin* é dado por $H = \beta S g B + S D$

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

S, onde o último termo é devido à estrutura eletrônica fina. Os parâmetros Hamiltonianos de spin, para Cu^{2+} são: $g_1 = 2,18$, $g_2 = 2.15$ e $g_3 = 2.01$ e interação hiperfina assimétrica $A_1 = 80$ G, A_2 e $A_3 \approx 0$ G. Os parâmetros Hamiltonianos de *spin* para o Ni^{2+} são: $g = 2.38$ e $D = 400$ G. Os parâmetros indicam ambientes de baixa simetria [16].

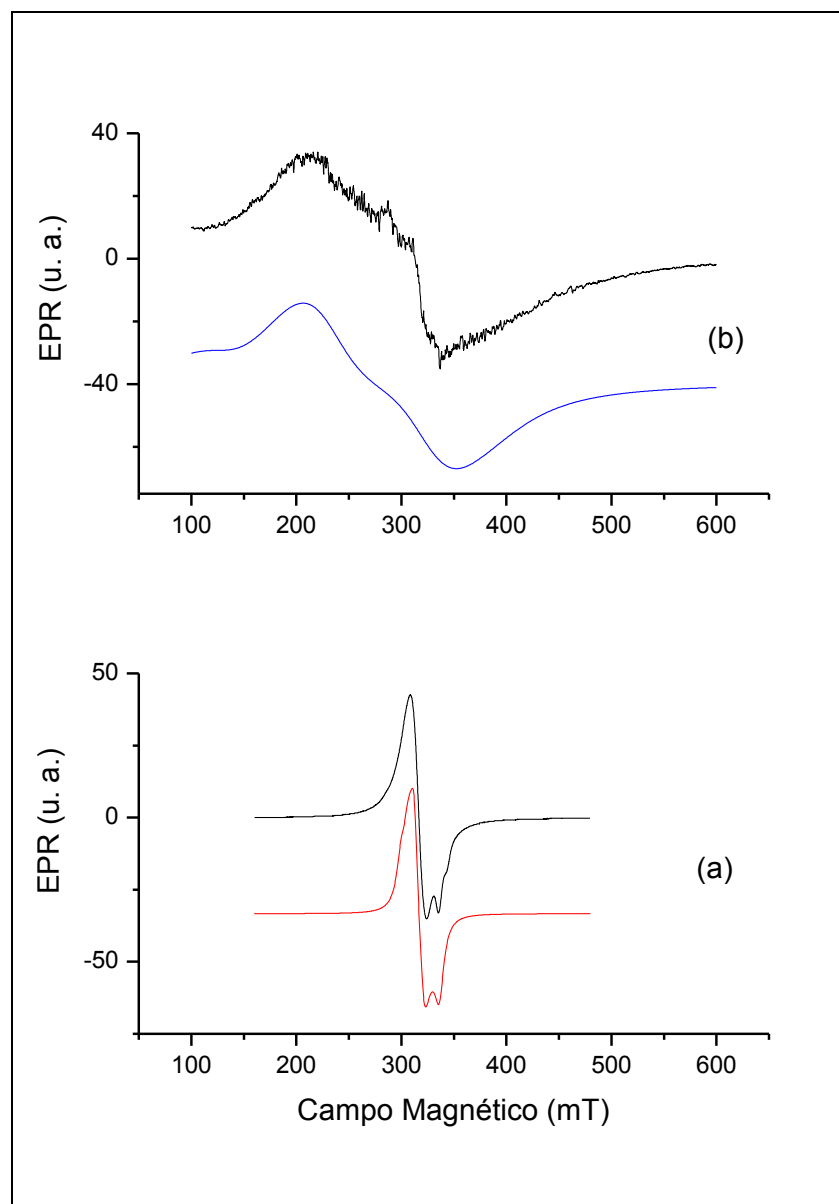


Figura 5- Espectros de EPR dos niobatos. (a) CuTiNbO_4 e (b) NiTiNbO_4 .

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

3.1.3-Espectroscopia de absorção na região do UV-vis dos niobatos

Com as medidas de UV-vis foi possível estimar o valor da energia de *band-gap* dos materiais preparados. O valor encontrado é em torno de 2,9 eV para o Cu-Nb (a), e 2,7 eV para o Ni-Nb (b) (Figura 6). Os valores de energia de *band-gap* encontrados para os materiais são promissores, uma vez que eles têm valores menores de *gap* do que o TiO₂, que é o semiconductor mais conhecido e utilizado [17].

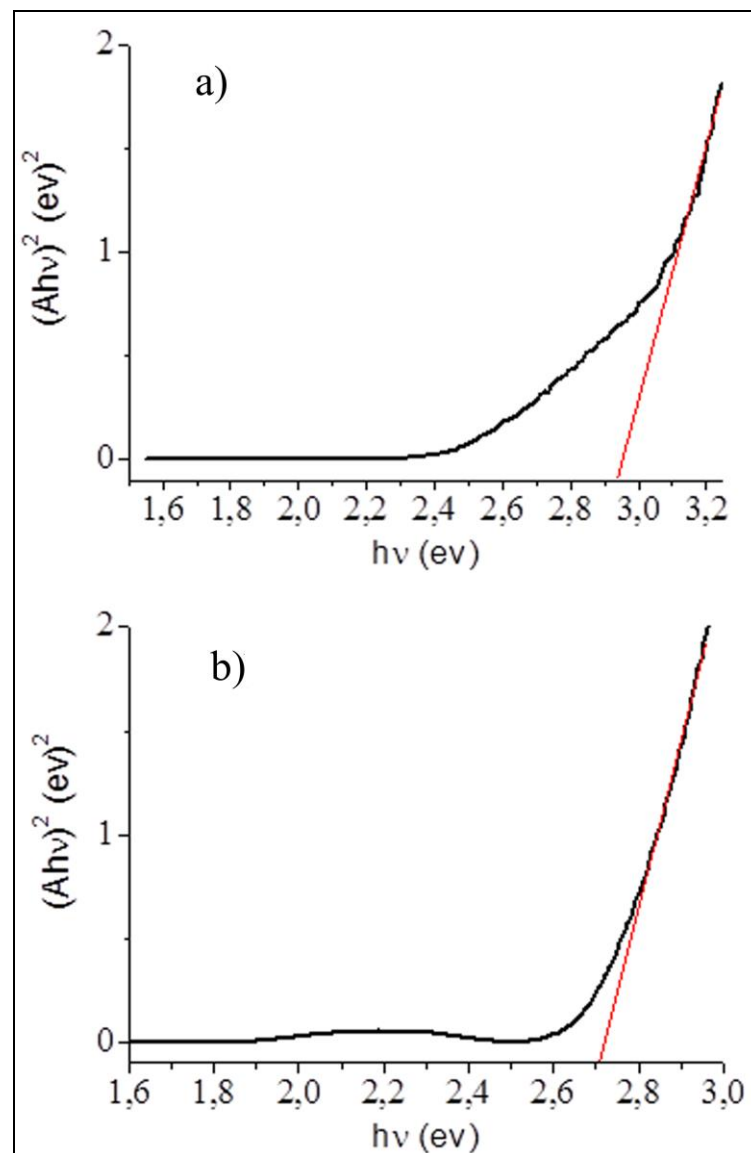


Figura 6- Espectros UV-vis dos materiais: (a) $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4)/(\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62})$ e (b) $(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4)/(\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62})$.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

Na verdade esses resultados são bem interessantes, pois, torna viável técnica-mente a utilização desses materiais como fotocatalisadores. Um problema é que não é possível atribuir qual fase cristalina dos materiais é responsável por esse valor de *gap*.

3.1.4 Área de superfície BET

As medidas de área superficial revelaram que os materiais preparados, Cu-Nb e Ni-Nb apresentaram área superficial específica de $0,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $2,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Os valores são relativamente baixos e possivelmente se devem à rota de síntese adotada. Devido à alta temperatura a que os reagentes tiveram que ser elevados para alcançar os produtos, existe grande coalescência das partículas de produtos formados. Sendo assim não causa grandes surpresas o fato de a área superficial dos materiais se apresentarem quase insignificantes.

3.2-Degradação fotocatalítica do Índigo Carmim conduzida pelos materiais

A degradação das soluções de índigo pelos sistemas Cu-Nb/UV, Ni-Nb/UV e UV, foi acompanhada tendo como parâmetro de medida a absorbância a 610nm. Como pode ser observado na Figura 7, quando se utiliza os sistemas Cu-Nb/UV e Ni-Nb/UV o percentual de remoção é maior do que somente UV. O resultado é ainda mais significativo quando se compara o $t_{1/2}$ para cada processo. Para o material Cu-Nb o $t_{1/2}$ é de aproximadamente 30 min., enquanto que para Ni-Nb $t_{1/2}$ é aproximadamente 52 min.. Para a fotólise o $t_{1/2}$ é aproximadamente 88 min. Esse resultado mostra que existe grande diferença no percentual de remoção, entre os processos. Desta forma isso torna justificável a utilização dos mesmos para melhor eficiência no processo de remoção do corante índigo carmim. Resultados semelhantes são encontrados na literatura, incluindo a fotólise do índigo carmim [18, 19, 20]. A comparação direta entre os nossos resultados e os da literatura, porém, é desaconselhável, uma vez que são muitas variáveis que influenciam em um sistema catalítico. O fato de os materiais neste trabalho possuírem área superficial pequena é algo que dificulta uma comparação direta [21].

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

Outra comparação viável nesse caso é feita com base nas inclinações das retas referentes aos processos. Estas representam as taxas de variação da concentração do índigo em função do tempo. Para os materiais preparados (Cu-Nb e Ni-Nb) estas são -1,7 e -1,23 (Δ remoção/min), respectivamente. No entanto para o processo de fotólise a inclinação é de apenas -0,17 (Δ remoção/min). Esse resultado mostra que na presença dos materiais preparados nesse trabalho a taxa de remoção do corante em solução é bem mais pronunciada. Essa última discussão corrobora a anterior, de que é justificável utilizar os materiais aqui preparados.

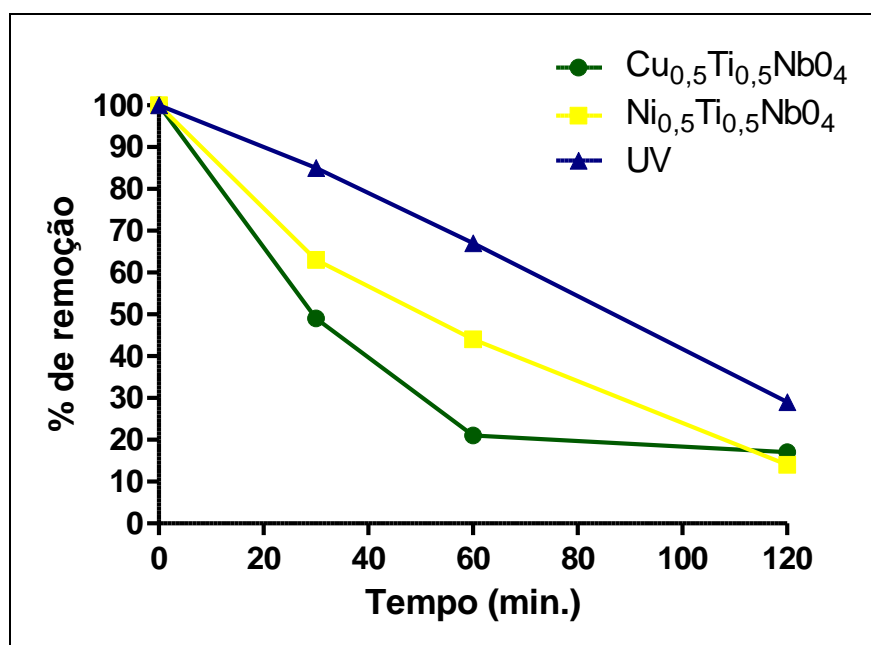


Figura 7- Variação da absorbância em função do tempo para as soluções de índigo degradadas pelos niobatos e também por radiação UV.

Pode-se notar que a área superficial nesse caso não teve grande influência na atividade fotocatalítica dos materiais. Se for comparado o percentual de remoção do índigo em solução com 60 min de reação, o material Cu-Nb tem melhor eficiência do que Ni-Nb e no entanto tem área superficial 4 vezes menor.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

3.3-Testes biológicos

Testes ecotoxicológicos contra *Artêmia Salina* foram realizados para comparar a toxicidade das soluções originais com os das alíquotas recolhidas após 120 minutos de exposição aos sistemas $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4/\text{UV}$ e $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4/\text{UV}$. Os resultados mostraram diferenças insignificantes entre a toxicidade das soluções geradas após a exposição do substrato com o sistema catalítico e a solução inicial. Estes resultados são consistentes com os encontrados na literatura para o mesmo substrato em sistemas semelhantes [20].

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A preparação dos materiais pelo método de síntese em estado sólido com os óxidos e carbonatos como precursores foi satisfatório, uma vez que o material desejado foi obtido, embora não de forma pura.

Os materiais preparados mostraram absorções na região do UV características dos semicondutores, mostrando desta forma ser possível utilizá-los como fotocatalisadores.

Os materiais apresentaram boa atividade fotocatalítica para a degradação do índigo carmim, apesar de ter área superficial muito baixa. Isso ficou evidenciado principalmente quando comparamos os $t_{1/2}$ dos processos fotocatalíticos e fotolíticos, bem como as inclinações das curvas pertencentes aos mesmos processos. Notadamente em alguns intervalos os materiais degradam de forma mais eficiente a solução de índigo carmim.

Finalmente, foi verificado um resultado significativo, quando os testes de toxicidade indicam que os produtos de degradação (soluções geradas após a degradação) exibem um nível de toxicidade semelhante ao da solução de partida. Isso traz grande benefício uma vez que a solução antes do tratamento era colorida e após o mesmo tornou-se incolor, sem porém gerar sub-produtos mais tóxicos.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Sousa, R. M. F., Fernandes, L. E., Guerra, W., Quím. Nova, Vol. 35, Nº 1, 2013, 68-69.
- 2- Ferreira, G.A.L.; Mól, G.S., Silva, R.R. Criogenia e supercondutividade. Química Nova na Escola, v. 3, 1996, 8-10.
- 3- CBMM. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Usos e usuários finais de nióbio. Disponível em <http://www.cbmm.com.br/portug/capitulos/uses/use&user.htm>. Acessado em: 25 set. 2014.
- 4- http://www.brasilwiki.com.br/fotos/noticia_4354.jpg.
- 5- Griffith, W.P., Morris, P.J.T. Charles Hatchett FRS (1765- 1847), chemist and discoverer of niobium. Notes & Records of the Royal Society, v. 57, 2003, 299-316.
- 6- DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. Nióbio. Disponível em <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/niobio.pdf>. Acessado em: 25 set. 2014.
- 7(<http://www.debatesculturais.com.br/wpcontent/uploads/2013/11/OESTRAT%C3%89GICO-NI%C3%93BIO.jpg>).
- 8- Ayanda, O.S., Adekola, F.A. A review of niobium-tantalum separation in hydro-metallurgy. Journal of Minerals & Materials Characterization & engineering, v. 10, p. 245-256, 2011.
- 9- Zurer, P.S.C., Washington, P.T., Nióbio. Disponível em <http://pubs.acs.org/cen/80th/niobium.html#top>. Acessado em: 25 set. 2014.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

10- Osterloh F.E., Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 35.

11- Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, *Nature* 414 (2001) 625.

12- K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature* 440 (2006) 295.

13- K. Domen, M. Hara, J.N. Kondo, T. Takata, A. Kudo, H. Kobayashi, Y. Inoue, *Korean J. Chem. Eng.* 18 (2001) 862–866.

14- Cho IS, Bae ST, Yim DK, Kim DW, Hong KS., Preparation, characterization, and photocatalytic Properties of CaNb_2O_6 Nanoparticles, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2009, 92, 506-10.

15- G.Q. Li, T. Kako, D. Wang, Z. Zou, J. Ye, J., Composition dependence of the photophysical and photocatalytic properties of $(\text{AgNbO}_3)_{1-x}(\text{NaNbO}_3)_x$, *Solid State Chem.*, 2007, 180, 2845.

16- Abragam, A., Bleaney, B., *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford (1970).

17- Xiaobo Chen and Samuel S. Mao, *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications*, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2891-2959.

18- Andrade, F.V., Lima, G.M., Augusti, R., Coelho, M.G., Ardisson, J.D., Romero, O.B., A versatile approach to treat aqueous residues of textile industry: The photocatalytic degradation of Indigo Carmine dye employing autoclaved cellular concrete/ Fe_2O_3 system, *Chemical Engineering Journal* 180, 2012, 25– 31.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

19- Coelho, M.G., Lima, G.M., Augusti, R., Maria, D.A., Ardisson, J.D., New materials for photocatalytic degradation of Indigo Carmine - Synthesis, characterization and catalytic experiments of nanometric tin dioxide-based Composites, Applied Catalysis B: Environmental 96, 2010, 67–71.

20- Andrade, F.V., Lima, G. M., Augusti, R., Coelho, M. G., Assis, Y. P. Q., Machado, I. R. M., A new material consisting of TiO₂ supported on Nb₂O₅ as photocatalyst for the degradation of organic contaminants in aqueous medium, J. Environ. Chem. Eng. (2014).

21- Riwonga, C., Wongnawaa, S., Patarapaiboolchaib, O., Degradation of indigo carmine by rubber sheet impregnated with TiO₂ particles, ScienceAsia, 36, 2010, 52–58.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

CONCLUSÃO GERAL

Os materiais obtidos e descritos em ambos os capítulos se mostraram eficientes na remoção de moléculas orgânicas (contaminantes emergentes) em meio aquoso. Embora tenham sido eficientes é possível melhorá-los em termos de eficiência. A melhoria da eficiência pode ser conseguida utilizando reatores melhor projetados, lâmpadas que emitam radiação em faixas diferentes do espectro (UVA, UVB e UVC) e variando a quantidade de catalizador em solução.

No primeiro capítulo foram preparados três materiais de TiO_2 suportado em diferentes matrizes. Os três materiais se mostraram eficientes como fotocatalisadores. Particularmente o material TiO_2/CCA se mostrou uma tecnologia interessante para uma aplicação prática. Esse material além de estar na forma de blocos possui a interessante propriedade de flutuar em solução. Com isso sua remoção da solução é facilitada uma vez, que ele não está na forma de pó. O fato de ser flutuante torna desnecessária agitação mecânica, além disso, aproveita melhor a radiação incidente e o oxigênio dissolvido em solução, fatores de extrema relevância no processo de fotocatalise.

Uma diminuta contribuição foi dada à química do nióbio, uma vez os materiais preparados com o óxido deste metal apresentaram boa atividade fotocatalítica para remoção do índigo carmim. Vale ressaltar aqui que o nióbio é um metal muito importante do ponto de vista tecnológico, e ainda pouco explorado por pesquisadores brasileiros, lembrando ainda que o nosso país tem a maior reserva de nióbio do planeta. Os óxidos mistos de nióbio foram obtidos por síntese no estado sólido. Esta rota não proporciona materiais com área superficial relevante, devido à alta temperatura da síntese provavelmente houve coalescência dos mesmos. Apesar disso, os materiais mostraram-se eficientes na remoção de moléculas de índigo em solução.

Pode-se dizer que foram obtidas informações relevantes referentes aos mecanismos de fotodegradação das moléculas-alvo, pois existem indícios de que a degradação ocorra por uma via preferencial. Observou-se que geralmente os produtos de degradação para uma mesma molécula são os mesmos (com poucas variações), independentemente do sistema fotocatalítico utilizado.

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

O estudo de eco-toxicidade com *Artêmia Salina* se mostrou eficiente para investigar a toxicidade de soluções de atrazina. As *Artêmias* não se mostraram sensíveis às soluções de índigo carmim e diclofenaco, ou as soluções destas moléculas e de seus produtos de degradação realmente não são tóxicos.

Por fim o presente trabalho provavelmente deu uma pequena contribuição à química ambiental em seus vários seguimentos. Para os materiais do TiO₂ suportado, foram usados suportes inéditos abrindo possibilidade de aprimorá-los e usa-los em outros trabalhos. Vale ressaltar que esses suportes têm relativamente baixo custo e um deles é proveniente de um rejeito ambiental (hidroxiapatita).

Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

ANEXOS

Publicações:

Fabrício V. de Andrade, Geraldo M. de Lima, Rodinei Augusti, Márcio G. Coelho, Yola P.Q. Assis, Isla R.M. Machado. A new material consisting of TiO_2 supported on Nb_2O_5 as photocatalyst for the degradation of organic contaminants in aqueous medium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2, 2352–2358.

F.V. de Andrade, G.M. de Lima, R. Augusti, J.C.C. da Silva, M.G. Coelho, R. Panigo, I.R. Machado. A novel TiO_2 /autoclaved cellular concrete composite: From a pre-cast building material to a new floating photocatalyst for degradation of organic water contaminants. *Journal of Water Process Engineering*, 2015, 7, 27–35.