

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

MÁRCIO GUIMARÃES COELHO

**Obtenção e caracterização de materiais
catalisadores da oxidação de contaminantes em
solução aquosa**

**Belo Horizonte
2010**

UFMG/ICEx/DQ – 813^a
T. 342^a

MÁRCIO GUIMARÃES COELHO

Obtenção e caracterização de materiais catalisadores da oxidação de contaminantes em solução aquosa

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

**Belo Horizonte
2010**

Coelho, Márcio Guimarães

C672o Obtenção e caracterização de materiais catalisadores
2010 da oxidação de contaminantes em solução aquosa./ Márcio
T Guimarães Coelho.2010.

xvii; 76 f. : il.

Orientador: Geraldo Magela de Lima.

Co-Orientador: Rodinei Augusti

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

Bibliografia p.70-74

1.Química inorgânica - Teses 2.Catalisadores -
Teses 3.Nanomateriais - Teses I.Lima, Geraldo
Magela, Orientador. II.Augusti, Rodinei, Co-
Orientador. Título

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br



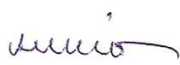
**"Obtenção e Caracterização de Materiais Catalisadores da Oxidação de
Contaminantes em Solução Aquosa"**

Márcio Guimarães Coelho

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Geraldo Magela de Lima - Orientador
UFMG


Prof. Rodinei Augusti - Co-Orientador
UFMG


Prof. Rubens Martins Moreira
CDTN/CNEN


Prof. Jonas Leal Neto
UFLA


Prof. Vito Modesto De Bellis
UFMG


Prof. Helmuth Guido Siebald Luna
UFMG

Belo Horizonte, 09 de abril de 2010.

Agradecimentos

A Deus, minha inspiração e meu refúgio em meio a qualquer situação.

À Paula, pela paciência, apoio, incentivo, ajuda e por tudo que tem sido em minha vida.

Aos meus filhos Daniel e Rafael, pelos momentos maravilhosos juntos.

Aos meus pais, pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida.

Aos meus irmãos, Irene, Ione, Cláudio e Gleison que sempre me incentivaram.

À Laura por toda ajuda e incentivo.

Ao Geraldo, minha sincera gratidão, pela orientação, por acreditar no meu trabalho e ter me dado a liberdade de colocar minhas idéias em prática.

Ao Rodinei, pelo apoio, paciência, disponibilidade, ensinamentos transmitidos e, por ser esta pessoa simples e esse profissional que me inspira.

Aos amigos Wellerson, Fabrício e Rogério por tantos momentos juntos, a caminhada junto com vocês se tornou mais fácil.

Aos atuais e antigos colegas do Laboratório 291: Jonas, Dani, Flaviana, Vítório, Luciana(s), Camila, Fabiane, Guilherme, Fabiana e aos alunos de IC.

Aos colegas dos laboratórios 167, 171 e 173 pela amizade.

Ao José Domingos Ardisson, Daniel Andrada e Max Passos pesquisadores do CDTN pela cooperação e amizade. Ao professor Ary do ICB, pelos ensaios realizados.

Aos professores e funcionários do departamento de química, por tantos ensinamentos compartilhados.

À secretaria da pós – graduação, pela atenção e disponibilidade.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Materiais de “Sn” e “Al”, com diferentes razões em massa Sn/Al₂O₃, foram obtidos, caracterizados e testados como catalisadores da oxidação do corante índigo carmim(IC). A caracterização dos materiais comprovou a presença de Sn(IV) em todas as amostras. Observou - se apenas uma fase, o SnO₂. O tamanho de partícula obtido foi de 22 a 36 nm. Os testes fotocatalíticos comprovaram a fotoatividade deste material. O corante IC foi completamente degradado gerando produtos, cujo mecanismo de degradação foi proposto com base nos resultados de ESI-MS.

Materiais de “Sn” e “Ti”, com diferentes razões em massa Sn/TiO₂, também foram obtidos, caracterizados e testados como catalisadores da oxidação dos corantes índigo carmim e azul de metileno. Observou-se presença de Sn(IV) em todas as amostras, nas amostras TS₁₅ e TS₃₀ tratadas em atmosfera de H₂, há também a presença de Sn(0). Houve formação de TiO₂ na fase anatásio. Os valores de “band gap” dos materiais foram obtidos a partir da análise dos resultados de UV/Vis, os valores obtidos variam de 3,16 a 3,22 eV. Nas micrografias obtidas, não é possível diferenciar os óxidos de estanho e titânio nas amostras, com exceção das amostras TS₁₅ e TS₃₀ obtidas em H₂ onde foi possível observar a presença de esferas brancas devido à formação de Sn(0). Os materiais apresentaram menor área superficial quando tratados em atmosfera de H₂, nos materiais tratados em atmosfera de O₂, a medida que a proporção de “Sn” nas amostras é aumentada, há um aumento da área superficial até que a relação em massa, Sn/TiO₂, seja de 0,30. Os materiais foram testados na reação

de descoloração dos corantes IC e AM. O mecanismo de degradação dos corantes também foi proposto com base nos resultados de ESI-MS.

Por fim, foi obtido, caracterizado e testado na reação de oxidação do corante IC, um material constituído de Fe^{3+} dopado em pó de osso bovino. Os espectros de Mössbauer de ^{57}Fe , indicam a existência de Fe^{3+} e Fe^{2+} no material. Trata-se de um composto amorfo. Este apresentou maior área superficial depois de impregnado e tratado termicamente, sendo ativo na reação de oxidação do corante IC. O mecanismo envolvido na reação de degradação foi proposto, com base nos resultados obtidos por ESI-MS e está de acordo com o que foi proposto para os outros materiais já mencionados.

Foram realizados testes citotxicológicos preliminares com as soluções do corante IC, antes e após sua degradação. Observou-se que estas apresentam a mesma citotoxicidade.

Abstract

"Sn" and "Al" materials, with different reasons in Sn/Al₂O₃ mass were obtained, characterized and tested as catalysts for the oxidation of indigo carmine dye. The characterization of the materials confirmed the presence of Sn (IV) in all samples. It was observed only one phase, the SnO₂. The particle size obtained was 22 to 36 nm. The photocatalytic tests showed the photoactivity of this material. The IC dye was completely degraded generating products, which the degradation mechanism was proposed based on the results of ESI-MS. Materials of "Sn" and "Ti", with different reasons Sn/TiO₂ mass, were also obtained, characterized and tested as catalysts for the oxidation of the dye indigo carmine and methylene blue (MB). It was observed the presence of Sn(IV) in all samples, the TS₁₅ and TS₃₀ samples treated in H₂ atmosphere, there is also the presence of Sn(0). There was formation of TiO₂ anatase phase. The values of band gap of the materials were obtained from the analysis of the UV / Vis results, the values obtained range from 3.16 to 3.22 eV. In the micrographies obtained, it is not possible to differentiate between oxides of tin and titanium in the samples, except for TS₁₅ and TS₃₀ samples obtained in H₂ wave we observed the presence of white spheres due to the formation of Sn(0). The materials showed less surface area when treated in H₂ atmosphere, in the material treated in an atmosphere of O₂, as the proportion of "Sn" in the samples is increased, there is an increase in surface area until the mass ratio, Sn / TiO₂, is of 0.30. The materials were tested in the reaction of discoloration of IC and MB dyes. The mechanism of degradation of dyes was also proposed based on the results of ESI-MS.

Finally, it was obtained, characterized and tested in the oxidation of IC dye, a material consisting of Fe^{3+} doped in powder of bovine bone. The Mössbauer spectra of Fe indicate the existence of Fe^{3+} and Fe^{2+} in the material. This is an amorphous composite. This showed a higher surface area after impregnated and heat-treated, and it was active in the reaction of the oxidation of the IC dye. The mechanism involved in the reaction of degradation was proposed based on the results obtained by ESI-MS and is according to what was proposed for the other materials mentioned above. Cytotoxic test were performed with the primary color IC solutions, before and after degradation. It was observed they have the same cytotoxicity.

Sumário

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS	xvi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	
1.1- Fotocatálise heterogênea.....	4
1.2 - Espectrometria de massas com fonte de ionização eletrospray.....	8
1.3 – Objetivo do trabalho.....	11
CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 - Reagentes.....	13
2.2 - Equipamentos	13
2.3 - Obtenção de materiais de estanho e alumínio.....	16
2.4 - Obtenção de materiais de estanho e titânio.....	16
2.5 - Obtenção de Fe ³⁺ suportado em osso bovino.....	17

2.6 - Testes fotocatalíticos.....	17
2.7 - Teste citotóxicológico preliminar.....	19

CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.1 - Caracterização dos materiais de estanho e alumínio.....	22
3.2 - Caracterização dos materiais de estanho e titânio.....	27
3.3 - Caracterização do material composto por Fe ³⁺ suportado em osso bovino.....	41

CAPÍTULO 4 - TESTES FOTOCATALÍTICOS E CITOTÓXICOLOGICO

4.1 - Análise UV/Vis dos corantes AM e IC	45
4.2 - Testes com o material de estanho e alumínio.....	47
4.3 – Testes com o material de estanho e titânio.....	53
4.3.1 – Degradação do corante IC.....	53
4.3.2 – Degradação do corante AM.....	57
4.4 – Testes com o compósito de Fe ³⁺ suportado em pó de osso bovino.....	61
4.5 – Teste citotóxicológico preliminar.....	64

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO

66

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

69

ANEXOS.....	75
--------------------	-----------

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Esquema de um semicondutor.....	5
Figura 1.2	Representação esquemática da fotocatalise.....	6
Figura 1.3	Representação esquemática da formação e recombinação do par e ⁻ /h ⁺ na superfície do semicondutor.....	7
Figura 1.4	Mecanismo da fonte eletrospray.....	10
Figura 1.5	Representação esquemática da formação e recombinação do par e ⁻ /h ⁺ na superfície do semicondutor.....	12
Figura 2.1	Representação dos corantes AM e IC.....	18
Figura 2.2	Esquema do reator UV.....	19
Figura 3.1	Espectro de Mössbauer de ¹¹⁹ Sn dos materiais dos materiais de estanho e alumínio.....	23
Figura 3.2	Difratogramas das amostras de estanho e alumínio.....	25
Figura 3.3	Espectros de análise por energia dispersiva de raios – X.....	26
Figura 3.4	Imagens de MEV dos materiais de estanho e alumínio.....	27
Figura 3.5	Curva TG obtida em ar, a 10 °C / min., do precursor do material TS ₀	28
Figura 3.6	Curva TG obtida em ar, a 10 °C / min., do precursor do material TS ₅	28
Figura 3.7	Curva TG obtida em ar, a 10 °C / min., do precursor do material TS ₁₀	29

Figura 3.8	Curva TG obtida em ar, a 10 °C / min., do precursor do material TS ₃₀	29
Figura 3.9	Espectro de Mössbauer de ¹¹⁹ Sn dos materiais: a = TS ₅ , TS ₁₅ e TS ₃₀ a 550 °C em atmosfera de O ₂ e TS ₅ a 550 °C em atmosfera de H ₂ , b = TS ₁₅ 550 °C em atmosfera de H ₂ e c = TS ₃₀ a 550 °C em atmosfera de H ₂	30
Figura 3.10	Difratogramas da amostra: (a) TS ₃₀ a 550°C e H ₂ e (b) demais materiais de “Sn” e “Ti”..	32
Figura 3.11	Espectro de análise por energia dispersiva de raios – X dos materiais: a = TS ₀ a 550 °C em O ₂ , b = TS ₀ a 550 °C em H ₂ , c = TS ₅ a 550 °C em O ₂ e d = TS ₅ a 550 °C em H ₂ , e = TS ₁₅ a 550 °C em O ₂ , f = TS ₁₅ a 550 °C em H ₂ , g = TS ₃₀ a 550 °C em O ₂ e h = TS ₃₀ a 550 °C em H ₂	33
Figura 3.12	MEV dos materiais: a = TS ₀ a 550 °C, b = TS ₅ a 550 °C, c = TS ₁₅ a 550 °C e d = TS ₃₀ a 550 °C.....	34
Figura 3.13	Gráfico de (Ah _v) ² em função de h _v onde a = SnO ₂ , b = TS ₀ a 550 °C em O ₂ , b = TS ₀ a 550 °C em H ₂ , b = TS ₅ a 550 °C em O ₂ , b = TS ₅ a 550 °C em H ₂ , b = TS ₁₅ a 550 °C em O ₂ , b = TS ₁₅ a 550 °C em H ₂ , b = TS ₃₀ a 550 °C em O ₂ , b = TS ₃₀ a 550 °C em H ₂ ,.....	35
Figura 3.14	Isoterma de adsorção/desorção do material TS ₀ a 550 °C.....	37

Figura 3.15	Isoterma de adsorção/desorção do material TS ₅ a 550 °C em O ₂	37
Figura 3.16	Isoterma de adsorção/desorção do material TS ₁₅ a 550 °C em O ₂	38
Figura 3.17	Isoterma de adsorção/desorção do material TS ₁₅ a 550 °C.....	38
Figura 3.18	Isoterma de adsorção/desorção do material TS ₀ a 550 °C em H ₂	39
Figura 3.19	Isoterma de adsorção/desorção do material TS ₅ a 550 °C H ₂	39
Figura 3.20	Isoterma de adsorção/desorção do material TS ₁₅ a 550 °C H ₂ ..	40
Figura 3.21	Isoterma de adsorção/desorção do material TS ₃₀ a 550°C.....	38
Figura 3.22	Espectro de Mössbauer de Fe do composto de Fe ³⁺ suportado em pó de osso bovino.....	42
Figura 3.23	Difratograma do composto de Fe ³⁺ suportado em pó de osso bovino.....	43
Figura 4.1	Espectros de absorção na região do UV/Vis dos corantes IC e AM.....	46
Figura 4.2	Curva de calibração para as soluções dos corantes AM e IC....	46
Figura 4.3	Gráfico de C _f / C _o em função do tempo, para reação da descoloração do IC, utilizando - se diferentes catalisadores.....	48
Figura 4.4	Espectro de UV/Vis da solução do corante IC e de alíquotas em diferentes tempos de reação, utilizando – se o material Al ₃₀ como catalisador.....	48

- Figura 4.5 (a) ESI(-)-MS da solução aquosa inicial do corante indigo carmim (1) (b) ESI(-)-MS de uma alíquota da solução depois de decorridos 40 minutos de reação, utilizando – se o catalisador AIS₃₀..... 50
- Figura 4.6 Gráfico de C_f / C_o em função do tempo, para reação da descoloração do IC, utilizando - se os catalisadores: (a) - TS₀ obtido em O₂, (b) - TS₅ obtido em O₂, (c) - TS₁₅ obtido em O₂,(d) - TS₃₀ obtido em O₂, (e) - TS₀ obtido em H₂, (f) - TS₅ obtido em H₂, (g) - TS₁₅ obtido em H₂ e (h) - TS₃₀ obtido em H₂..... 54
- Figura 4.7 Espectro de UV/Vis da solução do corante IC e de alíquotas em diferentes tempos de reação, utilizando – se o TS₃₀ obtido em H₂ como catalisador..... 55
- Figura 4.8 (a) ESI(-)-MS da solução aquosa inicial do corante indigo carmim (1) (b) ESI(-)-MS de uma alíquota da solução depois de decorridos 30 minutos de reação, utilizando – se o catalisador TS₃₀ obtido em H₂..... 56
- Figura 4.9 Gráfico de C_f / C_o em função do tempo, para reação da descoloração do IC, utilizando - se os catalisadores: (a) - TS₀ obtido em O₂, (b) - TS₅ obtido em O₂, (c) - TS₁₅ obtido em O₂,(d) - TS₃₀ obtido em O₂, (e) - TS₀ obtido em H₂, (f) - TS₅ obtido em H₂, (g) - TS₁₅ obtido em H₂ e (h) - TS₃₀ obtido em

	H ₂	57
Figura 4.10	(a) ESI(+)-MS da solução aquosa inicial do corante azul de metileno (1) (b) ESI(+)-MS de uma alíquota da solução depois de decorridos 40 minutos de reação e (c) ESI(+)-MS de uma alíquota da solução depois de decorridos 80 minutos de reação utilizando – se o catalisador TS ₃₀ obtido em H ₂	59
Figura 4.11	Gráfico de C _f / C _o em função do tempo, para reação da descoloração do IC na presença de luz solar ou luz proveniente de uma lâmpada de ultravioleta (UV) utilizando – se compósito de Fe ³⁺ suportado em pó de osso bovino como catalisador.....	61
Figura 4.12	(a) ESI(-)-MS da solução aquosa inicial do corante índigo carmim (1) (b) ESI(-)-MS de uma alíquota da solução depois de decorridos 60 minutos de reação, utilizando – se radiação UV...	63
Figura 4.13	Gráfico de absorção formazan em função da concentração corante antes e após a sua degradação via fotocatalise.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1:	Potencial padrão de redução de alguns agentes oxidantes.....	4
Tabela 3.1	Valores de desvio isomérico (δ) apresentado pelos materiais de estanho e alumínio.....	23
Tabela 3.2	Parâmetros de Mössbauer dos materiais obtidos.....	23
Tabela 3.3	Valores de band gap dos materiais, obtidos apartir do gráfico da Figura 3.13.....	36
Tabela 3.4	Valores de área superficial, obtida por BET, dos materiais.....	41
Tabela 3.5	Parâmetros de Mössbauer dos materiais obtidos.....	42
Tabela 3.6	Valores de área superficial, obtida por BET, dos materiais.....	43
Tabela 4.1	Íons provenientes da fragmentação dos principais produtos.....	53

LISTA DE ABREVIATURAS

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de raios X
Uv/Vis	Ultravioleta/visível
TG	Termogravimetria
AlS ₃₀	Material com relação em massa Sn/Al ₂ O ₃ = 30
AlS ₄₀	Material com relação em massa Sn/Al ₂ O ₃ = 40
AlS ₆₀	Material com relação em massa Sn/Al ₂ O ₃ = 60
TS ₀	Material com relação em massa Sn/TiO ₂ = 0
TS ₅	Material com relação em massa Sn/TiO ₂ = 0,5
TS ₁₅	Material com relação em massa Sn/TiO ₂ = 0,15
TS ₃₀	Material com relação em massa Sn/TiO ₂ = 0,30
JCPDS	Committee for Powder Diffraction Standards (banco de dados de raios X de pó)
AM	Azul de metileno
IC	Índigo carmim
e ⁻ /h ⁺	Elétron/Vacante
ν	Frequência
h	Constante de Planck
A	Absorvância
ESI-MS	Espectrometria de massas com fonte de ionização eletrospray

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 - INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural fundamental para geração e manutenção de todas as formas de vida em nosso planeta [1]. Era considerada como um recurso inesgotável, infelizmente, constantes mudanças geoclimáticas vêm alterando a sua disponibilidade, que é agravado em virtude da falta de manejo e usos sustentáveis dos recursos naturais. Nas últimas décadas, como consequência do desenvolvimento industrial, a poluição tem aumentado, devido ao aumento das cargas poluidoras urbana e industrial. É possível observar alterações na qualidade do solo, ar e água. Pode-se destacar como uma das agressões mais impactantes dos recursos hídricos, a falta de tratamento adequado dos resíduos industriais e domésticos que, constantemente, são despejados nos corpos d'água sem nenhum processo de tratamento [2-4].

Nesse contexto as indústrias têxteis apresentam especial destaque, pois geram grandes volumes de efluentes, os quais quando não tratados corretamente podem causar sérios problemas de contaminação ambiental. Estima-se que 20% da produção mundial de corantes, é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes [5 - 7].

A necessidade de conservação dos recursos hídricos, tem motivado esforços para minimizar o problema da contaminação. É muito importante a utilização de métodos de tratamento de efluentes e de recuperação de ambientes já contaminados, que satisfaça as restrições impostas.

Muitos poluentes parecem ser persistentes no meio ambiente e não são completamente removidos nas estações de tratamento de esgotos, resistindo a vários

processos de tratamento convencionais de água. Desta forma, faz – se necessário estudar formas alternativas de remoção destes compostos em meio aquoso, assim como desenvolver metodologias de análises que permitam investigar os produtos gerados, uma vez que, produtos mais tóxicos que os de origem podem ser gerados nestes processos alternativos [8-11].

Os denominados “Processos Oxidativos Avançados” (POAs) têm sido extensivamente investigados e se mostram promissores, em termos de eficiência, para o tratamento de efluentes aquosos [12 – 14]. Os PAOs são processos de degradação oxidativa de compostos orgânicos em meio aquoso, compreendendo os sistemas: Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), fotólise ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), ozonólise (O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$) e fotocatalise ($\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$) [15 - 22]. Esses processos são baseados na formação do radical hidroxila altamente oxidante, capaz de reagir com uma variedade de classes de compostos orgânicos, gerando moléculas simples, mais facilmente biodegradáveis, ou até mesmo provocando a total mineralização da matéria orgânica, formando dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) [23].

Os potenciais padrão de redução de alguns sistemas oxidantes são mostrados na tabela 1.1 [24]. O alto potencial padrão de redução dos radicais hidroxila, torna os sistemas compreendidos nos POAs, muito eficientes na oxidação de contaminantes orgânicos em meio aquoso.

Tabela 1.1: Potencial padrão de redução de alguns agentes oxidantes.

Oxidante	E ⁰ /V
F ₂	3,03
HO [•]	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,78
HOO [•]	1,70
MnO ₄ ⁻	1,68
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

1.1 - FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Dentre os processos oxidativos avançados, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse, teve sua origem na década de setenta, quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas objetivando transformar energia solar em química. Esse trabalho descreveu a oxidação de água em suspensão de TiO₂ irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir de então, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos [25].

O processo envolve a ativação de um semicondutor (TiO_2 , ZrO_2 , ZnO_2 , SnO_2 , CeO_2 , CdS , ZnS ...) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “band gap” (Figura 1.3).

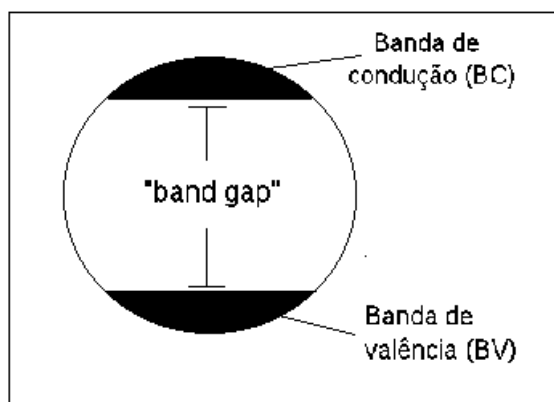


Figura 1.1: Esquema de um semicondutor

A ativação se dá quando o semicondutor é exposto à luz ultravioleta, havendo absorção de fóton com energia superior ao do “band gap” o elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência e um elétron (e^-) na banda de condução. A lacuna possui potencial elevado o suficiente para gerar radicais HO^\bullet a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equação 1.1), os quais podem oxidar compostos orgânicos em solução (Equação 1.2 , Figura 1.2) [26].



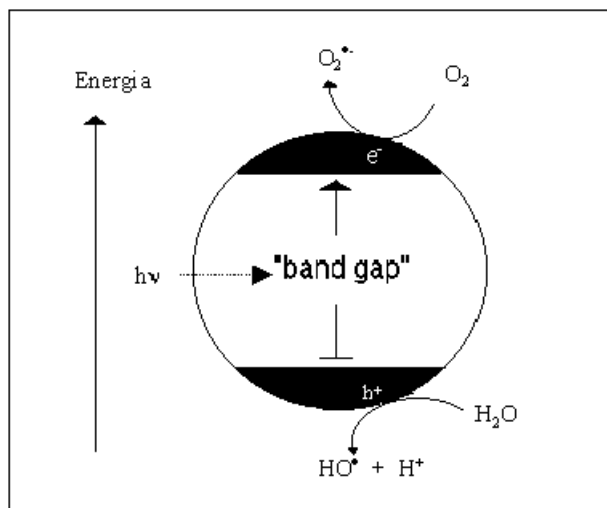
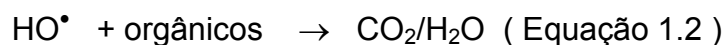
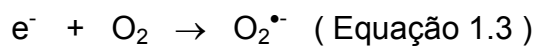


Figura 1.2: Representa\u00e7\u00e3o esquem\u00e1tica da fotoc\u00e1lise.

O mecanismo de degrada\u00e7\u00e3o n\u00e3o se d\u00e1 exclusivamente atrav\u00e9s do radical hidroxila, m\u00e1s tamb\u00e9m atrav\u00e9s de outras esp\u00e9cies radicalares derivadas do oxig\u00eanio ($\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^\bullet) (Equa\u00e7\u00e3o 3 e 4) [27, 28].



A competi\u00e7\u00e3o entre o processo em que o el\u00e9tron \u00e9 retirado da superf\u00edcie do semicondutor e o processo de recombina\u00e7\u00e3o do par el\u00e9tron/vacante determina a efici\u00eancia da fotoc\u00e1lise [29].

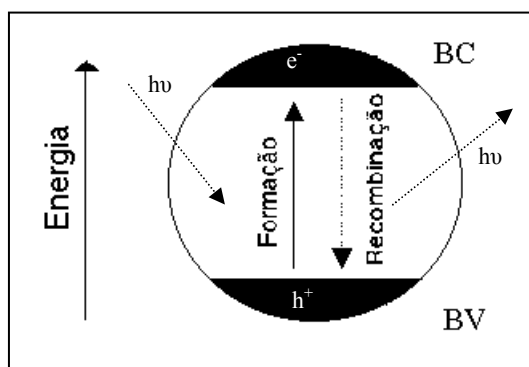


Figura 1.3: Representação esquemática da formação e recombinação do par e^-/h^+ na superfície do semicondutor.

O dióxido de titânio (TiO_2) é o semicondutor mais utilizado, por possuir alta estabilidade fotoquímica em uma ampla faixa de pH, apresenta alta resistência térmica, mecânica, baixo custo e ausência de toxicidade [30]. Pode existir nas formas alotrópicas anatásio, rutilo e broquita, sendo que a mistura anatásio e rutilo na proporção 70:30, a mais utilizada [31]. O TiO_2 fabricado pela Degussa, TiO_2 P25, possui aproximadamente a proporção das formas cristalinas anteriormente mencionada e também alta área superficial, esses fatores elevam sua fotoatividade, por isso, é o óxido de titânio comercial mais comumente utilizado em fotocatalise [32].

Existem diversos estudos com a utilização do TiO_2 como fotocatalisador da decomposição de diferentes contaminantes como: pesticida [33], herbicida [34], inseticida [35], corante orgânico [36], organoclorados [37, 38], efluentes da indústria de papel, celulose e curtume [39], compostos orgânicos [40], entre outros.

Existem estudos voltados para o desenvolvimento de fotocatalisadores de maior eficiência através da dopagem do TiO_2 com outros metais como: zircônio (Zr) [41],

magnésio (Mg) , cromo (Cr) e cobalto (Co) [42], lantanídeos [43], estanho (Sn) [44], paládio (Pd) [45], cobre (Cu) [46] entre outros.

1.2 – Espectrometria de massas com fonte de ionização eletrospray

A Espectrometria de Massas tem sua origem em 1897, com o descobrimento do elétron por Sir J. J. Thomson em Cambridge. O princípio de funcionamento de qualquer espectrômetro de massas baseia-se na detecção de íons selecionados de acordo com a sua razão massa/carga (m/z). A obtenção de um espectro de massas envolve a introdução da amostra, ionização das espécies, passagem por um analisador de massas onde ocorre a separação dos íons de acordo com a sua razão m/z , e detecção, onde a contagem dos íons é transformada em um sinal cuja magnitude, normalizada em relação ao sinal mais abundante, é plotada em função dos respectivos m/z [47].

Quando a amostra é volátil e ou termicamente estável, a sua introdução na região de alto vácuo do espectrômetro é relativamente simples e o posterior processo de ionização pode ser conduzido com um feixe de elétrons, por exemplo. No entanto, para amostras não voláteis, a introdução em um espectrômetro de massas não é um processo fácil isto limitou durante muito tempo a análise destas espécies. Diante disso novas formas de introdução e ionização foram criadas como por exemplo a eletrospray [48].

A espectrometria de massas com fonte de ionização electropray (ESI-MS) vem sendo aplicada em diversas áreas da ciência, tendo como área mais ativa a análise de

biomoléculas. John B. Fenn recebeu o prêmio nobel de química no ano de 2002, em reconhecimento ao seu trabalho que envolveu a obtenção de espectros de massas de grandes biomoléculas utilizando a fonte ESI[49].

Um eletrospray é produzido pela aplicação de um forte campo elétrico a um líquido bombeado através de um tubo capilar com um fluxo baixo à pressão atmosférica. Este campo elétrico é obtido a partir da aplicação de uma diferença de potencial entre este capilar e um contra-eletrodo, separados por uma distância de 0,3 a 2 cm. Se um potencial positivo é aplicado no tubo capilar, os íons positivos tenderão a se afastar em direção ao contra eletrodo (negativo). O mecanismo global pode ser dividido em: formação da gota, contração da gota e formação do íon gasoso [50]. A gota formada na ponta do capilar, sob um potencial positivo, estará enriquecida de íons positivos. Quando a densidade de carga aumenta na gota, o campo elétrico formado entre o capilar e o contra-eletrodo provoca a deformação da gota, que adquire a forma de um cone, denominado de cone de Taylor, Figura 1.4. A gota na forma de cone conserva - se junto ao capilar até que a repulsão entre os íons de mesma carga supere a tensão superficial do líquido, ocorrendo então a liberação de pequenas gotas com alta densidade de carga[51]. As gotas desprendidas da ponta do capilar passam por um processo de dessolvatação, a medida em que atravessam a região de gradiente de pressão em direção ao analisador de massas. Esta evaporação é facilitada pela energia térmica do ambiente (capilar aquecido) ou pelo uso de um gás inerte secante (N_2). Durante este percurso, entre a ponta do capilar e o analisador de massas, ocorre a

transferência dos íons positivos da fase condensada para a fase gasosa, gerando assim os íons gasosos [52-54].

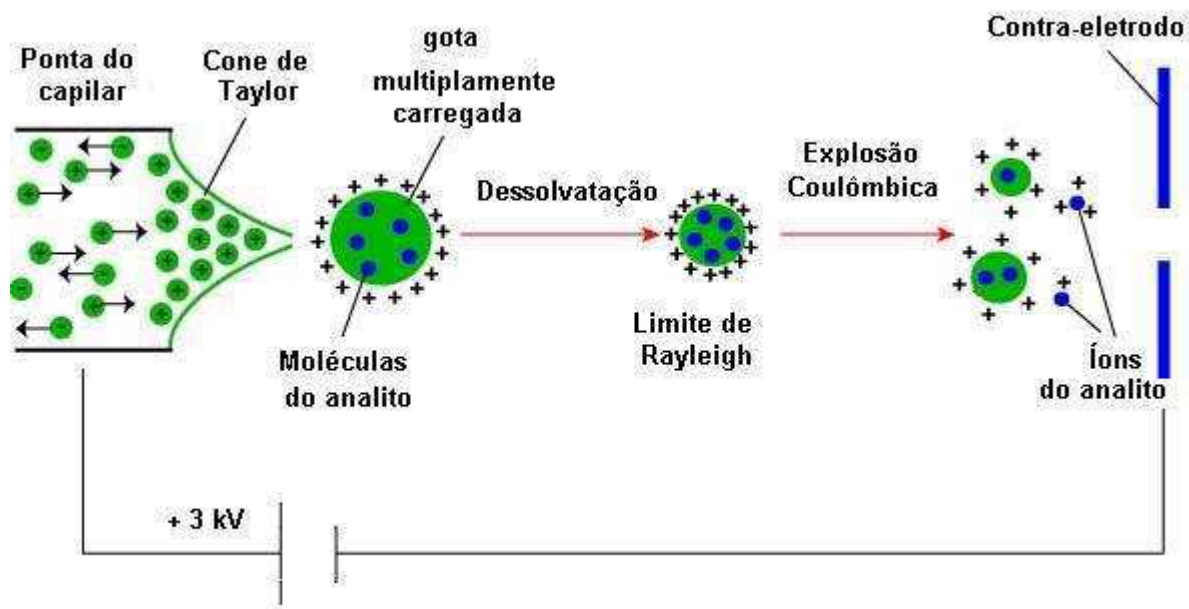


Figura 1.4: Mecanismo da fonte eletrospray.

O desenvolvimento da ionização electro spray fez com que espécies polares em fase líquida, principalmente aquosa, pudessem ser analisadas por espectrometria de massas fornecendo, assim, uma excelente forma de acompanhar o avanço de uma reação. O monitoramento da reação pode ser feito através da amostragem da mistura com uma frequência tal que permita a avaliação do sistema durante uma reação. O processo electro spray transfere o analito, geralmente ionizado na fase condensada, para a fase gasosa. As espécies iônicas observadas podem ser protonadas $[M+nH]^{n+}$ ou desprotonadas $[M-nH]^{n-}$ [55,56]. Neste trabalho esta técnica foi fundamental no

monitoramento da degradação de contaminantes não voláteis em meio aquoso bem como para a determinação do mecanismo envolvido.

1.3 - OBJETIVOS DO TRABALHO

Os objetivos deste trabalho foram:

- Preparar possíveis fotocatalisadores da oxidação de contaminantes em solução aquosa, a partir da decomposição térmica de precursores.
- Caracterizar os possíveis fotocatalisadores utilizando as técnicas: termogravimetria (TG), espectroscopia Mössbauer, difração de raios X de pó (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva de raios X , medidas de área superficial BET e espectroscopia na região do UV/Vis.
- Estudar a eficiência dos possíveis fotocatalisadores para degradar moléculas modelo como os corantes: índigo carmim (IC) e azul de metileno (AM).
- Estudar o mecanismo de degradação das moléculas utilizando a espectroscopia de massas com fonte de ionização eletrospray.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes

- Etanol - Synth
- Hidróxido de amônio - Synth
- Cloreto de titânio (IV) - Strem Chemicals
- Cloreto de tributilestanho (IV) - Strem Chemicals
- TiO_2 - Degussa P25
- TiO_2 - Synth
- SnO_2 - Strem Chemicals
- Azul de metileno (AM) - Synth
- Índigo Carmim - Vetec
- Cloreto férrico hexahidratado - Vetec

2.2 - Equipamentos

- **Balança analítica:** as amostras foram pesadas em uma balança analítica Gehaka, modelo AG 200.
- **Forno:** as decomposições térmicas foram realizadas em um forno tubular Limdeberg Blue - M.
- **Espectrofotômetro UV/VIS:** as medidas de UV/Vis foram obtidas nos equipamentos UV - 1601 da shimadzu (amostras sólidas) pertencente ao

Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) e U – 2010 da Hitachi (soluções) pertencente ao departamento de química da UFMG.

- **Termogravimetria:** as curvas TG foram obtidas em uma termobalança METTLER M3, pertencente ao departamento de química da UFMG, utilizando – se de 3 a 10 mg de amostra, fluxo de ar de 200 mL / min, razão de aquecimento de 10 °C / min., variou - se a temperatura de 25 a 750 °C.
- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):** as imagens foram obtidas em um equipamento JEOL JSM - 840A, pertencente ao departamento de física da UFMG, as amostras foram previamente recobertas com ouro.
- **Análise por Energia Dispersiva (EDS):** esta análise foi realizada em um JXA89000 RL com energia dispersiva, pertencente ao departamento de física da UFMG, as amostras foram previamente recobertas com carbono.
- **Difração de Raios - X:** os difratogramas de raios – X foram obtidos em um equipamento Rigaku Geigerflex, pertencente ao departamento de química da UFMG, com filtro de Ni, radiação $K\alpha\text{Cu}$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), intervalo (2θ) de 4 a 80° e velocidade de varredura de 4° / min.
- **Análise de área superficial BET:** os valores de área superficial foram obtidos em um equipamento Autosorb – Quantachrome NOVA 1200, pertencente ao CDTN, as amostras foram desgaseificadas por 2 horas a 150 °C, antes de cada ensaio. As medidas de área superficial específica foram baseadas nas teorias de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Análises do tamanho de poros e volume total de poros foram obtidas pelo método de Barret, Joyner e Halenda (BJH).

- **Espectroscopia Mössbauer:** os espectros de Mössbauer de estanho foram realizados com um equipamento convencional, pertencente ao CDTN, com temperatura do N₂ líquido e uma fonte de CaSnO₃. O espectro de Mössbauer de ferro foi realizado em um equipamento com fonte de ⁵⁷Co em matriz de Rh mantido a temperatura ambiente.
- **Reator com lâmpada de ultravioleta:** os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando - se um reator com uma lâmpada de mercúrio (Philips HPL - N 30 W) adaptada a uma Câmara escura.
- **Espectrometria de massas com fonte de ionização eletrospray (ESI-MS):** as análises de ESI-MS e ESI-MS/MS foram realizadas em um espectrômetro de massas LCQ Fleet (ThermoScientific, San Jose, CA), aparelho pertencente ao departamento de química da UFMG, operando no modo positivo ou negativo. Alíquotas da reação foram injetadas diretamente no aparelho com auxílio de uma microssiringa e fluxo de 20 µL.min⁻¹. O espectro foi obtido com uma media de 50 scans. As condições de análise foram as seguintes: temperatura do capilar 300 °C, tensão do spray 4 kV e tensão do capilar 25 V. Nos experimentos de ESI-MS/MS, primeiramente o íon precursor foi isolado e depois fragmentado por colisão com hélio.

2.3 - Obtenção de materiais de estanho e alumínio

À uma suspensão de $\text{Al}(\text{OH})_3$ em etanol, foi adicionada uma solução de SnBuCl_3 em etanol e depois NH_4OH . A mistura foi refluxada por 90 minutos. O etanol foi removido por filtração, o sólido obtido foi lavado com água quente, etanol e éter etílico e colocado em um dessecador. As quantidades dos reagentes utilizados foram calculadas de forma a se obter relações em massa $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30% (AIS_{30}), 40% (AIS_{40}), 60% (AIS_{60}) em massa após o tratamento térmico. As amostras foram tratadas termicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$, por 1 hora, em atmosfera de O_2 em um forno tubular. Os materiais obtidos foram caracterizados por: espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn , difração de raios X de pó, MEV, EDS e análise de área superficial BET.

2.4 - Obtenção de materiais de estanho e titânio

Foi preparada uma solução de TiCl_4 em etanol, a esta solução foi adicionada, sob agitação magnética, uma solução de Bu_3SnCl_2 em etanol, depois, adicionou - se NH_4OH em excesso. O material obtido foi filtrado e lavado com água, etanol e éter etílico. As quantidades dos reagentes utilizados foram calculadas de forma a se obter as relações em massa Sn/TiO_2 iguais a 0 (TS_0); 0,15 (TS_{15}); 0,30 (TS_{30}) e 0,40 (TS_{40}) após a calcinação. Cada material foi tratado termicamente a $550\text{ }^\circ\text{C}$, por 1 hora, em atmosfera de H_2 e O_2 . Os materiais obtidos foram caracterizados por:

espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn , difração de raios – X, UV/Vis, MEV, EDS e análise de área superficial BET.

2.5 - Obtenção de Fe^{3+} suportado em osso bovino

O osso bovino limpo e seco foi moído em um moinho, até que fosse obtido um pó. Foi preparada uma solução 0,2 mol/L de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a essa solução adicionou - se 1g do pó sob agitação. Depois de 24 horas o material foi filtrado, lavado com água, e colocado em um dessecador. Depois o sólido obtido foi tratado 100°C , por 30 minutos, em atmosfera de O_2 . O material obtido foi caracterizado por área superficial BET, difração de raios – X e espectroscopia Mössbauer de Fe.

2.6 - Testes fotocatalíticos

Os materiais de alumínio e estanho e o pó de osso bovino dopado com Fe^{3+} , foram testados como fotocatalisadores da degradação do corante índigo carmim (IC), os materiais de titânio e estanho foram testados como catalisadores da oxidação dos corantes índigo carmim (IC) e azul de metileno (AM).

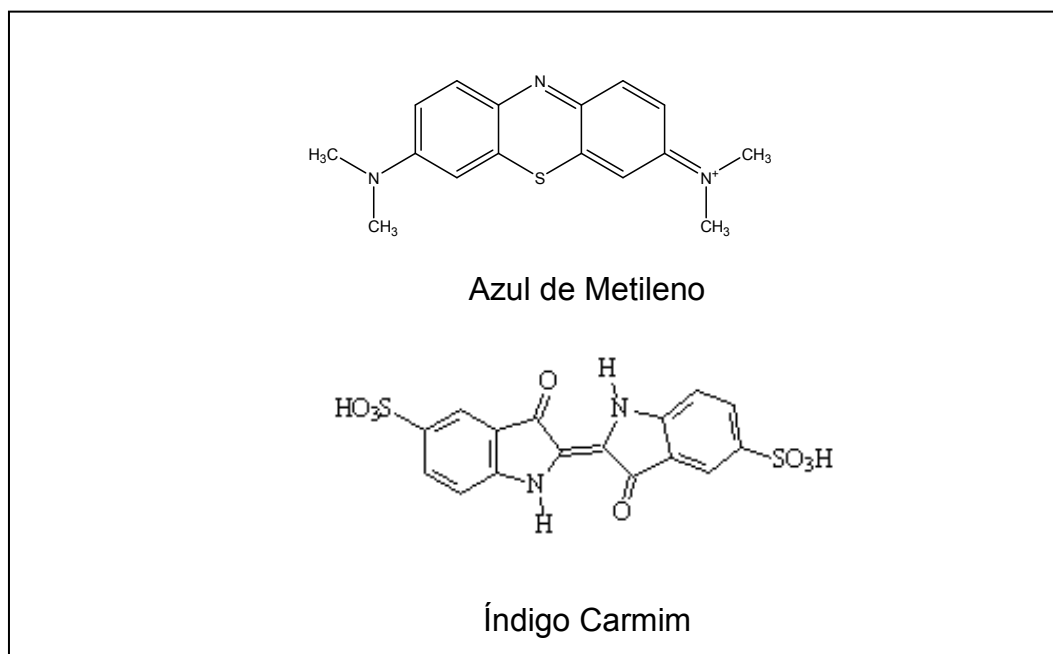


Figura 2.1: Estrutura dos corantes AM e IC.

No reator UV (Figura 2.2) os testes foram realizados misturando - se 100 mL da solução do corante AM (0,01g/L) ou IC (0,03 g/L) com 30mg dos catalisadores em um béquer de 600 mL conforme descrito em alguns trabalhos [57]. Antes do início das reações cada mistura foi deixada em local escuro por 1 hora para adsorção do corante pelo catalisador. Após este tempo as reações fotocatalíticas foram realizadas sob agitação magnética e temperatura ambiente. Foram coletadas alíquotas de 5 mL no decorrer da reação. A oxidação dos corantes foi monitorada por espectroscopia UV/Vis e espectrometria de massas com fonte de ionização eletrospray. As absorções foram medidas nos comprimentos de onda 610 nm (IC) e 665 nm (AM).

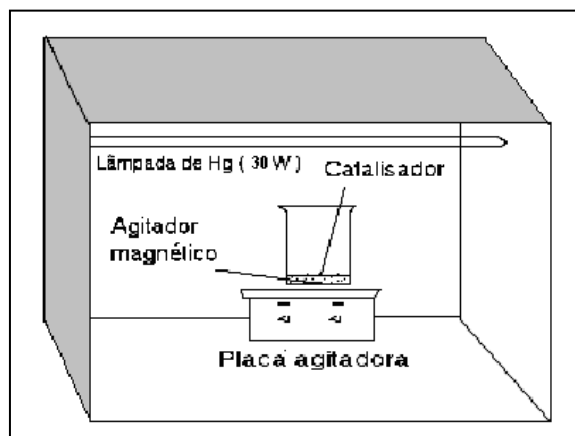


Figura 2.2: Esquema do reator UV.

Para determinar a concentração dos corantes nos diferentes tempos de reação foram construídas curvas de calibração para os corantes IC e AM usando soluções com as concentrações: 0,0002; 0,001; 0,004; 0,006; 0,008 e 0,010 g/L (AM) e 0,004; 0,006; 0,012; 0,018; 0,024 e 0,030 g/L (IC). A temperatura do meio reacional se manteve em aproximadamente (34 ± 1) °C.

2.7 - Teste citotológico preliminar

Um ensaio de citotoxicidade de compostos derivados da oxidação do corante índigo foi realizado em uma placa de cultura estéril de 96 poços. Células endoteliais de macaco (Vero) foram cultivadas em meio mínimo essencial de Dulbecco (DMEM) suplementado com 5% de soro fetal bovino (CULTILAB) acrescido de antibiótico (gentamicina) e incubadas a 37°C em atmosfera de CO₂ a 5% por 24 h até a formação de uma monocamada confluenta. Posteriormente, 100 soluções dos compostos

CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL

derivados foram adicionados em concentrações que variam de 32,0 - 0,0031 mg / ml. A cultura foi incubada por mais 24 horas e 20 µl de uma solução de 3 - (4,5-dimetylthiazol-2-il) -2,5-difenil brometo de tetrazolium (MTT-Sigma) a 5 mg / ml em PBS foram adicionados a cada poço e re-incubada a 37 ° C por 4 h. O sobrenadante foi removido e 200 µL de uma solução de HCl 0,04 mol/L em isopropanol foi adicionado às placas para solubilizar o composto colorido (MTT) precipitado. A absorvância foi determinada usando um espectrofotômetro de microplaca a 540 nm. O ensaio foi realizado em quadruplicatas e os resultados analisados por ANOVA e Teste Tukey. Esse ensaio visa quantificar as células viáveis que são capazes de metabolizar o MTT a um composto denominado formazan (de cor púrpura, insolúvel) e, assim, obter informações sobre a citotoxicidade.

CAPÍTULO 3

CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos a partir da caracterização dos materiais de alumínio e estanho, estanho e titânio e de Fe^{3+} suportado em pó de osso bovino.

3.1 - Caracterização dos materiais de alumínio e estanho

A análise por Espectroscopia de Mössbauer foi importante para a determinação do estado de oxidação do estanho presente nas amostras. Os espectros de Mössbauer de ^{119}Sn dos materiais são apresentados na figura 3.1. A partir da análise desses espectros foi possível obter os valores de desvio isomérico (δ) apresentados pelos materiais (Tabela 3.1). Os valores de δ obtidos são um pouco menores que o do SnO_2 puro ($0,03 \text{ mm.s}^{-1}$), indicando que há apenas a presença de Sn(IV) nas amostras. Isso já era esperado, pois o tratamento térmico foi realizado em atmosfera de O_2 (oxidante). Os valores de desvio isomérico apresentado pelos materiais são bem diferentes dos relatados na literatura para os materiais precursores de SnO_2 , $[\text{SnBuO}_{1.5}]_4$ ou SnBuCl_3 , indicando que houve a completa pirólise dos mesmos [56, 58 - 60].

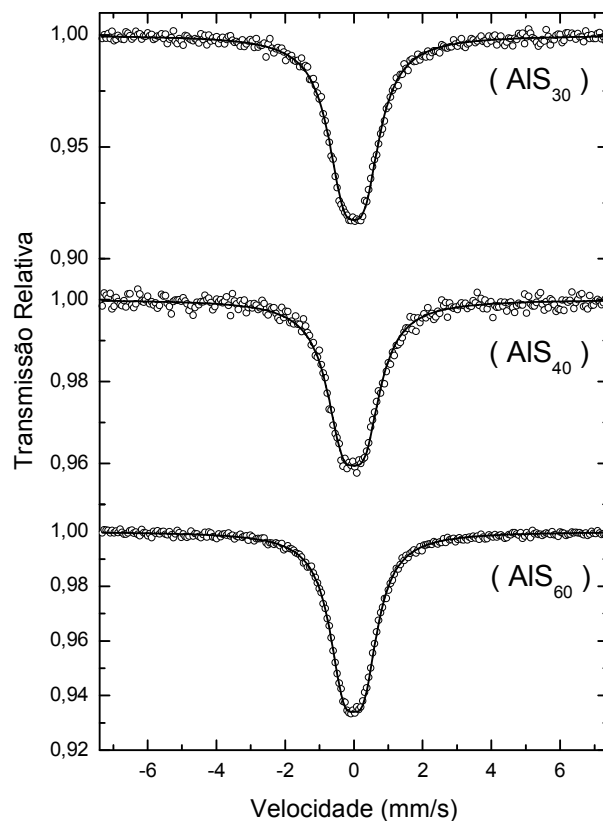


Figura 3.1: Espectro de Mössbauer de ^{119}Sn dos materiais de estanho e alumínio.

Tabela 3.1: Valores de desvio isomérico (δ) apresentado pelos materiais de estanho e alumínio.

Materiais	δ (mm/s)	Area (%)
AIS ₃₀	0,01	100
AIS ₄₀	0,01	100
AIS ₆₀	0,02	100

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Nas análises por difração de raios X o silício foi utilizado como padrão interno. As posições das reflexões foram comparadas com os valores tabelados no banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) [61]. O tamanho de partícula foi calculado utilizando a equação de Scherrer [62]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta(2\theta)\cos(\theta)} \text{ (Equação 3.1)}$$

onde D = tamanho médio do cristalito, λ = comprimento de onda da radiação, $\beta(2\theta)$ = largura a meia altura e θ = ângulo de difração.

A partir da análise dos difratogramas da Figura 3.2, conclui-se que as amostras AIS₃₀, AIS₄₀ e AIS₆₀ apresentam linhas de difração referentes ao SnO₂ nos planos (110), (101), (200), (211), (220) e (310). As linhas de difração referentes ao Al₂O₃ não foram detectadas devido a baixa cristalinidade. A partir dos difratogramas foram calculados os valores dos parâmetros de rede, utilizando o programa de computador UnitCell [63]. Os parâmetros de rede calculados para o SnO₂ nas amostras ($a = 0,473$ nm e $c = 0,316$ nm), estão em concordância com o padrão JCPDS (cartão 41-1445, $a = 0,4738$ nm e $c = 0,3187$ nm) indicando que não há substituição de Al³⁺ por Sn⁴⁺ na estrutura do Al₂O₃. Se isso tivesse ocorrido, os materiais teriam adotado uma estrutura polimérica tridimensional com pontes do tipo -O-Al-O-Sn-O-Al-O-. O tamanho de partícula desses materiais foi calculado utilizando - se a equação de Scherrer a partir da

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

reflexão (110) do SnO_2 . Verificou-se que as amostras AlS_{30} , AlS_{40} e AlS_{60} apresentam tamanho de partícula de 36 nm, 22 nm e 31 nm, respectivamente.

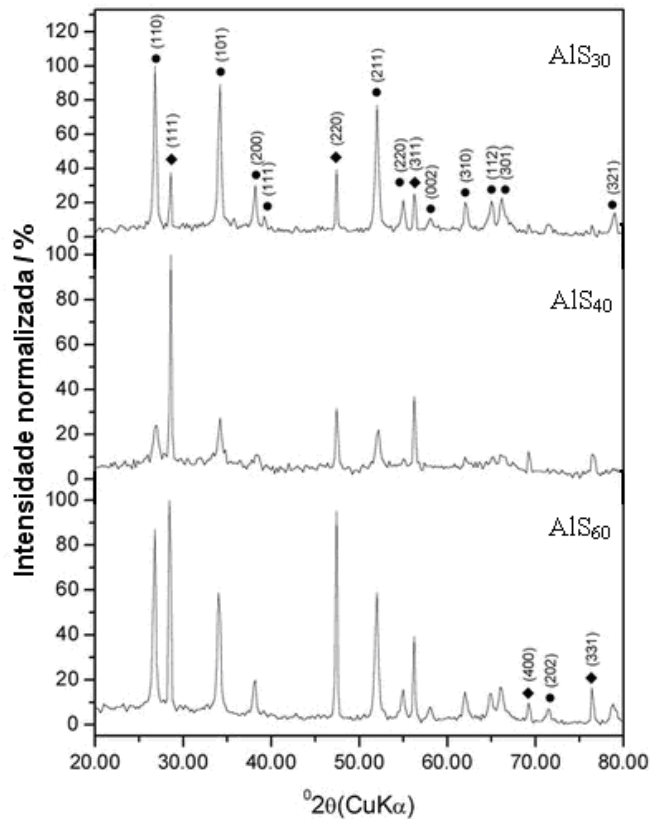


Figura 3.2: Difratogramas das amostras de estanho e alumínio. (Legenda: ● = SnO_2 ; ◆ = Si, padrão interno).

A espectroscopia por energia dispersiva de raios X nos permite verificar quais elementos químicos estão presentes nas amostras. Os resultados obtidos a partir desta análise são apresentados na Figura 3.3. Os espectros mostram a presença de “Sn”, “O” e “Al”, nos materiais AlS_{30} , AlS_{40} e AlS_{60} , a presença de “C” nos espectros se deve ao

recobrimento do material que é feito antes das análises. Os resultados estão de acordo com o esperado.

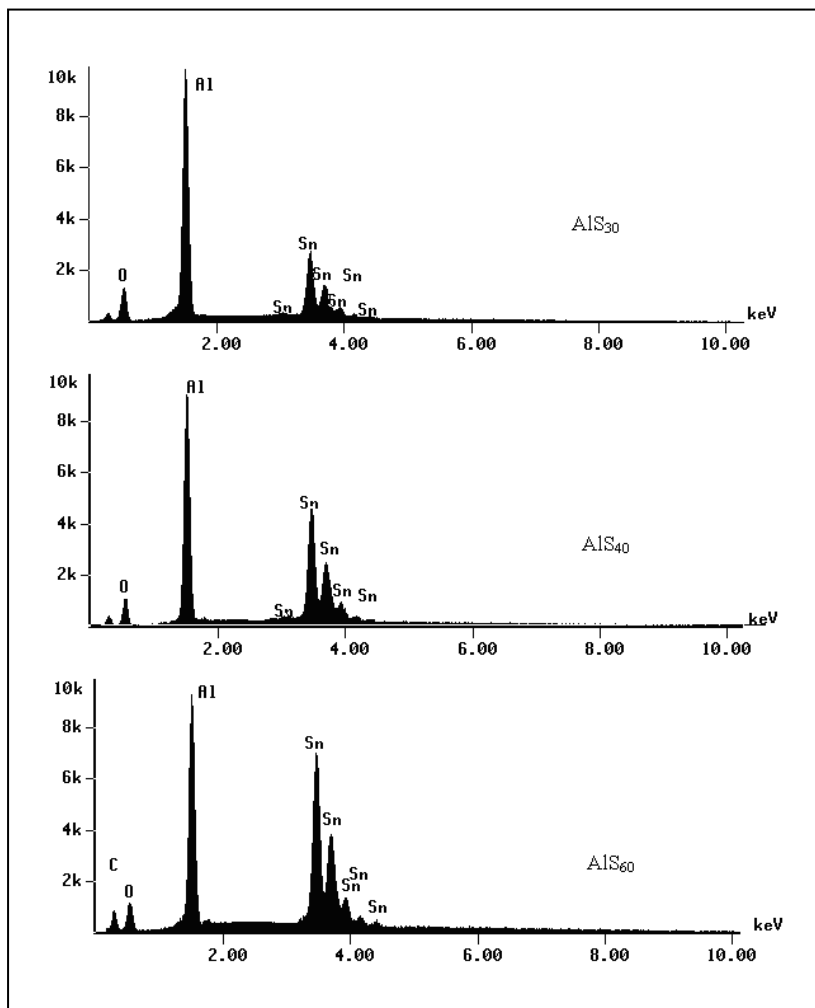


Figura 3.3: Espectros de análise por energia dispersiva de raios X.

A morfologia dos materiais foi estudada a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas pelas análises de MEV, Figura 3.4, revelam a formação de cristais bem definidos na superfície dos materiais AIS₄₀ e AIS₆₀. Podemos

observar claramente que os cristais são mais abundantes no material AIS₆₀ quando comparado com os materiais AIS₃₀ e AIS₄₀. Essa formação de cristais se deve a deposição de SnO₂ na superfície do Al₂O₃. Quanto maior a relação em massa Sn/Al₂O₃, maior a quantidade de cristais formados.

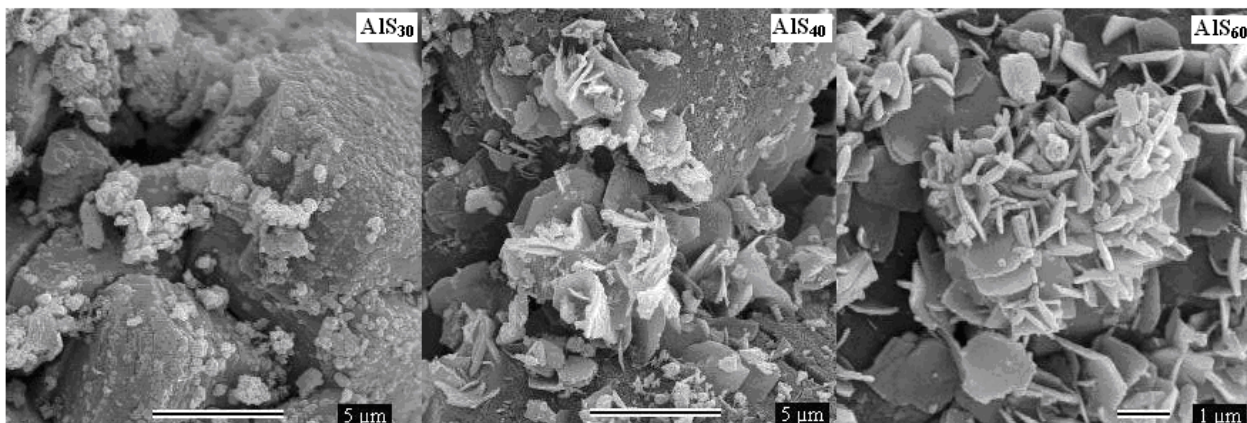


Figura 3.4: Imagens de MEV dos materiais de estanho e alumínio.

3.2 - Caracterização dos materiais de estanho e titânio

A análise por termogravimetria é importante para o estudo do comportamento térmico dos materiais. O precursor do material TS₀, apresentou curva TG, Figura 3.5, com perda de massa que vai de 30 °C até 550 °C. Os precursores dos materiais TS₁₅ e TS₃₀ apresentam duas perdas de massa, Figuras 3.7 a 3.8, uma que vai de 30 °C até aproximadamente 300 °C, e outra que começa em torno de 300 °C e vai até 550 °C. As perdas de massa em temperaturas inferiores a 100 °C, revelam a presença de água nas amostras. Com base nos resultados obtidos, foi definido a temperatura de 550 °C para a

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

realização do tratamento térmico dos materiais, uma vez que a partir desta temperatura não há mais perda de massa. Os precursores foram tratados termicamente em um forno tubular, sob atmosfera de O_2 e H_2 com razão de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$, a $550\text{ }^\circ\text{C}$.

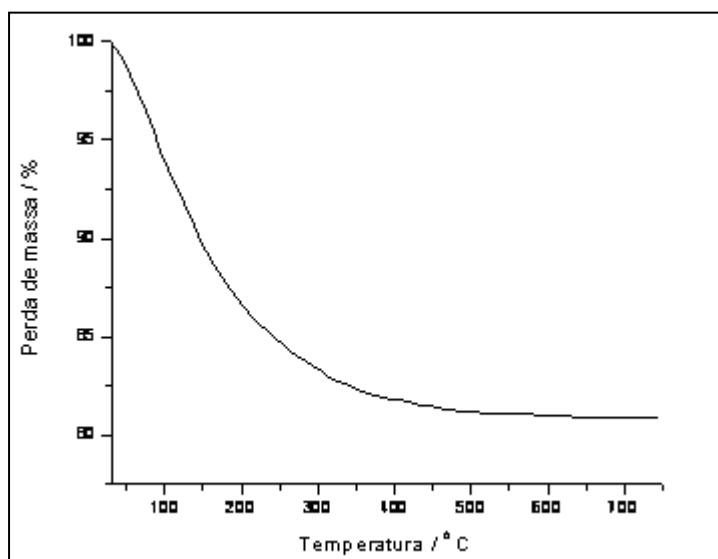


Figura 3.5: Curva TG obtida em ar, a $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min.}$, do precursor do material TS₀.

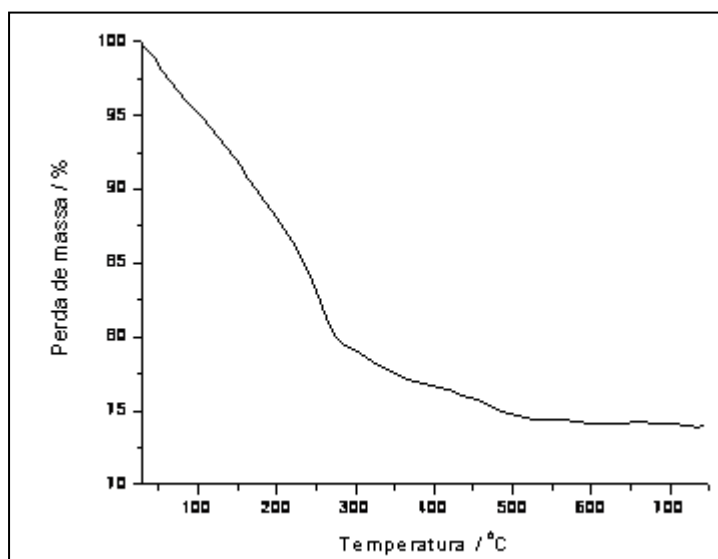


Figura 3.6: Curva TG obtida em ar, a $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min.}$, do precursor do material TS₅.

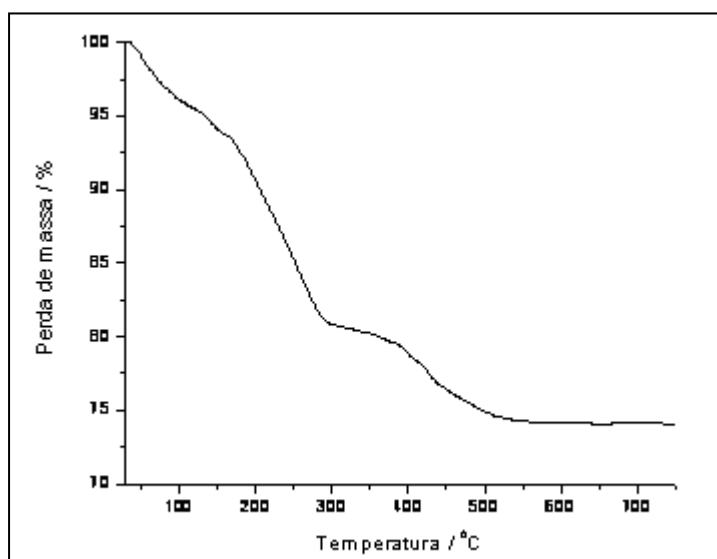


Figura 3.7: Curva TG obtida em ar, a 10 °C / min., do precursor do material TS₁₅.

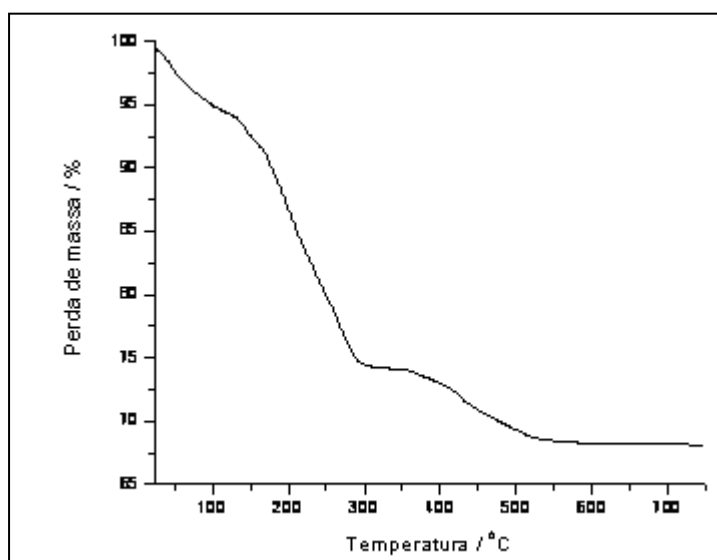


Figura 3.8: Curva TG obtida em ar, a 10 °C / min., do precursor do material TS₃₀.

Os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn , Figura 3.9 e Tabela 3.2, revelam a presença de Sn(IV) em todos os materiais obtidos. Podemos observar que o desvios isoméricos (δ) apresentados na Tabela 3.1, estão em torno de $0,04 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, muito próximos do SnO_2 puro [56, 59, 58]. Para as amostras TS_{15} e TS_{30} tratadas em atmosfera de H_2 , observa – se a formação de estanho metálico (Sn(0)) devido a presença da atmosfera redutora. A porcentagem de estanho metálico formado é maior no material TS_{30} obtido em H_2 , por apresentar uma maior relação em massa Sn/ TiO_2 .

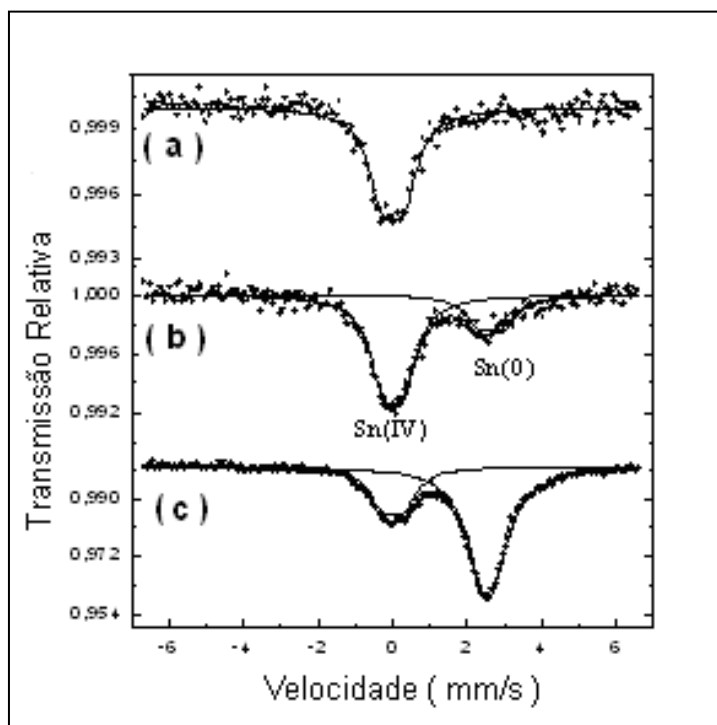


Figura 3.9 Espectro de Mössbauer de ^{119}Sn dos materiais: a = TS_5 , TS_{15} e TS_{30} a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de O_2 e TS_5 a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de H_2 , b = TS_{15} $550 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de H_2 e c = TS_{30} a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de H_2 .

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Tabela 3.2: Parâmetros de Mössbauer dos materiais obtidos.

Material	δ (mm/s) (0.05)	Sítio	Área (%) (1)
TS ₅ em O ₂	0,09	Sn(IV)	100
TS ₁₅ em O ₂	0,02	Sn(IV)	100
TS ₃₀ em O ₂	0,03	Sn(IV)	100
TS ₅ em H ₂	0,01	Sn(IV)	100
TS ₁₅ em H ₂	0,02	Sn(IV)	76
	2,60	Sn(0)	24
TS ₃₀ em H ₂	0,02	Sn(IV)	27
	2,55	Sn(0)	73

*O erro associado com o δ é de 0,05 mm.s⁻¹

Todos os difratogramas dos materiais de estanho e titânio, figura 3.10, apresentam linhas de difração referentes ao TiO₂ anatasio (JCPDS cartão 4 – 477). O difratograma do material TS₃₀ obtido em atmosfera de H₂, além de apresentar linhas de difração referentes ao TiO₂, apresenta também linhas referentes ao estanho metálico (Sn(0)) (JCPDS cartão 2-709), o que está de acordo o resultado obtido por espectroscopia de Mössbauer de ¹¹⁹Sn. Não foram observadas linhas de difração referentes ao SnO₂, devido a sua baixa cristalinidade.

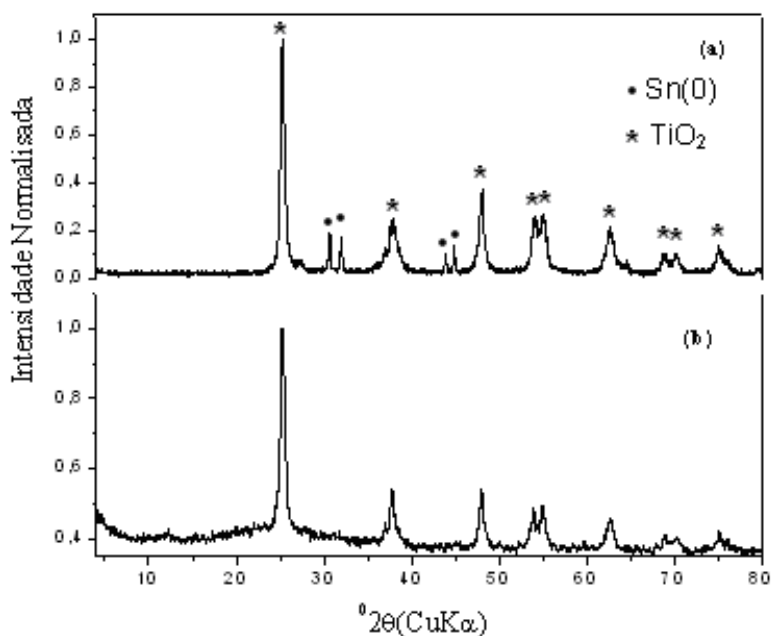


Figura 3.10: Difratogramas da amostra: (a) TS_{30} a 550°C e H_2 e (b) demais materiais de “Sn” e “Ti”

Os resultados da espectroscopia por energia dispersiva de raios X, Figura 3.11, estão de acordo com o esperado, os espectros mostram a presença de “Sn”, “O” e “Ti”, para os materiais TS_5 , TS_{15} e TS_{30} , para o material TS_0 não observamos a presença de “Sn”, a presença de “C” nos espectros se deve ao recobrimento do material que é feito antes das análises, a presença de “Si” se deve a contaminação das amostras com material das barquinhas onde são realizadas as decomposições térmicas.

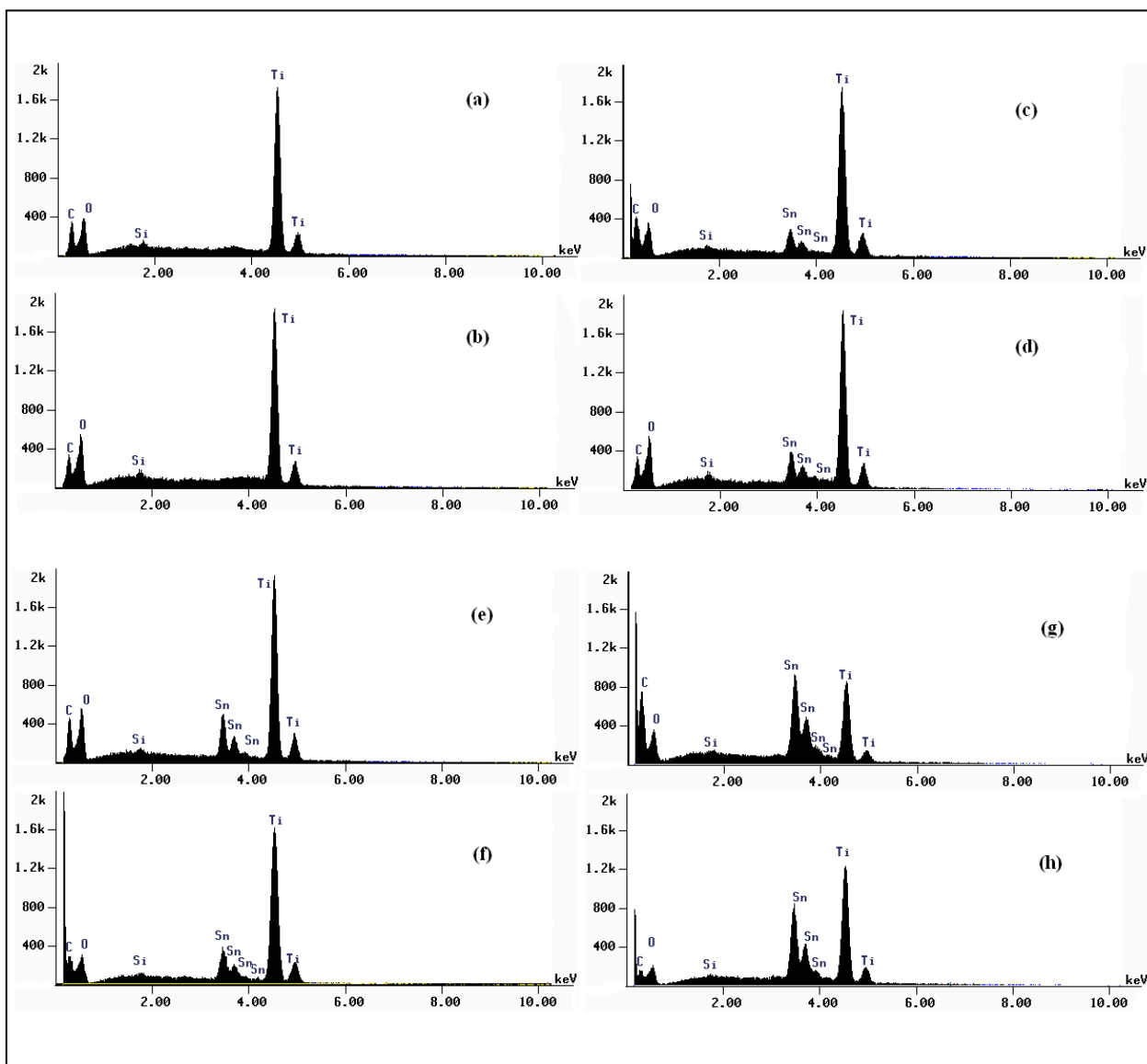


Figura 3.11: Espectro de análise por energia dispersiva de raios X dos materiais: a = TS₀ a 550 °C em O₂, b = TS₀ a 550 °C em H₂, c = TS₅ a 550 °C em O₂ e d = TS₅ a 550 °C em H₂, e = TS₁₅ a 550 °C em O₂, f = TS₁₅ a 550 °C em H₂, g = TS₃₀ a 550 °C em O₂ e h = TS₃₀ a 550 °C em H₂.

As imagens de MEV, figura 3.12, mostram formações de aglomerados de partículas de tamanho variado em todas as amostras, não é possível distinguir as fases presentes, com exceção das amostras TS₁₅ e TS₃₀ obtidas em H₂ onde é possível observar a presença de esferas brancas devido à formação de Sn(0).

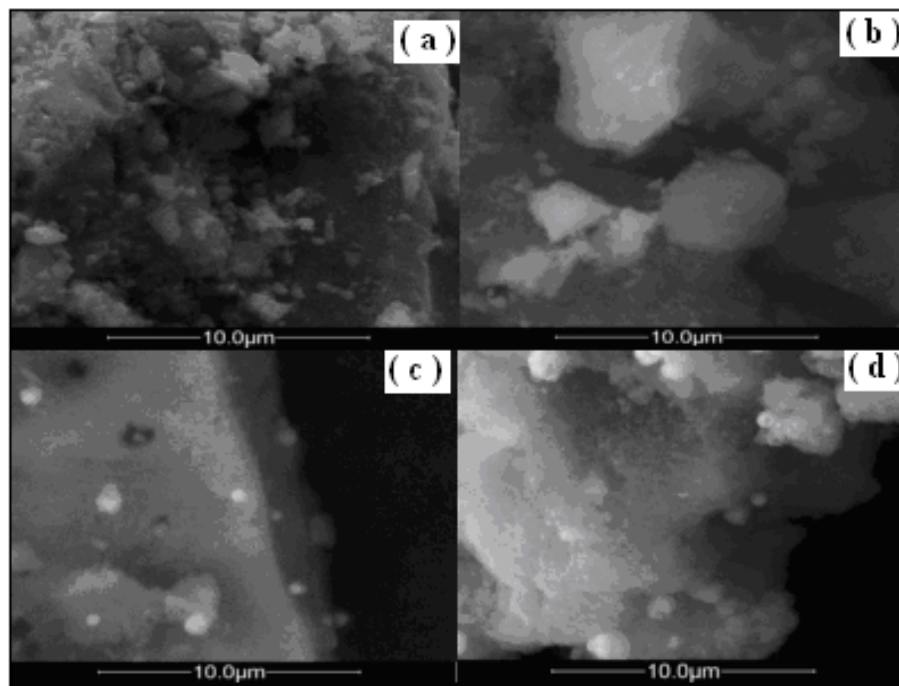


Figura 3.12: MEV dos materiais: a = TS₀ a 550 °C, b = TS₅ a 550 °C, c = TS₁₅ a 550 °C e d = TS₃₀ a 550 °C.

Através dos dados obtidos pelo UV/Vis foi possível construir o gráfico de $(Ah\nu)^2$ em função de $h\nu$, Figura 3.13, onde A é a absorvância, h constante de Planck e ν é o comprimento de onda. Através da análise do gráfico, foi determinado os valores de “band gap” dos materiais, Tabela 3.3. Estes são determinados a partir da extrapolação da curva segundo os eixos, o ponto de interseção entre as retas extrapoladas coincide

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

com o valor do “band gap”. Os materiais obtidos apresentam valores muito próximos, variando de 3,15 a 3,22 eV. Todos os valores de “band gap” estão na faixa característica dos semicondutores.

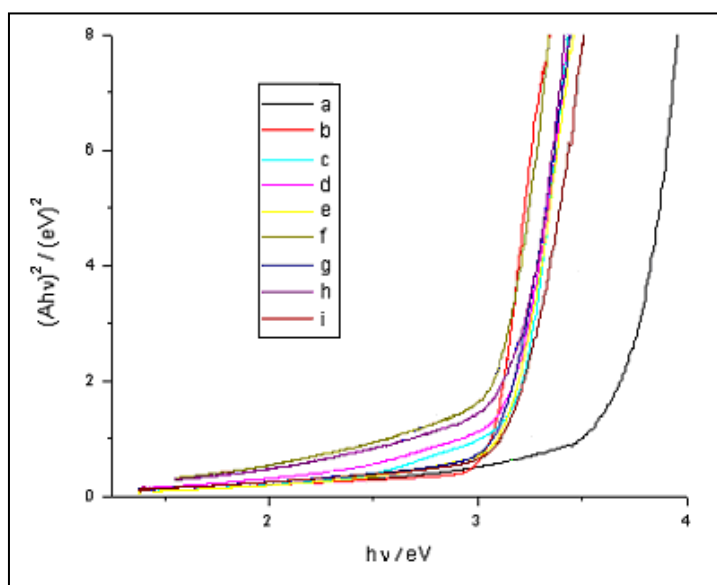


Figura 3.13: Gráfico de $(Ahv)^2$ em função de $h\nu$ onde a = SnO_2 , b = TS_0 a $550\text{ }^\circ\text{C}$ em O_2 , b = TS_0 a $550\text{ }^\circ\text{C}$ em H_2 , b = TS_5 a $550\text{ }^\circ\text{C}$ em O_2 , b = TS_5 a $550\text{ }^\circ\text{C}$ em H_2 , b = TS_{15} a $550\text{ }^\circ\text{C}$ em O_2 , b = TS_{15} a $550\text{ }^\circ\text{C}$ em H_2 , b = TS_{30} a $550\text{ }^\circ\text{C}$ em O_2 , b = TS_{30} a $550\text{ }^\circ\text{C}$ em H_2 ,

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Tabela 3.3: Valores de band gap dos materiais, obtidos a partir do gráfico da Figura 3.13.

Material	Band Gap (eV)
SnO ₂	3,70
TS ₀ - 550 °C - O ₂	3,18
TS ₀ - 550 °C - O ₂	3,20
TS ₅ - 550 °C - O ₂	3,22
TS ₅ - 550 °C - O ₂	3,22
TS ₁₅ - 550 °C - H ₂	3,15
TS ₁₅ - 550 °C - H ₂	3,15
TS ₃₀ - 550 °C - H ₂	3,16
TS ₃₀ - 550 °C - H ₂	3,16

Nas Figuras 3.14 a 3.21, são apresentadas as isotermas de adsorção/desorção dos materiais. As áreas superficiais, Tabela 3.4., foram calculadas a partir das isotermas, utilizando o programa de computador NOVADRP. É possível observar que os materiais possuem menor área superficial quando tratados em atmosfera de H₂, isso deve - se provavelmente ao acúmulo de carbono na superfície do composto com o tratamento em atmosfera redutora. Nas amostras tratadas em atmosfera de O₂ à medida que a proporção de “Sn” nas amostras aumenta, há um incremento na área superficial, até que a relação em massa, Sn / TiO₂, seja de 0,30. A saída dos grupos orgânicos, devido à oxidação, provoca o surgimento de poros, aumentando assim a área superficial do material.

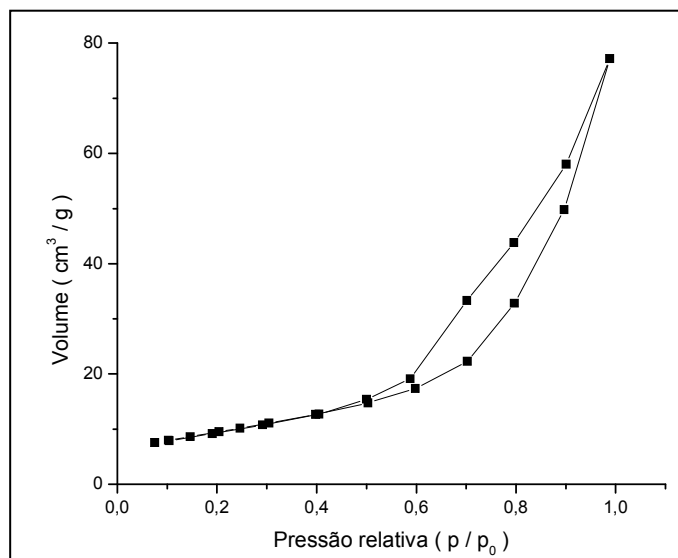


Figura 3.14: Isotherma de adsorção/desorção do material TS₀ a 550 °C em O₂.

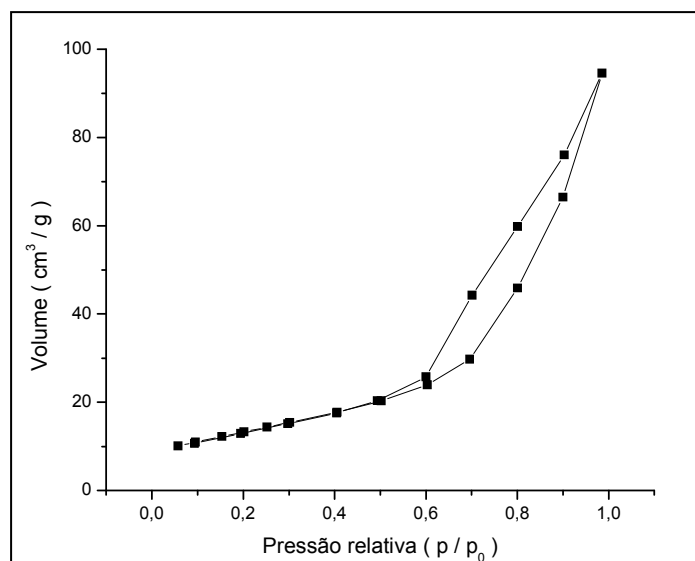


Figura 3.15: Isotherma de adsorção/desorção do material TS₅ a 550 °C em O₂.

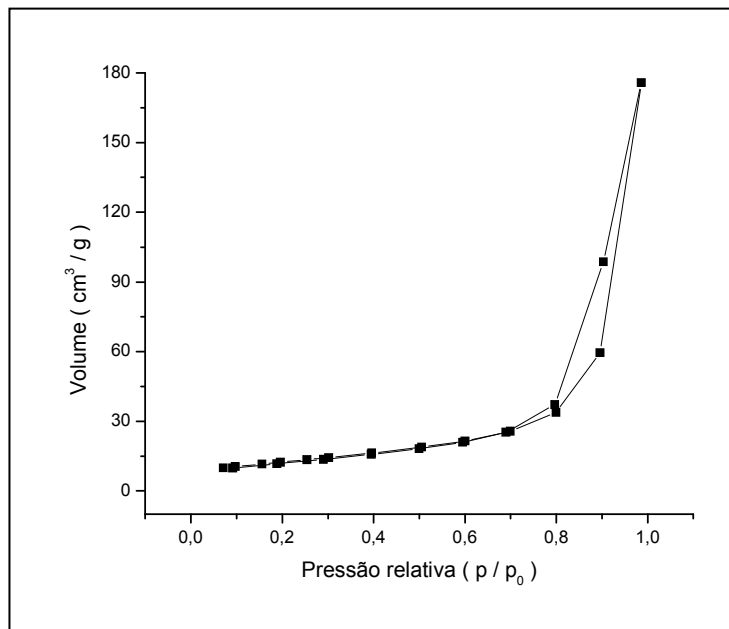


Figura 3.16: Isotherma de adsorção/desorção do material TS_{15} a $550\text{ }^\circ\text{C}$ em O_2 .

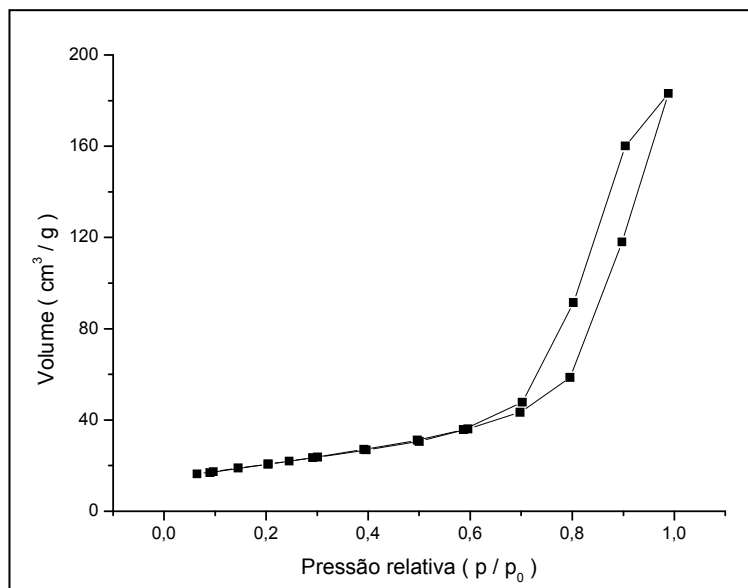


Figura 3.17: Isotherma de adsorção/desorção do material TS_{30} a $550\text{ }^\circ\text{C}$.

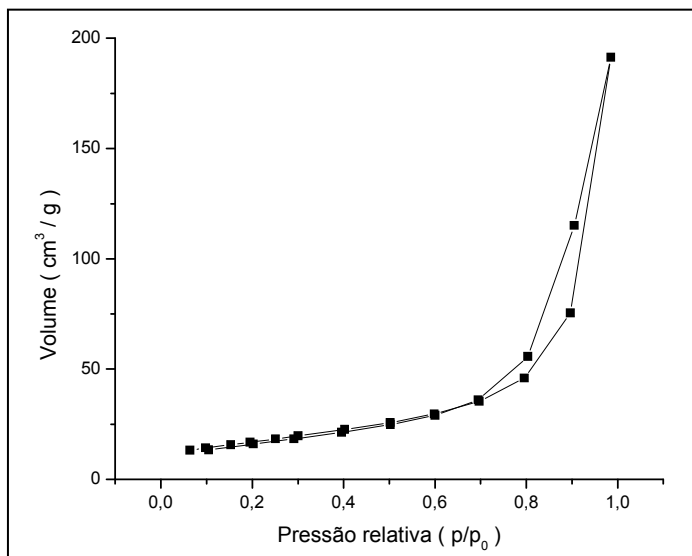


Figura 3.18: Isotherma de adsorção/desorção do material TS₀ a 550 °C em H₂.

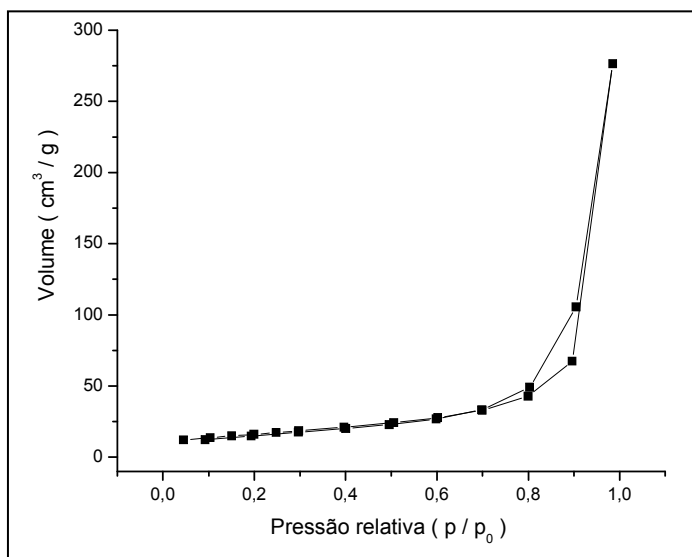


Figura 3.19: Isotherma de adsorção/desorção do material TS₅ a 550 °C H₂.

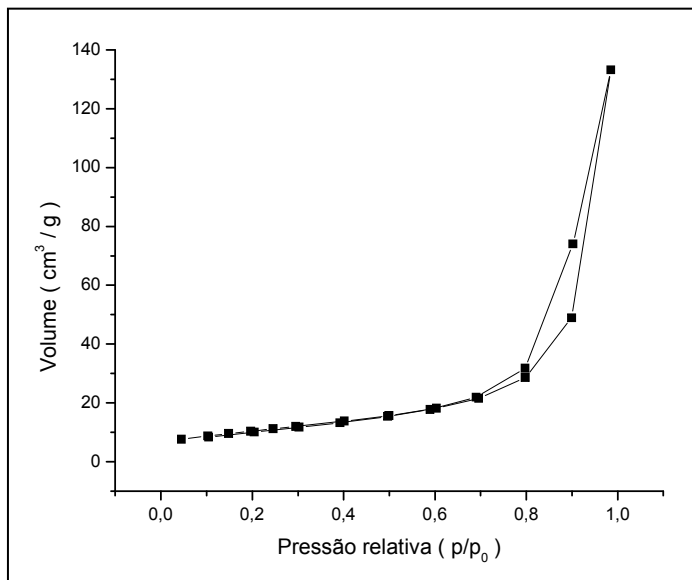


Figura 3.20: Isotherma de adsorção/desorção do material TS₁₅ a 550 °C H₂.

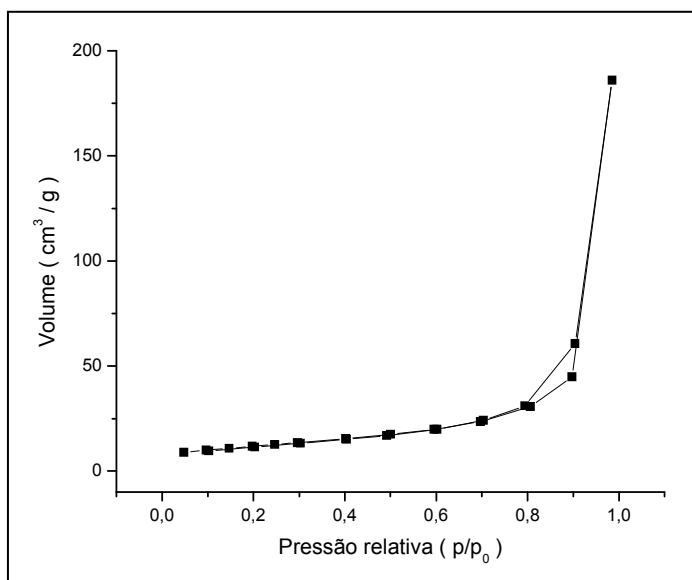


Figura 3.21: Isotherma de adsorção/desorção do material TS₃₀ a 550 °C H₂.

Tabela 3.4: Valores de área superficial, obtida por BET, dos materiais.

Material	Área superficial (m² / g)
TS ₀ – 550 °C – O ₂	66
TS ₀ – 550 °C – H ₂	61
TS ₅ – 550 °C – O ₂	73
TS ₅ – 550 °C – H ₂	57
TS ₁₅ – 550 °C – O ₂	75
TS ₁₅ – 550 °C – H ₂	42
TS ₃₀ – 550 °C – O ₂	78
TS ₃₀ – 550 °C – H ₂	38

3.3 - Caracterização do material composto por Fe³⁺ suportado em osso bovino

O espectro de Mössbauer de Fe, é apresentado na Figura 3.22. Os valores de desvio isomérico (δ) e desdobramento quadrupolar, Tabela 3.5, apresentado pelos materiais, indicam a existência de Fe³⁺ ($\delta = 0,36$ mm/s) e Fe²⁺ ($\delta = 1.12$) [64].

A matéria orgânica que é oxidada, faz com que ocorra a redução de 17% do Fe³⁺ contido na amostra, formando Fe²⁺.

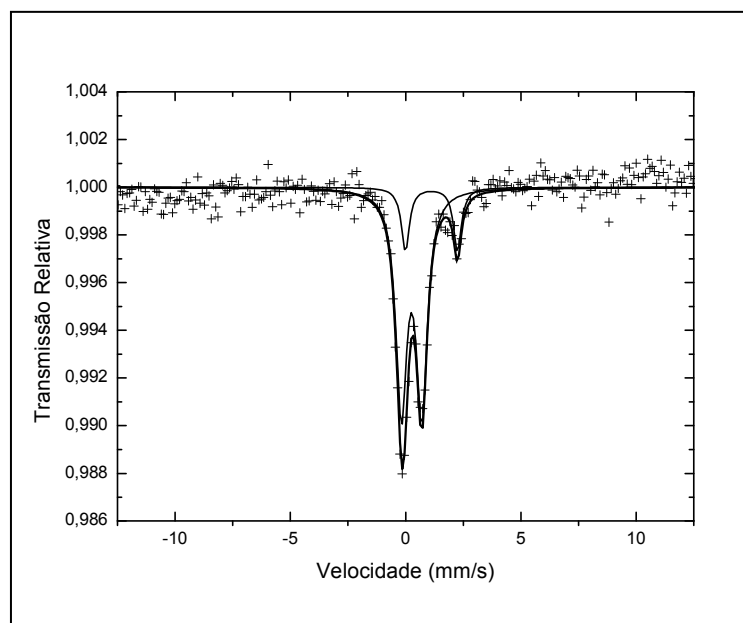


Figura 3.22: Espectro de Mössbauer de Fe do composto de Fe^{3+} suportado em pó de osso bovino

Tabela 3.5: Parâmetros de Mössbauer dos materiais obtidos.

Fe^{3+} suportado	δ (mm/s) (± 0.05)	ΔQ (mm/s)	Area(% (± 1))	Estado de oxidação
1	0,36	0,89	83	Fe(III)
2	1,12	2,25	17	Fe(II)

Os difratogramas de raios X, Figura 3.26, não apresentam linhas, devido a baixa cristalinidade do material que é amorfo.

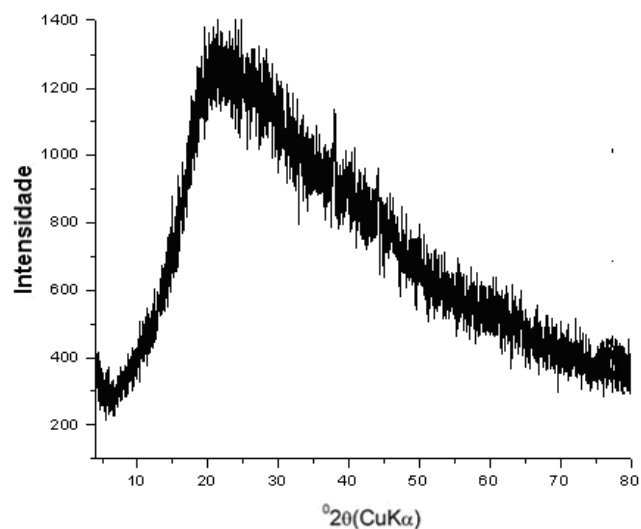


Figura 3.23: Difratograma do compósito de Fe^{3+} suportado em pó de osso bovino.

As medidas de área superficial BET, mostram que o material possui maior área superficial depois de impregnado e tratado termicamente, devido á oxidação de parte da matéria orgânica contida no osso, o que gera poros.

Tabela 3.6: Valores de área superficial, obtida por BET, dos materiais.

Pó de osso	Área superficial Específica / m^2g^{-1}
Sem dopar	0,5
Dopado com Fe^{3+}	4

CAPÍTULO 4

TESTES FOTOCATALÍTICOS E CITOTOXICOLÓGICO

4.1 – Análise Uv/Vis dos corantes IC e AM

Os materiais obtidos foram testados na oxidação de dois corantes. Os compósitos de estanho e alumínio, e o compósito de Fe^{3+} suportado em pó de osso bovino, foram testados como catalisadores da oxidação do corante índigo carmin, já os materiais de estanho e titânio foram testados como catalisadores da oxidação dos corantes o azul de metileno e índigo carmin.

Os testes fotocatalíticos foram acompanhados por espectrofotometria de UV/Vis e espectrometria de massas com fonte de ionização eletrospray. Os corantes índigo carmin e azul de metileno apresentam absorvâncias máximas em 610 nm e 665 nm respectivamente, Figura 4.1, estes comprimentos de onda foram utilizados para monitorar o desaparecimento da cor durante os testes fotocatalíticos.

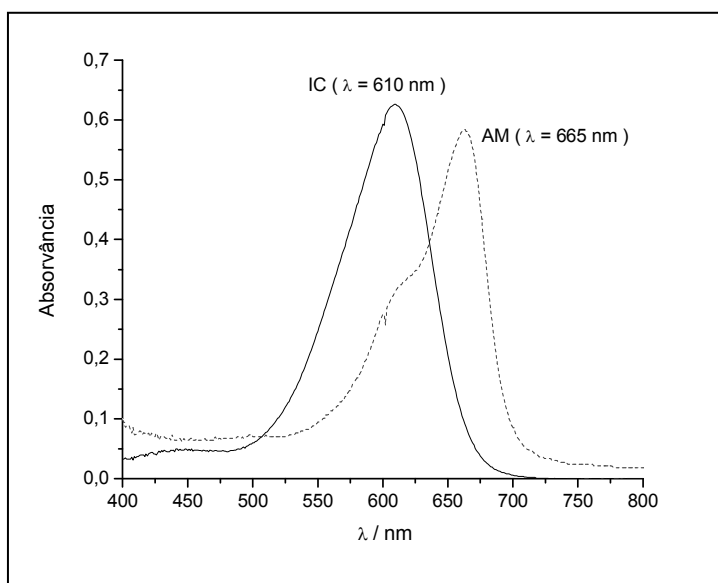


Figura 4.1: Espectros de absorção na região do UV/Vis dos corantes IC e AM.

CAPÍTULO 4 – TESTES FOTOCATALÍTICOS E CITOTOXICOLÓGICO

Foram construídas curvas de calibração para os dois corantes IC e AM (Figura 4.2). Observa – se uma excelente linearidade das curvas apresentadas.

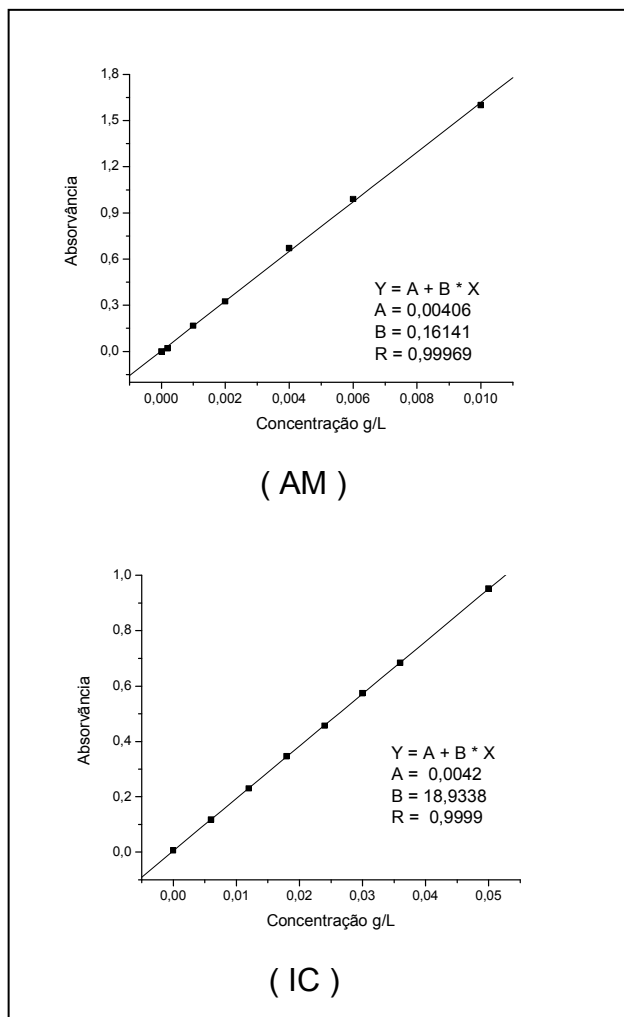


Figura 4.2: Curva de calibração para as soluções dos corantes AM e IC.

4.2 – Testes com o material de estanho e alumínio

As curvas da Figura 4.3 representam a razão C_f / C_o em função do tempo de reação, onde C_f é a concentração ao fim de um determinado tempo e C_o é a concentração inicial, para a reação de descoloração do IC, utilizando – se os materiais SnO_2 , AIS_5 e AIS_{15} e AIS_{30} como catalisadores.

Analisando – se as curvas da Figura 4.3, conclui – se que o material menos ativo na reação de descoloração do IC é o AIS_5 , e o mais ativo, é o material AIS_{30} , os outros materiais possuem atividades intermediárias.

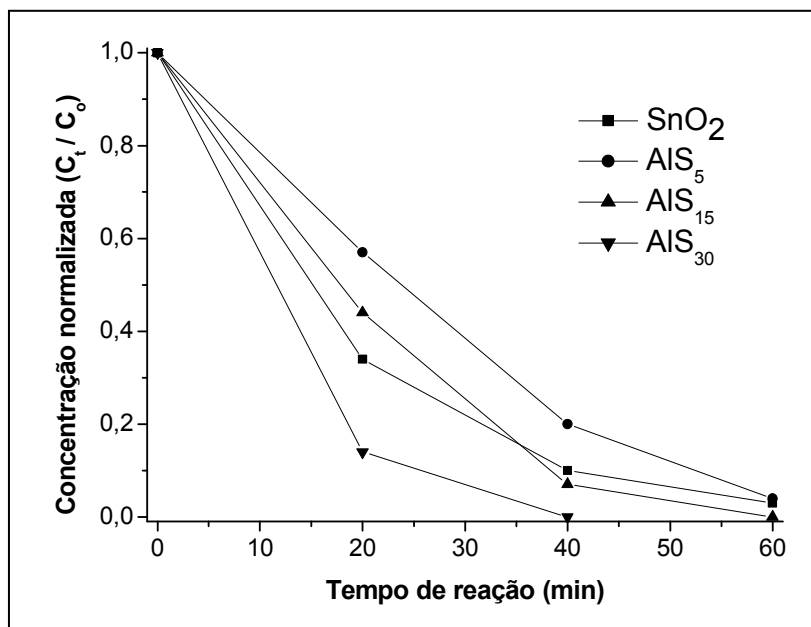


Figura 4.3: Gráfico de C_f / C_o em função do tempo, para reação da descoloração do IC, utilizando - se diferentes catalisadores.

CAPÍTULO 4 – TESTES FOTOCATALÍTICOS E CITOTOXICOLÓGICO

Na Figura 4.4 é mostrado o espectro de UV/Vis da solução inicial do corante índigo carmin e após diferentes tempos de reação utilizando – se o catalisador AIS₃₀. Observa – se que com o passar do tempo há o desaparecimento da banda de absorção característica do corante ($\lambda = 610 \text{ nm}$) indicando que o corante está sendo consumido na reação. Observa – se também um deslocamento de outras duas bandas características (300 e 250 nm) para menores comprimentos de onda (230 e 210 nm) indicando o progresso da reação.

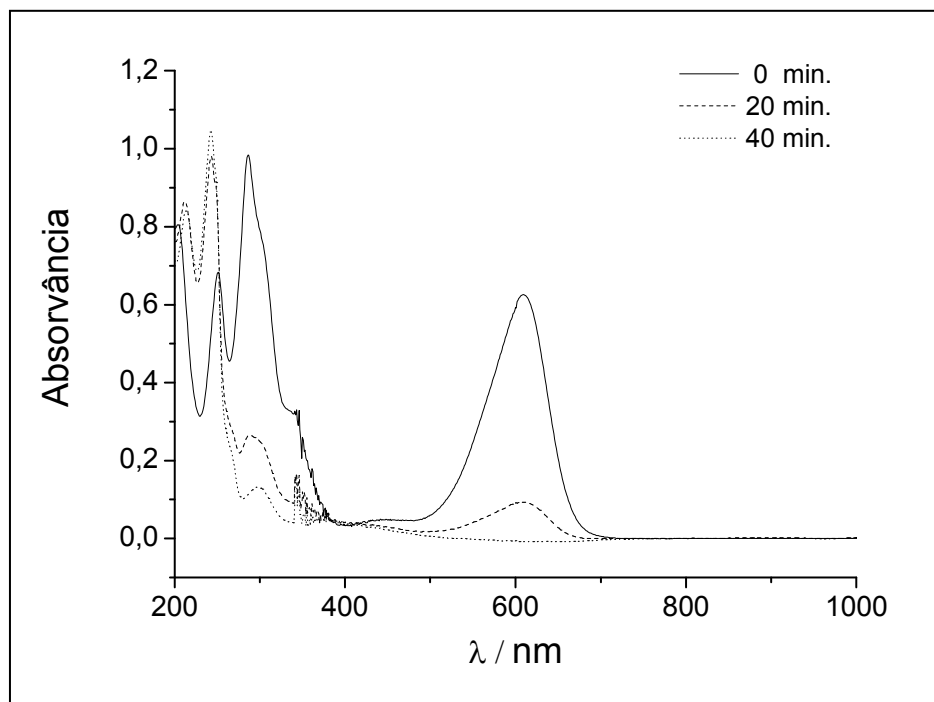


Figura 4.4 – Espectro de UV/Vis da solução do corante IC e de alíquotas em diferentes tempos de reação, utilizando – se o material AIS₃₀ como catalisador.

A ionização por electrospray (ESI) tem a notável capacidade de transferir espécies iónicas na fase condensada à fase de gás, geralmente sem fragmentação substancial na fonte. A espectrometria de massas com fonte de ionização electrospray (ESI-MS), por causa de seus atributos atraentes, tem se tornado uma boa alternativa para a monitoração direta de um número significativo de reações que ocorrem em solução aquosa [65-71]. Baseado na informação fornecida pelo MS (os valores de m/z da espécie iónica) e os dados de MS/MS (os perfis da fragmentação dos íons massa-selecionados), estruturas químicas de produtos da reação (e intermediários) podem ser propostos.

A degradação do corante índigo carmin (1) em solução aquosa foi monitorada utilizando – se o ESI-MS. O ESI (-) - MS (espectrosopia de massas com fonte de ionização eletrospray no modo negativo) das soluções aquosas inicial do índigo carmin e depois de decorridos 40 minutos de reação, são mostrados na Figura 4.5a e 4.5b respectivamente. A presença do ânion de m/z 421 é relativo a [1 - H] - (índigo carmin desprotonado) no espectro de massas da solução inicial do corante (Figura 4.5a). No espectro de massas da solução depois de decorridos 40 minutos de reação, Figura 4.5b, o anión de m/z 421 não é detectado, indicando que a molécula do corante foi totalmente consumida, outros aníons de m/z 226 (o mais abundante), 244 e 216 são observados claramente.

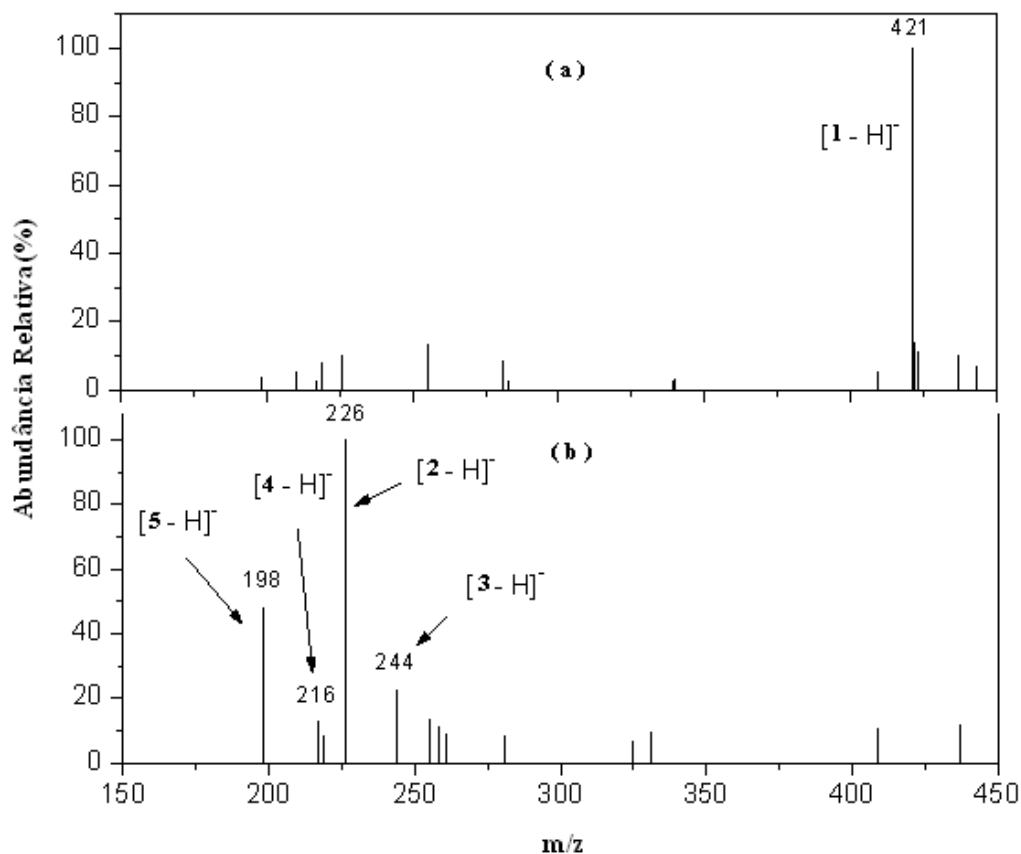
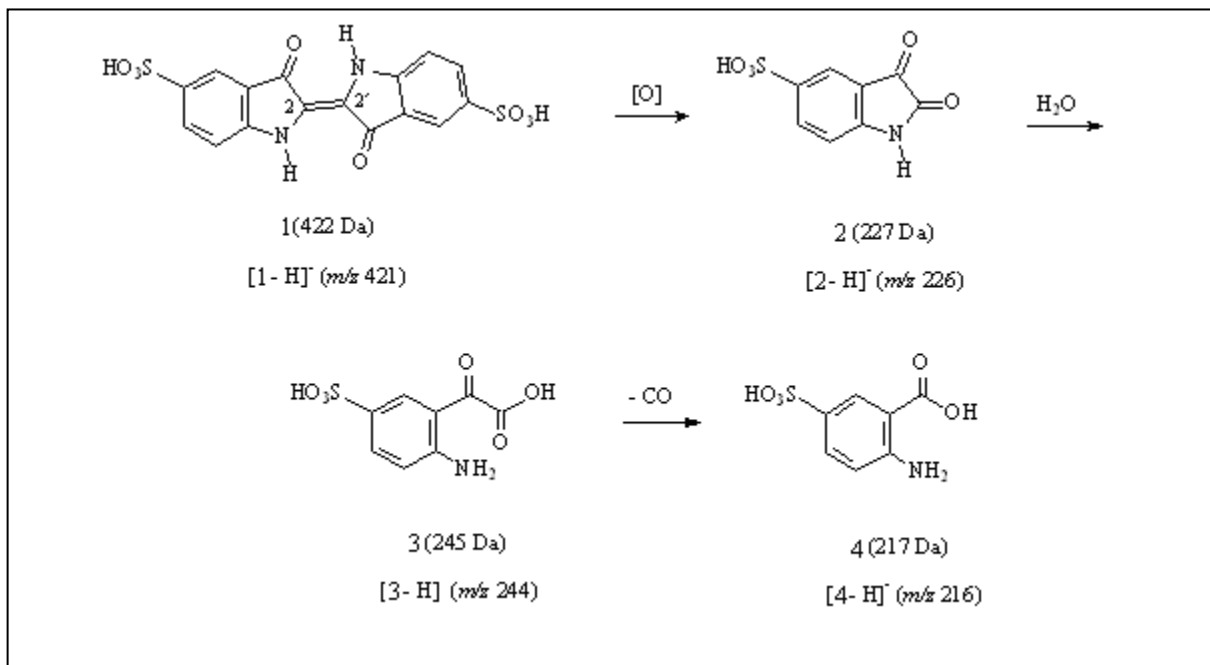


Figura 4.5: (a) ESI(-)-MS da solução aquosa inicial do corante indigo carmin (1) (b) ESI(-)-MS de uma alíquota da solução depois de decorridos 40 minutos de reação, utilizando – se o catalisador AIS₃₀.

Baseado nos resultados de ESI – MS foi proposto um mecanismo de degradação do corante IC, esquema 1, catalisado pelo compósito AIS₃₀.



Esquema 1 – Mecanismo de reação proposto para a oxidação do corante IC, pelo catalisador AIS_{30} em solução aquosa

O produto (2), com uma massa nominal de 227 foi detectado com m/z 226 (desprotonado $[2 - \text{H}]^+$), Figura 4.5b, é formado a partir da oxidação do corante (1). Tal processo oxidativo, compreende essencialmente uma segmentação da ligação $\text{C}=\text{C}$ exocíclica seguida pela inserção de átomos de oxigênio nas posições C2 e C2' de (1) (esquema 1), ocorre provavelmente na superfície do compósito. A formação constante de (2), que não tem nenhum sistema conjugado como em (1), poderia assim explicar a descoloração contínua da solução, como observado no experimento. A formação dos outros produtos [(3) e (4)] a partir do composto (2) poderia facilmente ser explicada tomando em consideração alguns caminhos de reação simples e lógicos, como indicados no esquema 1. Tais produtos foram detectados como $[3 - \text{H}]^+$ de m/z 244 e

CAPÍTULO 4 – TESTES FOTOCATALÍTICOS E CITOTOXICOLÓGICO

$[4 - H]^-$ de m/z 216, segundo as indicações da Figura 4.5b. É importante mencionar que nosso grupo de trabalho igualmente executou a monitoração da ozonização do índigo carmin em meio aquoso utilizando - se ESI – MS, apesar das condições diferentes de reação empregadas no processo, os mesmos produtos de reação [(2), (3), e (4)] foram observados [70]. Para verificar se as estruturas propostas para os produtos (2) - (4) seriam consistentes com os perfis de fragmentação de seus moléculas desprotonadas, isto é $[2 - H]$, $[3 - H]$, e $[4 - H]$, experimentos de MS-MS foram conduzidos e os resultados são indicados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Íons provenientes da fragmentação dos principais produtos.

Íon precursor (m/z)	Produtos (m/z; abundancia relativa %)
$[2 - H]^-$ (226)	$[2 - H - CO]^-$ (198; 80)
$[3 - H]^-$ (244)	$[3 - H - CO_2]^-$ (200; 50) $[3 - H - CO_2 - CO]^-$ (172; 10)
$[4 - H]^-$ (216)	$[4 - H - H_2O]^-$ (198; 50) $[4 - H - CO_2]^-$ (172; 60)

A fragmentação de $[2 - H]^-$ (m/z 226) gera o íon fragmento de m/z 198 através da perda de uma molécula do CO. A fragmentação de $[3 - H]^-$ (de m/z 244) produz principalmente o íon de m/z 200 pela liberação do CO_2 . E finalmente a fragmentação de $[4 - H]^-$ (m/z 216) geram os íons de m/z 198 e 172 que se devem a perda de H_2O e de CO_2 respectivamente. Os resultados obtidos pela fragmentação dos principais ânions ($[2 - H]$, $[3 - H]$ e $[4 - H]$) parecem ser consistentes com as estruturas propostas para os mesmos, como indicado no esquema 1. O ânion de m/z 198, detectado no ESI (-) - MS

(Figura 4.5b), deve - se provavelmente à uma fragmentação na fonte dos ânions precursores [2 - H] - e [4 - H].

4.3 – Testes com os materiais de estanho e titânio

4.3.1- Degradação do corante IC

As curvas da Figura 4.6 representam a razão C_f / C_o em função do tempo de reação, utilizando – se os materiais TS₀, TS₅, TS₁₅, TS₃₀, tratados termicamente em atmosfera de O₂ e H₂, como catalisadores.

Analisando – se as curvas da Figura 4.7, conclui – se que o material menos ativo na reação de descoloração do IC é o TS₀ obtido em O₂, e o mais ativo é o material TS₃₀ obtido em H₂, os outros materiais possuem atividades intermediárias. Observa – se que com o aumento da porcentagem de “Sn” nas amostras há um aumento da atividade fotocatalítica, alguns autores relatam que o SnO₂ dopado em TiO₂ proporciona uma maior separação de cargas aumentando assim a eficiência fotocatalítica do material [44].

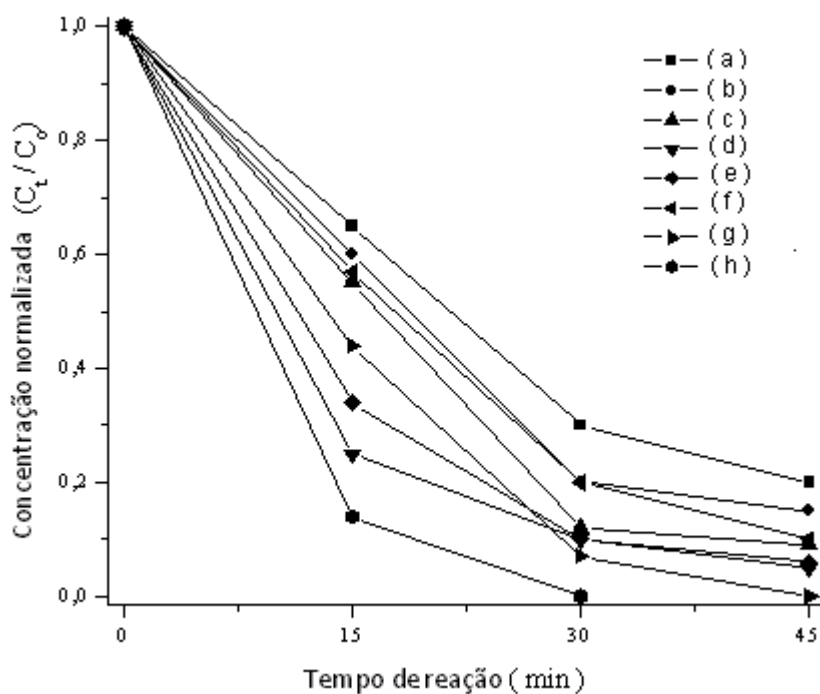


Figura 4.6: Gráfico de C_f / C_0 em função do tempo, para reação da descoloração do IC, utilizando - se os catalisadores: (a) - TS_0 obtido em O_2 , (b) - TS_5 obtido em O_2 , (c) - TS_{15} obtido em O_2 , (d) - TS_{30} obtido em O_2 , (e) - TS_0 obtido em H_2 , (f) - TS_5 obtido em H_2 , (g) - TS_{15} obtido em H_2 e (h) - TS_{30} obtido em H_2 .

Na Figura 4.7 é mostrado o espectro de UV/Vis da solução inicial do corante índigo carmin e após diferentes tempos de reação utilizando – se o catalisador TS_{30} obtido em H_2 . Foi observado o desaparecimento da banda de absorção característica do corante ($\lambda = 610 \text{ nm}$), de forma similar ao que é mostrado para os materiais de estanho e alumínio, indicando que o corante está sendo consumido na reação. Observa – se também um deslocamento de outras bandas localizadas na região do ultravioleta para menores comprimentos de onda indicando o progresso da reação.

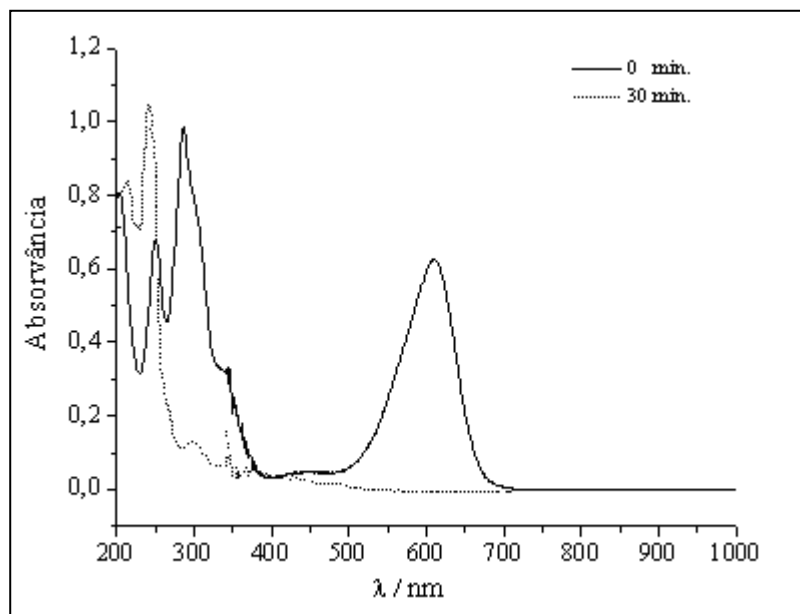


Figura 4.7 – Espectro de UV/Vis da solução do corante IC e de alíquotas em diferentes tempos de reação, utilizando – se o TS₃₀ obtido em H₂ como catalisador.

O espectro de massas da reação catalisada pelo material TS₃₀ obtido em H₂, Figura 4.8, é muito parecido com o da reação catalisada pelo material AIS₃₀, observa-se a formação de produtos, Figura 4.8b, com a mesma relação m/z, indicando que o mecanismo de degradação do corante é o mesmo proposto e discutido no esquema 1.

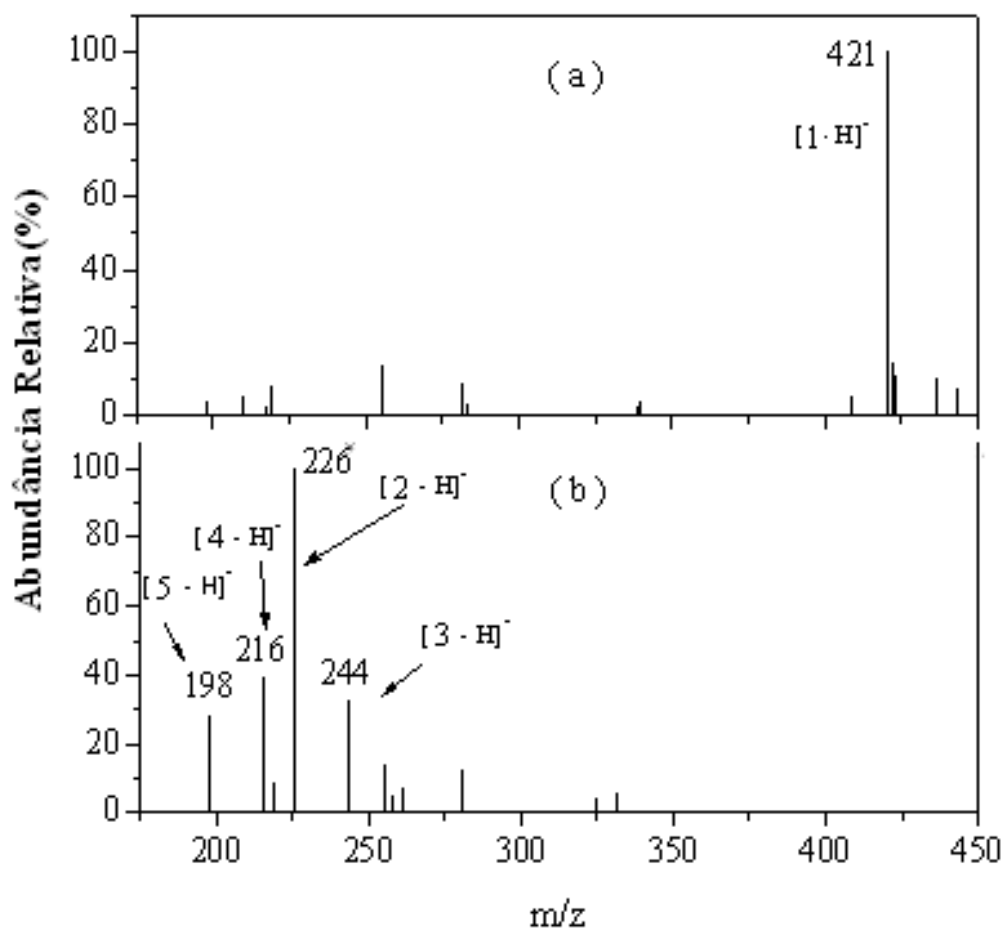


Figura 4.8 - (a) ESI(-)-MS da solução aquosa inicial do corante indigo carmin (1) (b) ESI(-)-MS de uma alíquota da solução depois de decorridos 30 minutos de reação, utilizando-se o catalisador TS₃₀ obtido em H₂.

4.3.2- Degradação do corante AM

As curvas da Figura 4.9 representam a razão C_f / C_o em função do tempo de reação, para a reação de descoloração do AM, utilizando – se os materiais TS_0 , TS_5 , TS_{15} , TS_{30} , tratados termicamente em atmosfera de O_2 e H_2 , como catalisadores.

Analisando – se as curvas da Figura 4.9, conclui – se que o material menos ativo na reação de descoloração do AM é o TS_0 obtido em O_2 , e o mais ativo é o material TS_{30} obtido em H_2 , os outros materiais possuem atividades intermediárias.

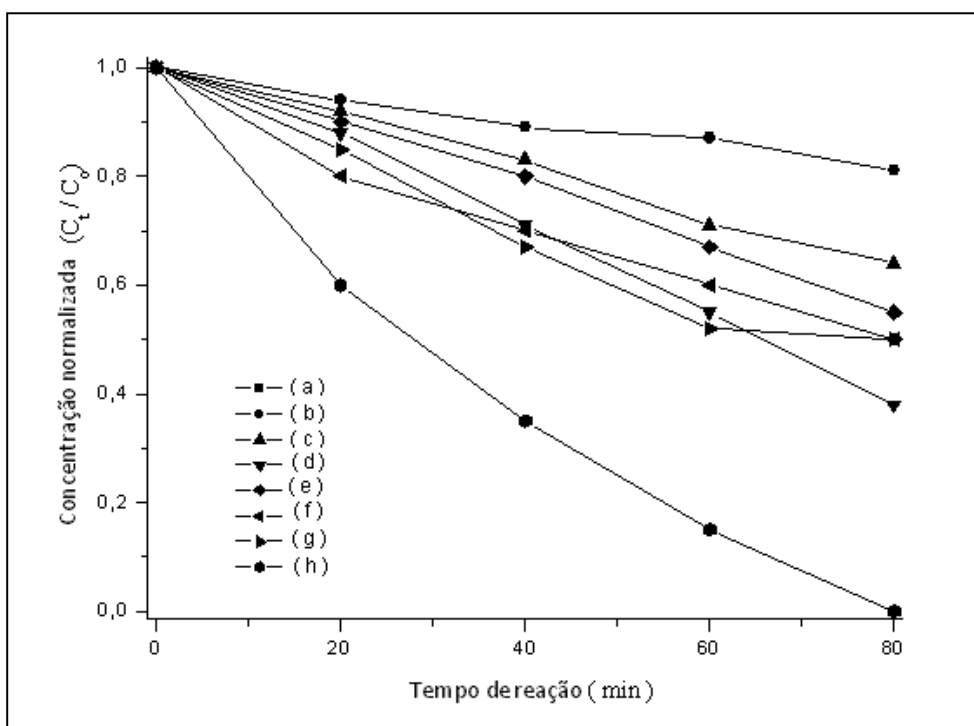


Figura 4.9: Gráfico de C_f / C_o em função do tempo, para reação da descoloração do IC, utilizando – se os catalisadores: (a) - TS_0 obtido em O_2 , (b) - TS_5 obtido em O_2 , (c) - TS_{15} obtido em O_2 , (d) - TS_{30} obtido em O_2 , (e) - TS_0 obtido em H_2 , (f) - TS_5 obtido em H_2 , (g) - TS_{15} obtido em H_2 e (h) - TS_{30} obtido em H_2 .

A degradação do corante azul de metileno (1) em solução aquosa também foi monitorada utilizando – se o ESI-MS. O ESI (+) - MS (espectrosopia de massas com fonte de ionização eletrospray no modo positivo) das soluções aquosas inicial do AM e depois de decorridos 40 e 80 minutos de reação, são mostrados nas Figuras 4.10a, 4.10b e 4.10c respectivamente. A presença do cátion de m/z 284 é relativo a molécula do corante azul de metileno no espectro de massas da solução inicial do corante (Figura 4.10a). No espectro de massas da solução depois de decorridos 40 minutos de reação, Figura 4.10b, há o aparecimento de outros cátions com m/z 256, 270, 288 e 316. Depois de decorridos 80 minutos de reação o íon com m/z 284 (azul de metileno) não é detectado, indicando que a molécula do corante foi totalmente consumida na reação, os picos mais intensos são os com m/z 316 e 288.

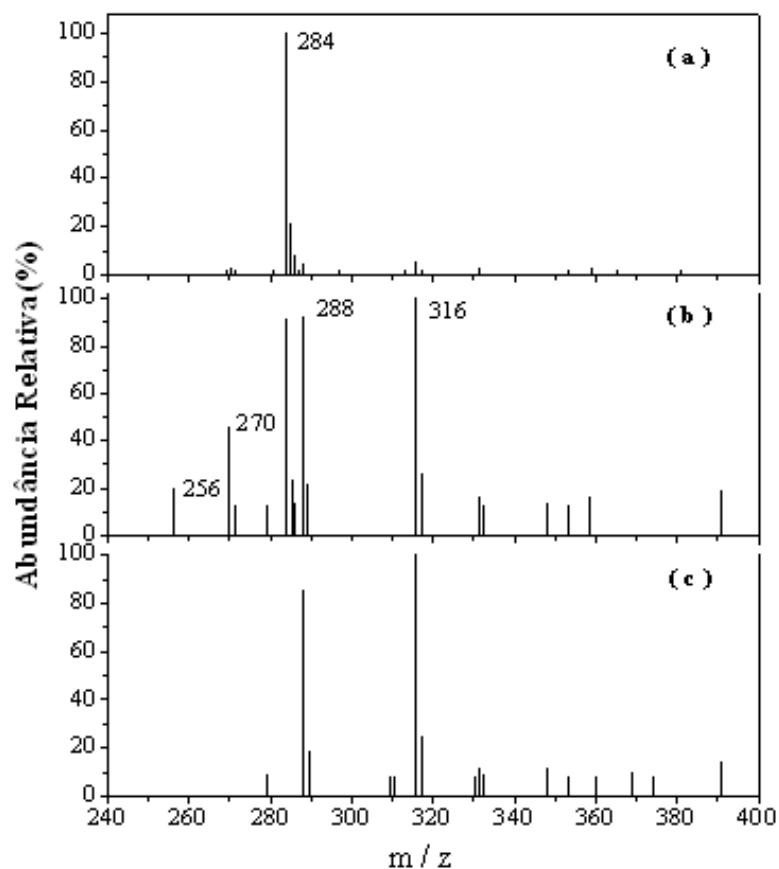
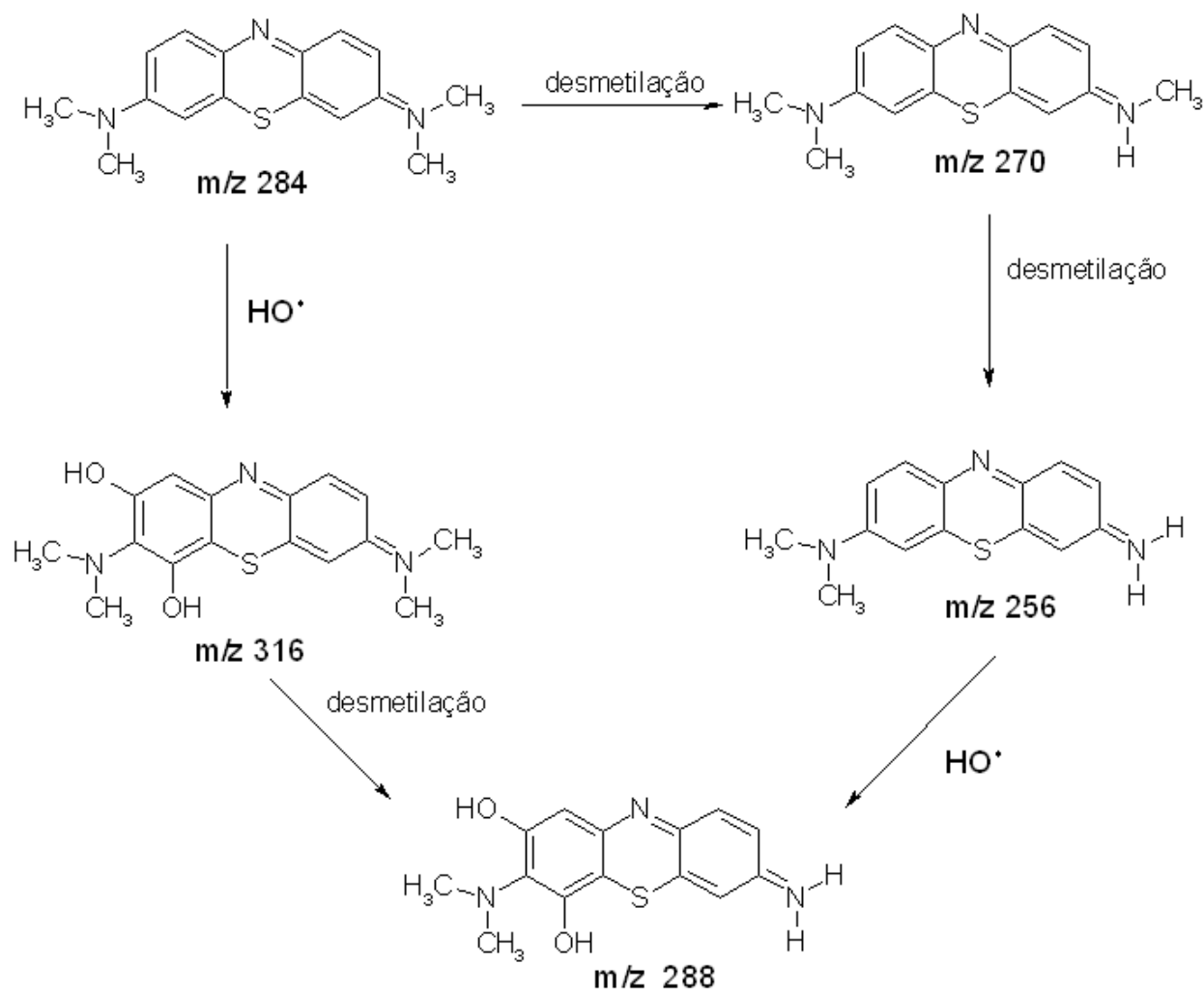


Figura 4.10 - (a) ESI(+)-MS da solução aquosa inicial do corante azul de metileno (1) (b) ESI(+)-MS de uma alíquota da solução depois de decorridos 40 minutos de reação e (c) ESI(+)-MS de uma alíquota da solução depois de decorridos 80 minutos de reação utilizando – se o catalisador TS_{30} obtido em H_2 .

De acordo com espectro de massas apresentado na Figura 4.10, foi proposto o mecanismo apresentado no esquema 2. O cátion com m/z 270 foi gerado por uma desmetilação da molécula do AM, duas desmetilações sucessivas geram o produto com m/z 256. Duas hidroxilações (entrada do grupo HO^*) sucessivas da molécula do AM geram o cátion com m/z 316. O cátion com m/z 288 pode ser gerado a partir de desmetilações do

CAPÍTULO 4 – TESTES FOTOCATALÍTICOS E CITOTOXICOLÓGICO

cátion com m/z 316 ou por duas hidroxilações do cátion com m/z 256 conforme proposto no esquema 2.



Esquema 2 – Mecanismo de reação proposto para a oxidação do corante AM, pelo catalisador TS_{30} , obtido em H_2 , em solução aquosa.

4.4 – Testes com o compósito de Fe^{3+} suportado em pó de osso bovino

As curvas da Figura 4.12 representam a razão C_f / C_i em função do tempo de reação, utilizando – se o compósito de Fe^{3+} suportado em pó de osso bovino. O material foi ativo na reação de degradação do corante IC

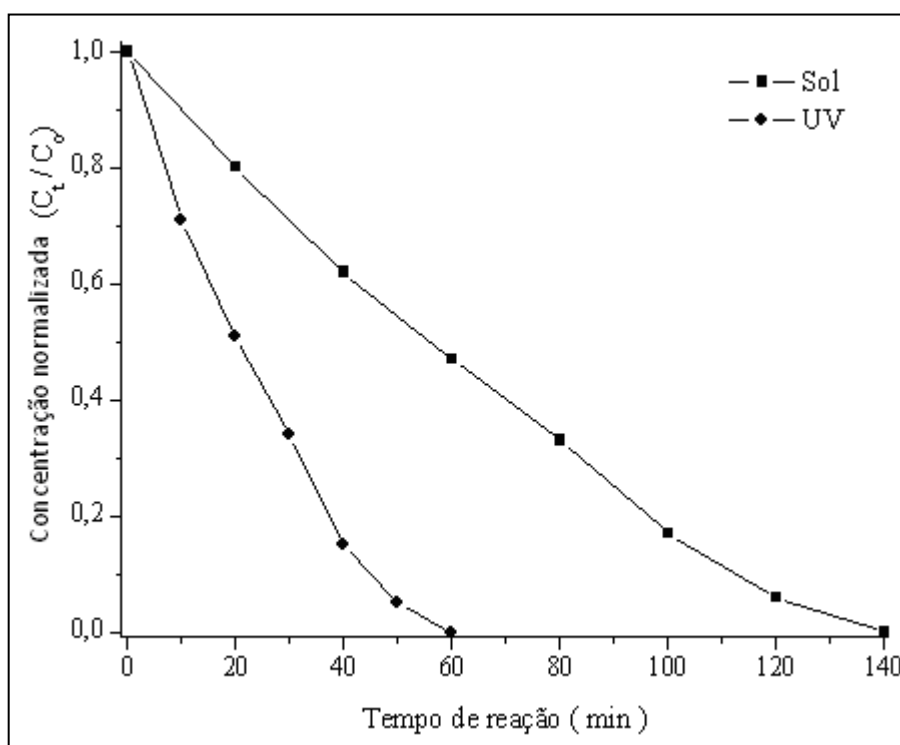


Figura 4.11: Gráfico de C_f / C_0 em função do tempo, para reação da descoloração do IC na presença de luz solar ou luz proveniente de uma lâmpada de ultravioleta (UV) utilizando – se compósito de Fe^{3+} suportado em pó de osso bovino como catalisador.

O corante foi degradado mais rapidamente na presença da radiação ultravioleta, isso se deve ao fato de a intensidade da luz emitida pela lâmpada UV ser constante ao passo que a intensidade da luz solar varia. Boa parte do material flutua em solução o que facilita a utilização da energia solar e a posterior separação, é um material ambientalmente correto, pois não polui, além de ser barato.

O espectro de massas da reação catalisada pelo material em questão, utilizando – se a radiação UV (Figura 4.12), é muito parecido com os já apresentados para os outros materiais indicando que o mecanismo de degradação do corante é o mesmo proposto e discutido no esquema 1.

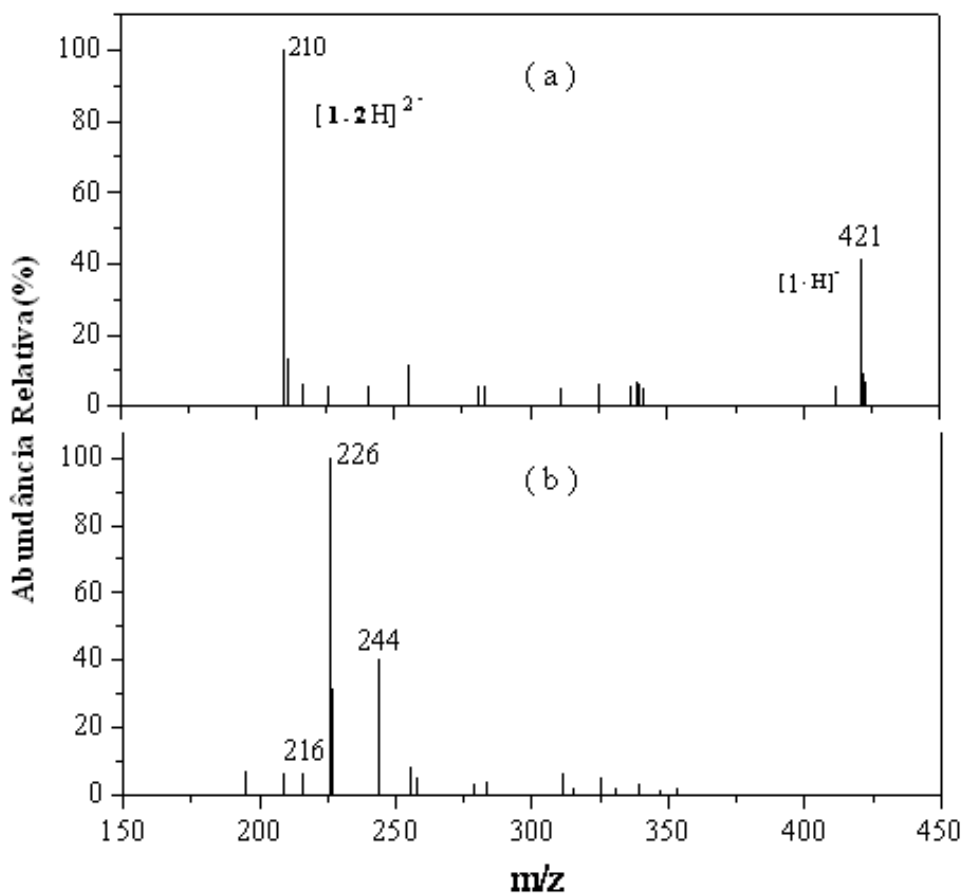


Figura 4.12: (a) ESI(-)-MS da solução aquosa inicial do corante indigo carmin (1) (b) ESI(-)-MS de uma alíquota da solução depois de decorridos 60 minutos de reação, utilizando – se radiação UV.

4.5 – Teste citotóxico preliminar

Esse ensaio visa quantificar as células viáveis, que são capazes de metabolizar o MTT a um composto denominado formazan (de cor púrpura, insolúvel) e assim, obter informações sobre a citotoxicidade das substâncias as quais as células foram expostas. Quanto maior a quantidade de células vivas, maior será a quantidade de MTT metabolizado, com isso maior será a formação de formazan, conseqüentemente o valor de absorção no UV será elevado e menos citotóxica é a substância em estudo. Nesse trabalho as células foram expostas a soluções do corante IC sem degradar, e aos produtos da degradação deste corante, com o objetivo de avaliar a citotoxicidade dos produtos gerados, uma vez que substâncias mais tóxicas que o corante poderiam ser formadas. O gráfico de absorção do formazan, em função da concentração do corante IC antes e após a sua degradação via fotocatalise é apresentado na Figura 4.13. A partir da análise do gráfico conclui – se que quanto maior a concentração do corante, menor a viabilidade celular, ou seja, mais citotóxica é a solução. As soluções do corante e as soluções resultantes da sua degradação, apresentam aproximadamente a mesma citotoxicidade. Após o processo de degradação não há uma diminuição da citotoxicidade da solução, mas também não há o aumento desta, o que é um resultado positivo, uma vez que a solução que antes era colorida se tornou incolor após o tratamento.

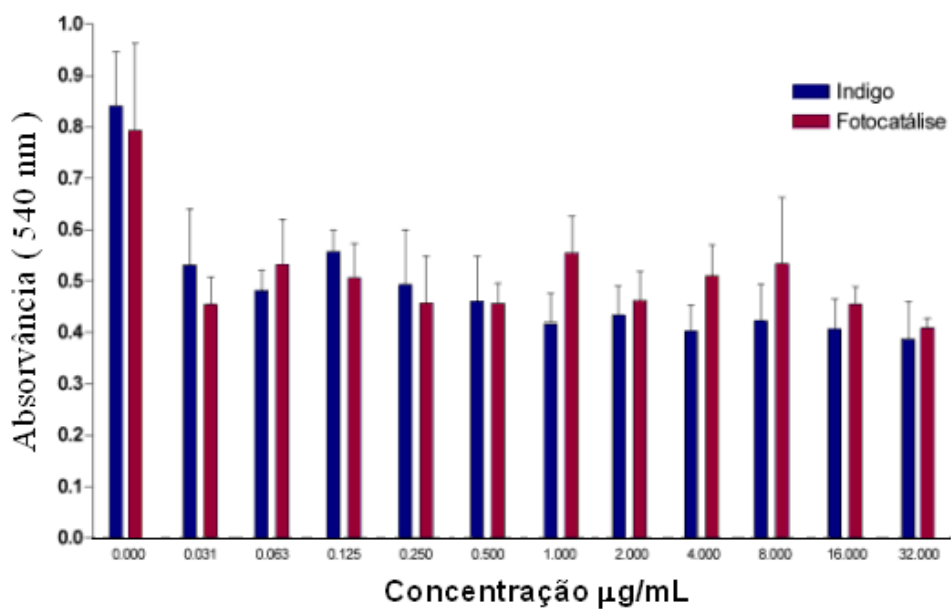


Figura 4.13: Gráfico de absorção do formazan em função da concentração do corante antes e após a sua degradação via fotocatalise.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÃO

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO

Materiais de “Sn” e “Al”, com diferentes razões em massa Sn/Al₂O₃, foram obtidos, caracterizados e testados como catalisadores da oxidação do corante índigo carmin. Os resultados de espectroscopia Mössbauer de ¹¹⁹Sn, comprovaram a presença de Sn (IV) em todas as amostras. Nos difratogramas de raios X, observou-se apenas uma fase, o SnO₂. O tamanho de partícula obtido foi de 22 a 36 nm. Os resultados de análise por energia dispersiva de raios X, mostraram a presença de “Sn”, “O” e “Al”, nos materiais. As imagens de MEV revelaram a deposição de cristais de SnO₂ na superfície da Al₂O₃. Os testes fotocatalíticos comprovaram a fotoatividade deste material. O corante IC foi completamente degradado gerando produtos com menores massas molares, como foi observado nos espectros obtidos por ESI-MS.

Materiais de “Sn” e “Ti”, com diferentes razões em massa Sn/TiO₂, também foram obtidos, caracterizados e testados como catalisadores da oxidação dos corantes índigo carmin e azul de metileno. Os resultados de espectroscopia Mössbauer de ¹¹⁹Sn, comprovaram a presença de Sn (IV) em todas as amostras, nas amostras TS₁₅ e TS₃₀ tratadas em atmosfera de H₂, observa-se também a presença de Sn(0). Através da difração de raios X, observou-se a formação de TiO₂ na fase anatásio. A análise por energia dispersiva comprova a presença de “Sn”, “Ti” e “O” nos materiais TS₅, TS₁₅ e TS₃₀, e “Ti” e “O” no material TS₀. A partir das medidas de UV/Vis foi possível determinar os valores de “band gap” dos materiais, os valores obtidos variam de 3,16 a 3,22 eV, estes valores comprovam que os materiais são semicondutores. As imagens obtidas por MEV, mostram que os materiais preparados são constituídos de aglomerados de partículas de tamanhos variados, não é possível diferenciar os óxidos de estanho e titânio nas amostras, com exceção das amostras TS₁₅ e TS₃₀ obtidas em

H₂ onde foi possível observar a presença de esferas brancas devido à formação de Sn⁰. Os materiais apresentaram menor área superficial quando tratados em atmosfera de H₂, nos materiais tratados em atmosfera de O₂, a medida que a proporção de “Sn” nas amostras é aumentada, há um aumento da área superficial até que a relação em massa, Sn / TiO₂, seja de 0,30. Os materiais foram testados na reação de descoloração dos corantes IC e AM, sendo o catalisador o catalisador TS₃₀, obtido em H₂, foi o mais ativo. O mecanismo de degradação dos mesmos foi estudado via ESI-MS. Na degradação do corante IC, observa-se a quebra da molécula do corante devido à sua oxidação. No caso do corante AM é observado pequenas mudanças em sua estrutura o que provoca a perda de cor.

Por fim, foi obtido, caracterizado e testado na reação de oxidação do corante IC, um material constituído de Fe³⁺ dopado em pó de osso bovino. Os espectros de Mössbauer de Fe, indicam a existência de Fe³⁺ e Fe²⁺ no material. Trata-se de um composto amorfo. Este apresentou maior área superficial depois de impregnado e tratado termicamente, sendo ativo na reação de oxidação do corante IC. O mecanismo envolvido na reação de degradação foi proposto, com base nos resultados obtidos por ESI-MS e está de acordo com o que foi proposto para os outros materiais já mencionados.

Testes citotóxicos preliminares foram realizados com as soluções do corante IC, antes e após sua degradação. Observou-se que estas apresentam a mesma citotoxicidade.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPÍTULO – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Sperling, M. V., Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3ª Ed. Belo Horizonte. Editora UFMG, 452 (2005).
- 2 - Peralta-Zamora, P. Sanare. *Revista Técnica da Sanepar*. 20, 42 (2003).
- 3 - Petrovic, M.; Gonzalez, S.; Barcel, D. *Trenes, Anal. Chem.* 2003, 22, 685
- 4 - Pereira, W. S.; Freire, R. S., Ferro Zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, 28, 130 (2005).
- 5 - G. Sivalingam, M. S. Hedgde, G. Masdras, *Applied Catalysis B: Environmental*, 45, 23 (2003).
- 6 - V. Chen, C. Tang, *Water Research*, 38, 2775 (2004).
- 7 - M. Qamar, M. Saquib, M. Muneer, *Dyes and Pigments*, 65, 1 (2005).
- 8 - EPA – US Environmental Protection Agency, Pesticide Environmental Fate Sumaries, Office of Pesticide Programs, Washington, 1992.
- 9 - Miltner, R. J.; Backer, D. B.; Speth, T. F.; Fronk, C. A., *J. Am. Water Works Assoc.*, 81, 43 (1989).
- 10 - Battaglin, W. A.; Hay, L. E.; *Environ. Sci. Technol.*, 30, 889 (1996).
- 11 - Nogueira, R. F. P.; Mode, D. F.; *Eclét. Quím.*, 27, 169 (2002).
- 12 – Zelmanov, G.; Semiat, R.; *Water Researcha* 42, 3848(2008).
- 13 – Yatmaz, M. T. H. C.; Chiu, C. H.; Huang, H. L. *Microporous and Mesoporous Materials* 115, 594 (2008).
- 14 – Garcia – Ripoll, A.; Arques, A.; Vicente, R.; Domnech, A.; Amat, A. M.; *Journal of Solar Energy Engineering – Transactions of the Asme* 130, 41011 (2004).
- 15 - R. C. C. Costa, F. Lelis, L. C. A. Oliveira, J. D. Fabris, J. D. Ardisson, R. R. A. Rios, C. N. Silva e R. M. Lago, *Catalysis Communications*, 4, 525 (2003).

CAPÍTULO – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 16 - Lee, H.; Shoda, M., *J. Hazard Mater.* 153, 1314 (2008).
- 17 - Yaping, Z.; Jiangyong, H., *Appl. Catal. B*, 78, 250 (2008).
- 18 - Doré, M., *The Chemistry of oxidants and the water treatment*, Lavoisier Tec. & Doc., Paris 1989.
- 19 - Hapeman, C. J.; Anderson, B. G.; Torrents, A.; Acher, A. J., *J. Agric. Food Chem.*, 45, 1006 (1997).
- 20 - Malato, M.; Blanco, J.; Alarcom, D. C.; Maldonado, M. I.; Ibanez, P. F.; Gernjak, W., *Catal. Today*, 122, 137 (2007).
- 21 - Liao, D. L.; Badour, C. A.; Liao, B. Q., *J. Photochem. Photobiol. A*, 2008, 194, 11.
- 22 - Watts, M. J.; Cooper, A. T., *Sol. Energy*, 82, 206 (2008).
- 23 - L. M. S. Colpini, H. J. Alves, O. A. A. dos Santos e C. M. M. Costa, *Acta Science Technology*, 28, 1 (2006).
- 24 - http://www.proquimuv.com.br/fr_artigos.htm.
- 25 - A. Fujishima e K. Honda, *Nature*, 238, 37 (1972).
- 26 - R. F. P. Nogueira e W. F. Jardim, *Química Nova*, 21, 69 (1998).
- 27 - G. Lu, A. Linsebigler e J. T. J. Yates, *Journal of Physical Chemistry*, 99, 7626 (1995).
- 28 - J. C. S. Wong, A. Linsebigler, G. Lu, J. Fan e J. T. J. Yates, *Journal of Physical Chemistry*, 99, 335 (1995).
- 29 - S. J. Masten, S. H. R. Davies, *Environmental technology*, 28, 180 (1994).
- 30 - L. M. S. Colpini, H. J. Alves, O. A. A. dos Santos e C. M. M. Costa, *Acta Science Technology*, 28, 1 (2006).

CAPÍTULO – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 31 - S. De A. Pascoal, C. A. P. De Lima, J. T. De Souza, G. G. C. De Lima e F. F. Vieira, *Química Nova*, 30, 1 (2007).
- 32 - M. S. E. Abdo, H. Shaban e M. S. H. bader, *J. Environmental Science Health*, 23A, 697 (1988).
- 33 - L. Lhomme, S. Brosillon e D. Wolbert, *Journal of Photochemical and Photobiology: Chemistry*, 188, 34 (2007).
- 34 - V. A. Sakkas, I. M. Arabatzis, I.K. Konstantinou, A. D. Dimou, T. A. Albanis e P. Falaras, *Applied Catalysis B*, 49, 195 (2004).
- 35 - A. Tapalov, D. M. Gábor, B. Abramovi, S. Korom e D. Pericin, *J. Photochemistry Photobiology A*, 160, 195 (2003).
- 36 - A. Syoufian, O. H. Satrya e K. Nakashima, *Catalysis communications*, 8, 755 (2007).
- 37- Y. Cheng, H. Sun, W. Jin e N. Xu, *Chemical Engineering Journal*, 128, 127 (2007).
- 38 - A. L. Pruden e D. F. Ollis, *Environmental Science Technology*, 17, 628 (1983).
- 39 - L. Sánchez, J. Peral e X. Domenech, *Applied Catalysis B*, 19, 59 (1998).
- 40 - K. P. Kuhl, I. F. Chaberng, K. Massholder, M. Stikler, V. W. Benz e L. Erdinger, *Chemosphere*, 53, 71 (2003).
- 41 - J. Lukác, M. Klementová, P. Bezdicka, S. Bakardjieva, J. Subrt, L. Szatmáry, Z. Bastl e J. Jirkovsky, *Applied Catalysis B*, 74, 83 (2007).
- 42 – E. B. Gracien, J. Shen, X. Sun, D. Liu, M. Li S. Yao e J. Sun, *Thin Solid Films*, 515, 5287 (2007).
- 43 - M. Saif e M. S. A. Abdel – Mottaleb, *Inorganica Chimica Acta*, 360, 2863 (2007).

CAPÍTULO – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 44 - C. Wang, B. Q. Xu, X. Wang e J. Zhao, *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 3500 (2005).
- 45 - D. Kaczmarek, J. Domaradzki e A. Borkowska, *Thin Solid films*, 515, 6347 (2007).
- 46 – Hoffman, E., Stroobant, V., Chichester: John Wiley & Sons, 407 (2002).
- 47 – Dole, M., L. L. Mack, et al. *Journal of Chemical Physics*, 49, 2240 (1968).
- 48 – Yamashita, M., Fenn, J. B., *Journal of Physical Chemistry*, 88, 4451 (1984).
- 49 – Kebarle, P., Tang, L., *Analytical Chemistry*, 65, (1993).
- 50 – Wilm, M. S., Mann, M., *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 136, 167 (1994).
- 51 – Mack, L. L., Kralik, P., *Journal of Chemical Physics*, 52, 4977 (1970).
- 52 – Iribarne, J. V., Thomson, B. A., *Journal of Chemical Physics*, 64, 2287 (1976).
- 53 – Thomson, B. A., Iribarne, J. V., *Journal of Chemical Physics*, 71, 4451 (1979).
- 54 – Vanberkel, G. J., Zhou, F. M., *Analytical Chemistry*, 67, 1916 (1995).
- 55 – De La Mora, J. F., Van, B. G. J., *Journal of Mass Spectrometry*, 35, 939 (2000).
- 56 – Chen, P., *Angew. Chemie - Inter. Ed.* 42, 2832, (2003).
- 57 - Magalhães, F., Lago, R. M., *Desenvolvimento de Fotocatalisadores Flutuantes a base de TiO₂ e rejeitos: uma nova tecnologia para a degradação de contaminantes orgânicos*, Belo Horizonte, UFMG, Dissertação de mestrado (2004)..
- 58 – Hinderling, C., Adlhart, C. and Chen, P., *Angew. Chemie - Inter. Ed.* 37, 2685 (1998).
- 59 – Pereira, R. M. S., Paula, V. I., R., Buffon, D. M. T. and Eberlin, M. N. Eberlin, *Inorg. Chim. Acta*, 357, 2100 (2004).
- 60 - Smith, P. J., *Organomet. Chem. Rev. A*, 5, 373 (1970).

CAPÍTULO – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 61 - JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Mineral Powder Diffraction Files Data Book; Int. Center Diffraction Data Swarthmore, Pennsylvania, 1997.
- 62 - Cullity, B. D., Elements of X-ray diffraction; Addison-Wesley, London, 1978.
- 63 - Holland, T.J.B., S. A. Redfern Mineral. Mag. 61, 65 (1997).
- 64 – Danot, M. et al, Solid State Ionics 128,211 (2000).
- 65 - Dalmazio, I., Almeida, M. O., Augusti, R., and Alves, T. M. A., J. Am. Soc. Mass Spectrom., 18, 679 (2007).
- 66 - Dalmazio, I., S.Santos, L., Lopes, R. P., Eberlin, M. N. and Augusti, R., Env. Science & Technol., 39, 5982 (2005).
- 67 - Florencio, M. H., Pires, E., Castro, A. L., Nunes C. Borges, Chemosphere, 55, 345 (2004).
- 68 - Madeira, P., Nunes, M. R., Borges, C., Costa, F. M. A. and Florencio, M. H. Rapid Comm. Mass Spectrom., 19, 2015 (2005).
- 69 - Santos, L. S., Knaack, L. and Metzger, J. O., Inter. J. Mass Spectrom., 246, 84 (2005).
- 70 - Dalmazio, I., de Urzedo, A. P. F. M., Alves, T. M. A., Catharino, R. R., Eberlin, M. N., Nascentes, C. C. and Augusti, R., J. Mass Spectrom., 42, 1273 (2007).
- 71 – Danot, M. et al, Solid State Ionics 128, 211 (2000).

ANEXOS

PUBLICAÇÕES:

COELHO, M. G. ; 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, 2010 (aceito).

COELHO, M. G. ; Augusti, R. ; Maria, D.A. ; Ardisson, J.D., Photocatalytic degradation of Indigo Carmine - Synthesis, characterization and catalytic experiments of titanium dioxide-SnO₂ based composites submetido a Applied Catalysis. B, Environmental.