

ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO PÓ DE OSSO BOVINO IMPREGNADO COM Fe(III): NOVO MATERIAL PARA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO CARMIM

M. G. COELHO¹, L. O. SILVA³, R. AUGUSTI¹, G. M. DE LIMA¹, J. D. ARDISSON² e F. V. DE ANDRADE¹

¹Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química

²Centro de Desenvolvimento em Tecnologia Nuclear

³Centro Universitário Newton Paiva, Instituto de Ciências Exatas
E-mail para contato: proquimarcio@gmail.com

Um novo material para fotodegradação do corante índigo carmim é proposto neste trabalho. O material é constituído de pó de osso bovino impregnado com Fe(III), seu desempenho como fotocatalisador em meio aquoso foi avaliado. O material foi caracterizado por difração de raios-X de pó (DRX), espectroscopia Mössbauer de ⁵⁷Fe, medida de área superficial (BET) e espectrometria de absorção atômica. O processo de degradação foi monitorado por espectroscopia de ultravioleta na região do visível (UV-Vis) e os subprodutos caracterizadas por ESI(-)MS (espectrometria de massas com fonte de ionização por eletrospray no modo negativo). O fotocatalisador foi capaz de causar a descoloração completa de soluções de índigo com luz solar ou ultravioleta. Um mecanismo para a degradação foi proposto.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com testes realizados pela Associação Ecológica e Toxicológica da Indústria de Transformação de Corantes, mais de 90% dos 4.000 corantes normalmente utilizados em processos industriais apresentam algum nível de toxicidade (Nigam *et al.*, 2000; Robinson *et al.*, 2001; Golka *et al.*, 2003). Seus efluentes industriais são motivo de preocupação, por causa dos efeitos toxicológicos e ambientais sobre uma série de microorganismos. Quantidades muito pequenas de corantes podem ser facilmente reconhecidas tanto em produtos industriais ou em seus resíduos líquidos (Robinson *et al.*, 2002). Os principais problemas estão relacionados com importantes propriedades dos corantes: a estabilidade química e a estabilidade térmica. Embora necessárias para aplicações industriais, estas propriedades dificultam o tratamento dos resíduos aquosos, mesmo em baixas concentrações.

A degradação de substratos orgânicos em solução aquosa tem sido geralmente promovida por processos oxidativos avançados (POAs). Nos POAs, os radicais hidroxila oxidantes extremamente reativos e poderosos, gerados *in situ*, promovem a oxidação da molécula alvo. Os POAs compreendem combinações de radiação UV e H₂O₂, TiO₂, O₃, radiação ultra-som, e o reagente Fenton (Lee *et al.*, 2006). Um grande número de artigos descrevem a aplicação dos

POAs para degradar corantes em solução aquosa. Por exemplo, uma matriz composta por TiO_2 imobilizada nas superfícies internas de tubos de quartzo expostos continuamente a uma fonte de UV tem sido utilizada com sucesso para degradar vários corantes (Urzedo *et al.*, 2007). Experiências em pequena escala mostraram que o sistema TiO_2 /luz solar possui alta eficiência na remoção da cor a partir de soluções aquosas de indigo carmim (Liao *et al.*, 2009). Os estudos sobre a degradação de corantes em soluções aquosas normalmente têm-se centrado na eficiência descoloração promovida pelos POAs, enquanto que tem sido dada pouca atenção para a caracterização de sub-produtos formados. Uma técnica alternativa para ser usada para este fim é a espectrometria de massas com fonte de ionização por eletrospray (ESI-MS). Esta técnica possui a capacidade notável de transferir suavemente espécies da fase condensada para a fase gasosa sem induzir reações indesejáveis. Por causa disso, ESI-MS pode ser aplicada com sucesso no monitoramento de metodologias ambientais (Coelho *et al.*, 2010).

O objetivo do presente trabalho foi preparar e caracterizar um novo material formado pela impregnação de pó de osso bovino com Fe(III) . Uma das características vantajosas deste novo material é que é barato e simples de preparar. O suporte, osso bovino, é um resíduo final da produção de alimentos. A capacidade do material em atuar como um fotocatalisador da degradação do corante têxtil indigo carmim, em meio aquoso, foi avaliada. A espectrometria de massas com fonte de ionização por eletrospray (ESI-MS) foi utilizada para caracterizar os subprodutos resultantes do processo de degradação.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Obtenção do Fotocatalisador

Um pedaço seco de osso bovino foi lavado e triturado. Uma quantidade equivalente a 1 g do pó do osso bovino foi imersa em uma solução aquosa de FeCl_3 (1 mol L^{-1}). Depois de 24 h de agitação, o sólido marrom foi tratado termicamente na temperatura de 200°C por 1 h. O material obtido foi caracterizado por difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe , área superficial BET e espectrometria de absorção atômica.

2.2 Testes fotocatalíticos

O material preparado (30 mg) foi adicionado a uma solução aquosa do índigo carmim (100 mL ; $30 \mu\text{mol L}^{-1}$) para a realização dos experimentos fotocatalíticos. Depois da adição do catalisador o sistema foi exposto à luz ultravioleta ou luz solar. Alíquotas foram retiradas durante o experimento e analisadas por espectrofotometria de UV/Vis e espectrometria de massas com fonte de ionização por eletrospray (ESI-MS).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização do material

O pó de osso bovino impregnado apresentou uma área superficial de $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A absorção atômica revelou que a quantidade de ferro no material preparado é de 5% em massa. O difratograma de raios-X mostrou que o material é completamente amorfo, uma vez que não foram observadas linhas de difração. Já nos experimentos de Mössbauer ^{57}Fe (Figura 1) foi possível identificar duas fases de ferro no material: Fe(III), 83 % (desvio isomérico, $\delta = 0.36 \text{ mm s}^{-1}$ e desdobramento quadrupolar, $QS = 0.89 \text{ mm s}^{-1}$) e Fe(II), 17 % ($\delta = 1.12 \text{ mm s}^{-1}$ e $QS = 2.25 \text{ mm s}^{-1}$).

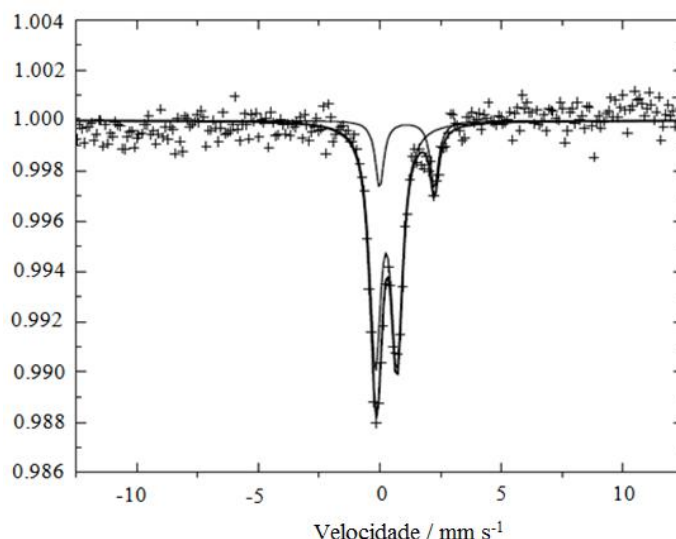


Figura 1. Espectro de Mössbauer de ^{57}Fe do material Fe(III)/pó de osso bovino.

3.2. Testes Fotocatalíticos

A solução aquosa contendo o corante índigo carmim foi completamente descolorida em 60 min de reação no sistema contendo o catalisador preparado e luz UV (Figura 2). A velocidade de degradação da molécula do corante é bem menor quando se utiliza luz solar ao invés de luz UV. Para efeito de comparação outros testes foram realizados como a utilização de osso/UV, somente osso/sem luz, somente UV, e ferro lixiviado do catalisador. O catalisador preparado na presença de luz UV foi o mais eficiente na remoção do corante da solução.

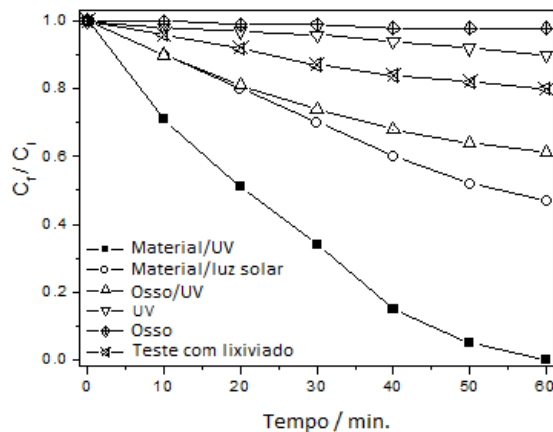


Figura 2: Monitoramento da degradação do corante índigo carmim em solução aquosa usando luz solar e luz ultravioleta.

A espectrometria de massas com fonte de ionização por eletrospray (ESI-MS), no modo negativo, foi utilizada com o objetivo de monitorar a degradação da molécula do corante. A presença do ânion de m/z 421 é relativa à molécula do índigo desprotonada, $[I - H]^-$, na solução inicial do corante (Figura 3a). No espectro de massas da solução depois de decorrida a reação, Figura 3b, o ânion de m/z 421 não é detectado, indicando que a molécula do corante foi totalmente consumida, ânions de m/z 226 (o mais abundante), 244 e 216 são observados claramente.

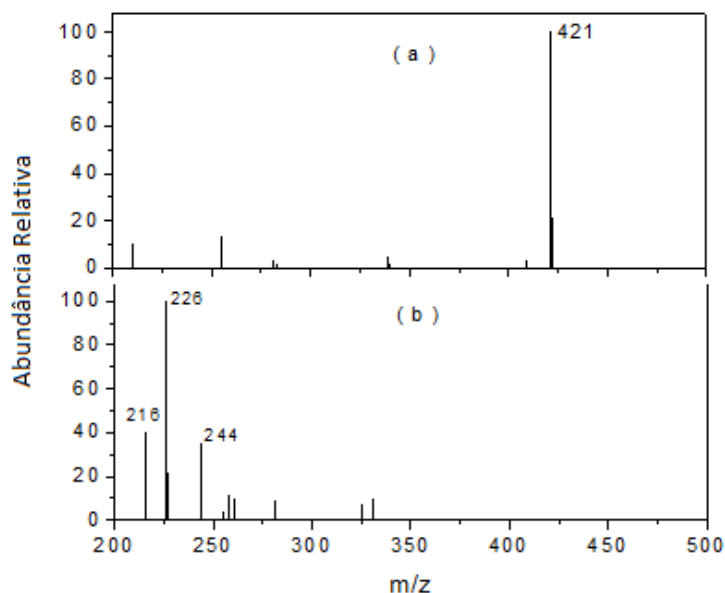


Figura 3: Espectro de massas da solução aquosa do corante índigo carmim: (a) antes do processo fotocatalítico e (b) após 60 min de reação.

Com base nos resultados de espectrometria de massas foi possível propor um mecanismo de reação para o processo fotocatalítico (Figura 4). O produto (2), com uma massa nominal de 227 foi detectado com m/z 226 (desprotonado $[2 - H]^-$), é formado a partir da oxidação do corante (1). Tal processo oxidativo compreende essencialmente uma segmentação da ligação C=C exocíclica seguida pela inserção de átomos de oxigênio nas posições C2 e C2' de (1) (Figura 4) e 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 $[3 - H]^-$ de m/z 244 e $[4 - H]^-$ de m/z 216, segundo as indicações da Figura 3b.

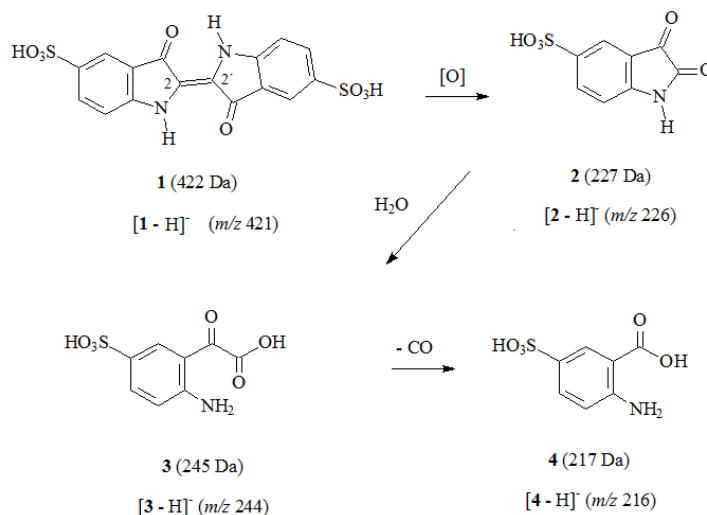


Figura 4: Proposta de mecanismo de reação para a degradação da molécula do corante índigo carmim catalisada pelo material preparado.

5. CONCLUSÕES

O material preparado foi utilizado como um catalisador no processo fotocatalítico. O sistema foi capaz de causar a descoloração completa de soluções de índigo carmim.

De acordo com os dados obtidos por ESI-MS, um mecanismo para a degradação das moléculas de índigo carmim foi proposto. Independentemente da fonte de luz (solar ou ultravioleta), os mesmos tipos de produtos foram formados, indicando assim que o mecanismo

envolvido é provavelmente o mesmo. Este é um resultado consistente, uma vez que ambos os processos prosseguem através da geração de radicais hidroxila, estes promovem a degradação das moléculas do corante.

6. REFERÊNCIAS

- COELHO, M. G.; de LIMA, G. M.; AUGUSTI, R.; MARIA, R. D. A.; ARDISSON, J. D., New materials for photocatalytic degradation of Indigo Carmine Synthesis, characterization and catalytic experiments of nanometric tin dioxide-based composites. *Appl. Catal. B*, v. 96, p. 67 - 71, 2010.
- GOLKA, K.; KOPPS, S.; MYSLAK, Z. W., Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. *Toxicol. Lett.*, v. 151, p. 203 - 210, 2004.
- LEE, J. W.; CHOI, S. P.; THIRUVENKATACHARI, R.; SHIM, W. G.; MOON, H., Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes, *Dyes Pigm.*, v. 69, 196 - 203, 2006.
- NIGAM, P.; ARMOUR, G.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT, R.; MCHALE, A. P.; MCMULLAN, G., Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresour. Technol.*, v. 72, p. 219 - 226, 2000.
- ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, v. 77, 247 - 255, 2001.
- ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P., Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. *Environ. Int.*, v. 28, p. 29 - 33, 2002.
- URZEDO, A. P. F. M.; NASCENTES, C. C.; DINIZ, M. E. R.; CATHARINO, R. R.; EBERLIN, M. N.; AUGUSTI, R., Indigo Carmine degradation by hypochlorite in aqueous medium monitored by electrospray ionization mass spectrometry, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, v. 21, 1893 - 1899, 2007.

Liao, H.; Stenman, D.; Jonsson, M., Study of Indigo carmine as radical probe in photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol., A*, v. 202, p. 86 - 91, 2009.