

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

Lucas Almeida Leão¹
Leticia Oliveira²
Malena Petronilho³
Francisca Macelma Duarte Morais⁴
José Domingos Ardisson⁵
Rodinei Augusti⁶
Fabricio Vieira Andrade⁷
Márcio Guimarães Coelho⁸

Resumo: 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.

Palavras-Chave: Osso bovino; Processo Oxidativo Avançado.

Abstract: A new material for indigo carmine dye photobleaching is proposed in this article. The material consists of bovine bone powder impregnated with Fe (III), its performance as a photocatalyst in an aqueous medium was evaluated. The material was characterized by X-ray diffraction powder analysis (XRD), ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, surface area measurement (BET) and atomic absorption spectrometry. The degradation process was monitored by ultraviolet spectroscopy in the visible region (UV-Vis) and by-products characterized by ESI(-)MS (mass spectrometry electrospray ionisation source in negative mode). The photocatalyst was able to cause the complete bleaching of indigo solutions in sunlight or ultraviolet light. A mechanism for degradation was proposed.

Keywords: Bone Bovine; Advanced Oxidation Processes.

1. INTRODUÇÃO

Mais de 700 mil toneladas de corantes orgânicos são fabricados a cada ano no mundo, principalmente para uso na indústria têxtil, utilizando couro, pintura industrial, alimentos, plásticos, cosméticos e eletrônicos. Uma quantidade significativa destes é perdida gerando efluentes industriais contaminados (RAJESHWAR *et al.*, 2008). De acordo com testes realizados pela Associação Ecológica e Toxicológica da Indústria de Transformação de corantes (ETAD), mais de 90% dos 4.000 corantes habitualmente utilizados em processos industriais mostram algum nível de toxicidade (NIGAM *et al.*, 2000; ROBINSON *et al.*, 2002; GOLKA, *et al.*, 2004).

Vários estudos têm relacionado pigmentos azo com carcinoma de células basais (ENGEL *et al.*, 2008; CICEK *et al.*, 2007), e alguns de seus produtos de degradação são ainda mais tóxicos (AZBAR *et al.*, 2004). Seus efluentes industriais também são motivo de preocupação, por causa dos efeitos toxicológicos e ambientais (OZTURK; ABDULLAH, 2006). Quantidades muito pequenas de corantes podem ser facilmente reconhecidas tanto em produtos industriais ou em solução (ROBINSON *et al.*, 2001). O inconveniente dos corantes, do ponto de vista ambiental, deve-se às importantes propriedades que eles geralmente possuem: alta estabilidade química e térmica. Estas propriedades, embora necessárias para aplicações industriais, dificultam o tratamento dos efluentes aquosos gerados por eles (HACHEM *et al.*, 2001). A degradação de substâncias orgânicas em solução aquosa tem sido geralmente promovida por processos oxidativos avançados (POA's) (LUCAS *et al.*, 2006; Coelho *et al.*, 2010). Nos POA's, radicais hidroxilas, poderosos oxidantes gerados *in situ*, promovem a oxidação de compostos orgânicos alvo (GALINDO *et al.*, 2001). Os POA's compreendem combinações de radiação UV e H_2O_2 , TiO_2 , O_3 , a radiação ultrassom, e o reagente Fenton (ORFAO *et al.*, 2006; LEE *et al.*, 2006).

Vários trabalhos descrevem a aplicação de POA's para degradar corantes em solução aquosa. Por exemplo, uma matriz composta por TiO_2 imobilizado sobre as superfícies internas de tubos de quartzo continuamente expostos a uma fonte UV tem sido empregada com sucesso para degradar corantes (URZEDO *et al.*, 2007). Experimentos de pequena escala têm mostrado que o sistema de radiação TiO_2 /solar possui alta eficiência na remoção da cor de soluções aquosas de índigo carmim (LIAO *et al.*, 2009). Os estudos sobre a degradação de corantes em soluções aquosas são geralmente centrados na eficiência de descoloração promovida pelos POA's, ao passo que pouca atenção tem sido dada à caracterização dos

subprodutos formados.

O fato da solução de um determinado corante descolorir, não significa necessariamente que o corante foi degradado. Uma técnica que pode ser utilizada com a finalidade de caracterizar os produtos formados durante a degradação de corantes, promovida por POA's, é a espectrometria de massas com fonte de ionização por electrospray (ESI-MS). Esta técnica possui uma capacidade notável para transferir espécies da fase condensada para a fase gasosa, sem promover alterações indesejáveis na molécula em estudo.

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 índigo carmim, em meio aquoso, foi avaliada. A espectrometria de massas com fonte de ionização por electrospray (ESI-MS) foi utilizada para caracterizar os subprodutos resultantes do processo de degradação.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Técnicas de análise

O tratamento térmico do material suportado foi realizado em um forno na presença de ar a 200 °C. Os difratogramas foram obtidos em um instrumento D5000 Siemens usando uma radiação filtrada $K(Cu)\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e um monocromador de grafite no feixe difratado. A velocidade de varrimento foi de 1°/min e os valores de 2θ entre 20°-80°. O silício foi utilizado como padrão interno. Os experimentos de Mössbauer de ^{57}Fe foram realizados num espectrômetro modelo MA250 LPP com uma fonte de $^{57}Co / Rh$ à temperatura ambiente utilizando a- Fe^0 como referência. As medidas de UV/VIS foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Hitachi U-2010. As medidas de absorção atômica foram realizadas em um espectrômetro Varian (AA240FS) sob as seguintes condições de análise: comprimento de onda de 248.3nm e acetileno como gás da chama.

As análises de ESI-MS foram realizadas com um espectrômetro de massa LCQ Fleet (Thermo Scientific, San Jose, CA) no modo negativo. As amostras foram injetadas diretamente no equipamento com um fluxo de 20 mL min^{-1} utilizando uma microseringa (Hamilton Company, Reno, NV). Os espectros de massa foram obtidos com uma média de 50 varreduras. As condições típicas de análise foram as seguintes: temperatura capilar aqueci-

do a 300° C; fluxo de gás (N₂) em cerca de 0,3 L min⁻¹; spray com tensão de 4 kV; tensão capilar 25 V e tensão da lente do tubo offset de 25 V.

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 FeCl₃ (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 ⁵⁷Fe, 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 mmol 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).

Curva de calibração

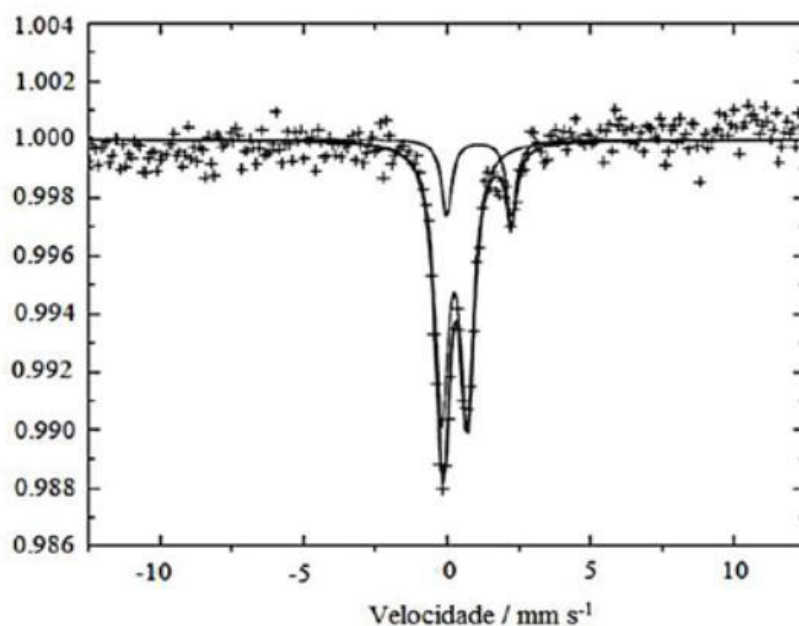
Várias soluções do corante Índigo Carmim foram preparadas (concentrações 30, 20, 10, 7.5, 6 e 3 mmol L⁻¹) e a absorvância dessas soluções foi mediada no comprimento de onda de 610 nm (λ_{max} do corante). A curva de calibração (não apresentada) teve um excelente coeficiente de correlação linear com R² = 0.999.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização do material

O pó de osso bovino impregnado com Fe(III) apresentou uma área superficial de 4 m²g⁻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 de ⁵⁷Fe (Figura 1) foi possível identificar duas fases de ferro no material: Fe(III), 83 % (desvio isomérico, $\delta = 0.36$ mm s⁻¹ e desdobramento quadrupolar, QS = 0.89 mm s⁻¹) e Fe(II), 17 % ($\delta = 1.12$ mm s⁻¹ e QS = 2.25 mm s⁻¹). O Fe(II) provavelmente foi gerado devido a redução de Fe (III) provocada pelo carbono contido no colágeno ainda presente no osso seco.

GRÁFICO 1 - Espectro de Mössbauer de ⁵⁷Fe do material obtido



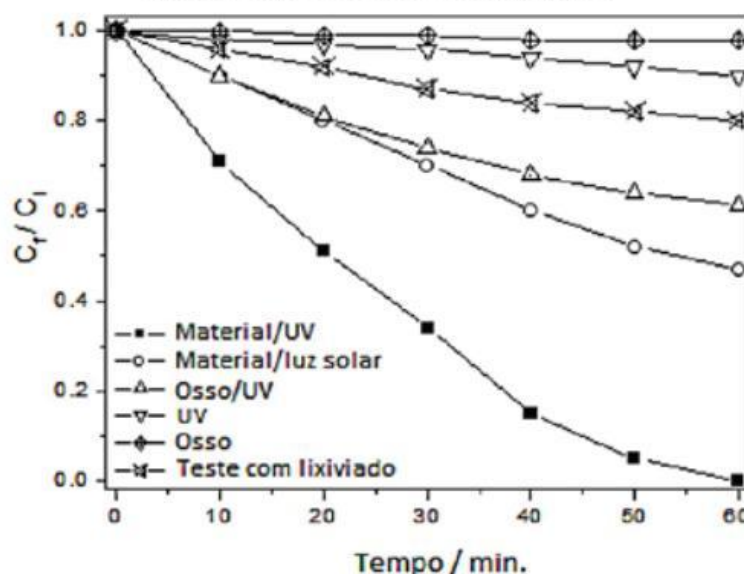
Fonte: Elaboração pelo autor

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 ultravioleta (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.

GRÁFICO 2 - Monitoramento da degradação do corante índigo carmim em solução aquosa usando luz solar e luz ultravioleta

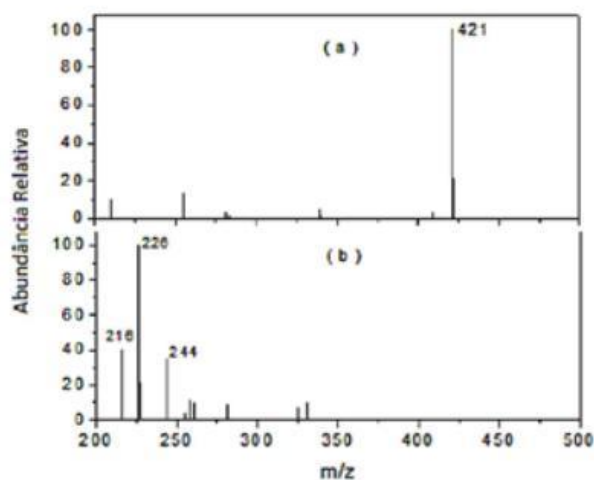


Fonte: elaborado pelo autor

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, $[1 - H]$, 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.

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

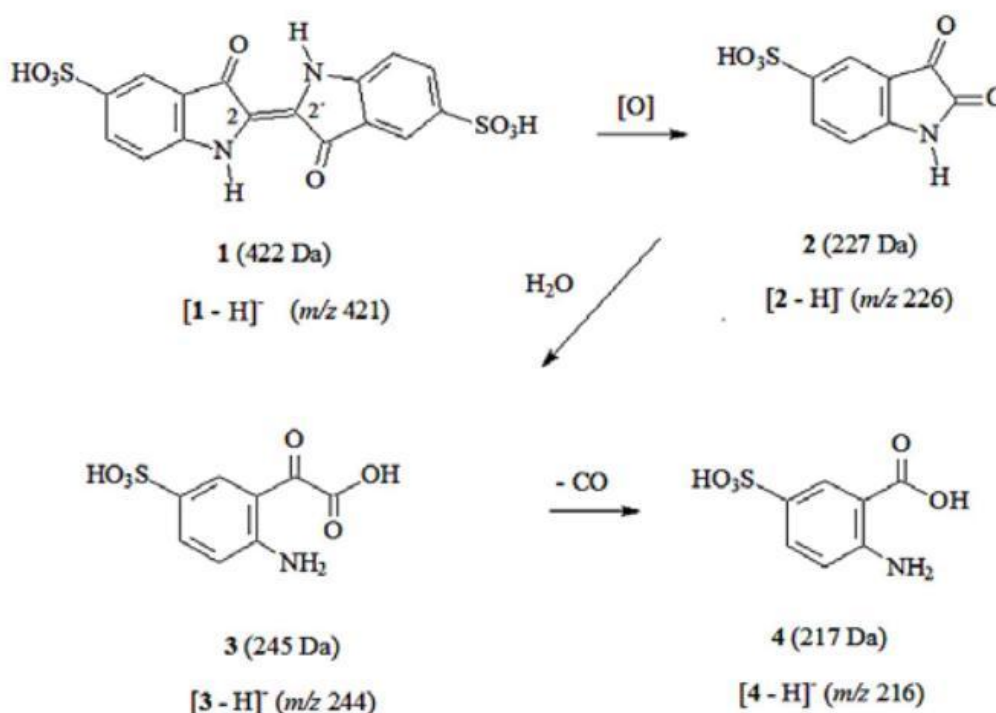


Fonte: elaborado pelo autor

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



Fonte: elaborado pelo autor

5. CONCLUSÕES

O novo compósito obtido foi testado como fotocatalisador da degradação do corante índigo carmim. O sistema utilizado foi capaz de provocar a total descoloração da solução do corante em questão. A análise por ESI-MS mostrou-se poderosa para identificar os produtos formados pelo processo fotocatalítico, bem como, para a elucidação dos mecanismos das reações envolvidas.

De acordo com os dados obtidos por essa técnica, 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 fo-

ram 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. Dessa forma, o uso do compósito sintetizado neste trabalho na degradação do corante índigo carmim é viável.

AGRADECIMENTOS

Aos pesquisadores colaboradores.

Ao Centro Universitário Newton Paiva pela disponibilização dos laboratórios para a realização dos testes e disponibilização de recursos financeiros.

REFERÊNCIAS

- AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, v. 55, 35-43, 2004.
- CICEK, F.; OZER, D.; OZER, A.; D. Low cost removal of reactive dyes using wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, 408-416, 2007.
- COELHO, M. G.; 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.
- ENGEL, E.; ULRICH, H.; VASOLD, R.; KONIG, B.; LANDTHALER, M.; SÜTTINGER, R.; BAUMLER, W.; SUTTINGER, R.; BAUMLER, W. Azo Pigments and a Basal Cell Carcinoma at the Thumb. *Dermatology*, v. 216, 76-80, 2008.
- GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 141 47-56, 2001.
- GOLKA, K.; KOPPS, S.; MYSLAK, Z. W. Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. *Toxicology Letters*, v. 151,203-210, 2004.
- RAJESHWAR, K.; OSUGI, M. E.; CHANMANEE, W.; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; ZANONI, M. V. B.; KAJITVICHYANUKUL, P.; KRISHNAN-AYER, R. Heterogeneous. Photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C:Photochemistry Reviews*, v. 9, 171-192, 2008.
- 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. *Bioresource Technology*, v. 72, p. 219-226, 2000.
- HACHEM, C.; BOCQUILLON, F.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. Decolorization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *Dyes Pigments*, v. 49, 117-125, 2001.
- 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 Pigments*, v. 69, 196-203, 2006.
- LIAO, H.; STENMAN, D.; JONSSON, M. Study of Indigo carmine as radical probe in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 202, 86-91, 2009.
- LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes Pigments*, v. 71, 236-244, 2006.
- ORFAO, J. J. M.; SILVA, A. I. M.; PEREIRA, J. C. V.; BARATA, S. A.; FONSECA, I. M.; FARIA, P. C. C.; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons-Influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296 (2006) 480-489.
- OZTURK, A.; ABDULLAH, M. I. Toxicological effect of indole and its azo dye derivatives on some microorganisms under aerobic conditions. *Science of the Total Environment*, v. 358,137-142, 2006.
- ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. *Environment International*, v. 28, 29-33, 2002.
- 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. *Bioresource Technology*, v. 77, 247-255, 2001.
- 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 Communications in Mass Spectrometry*, v. 21, 1893-1899, 2007.

NOTAS

- 1 Graduando em engenharia química pelo Centro Universitário Newton Paiva.
- 2 Graduando em engenharia química pelo Centro Universitário Newton Paiva.
- 3 Graduando em engenharia química pelo Centro Universitário Newton Paiva.
- 4 Pesquisadora colaboradora, engenheira química graduada pelo Centro Universitário Newton Paiva.
- 5 Pesquisador colaborador pertencente ao centro de Desenvolvimento de tecnologia Nuclear.
- 6 Pesquisador colaborador pertencente a Universidade federal de Minas Gerais.
- 7 Pesquisador colaborador pertencente a Universidade Federal de Minas Gerais.
- 8 Professor orientador do Centro Universitário Newton Paiva. E-mail: proquimarcio@gmail.com.