

# NOVO COMPÓSITO MAGNÉTICO CATALISADOR DA DEGRADAÇÃO DE CORANTES ORGÂNICOS PRESENTES EM SOLUÇÃO AQUOSA

Bruno da Silva Melo<sup>1</sup>  
Isla Rosa de Mendonça Machado<sup>1</sup>  
Yola Pertence Queiroz Assis<sup>1</sup>  
Márcio Guimarães Coelho<sup>2</sup>  
R. Augusti<sup>3</sup>  
G. M de Lima<sup>3</sup>  
R. De Oliveira<sup>4</sup>  
F. V. de Andrade<sup>4</sup>

**Resumo:** Neste trabalho, o compósito  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoNb}_2\text{O}_6/\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi preparado. O material foi caracterizado por difração de raios-X de pó e seu desempenho como catalisador da degradação dos corantes índigo carmim e azul de metileno em meio aquoso foi avaliado. A degradação dos corantes foi monitorada por espectroscopia de absorção molecular nas regiões do ultravioleta e visível (UV / Vis), e os subprodutos formados foram caracterizados por ESI-MS (espectrometria de massas com fonte de ionização por eletrospray nos modos positivo ou negativo). Testes de toxicidade das soluções resultantes do processo de degradação foram realizados.

**Palavras Chave:** Fotocatálise. Águas residuais. Índigo carmim. Azul de metileno.

**Abstract:** In this research the composite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoNb}_2\text{O}_6/\text{Nb}_2\text{O}_5$  was prepared. The material was characterized by X-ray diffraction and its performance evaluated as catalyst for the degradation of the dyes Indigo Carmine and Methylene Blue in aqueous medium. The degradation of the dye was monitored by molecular absorption spectroscopy in the ultraviolet/visible (UV / Vis) and the by-products characterized by direct infusion ESI-MS (electrospray ionization mass spectrometry in the negative or positive ion mode). Toxicity tests of the resulting solutions of the degradation process were conducted.

**Key Words:** : Photocatalysis. Wastewater. Indigo carmine. Methylene blue.

## INTRODUÇÃO

Mais de 700 mil toneladas de corantes orgânicos são fabricados a cada ano no mundo, principalmente, para uso na indústria têxtil, de 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, se deve a 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 (POAs) (LUCAS *et al.*, 2006). Nos POAs, radicais hidroxilas, poderosos oxidantes gerados *in situ*, promovem a oxidação de compostos orgânicos alvo (GALINDO *et al.*, 2001). Os POAs 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). Um número de trabalhos descreve a aplicação de POAs 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 mostrando 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 POAs, 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 POAs, é a espectrometria de massas com fonte de ionização por eletrospray (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 é sintetizar, caracterizar e estudar a eficiência de um novo compósito, a base de nióbio, fotocatalisador da degradação dos corantes índigo carmim e azul de metileno, caracterizar os produtos de degradação gerados, propor mecanismos de reação para os processos e ainda realizar testes de toxicidade com as soluções contendo os corantes, antes e após o processo de degradação. A espectrometria de massas com fonte de ionização por eletrospray foi usada na tentativa de caracterizar os produtos formados durante as reações.

Vale ressaltar que o Brasil possui a maior fonte de nióbio do mundo, a qual se localiza em Minas Gerais. Neste contexto, é importante o desenvolvimento de pesquisas sobre aplicações nobres para o nióbio e seus compostos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Reagentes

Os reagentes nitrato de ferro III,  $Fe(NO_3)_3$ , nitrato de cobalto II,  $Co(NO_3)_2$ , uréia,  $NH_2CO_2$ , óxido de nióbio V,  $Nb_2O_5$ , e os outros produtos químicos foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI) e utilizados sem purificação adicional. Água bidestilada foi usada para preparar as soluções.

### Equipamentos

As medidas de UV / Vis foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Hitachi U-2010. As análises de ESI-MS foram realizadas no espectrômetro de massas LCQ Fleet (ThermoScientific, San Jose, CA) operando no modo negativo (índigo carmim) ou no modo positivo (azul de metileno). Alíquotas foram retiradas e injetadas por infusão direta no espectrômetro com uma vazão de  $20 \mu L \text{min}^{-1}$  usando para isso uma micro seringa (Hamilton Company, Reno, NV), o espectro de massas foi obtido com uma média de 50 scans. As condições de análise por ESI foram as seguintes: temperatura do capilar  $300^\circ\text{C}$ ; vazão de gás ( $N_2$ ) 20 unidades (ca.  $0,3 L \text{min}^{-1}$ ); voltagem do spray de 4 kV; voltagem do capilar 25 V.

### Obtenção e caracterização do compósito

Para obter o compósito, foi realizada uma reação, em meio aquoso, entre 10.6 g nitrato de ferro III,  $Fe(NO_3)_3$ , 5.2

g de nitrato de cobalto II,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 10 g de uréia,  $\text{NH}(\text{CO})_2$ , e 2.7 g de óxido de nióbio V,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O meio reacional foi aquecido até aproximadamente 100 °C, esta temperatura foi mantida por cerca de 1 hora. O sólido obtido foi tratado termicamente a 450 °C por 4 horas. O compósito obtido foi caracterizado por difração de raios-X de pó (DRX).

## Experimentos catalíticos

O compósito sintetizado (30mg) foi adicionado à solução aquosa de índigo carmim (100 mL, 30  $\text{mmolL}^{-1}$ ) e também à solução aquosa de azul de metileno (100 mL, 30  $\text{mmolL}^{-1}$ ) para que fossem realizados os experimentos fotocatalíticos. Após a adição do catalisador, o sistema foi exposto a uma radiação ultravioleta (lâmpada UV: Philips HPL-N 36 Watts, com o comprimento de onda entre 200-400nm). Alíquotas foram retiradas durante todo o processo fotocatalítico, até a total descoloração das soluções, foram filtradas usando um filtro de 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore, Jaffrey, NH) para eliminar partículas sólidas e mantidas protegidas da luz em um freezer, antes das análises de ESI-MS e UV / Vis.

## Curva de calibração

Várias soluções aquosas do índigo carmim e do azul de metileno foram preparadas com diferentes concentrações (30, 20, 10, 7,5, 6 e 3  $\text{mmol L}^{-1}$ ), as absorvâncias das soluções foram de 610 nm e 665 nm ( $\lambda_{\text{max}}$  dos corantes) respectivamente. As curvas de calibração (não mostradas) exibiram uma excelente relação linear com  $R^2 = 0,999$ .

## Testes de toxicidade

Testes foram realizados com o objetivo de avaliar a toxicidade das soluções geradas após a degradação dos contaminantes presentes nas soluções aquosas frente à *Artemia Salina*. Na incubação, cerca de 500 mL de meio de cultura, preparado com sal marinho sintético (ocean reef) 38  $\text{gL}^{-1}$ , foram colocados em um recipiente retangular contendo uma divisória para separar a parte escura (coberta por papel alumínio) da clara (iluminada por uma lâmpada fluorescente). A aeração do sistema foi feita com o auxílio de um compressor de ar (bomba de aquário). Ovos de *Artemia Salina* foram colocados na área escura. A incubação foi feita por um período de 48 horas, a temperatura do sistema foi mantida em torno de 21°C durante todo o experimento. Depois deste período (eclosão dos ovos), os organismos vivos "náuplios" (estágio inicial de vida da *Artemia Salina*), por serem atraídos pela luz, foram separados dos seus ovos. Após o período de incubação foram realizados os bio-ensaios, os

náuplios de *Artemia Salina* foram expostos aos compostos de interesse por um período de até 96 horas. Foram utilizados tubos de ensaio graduados, sendo que para cada solução inicial (índigo carmim e azul de metileno) e, também para as soluções resultantes do processo de degradação, os ensaios foram realizados em triplicata. Com o auxílio de uma pipeta de *Pasteur*, foram colocadas 10 larvas de *Artemia Salina* em cada tubo de ensaio, em seguida, o volume foi completado para 2,5 mL com solução salina e a esse sistema foi adicionado 2,5 mL da solução a ser testada. Os testes para os controles também foram realizados em triplicata. A contagem da população exposta foi feita após 48 e 96 horas.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Caracterização do compósito obtido

A difração de raios-X de pó foi utilizada com o objetivo de identificar as possíveis fases cristalinas presentes nos materiais preparados. A identificação da fase cristalina obtida por difração de raios-X de pó foi realizada por comparação do difratograma de raios-X da amostra analisada com o banco de dados PDF2 do ICDD- International Center for Diffraction Data/JCPDS-Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Os resultados de difração de raios-X, Figuras 1, mostram que houve formação do compósito  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoNb}_2\text{O}_6/\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

O compósito obtido é magnético, dessa forma, é facilmente retirado do meio reacional.

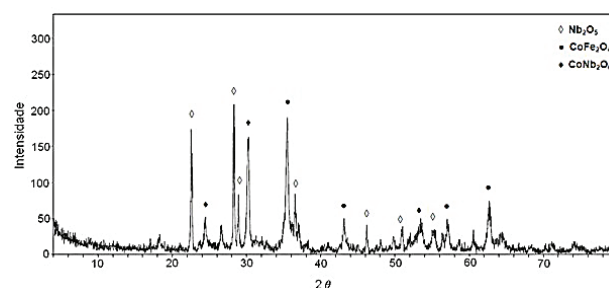
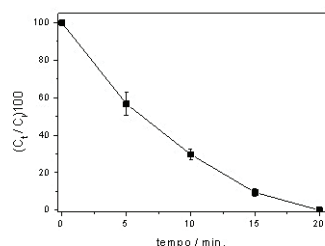


Figura 1 - Difratograma do compósito obtido.

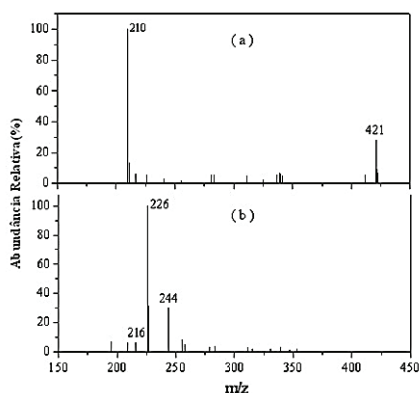
### Degradação do corante índigo carmim promovida pelo compósito

O índigo carmim apresenta absorvância máxima em 610 nm, este comprimento de onda foi usado para monitorar a descoloração de sua solução aquosa durante o processo fotocatalítico. A partir da Figure 2 é possível observar que depois de 20 minutos de reação a solução foi completamente descolorida.



**Figura 2 - Monitoramento da degradação do corante índigo carmim (30 mmol L<sup>-1</sup>) em solução aquosa durante o processo fotocatalítico.**

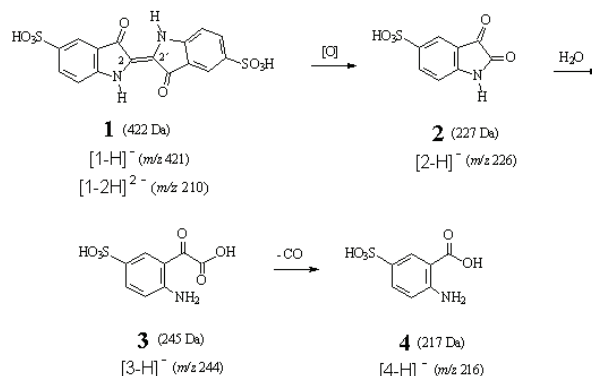
A espectrometria de massas com fonte de ionização por eletrospray no modo negativo, ESI(-)MS, foi usada para caracterizar os produtos formados após o descolorimento da solução aquosa do índigo carmim promovida pelo sistema catalítico. Os espectros de ESI(-)MS da solução inicial de índigo carmim e da alíquota coletada depois de 20 minutos de exposição ao sistema fotocatalítico são mostrados nas Figuras 3a e 3b respectivamente.



**Figura 3 - (a) ESI(-)MS da solução aquosa de índigo carmim (1), 30 mmol L<sup>-1</sup>, antes do processo fotocatalítico; (b) ESI(-)MS de uma alíquota da reação depois de decorridos 20 minutos de exposição ao sistema fotocatalítico.**

Foi observada a presença dos ânions de m/z 421 e 210 ([1-H]<sup>-</sup> e [1-2H]<sup>2-</sup> respectivamente, formas desprotonadas do índigo carmim) na Figura 3a. No espectro de massas da alíquota (Figura 3b), estes ânions não são mais detectados, indicando que o corante foi completamente consumido. Outros ânions de m/z 226 (o mais abundante), 244 e 216 podem ser observados neste espectro de massas. Com base nos espectros obtidos, foi proposto um mecanismo de reação (Esquema 1). O composto 2, com uma massa nominal de 227 Da foi detectado em sua forma desprotonada ([2-H]<sup>-</sup> de m/z 226) (Figura 3b), é formado como produto da oxidação do índigo carmim. Este processo de oxidação compreende essencialmente a inserção de átomos de oxigênio nas posições C2 e C2' do composto 1 (Esquema 1), o que provavelmente ocorre na superfície do compósito. A formação do composto 2, que não tem um sistema conjugado como o composto

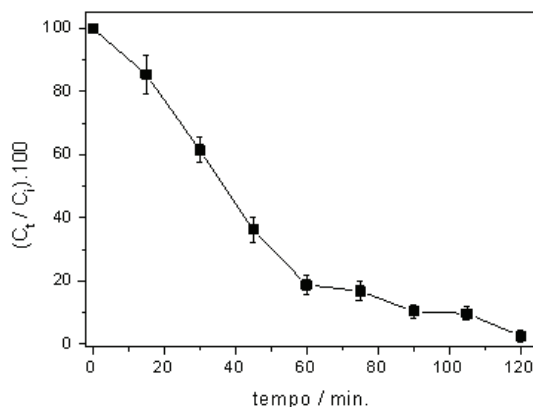
1, explica a descoloração da solução, como observado experimentalmente. A formação de outros compostos (3 e 4) a partir do composto 2 pode ser facilmente explicada como mostrado no Esquema 1. Tais produtos foram detectados como [3-H]<sup>-</sup>, de m/z 244, e [4-H]<sup>-</sup>, de m/z 216, como mostrado na Figura 2b.



**Esquema 1 - Mecanismo proposto para a degradação do índigo carmim em solução aquosa promovida pelo sistema fotocatalítico.**

## Degradação do azul de metileno promovida pelo compósito

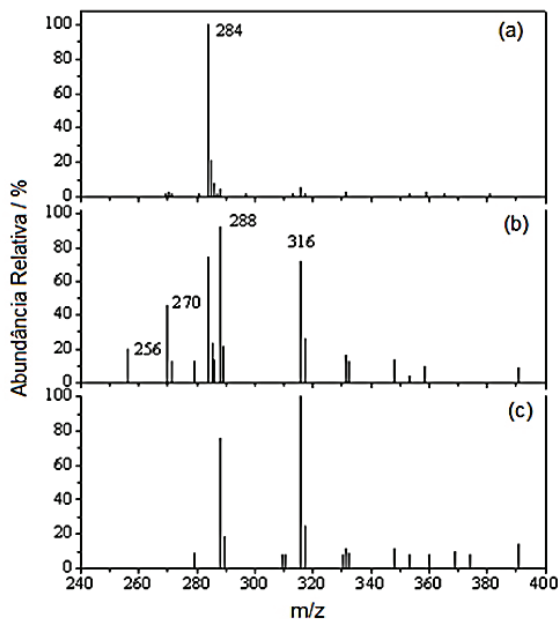
O azul de metileno apresenta absorvância máxima em 665 nm, este comprimento de onda foi usado para monitorar a descoloração de sua solução aquosa durante o processo fotocatalítico. A partir da Figura 4 é possível observar que depois de 120 minutos de reação a solução foi completamente descolorida.



**Figura 4 - Monitoramento da degradação do corante azul de metileno (30 mmol L<sup>-1</sup>) em solução aquosa durante o processo fotocatalítico.**

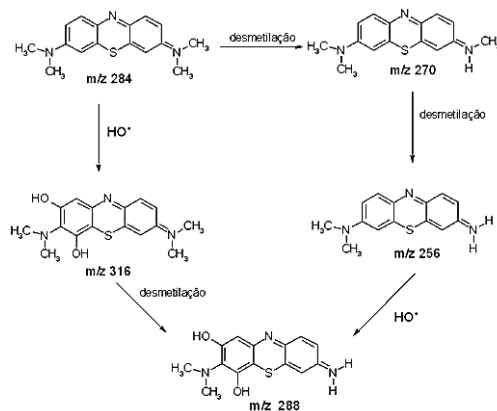
A espectrometria de massas com fonte de ionização por eletrospray no modo positivo, ESI(+),MS, foi usada para

caracterizar os produtos formados após o descolorimento da solução aquosa do azul de metileno promovida pelo sistema fotocatalítico. Os espectros de ESI(+)-MS da solução inicial do azul de metileno e das alíquotas coletadas depois de 60 e 120 minutos de exposição ao sistema fotocatalítico são mostrados nas Figuras 5a, 5b e 5c respectivamente.



**Figura 5 - (a) ESI(+)-MS da solução aquosa de azul de metileno (1), 30 mmol L<sup>-1</sup>, antes do processo fotocatalítico; (b) ESI(+)-MS de uma alíquota da solução depois de decorridos 60 minutos de reação; (c) ESI(+)-MS de uma alíquota da reação depois de decorridos 120 minutos de exposição ao sistema fotocatalítico.**

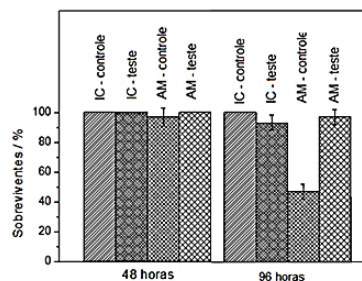
De acordo com os espectros de massas apresentados na Figura 5, foi proposto o mecanismo apresentado no Esquema 2. O cátion com m/z 270 foi gerado por uma desmetilação da molécula do azul de metileno (m/z 284), duas desmetilações sucessivas da mesma molécula geram o produto com m/z 256. Duas hidroxilações (entrada do grupo HO<sup>\*</sup>) sucessivas da molécula do azul de metileno geram o cátion com m/z 316. O cátion com m/z 288 pode ser gerado a partir de desmetilações do cátion com m/z 316 ou por duas hidroxilações do cátion com m/z 256 conforme proposto no Esquema 2.



**Esquema 2 - Mecanismo proposto para a para a degradação do azul de metileno em solução aquosa promovida pelo sistema fotocatalítico.**

## Testes de toxicidade

Foi possível observar que, após o processo de degradação, houve uma diminuição da toxicidade da solução do corante azul de metileno. Já no caso da solução do corante índigo carmim, após o processo de degradação, a toxicidade permaneceu praticamente inalterada, ou seja, os produtos de degradação gerados não são mais tóxicos que as moléculas de origem (Figura 6).



**Figura 6 - Teste de toxicidade das soluções dos corantes frente às larvas de Artemia Salina, antes e após o processo de degradação.**

## CONCLUSÕES

O novo composto obtido foi testado como fotocatalisador da degradação dos corantes azul de metileno e índigo carmim. O sistema utilizado foi capaz de provocar a total descoloração das soluções dos corantes em questão. As análises realizadas por ESI-MS foram de fundamental

importância para a elucidação dos prováveis mecanismos de reação. Foi observado que, durante o processo fotocatalítico, a molécula do corante índigo carmim sofre grandes alterações gerando fragmentos menores. No caso do corante azul de metileno, foi observado que sua molécula sofre pequenas alterações devido a sua grande estabilidade. 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. Os resultados dos testes de toxicidade mostraram que após o processo de degradação, a solução contendo o corante índigo carmim manteve a mesma toxicidade frente às larvas de *Artêmia Salina*. No caso da solução contendo azul de metileno, após o processo de degradação, sua toxicidade diminuiu consideravelmente. Dessa forma, o uso do composto sintetizado neste trabalho na degradação dos corantes índigo carmim e azul de metileno é viável, pois, após o processo fotocatalítico obtemos uma solução incolor que possui toxicidade igual ou menor à da solução original.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e Fapemig pelo apoio financeiro.

## 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.
- 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, 219-226, 2000.
- HACHEM, C.; BOCQUILLON, F.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. Decolourization 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-Discentes do curso de Engenharia Química, alunos de Iniciação Científica do Centro Universitário Newton Paiva.
- 2-Coordenador da pesquisa, Docente do Centro Universitário Newton Paiva.
- 3-Colaboradores da pesquisa, Docentes da UFMG.
- 4-Colaboradores da pesquisa, pesquisadores da UFMG.