



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**

ELISÂNGELA GOMES DE LIMA OLIVEIRA

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: O PAPEL DO
SURFACTANTE NA ACELERAÇÃO DA
FOTODEGRADAÇÃO**

Juazeiro-BA
2011

Oliveira, Elisângela Gomes de Lima

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: O PAPEL DO SURFACTANTE NA ACELERAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO
/ Elisângela Gomes de Lima Oliveira- 2011.

65f. ; II.

Orientador: Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Junior

Co-orientador: Prof. Dr. Helinando P. de Oliveira

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro – BA

1.Processos Oxidativos Avançados 2. Surfactantes - I. Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro – BA. II. José Joatan Rodrigues Junior
. III. Título.

CDU

CDD

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**

ELISÂNGELA GOMES DE LIMA OLIVEIRA

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: O PAPEL DO
SURFACTANTE NA ACELERAÇÃO DA
FOTODEGRADAÇÃO**

Trabalho apresentado a Universidade Federal do Vale do São Francisco -UNIVASF, Campus de Juazeiro, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Junior

Co-orientador: Prof. Dr. Helinando P. de Oliveira

Juazeiro-BA
2011

PGCM

PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO

Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510 - Santo Antônio. CEP: 48902-300 Juazeiro/BA

Tel/Fax: (74)3614-1932, www.univasf.edu.br/~cpqcm

COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Mestranda: Elisângela Gomes de Lima Oliveira

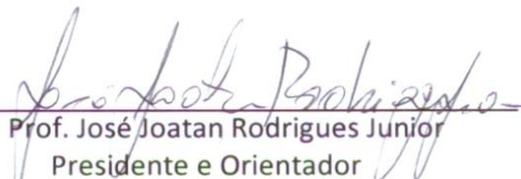
Processos Oxidativos Avançados: O Papel do Surfactante na
Aceleração da Fotodegradação

A banca examinadora, composta pelos professores José Joatan Rodrigues Junior (Presidente e Orientador) da Universidade Federal de Sergipe, Wagner de Assis Cangussu Passos da Universidade Federal do Vale do São Francisco e Cleber Renato Mendonça da Universidade de São Paulo, consideram o candidato:

Aprovado

Reprovado

Secretaria do Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco ao
vigésimo sétimo dia do mês de junho de 2011.


Prof. José Joatan Rodrigues Junior
Presidente e Orientador


Prof. Wagner de Assis Cangussu Passos


Prof. Cleber Renato Mendonça

AGRADECIMENTOS

A Deus, criador da vida, pela minha existência e daqueles que amo, por estar comigo em todos os momentos e me ajudar a cumprir mais uma etapa da minha vida. A Ti Senhor, toda honra, toda glória e todo louvor para sempre.

Aos meus amados pais Maria de Lourdes e Severino que através de Deus me deram a vida e todo amor que se pode imaginar. Obrigada também pelas orações, dedicação, renúncia, educação, paciência e confiança recebida.

Ao meu querido e amado filho Fernando, puro amor, companheirinho de todas as horas que sempre desligava o computador para ficar comigo, razão maior de não me deixar vencer pelo cansaço e de tentar não tirar dele o tempo que por direito e dever era seu. Mamãe te ama demais.

Ao meu amado esposo e também co-orientador Helinando, um dos maiores pesquisadores que já conheci, por todo cuidado, dedicação, profissionalismo e ousadia, na vida, na arte da ciência e na realização desse trabalho. Entramos na área de fotocatalise, podemos assim dizer, de pára-quadras, e ele com sua genialidade indiscutível nos levou a um pouso seguro, dando os primeiros passos em direção a essa nova e promissora linha de pesquisa.

Aos meus queridos irmãos, Diego, Diogo e Larry pela força, apoio, companheirismo e orações, fundamentais para mim e as minhas cunhadas, Ariadne, Carla e em especial à Carine, pelas palavras de conforto, orações e amizade.

A minha sogra Maria Helena, cuja ajuda com Fernando foi fundamental para que eu pudesse estudar e fazer o mestrado.

A todos os familiares que me apoiaram e por sorte são também meus amigos, em especial, tia Doura, tia Nilza, tia Nina, minhas primas, Nira, Leila e Sônia por todo carinho, palavras amigas, incentivo e orações.

Aos meus avôs maternos José Joaquim e Maria Laura, que tanta falta me fazem, por todo amor, carinho e dedicação, aonde chegavam traziam a paz.

Ao Professor e orientador José Joatan Rodrigues Junior por todo apoio e profissionalismo.

Ao Professor Telio Nobre Leite pelo seu profissionalismo e dedicação e por tentar fazer químicos aprenderem Eletro e quântica.

Ao grupo LEIMO em especial a Ariadne, Ercleiton, Evando e Sandro, sempre dispostos a ajudar e que tornaram o ambiente de trabalho mais agradável e produtivo.

Aos professores, funcionários e estudantes da PGCM, em especial a Denise, sempre disposta a colaborar e dona Zezé pelas conversas amigáveis.

Aos colegas de psicologia que me apoiaram e a minha amiga Edna que me ajudou nesse difícil processo de adaptação a uma nova cidade.

Enfim, a todos que de alguma maneira me ajudaram a tornar real esse sonho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

"A luz é a sombra de Deus."

Albert Einstein

Aos presentes de Deus em minha vida: meu querido esposo Helinando, maior incentivador, nosso filho amado Fernando e meus queridos pais Severino e Maria de Lourdes.

RESUMO

A degradação de corantes por incidência de luz na região do visível representa um passo de fundamental importância no estudo dos processos oxidativos avançados (POA), uma vez que a sensibilização de corantes e a modificação da superfície do dióxido de titânio são responsáveis pela absorção de luz além da faixa do ultravioleta. Esse processo ocorre com a adsorção de moléculas de corante na superfície do TiO_2 , o que vem a promover, nos corantes excitados, a transferência eletrônica para a banda de condução do semicondutor, otimizando e acelerando a degradação do próprio corante. Nesta dissertação, estudamos os processos de catálise homogênea e heterogênea, a partir da cinética de liberação de ferro em meio à uma solução aquosa de rodamina B, utilizando micropartículas de quitosana (polímero natural derivado da quitina retirada do exoesqueleto de crustáceos). Os resultados foram comparados com os obtidos na fotocatalise heterogênea onde, estudamos a interação do surfactante, dodecil sulfato de sódio, na promoção da dimerização da rodamina B e conseqüente adsorção sobre a superfície do dióxido de titânio. Ficou evidente que a fotocatalise heterogênea mostrou-se mais eficiente e como mais importante resultado, foi verificado que a baixas concentrações do semicondutor (2×10^{-5} g/mL de TiO_2) se tem a eficiente degradação da rodamina B em escala de poucos minutos.

Palavras-chave: Processos de oxidação avançados, degradação, fotodegradação, dióxido de titânio e surfactante.

ABSTRACT

The degradation of dyes under visible light irradiation represents an important step in the study of advanced oxidation processes (AOP). The sensitization of dyes and surface modification of titanium dioxide with adsorption of dyes promote the electron transfer from excited dyes to the conduction band of semiconductor, optimizing and accelerating the dye degradation. In this direction, we report the study of homogenous catalysis (fenton process) in which the kinetics of iron release into rhodamine aqueous solution is made from the use of chitosan microparticles. On the other side, we have used an anionic surfactant (sodium dodecyl sulphate) which promotes the dimerization of rhodamine B and subsequent adsorption on the TiO_2 surface. As a result, it is verified that extremely reduced concentration of titanium dioxide (2×10^{-5} g/mL) is sufficient to provide the photodegradation of dye in scale of minutes while many hours are necessary to promote the degradation using homogenous catalysis.

Key-words: Advanced oxidation process, photodegradation, titanium dioxide, surfactant.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
CATALISADORES E PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	1
1.1. Catálise e a Química Verde	3
1.2. Processos fotocatalíticos: Catálises homogênea e Heterogênea.....	9
1.2.1. Catálise homogênea.....	15
CAPÍTULO 2	18
MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
2.1. Reagentes	18
2.2. Preparação de amostras.....	19
2.2.1. Catálise Homogênea.....	19
2.2.2. Fotocatálise Heterogênea.....	20
2.3. Métodos analíticos para caracterização dos processos fotocatalíticos.....	21
2.3.1 O potencial Zeta	21
2.3.2 Espectroscopia de Fluorescência molecular.....	24
2.3.3 Espectroscopia de Impedância Elétrica.....	39
2.3.4 Espectroscopia no Visível e Ultravioleta.....	41
CAPÍTULO 3	44
RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
3.1. Fotocatálise Homogênea	44
3.2. Fotocatálise Heterogênea	49
CAPÍTULO 4	61
CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- Figura 1.1.** Um catalisador fornece uma nova trajetória de reação com uma energia de ativação mais baixa, permitindo, desse modo, que mais moléculas reagentes cruzem a barreira e formem produtos.....1
- Figura 1.2.** Ancoramento do agroquímico picloram em cloropropilssílica.....8
- Figura 1.3.** Estrutura da rodamina B.....10
- Figura 1.4.** Estrutura cristalina do TiO_2 : (a) anatase, (b)rutilo e (c)brookite..... 11
- Figura 1.5.** Espectro da luz do sol.....11
- Figura 1.6.** Esquema representativo da partícula de um semicondutor. **BV**: banda de valência; **BC**: banda de condução.....13
- Figura 1.7.** Estrutura do dodecil sulfato de sódio.....14
- Figura 1.8.** Processos fotocatalíticos do ferro $Fe(II)/Fe(III)$16
- Figura 1.9.** Estrutura química da quitosana.....17

CAPÍTULO 2

- Figura 2.1.** Espectro da lâmpada Halógena de 60W.....18
- Figura 2.2.** Aparato experimental para exposição direta das rodaminas à luz branca (frontal) e luz na região do ultra-violeta (365 nm) disposta lateralmente à montagem.....19
- Figura 2.3.** Partículas de quitosana preparadas em solução aquosa.....20
- Figura 2.4.** Processos de floculação e sedimentação em colóides.....21
- Figura 2.5.** Representação da distribuição de íons em torno da partícula dispersa no meio.....23
- Figura 2.6.** Escalas de estabilidade coloidal medida pelo potencial zeta.....23

Figura 2.7. Medidor de tamanho de partículas e potencial zeta – Zeta Sizer Malvern.....	24
Figura 2.8. Representação do estado fundamental e dos estados excitados singleto e tripleto.....	26
Figura 2.9. Diagrama parcial de energia para um sistema fotoluminescente modificado.....	27
Figura 2.10. Representação do aparato de fotoluminescência.....	35
Figura 2.11. Espectros de emissão e de excitação do antraceno.....	37
Figura 2.12. Espectrofluorímetro ISS-PC1.....	38
Figura 2.13. Analisador de impedância e interface dielétrica Solartron.....	41
Figura 2.14. Diagrama de cores e a cor correspondente à absorção característica em um dado comprimento de onda.....	42
Figura 2.14. Espectrofotômetro de UV-vis usado nos experimentos.....	43
<i>CAPÍTULO 3</i>	
Figura 3.1. Absorbância da amostra contendo 50 ml de solução aquosa de rodamina B ($10^{-6}M$) na presença de 1g das micropartículas de quitosana/ Fe.....	45
Figura 3.2. Absorbância da amostra contendo 50 ml de solução aquosa de rodamina B ($10^{-6}M$) na presença de 2g das micropartículas de quitosana/ Fe.....	45
Figura 3.3. Absorbância da amostra contendo 50 ml de solução aquosa de rodamina B ($10^{-6}M$) na presença de 3g das micropartículas de quitosana/ Fe.....	46
Figura 3.4. Separação das funções que descrevem a absorção do ferro e da rodamina B.....	47
Figura 3.5. Picos de absorbância da rodamina B como função do tempo de interação entre micropartículas de quitosana e ferro.....	48
Figura 3.6. Intensidade do pico de fluorescência a 578 nm para diferentes concentrações de surfactante em solução.....	49

Figura 3.7. Potencial zeta das partículas preparadas na ausência/ presença de TiO_2 como função da concentração de rodamina.....	50
Figura 3.8. Potencial zeta das partículas de rodamina B/ TiO_2 como função da concentração de SDS em solução aquosa.....	51
Figura 3.9. Condutividade da amostra de rodamina B/ TiO_2 / SDS como função da concentração de SDS.....	52
Figura 3.10. Esquema representativo do processo de dimerização e formação de homomicelas acima da CMC do SDS (lados esquerdo e direito - platôs 1 e 2, respectivamente).....	53
Figura 3.11. Processo de fotodegradação das amostras com (0, 5 e 15 mM de SDS) expostas à luz branca.....	54
Figura 3.12. Repetição do experimento com a exposição direta da rodamina B +SDS à luz na região do UV.....	55
Figura 3.13. Espectro de impedância para o sistema SDS+ TiO_2 + Rodamina B durante o processo de fotocatalise.....	56
Figura 3.14. Tamanho das partículas do sistema R+S+T a diferentes tempos de exposição à luz.....	57
Figura 3.15. <i>Absorbância da Rodamina não degradada</i>	58
Figura 3.16. Fluorescência da Rodamina B não degradada.....	58
Figura 3.17. Espectro de absorção dos sistemas R+S+T como função do tempo de exposição da amostra à luz branca.....	59
Figura 3.18. Fluorescência do sistema R+S+T como função do tempo de irradiação com luz branca.....	60

Capítulo 1

Catalisadores e Processos Oxidativos

Avançados

A necessidade de encontrar meios para aumentar a velocidade de muitas reações químicas de interesse industrial, que apesar de possuírem constantes de equilíbrio bastante favoráveis, ocorriam em uma velocidade muito lenta, tornou-se um problema geral abordado pela Catálise.

Em uma descrição geral, um catalisador pode ser definido como qualquer reagente que aumente a velocidade de uma reação, apesar de não ser considerado na estequiometria geral da equação química [1].

Os catalisadores aumentam a velocidade das reações porque proporcionam um caminho mais rápido para a sua ocorrência, podendo esse processo acontecer de diversas formas, como por exemplo, com a criação de um novo mecanismo ou caminho de reação e com a modificação da estrutura eletrônica dos reagentes, com uma energia de ativação menor, conforme Figura 1.1.

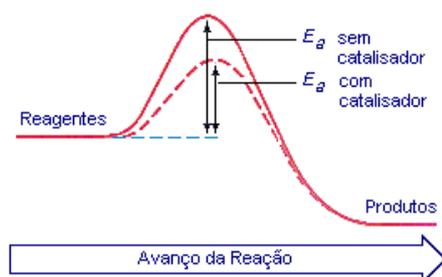


Figura 1.1: Um catalisador fornece uma nova trajetória de reação com uma energia de ativação mais baixa, permitindo, desse modo, que mais moléculas reagentes cruzem a barreira e formem produtos. Fonte: <http://w3.ufsm.br/juca/activate.htm#rate>

É importante lembrar que existem substâncias que retardam as reações, chamadas de venenos de catalisador que bloqueiam uma ou mais etapas de uma reação catalítica.

Quando o processo ocorre em uma única fase chamamos de catálise homogênea e quando ocorre em mais de uma fase chamamos de catálise heterogênea. Neste caso, interfaces ou superfícies podem aumentar a velocidade das reações. Um exemplo de catálise heterogênea é a reação de hidrogenação de compostos orgânicos insaturados. A reação ocorre rapidamente na superfície de metais como níquel, platina e paládio. Com isso, o metal proporciona um novo caminho de reação, de baixa energia de ativação, para a dissociação do hidrogênio molecular em seus átomos [1].

Em geral, os óxidos metálicos são catalisadores eficientes para reações de oxidação, porém, uma característica importante é sua especificidade. Um óxido que é muito eficiente para uma determinada reação pode não influenciar na velocidade de outro tipo de reagente. É provável que isso ocorra devido à interação ou à ligação diferenciada entre as substâncias a serem catalisadas e a superfície do catalisador, o que pode constituir um problema muito complicado para a química, cuja explicação passa a figurar como um dos grandes desafios a serem enfrentados.

Ainda nesse contexto, podemos definir o termo fotocatalise (fotoquímica + catálise) como a aceleração de uma foto-reação na presença de um catalisador. É importante lembrar, porém, que a fotoquímica não é apenas o estudo das reações provocadas pela luz, mas também abrange todos os aspectos da química e física de estados eletronicamente excitados da matéria, desde a sua criação até a sua eventual desativação de volta ao estado fundamental (estado da matéria não excitado eletronicamente) [2]. Portanto, seus mecanismos são complexos e ainda não estão definitivamente esclarecidos.

1.1. Catálise e a Química Verde

O interesse pela área de catálise aumenta a cada dia tanto na indústria como em centros de pesquisa, como é possível perceber pelo fato de que nos últimos dez anos prêmios Nobel foram concedidos nessa área.

O Nobel de 2001 foi concedido a Willian S. Kowles (Monsanto Company, St. Louis, Missouri/USA), Ryoji Noyori (Nagoya University, Chikusa, Nagoya/Japan) e K. Barry Sharpless (The Scripps Research Institute, La Jolla, California/USA), pelos avanços e desenvolvimentos na síntese orgânica enantiosseletiva utilizando catalisadores quirais, que permitiram a síntese industrial de produtos homoquirais de alto valor agregado, tais como componentes de fragrâncias e fármacos.

Quando falamos que certas moléculas possuem quiralidade, estamos falando de moléculas praticamente idênticas que diferem na orientação espacial, são imagens, em um espelho, uma da outra. A natureza é cheia de moléculas com esta peculiaridade. Um exemplo são os aminoácidos, tal como a alanina, que, embora possam ocorrer em dois ou mais isômeros, apenas um dos enantiômeros (moléculas que são imagens no espelho uma da outra e não são superponíveis) é utilizado pela natureza na confecção dos seres vivos. Se tentarmos sintetizar a alanina sobre condições normais, iremos obter uma mistura de duas substâncias: (S) e (R) alanina a síntese é simétrica.

Se quisermos obter somente um dos enantiômeros precisamos optar por uma síntese assimétrica, que é capaz de produzir, ao menos, um excesso de uma das formas. A utilização de processos e métodos capazes de produzir enantiômeros puros, uma vez que o efeito pode ser distinto, é muito importante para a indústria farmacêutica. Para isso, é necessário o desenvolvimento de compostos capazes de realizar catálise assimétrica, isto é, de facilitar somente a reação que produz um dos enantiômeros.

O Nobel em Química de 2005 foi atribuído ao francês Yves Chauvin e aos norte-americanos Robert H. Grubbs e Richard R. Schrock por suas contribuições para a metátese de olefinas, uma reação que emprega catalisadores homogêneos e heterogêneos de metais de transição. As descobertas desses pesquisadores tiveram um grande impacto na síntese orgânica, tanto na academia como no setor industrial, pois possibilitaram rotas práticas e econômicas para a síntese de moléculas orgânicas complexas.

O Nobel de química de 2007 foi concedido ao pesquisador alemão Gerhard Ertl, por seus estudos revolucionários no campo da química de superfícies, o que pode nos ajudar a compreender processos variados, como oxidação do ferro, funcionamento de células combustíveis e funcionamento de catalisadores em veículos automotivos. A química de superfícies pode explicar a destruição da camada de ozônio, porque as etapas vitais na reação ocorrem nas superfícies de pequenos cristais de gelo na estratosfera. O enfoque desenvolvido por Ertl foi baseado nos seus estudos do processo Haber-Bosch, no qual o nitrogênio é extraído do ar para ser incluído em fertilizantes artificiais. Esta reação, que funciona usando uma superfície de ferro como seu catalisador, tem um significado econômico porque a disponibilidade do nitrogênio para o crescimento das plantas é frequentemente bastante baixa. Ertl também estudou a oxidação do monóxido de carbono na platina, uma reação que ocorre no catalisador dos carros para limpar os gases exauridos.

O Nobel de química de 2010 foi concedido ao norte-americano Richard Heck e os japoneses Ei-Ichi Negishi e Akira Suzuki. Os pesquisadores foram premiados por desenvolverem separadamente pesquisas distintas sobre o acoplamento cruzado do paládio catalisado. Estes estudos melhoraram enormemente as possibilidades de criação de compostos químicos sofisticados, como moléculas baseadas no carbono, tão complexas como as existentes na natureza.

O paládio é atualmente um catalisador consolidado em reações de acoplamento em síntese orgânica para a construção de ligações carbono-carbono, permitindo abordagens sintéticas versáteis, sendo utilizado na indústria farmacêutica e eletrônica.

Diante do novo contexto mundial, onde o desenvolvimento sustentável é uma necessidade prioritária, a química tornou-se fundamental para preservar e melhorar a qualidade de vida, sendo necessária uma nova conduta que visa aprimorar os processos químicos em geral, com o objetivo fundamental de geração cada vez menor de resíduos e efluentes tóxicos, bem como da menor produção de gases indesejáveis ao ambiente [3,4]. Este novo caminho que está sendo percorrido pela química é denominado de química sustentável ou química verde: “A criação, o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias tóxicas” [4].

É importante ressaltar que a química verde não é a redentora do planeta e sim mais uma iniciativa para ajudar na prevenção da poluição descontrolada. Na realidade, uma possível solução é a atenuação dos danos gerados ao planeta que está associada a uma combinação de uma série de fatores, em especial, sociais, econômicos e científicos, onde a química verde pode ser difundida tanto no ensino como na prática científica e aplicada na indústria e comércio, tornando-se peça fundamental nessa nova realidade global [4].

De acordo com Alexandre Prado [5], existem 12 princípios na química verde, onde o tema central é a qualidade de vida e o meio ambiente. Esses princípios são os seguintes:

- 1) Prevenção:** é melhor prevenir a formação de subprodutos do que tratá-los posteriormente;
- 2) Economia de átomos:** os métodos sintéticos devem ser desenvolvidos para maximizar a incorporação dos átomos dos reagentes nos produtos finais desejados;
- 3) Sínteses com compostos de menor toxicidade:** sempre que possível deve-se substituir compostos de alta toxicidade por compostos de menor toxicidade nas reações químicas;

- 4) Desenvolvimento de compostos seguros:** os produtos químicos deverão ser desenvolvidos para possuírem a função desejada, apresentando a menor toxicidade possível;
- 5) Diminuição de solventes e auxiliares:** a utilização de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, etc) deverá ser evitado quando possível, ou usadas inócuas no processo;
- 6) Eficiência energética:** os métodos sintéticos deverão ser conduzidos sempre que possível à pressão e temperatura ambientes, para diminuir a energia gasta durante um processo químico que representa um impacto econômico e ambiental;
- 7) Uso de substâncias recicladas:** os produtos e subprodutos de processos químicos deverão ser reutilizados sempre que possível;
- 8) Redução de derivativos:** a derivatização (uso de reagentes bloqueadores, de proteção ou desproteção, modificadores temporários) deverá ser minimizada ou evitada quando possível, pois estes passos reacionais requerem reagentes adicionais e, conseqüentemente, podem produzir subprodutos indesejáveis;
- 9) Catálise:** aplicar catalisadores para aumentar a velocidade e o rendimento dos processos químicos;
- 10) Desenvolvimento de compostos para degradação:** produtos químicos deverão ser desenvolvidos para a degradação inócua de produtos tóxicos, para não persistirem no ambiente;
- 11) Análise em tempo real para a prevenção da poluição:** as metodologias analíticas precisam ser desenvolvidas para permitirem o monitoramento do processo em tempo real, para controlar a formação de compostos tóxicos;
- 12) Química segura para a prevenção de acidentes:** as substâncias usadas nos processos químicos deverão ser escolhidas para minimizar acidentes em potencial, tais como explosões e incêndios [6-10].

O principal problema causado pelos processos químicos é o elevado volume de efluentes e resíduos tóxicos gerados por processos não específicos e não seletivos, os quais geram enormes quantidades de subprodutos indesejáveis, que são descartados. O melhoramento na eficiência destes processos pode ser feito por diversos caminhos, tais como o uso de reagentes alternativos e a aplicação de catalisadores [5]. Porém, a aplicação de catalisadores apresenta o inconveniente da separação catalisador/produto na mistura reacional durante o processo, além do fator adicional de que os processos de extração dos catalisadores geralmente os destroem [11-13].

Uma das áreas de pesquisa que tem apresentado grande aumento de interesse neste contexto é a aplicação de reagentes suportados em matrizes sólidas, como meio alternativo de se obter catalisadores. A preparação de catalisadores sólidos permite sua aplicação nas reações com a grande vantagem de sua fácil separação do meio reacional e de sua capacidade em ser reciclado. Além do mais, estes compostos ainda podem ser aplicados na remoção dos contaminantes despejados em efluentes. Os reagentes suportados em matrizes sólidas também apresentam maior estabilidade térmica e química. As habilidades destes compostos imobilizados sugerem sua alta aplicabilidade em processos reacionais, com o forte propósito de se aumentar a eficiência das reações e diminuir a quantidade de resíduos e subprodutos durante os processos químicos [5,11-13].

Outros processos de catálise também são aplicados para a obtenção de maior eficiência e menor geração de subprodutos. Recentes avanços nas pesquisas dos processos de foto-oxidações catalíticas mostram a grande potencialidade da aplicação da fotocatalise seletiva em procedimentos que se enquadram nos princípios fundamentais da química verde. As reações catalisadas pela ação da irradiação da luz são processos que usam materiais semicondutores e solventes não tóxicos. O TiO_2 (anatase) é o material semicondutor mais usado, o qual pode estar associado com sílica gel ou óxidos inorgânicos para facilitar a sua recuperação. A excitação deste semicondutor é feita através da

irradiação da luz ultravioleta <390 nm. A aplicação da fotocatalise em reações orgânicas deve ser destacada como um dos métodos de extrema importância no desenvolvimento de reações verdes [5, 14,15].

O aprimoramento de compostos comerciais com o intuito de diminuir sua toxicidade também tem sido destaque na ciência verde atual. O ancoramento de agroquímicos comerciais em superfícies de sílica (Figura 1.2) está sendo estudado para aumentar a sua efetividade, diminuindo as perdas por lixiviação e degradação microbiana com uma efetiva diminuição de sua toxicidade [5].

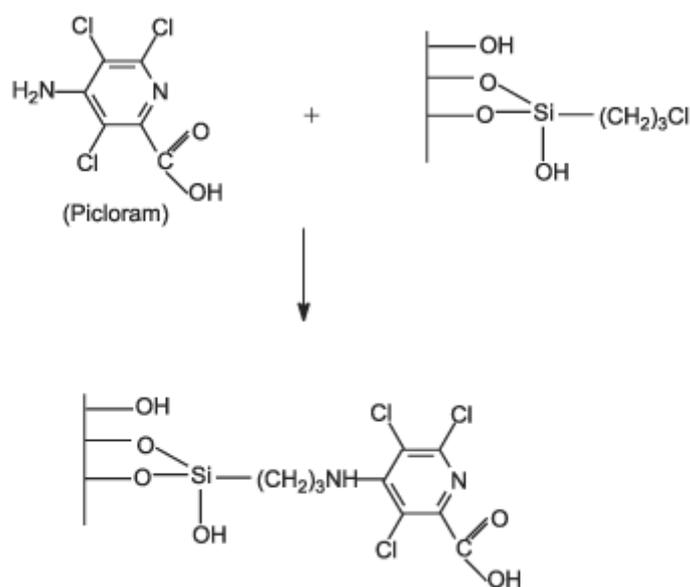


Figura 1.2. Ancoramento do agroquímico picloram em cloropropilssílica

Segundo dados da última década na revista científica, *Green Chemistry*, direcionada a esta linha de pesquisa, existe a participação brasileira no desenvolvimento da ciência verde [16-19]. Estratégias de desenvolvimento de sistemas de fluxo seqüencial para a diminuição do uso de reagentes, através do seu tratamento e reciclagem *on-line* também têm sido desenvolvidas pela química nacional [18]. Podemos observar que a cada dia que passa a química verde necessita ser melhorada, visto que é mais viável desenvolver metodologias que diminuam a toxicidade e a geração de novos produtos tóxicos do que

eliminá-los. Dessa forma, a utilização cotidiana da química verde é além de um desafio, uma necessidade para a nova realidade do planeta.

1.2. Processos fotocatalíticos: Catálises homogênea e heterogênea

Baseados na premissa da então definida química verde, o tratamento químico de resíduos lançados em lençóis freáticos, rios e mares representa um processo de fundamental importância a ser abordado [20-22]. Se for considerado o avanço na indústria de têxteis como potenciais consumidores de corantes, será verificado que além de necessários, os processos oxidativos em corantes precisam ter sua eficiência otimizada.

Com o intuito de otimizarmos os processos oxidativos, selecionamos a rodamina B (RhB), como molécula de prova nessa dissertação de mestrado.

A rodamina B (como mostrada na Fig. 1.3), é um corante xanteno (agrupamento dos três anéis aromáticos) catiônico, sendo largamente aplicado na indústria como corante para o papel. No entanto, como tipicamente observado para os corantes orgânicos do tipo azo (caracterizados por grupamentos N=N ligando os anéis aromáticos), ao serem submetidos a processos de degradação natural conduzem à formação de subprodutos com ação carcinogênica [23,24]. Essas duas propriedades já justificam de imediato o uso da rodamina B como um poluente de teste. Neste direção, a degradação do corante tem sido estudada na literatura a partir do uso de procedimentos padrão, como o tratamento biológico, a incineração e os processos de oxidação avançados (POA) [25-27]. A última técnica baseia-se na ação de oxidantes fortes (elementos com reatividade elevada), tais como radicais hidroxila ($\text{HO} \bullet$) gerados a partir da ação do dióxido de titânio, gerando substâncias mineralizadas, como uma consequência do forte poder oxidante decorrente da ação de pares elétron- buraco gerados na superfície do dióxido de titânio [28]. Vale ainda ressaltar que o dióxido de titânio é não-tóxico, apresenta alta resistência química e tem baixo custo [23,29].

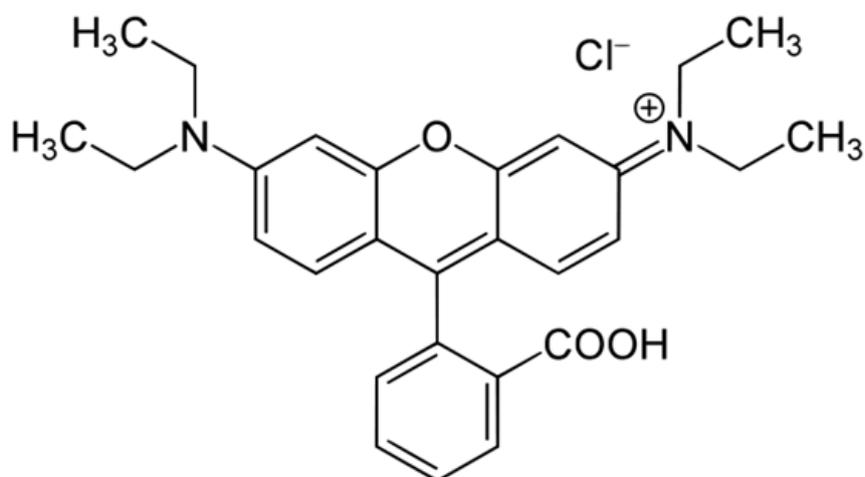


Figura 1.3 – Estrutura da rodamina B

Anatase, rutila e brookite são as três estruturas cristalinas mais prováveis do dióxido de titânio, como mostra a Fig. 1.4. A mais estável de todas as estruturas é a rutila, ao considerarmos que outras formas são convertidas para esta sob condição de aquecimento. A energia da banda proibida, medida entre os níveis de HOMO (highest occupied molecular orbital) orbital molecular ocupado de mais alta energia e LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), orbital molecular vazio de mais baixa energia, das bandas de valência e de condução, da rutila é de 3.0 eV, enquanto que na anatase esse valor é 3.2 eV (com um comprimento de onda mínimo de excitação de 388 nm). Com isso, a possibilidade de promover o processo oxidativo é toda baseada na excitação do TiO₂ por luz na região do ultravioleta (UV), [30].

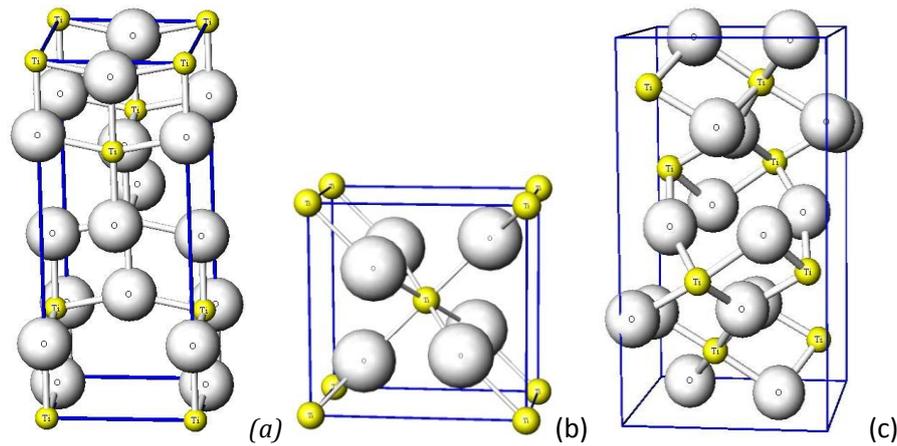
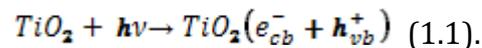


Figura 1.4. Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookite. Fonte:

http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html

Dessa forma, fótons com energia superior ao bandgap de dióxido de titânio são absorvidos e, conseqüentemente promovem a transferência de elétrons da banda de valência (VB) à banda de condução (BC), gerando um buraco (h^+) na banda de valência, conforme descrito na Eq. 1.1:



Portanto, a excitação na região do UV representa uma forte limitação para a fotocatalise heterogênea, se for considerado o espectro completo da luz do sol, apresentado na Fig. 1.5.

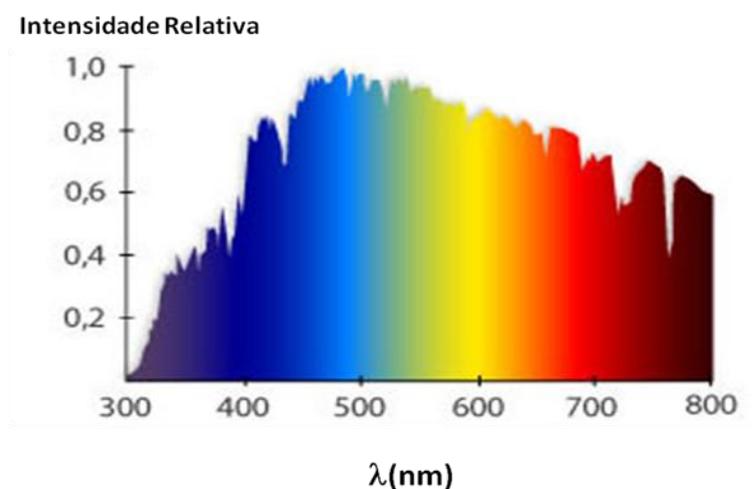


Figura 1.5 – Espectro da luz do sol. Fonte: <http://reefkeepingfever.com/lighting.htm>

O procedimento típico para contornar esse problema é promover a modificação da superfície de TiO_2 e posterior foto-sensibilização na região do visível. Este processo é otimizado com a adsorção de moléculas de corante na superfície do TiO_2 , em uma forte indicação de que a interação eletrostática entre o corante orgânico e semicondutores desempenha um papel fundamental na definição da eficiência de fotodegradação [31].

Com isso, se tem como fundamental o controle da solubilidade do semicondutor e do corante em solução. Nesta dissertação, o solvente utilizado foi a água considerando que este é o meio a partir do qual deve ocorrer a fotodegradação do corante antes de sua eliminação no meio ambiente. É consenso que a solubilidade do TiO_2 em meios aquosos é aumentada com a acidificação da solução, o que representa um problema relacionado com a baixa solubilidade dos corantes aniônicos em meio ácido e, por outro lado, pela repulsão eletrostática entre corantes catiônicos e a superfície do semicondutor com carga positiva, minimizando conseqüentemente a fotossensibilização [32]. É sabido na literatura que a introdução de tensoativos aniônicos induz um ambiente adequado para a agregação de corantes catiônicos (em concentrações abaixo da concentração micelar crítica - CMC), sendo considerado como um processo conveniente para o recobrimento de TiO_2 , permitindo que o corante orgânico seja adsorvido na superfície do semicondutor a uma distância controlada. O uso de surfactante como um mediador de interação do corante com o dióxido de titânio assume um papel de fundamental importância na injeção de elétrons a partir do corante excitado para a banda de condução do TiO_2 , promovendo a fotoconversão subsequente de luz na região visível [31-36]. Este processo é estabelecido na interface corante/semicondutor com a injeção eletrônica que ocorre a partir do LUMO do corante para a banda de condução do semicondutor (como indicado esquematicamente na Fig. 1.6), otimizando a absorção de luz na região do visível e, conseqüentemente tornando maior o aproveitamento de fótons incidentes com a exposição direta à luz do sol.

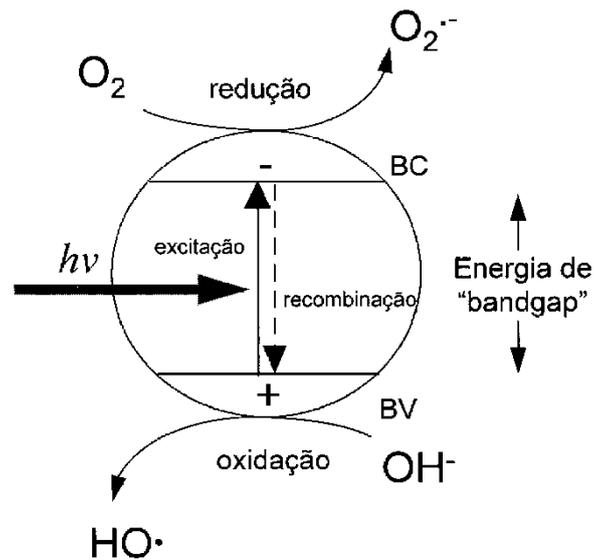
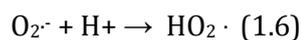
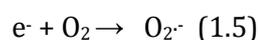
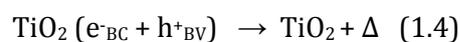
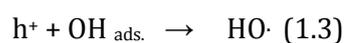
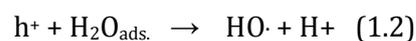


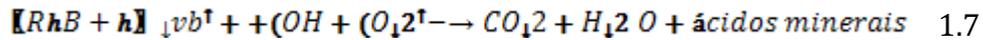
Figura 1.6 –Esquema representativo da partícula de um semicondutor. **BV**: banda de valência; **BC**: banda de condução.

Os buracos foto-gerados promovem a reação oxidativa e são aprisionados por grupos hidroxila, resultando em radicais hidroxila, enquanto os elétrons são capturados por espécies de oxigênio fornecendo oxigênio reduzido, como mostram as Eqs. 1.2, 1.3, 1.4, 1.5 e 1.6 [37].



Os buracos que surgem na banda de valência de TiO_2 são termodinamicamente favoráveis à oxidação da água ao radical hidroxila ($\bullet OH$), enquanto que o elétron separado (na banda de condução) tende a reduzir o oxigênio, se considerarmos que o potencial de redução do radical $\bullet OH$ é 2,85 V e -0,13 V para o oxigênio [38].

A ação dos buracos, os radicais hidroxila e espécies de oxigênio promovem a degradação da rodamina B, produzindo gás carbônico, água e ácidos minerais, como descrito na Eq. 1.7:



Apesar da vantagem explicitada anteriormente, os elétrons promovidos para a banda de condução do semiconductor podem voltar para a banda de valência ou para o próprio corante orgânico, [33,34], o que caracteriza um processo que é tipicamente evitado a partir da modificação da superfície do semiconductor. No caso da ação do surfactante, além da agregação induzida de corante, o recobrimento do semiconductor age como um obstáculo adicional para a recombinação dos elétrons e buracos gerados. Neste trabalho, o surfactante usado para esse objetivo foi o dodecil sulfato de sódio, cuja a estrutura é mostrada na Fig. 1.7.

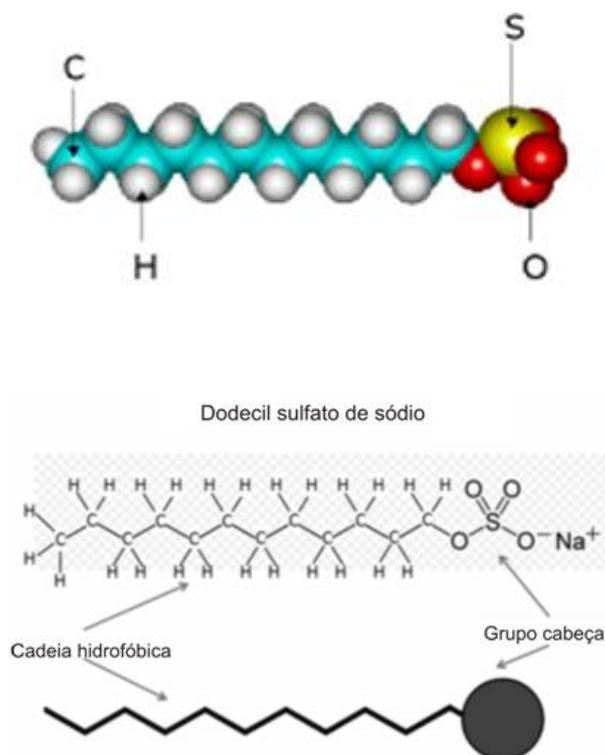


Figura 1.7 – Estrutura do dodecil sulfato de sódio(SDS).

Como podemos observar na Fig. 1.7, surfactantes são substâncias anfifílicas constituídas por uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica. Na parte hidrofílica, também chamada de grupo cabeça, temos a parte polar ou iônica da molécula que está conectada à parte hidrofóbica, formada por uma longa cadeia de hidrocarboneto ou fluorcarboneto podendo ser linear, ramificada ou contendo anéis aromáticos. A parte hidrofóbica interage fracamente com as moléculas de água, enquanto que as interações da parte hidrofílica com a água se dão a partir de ligações íon–dipolo ou dipolo–dipolo.

Os surfactantes são geralmente classificados conforme a natureza do grupo cabeça podendo ser iônicos (catiônicos ou aniônicos), não-iônicos e zwitteriônicos (também chamados de anfóteros). Os surfactantes iônicos se dissociam em água com a solubilização de cargas sob forma do grupo cabeça (aniônico ou catiônico) e contra-íons apresentando papel fundamental na formação das micelas devido ao efeito de balancear a repulsão eletrostática do grupo cabeça. Na Fig. 1.7, o dodecil sulfato de sódio é um exemplo clássico de surfactante aniônico, sendo escolhido devido ao fato do corante de interesse, a rodamina B ser catiônico, o que será discutido com mais detalhes no cap. 3.

1.2.1. Catálise homogênea

Além dos processos oxidativos avançados baseados na ação do dióxido de titânio, também se destacam os processos de fotocatalise homogênea, também denominados de processos foto-Fenton [39], baseados no uso dos ciclos fotocatalíticos do ferro (Fe (II)/ Fe (III)), como apresentado no Fig. 1.8.

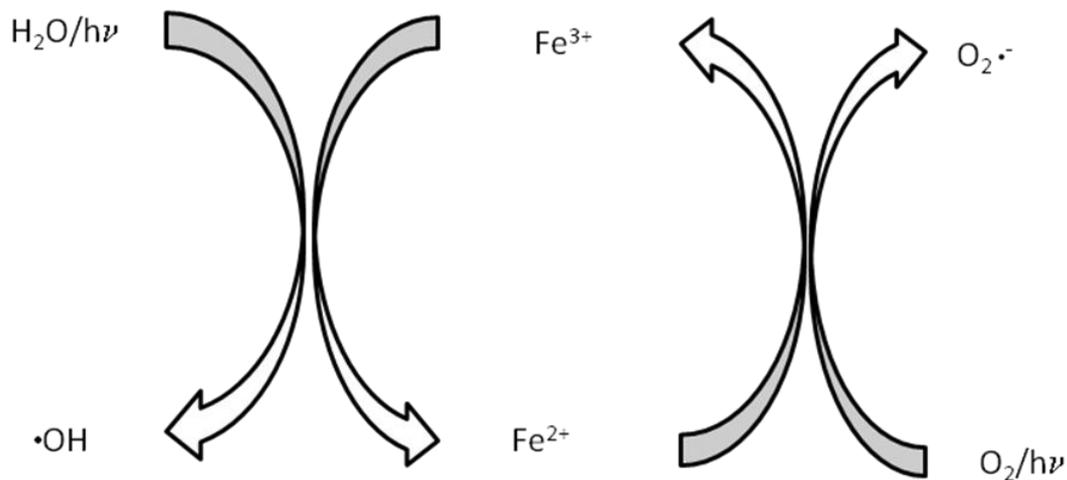
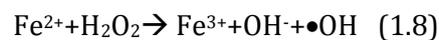
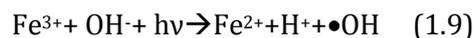


Figura 1.8 – Processos fotocatalíticos do ferro Fe(II)/ Fe(III).

A distinção entre os processos Fenton e foton-Fenton se dá pela necessidade de luz para a ativação do segundo processo, pois enquanto o processo fenton pode ser descrito pela Eq. 1.8.



O processo foton-Fenton se dá pela reação:



Um problema adicional verificado para esses sistemas é a precipitação do Fe (III), o que vem a exigir tratamento adicional para retirada dos resíduos de solução aquosa. Na direção de minimizar a quantidade de resíduo em solução e promover a adequada cinética de reação do ferro com o corante de interesse, uma das estratégias descritas na literatura tem sido a encapsulação do ferro em matriz polimérica, cuja característica de inchamento em água e consequentemente liberação do metal definam uma cinética bem estabelecida para o processo. Para tanto fizemos uso da quitosana (brevemente discutida a seguir) como microambiente para as partículas metálicas.

A quitosana

A quitosana (polímero natural com estrutura apresentada na Figura 1.9) é um aminopolissacarídeo derivado da quitina (obtida a partir de sua desacetilação) retirada do exoesqueleto de crustáceos e que apresenta uma capacidade extremamente alta de ligar-se a gorduras, sendo um protótipo para liberação controlada de fármacos de interesse em condições específicas. A potencialização do recobrimento de material é obtida a partir da preparação de micropartículas de quitosana, aumentando consideravelmente a área superficial das partículas, quando comparadas à estrutura de flocos.

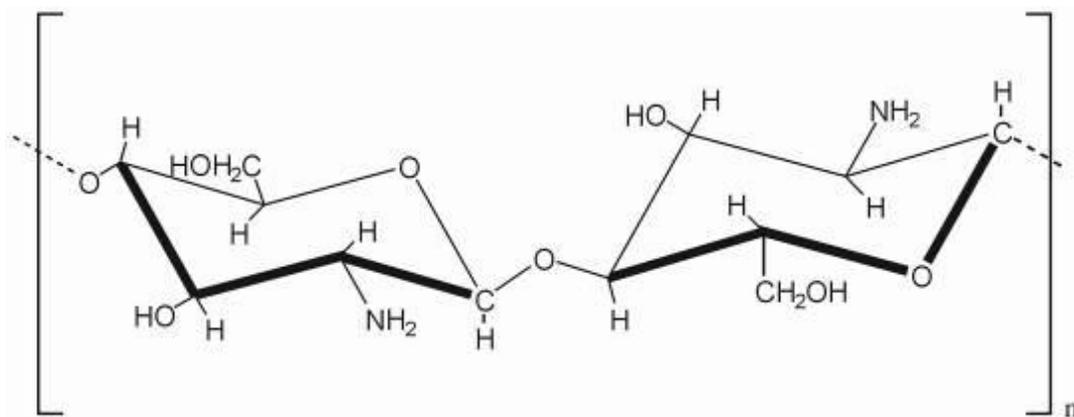


Figura 1.9 – Estrutura química da quitosana

Utilizando essa propriedade, passamos a preparar micropartículas de quitosana que funcionaram como microambientes para adsorção do ferro e conseqüente liberação em meio à solução de rodamina B. Esses resultados foram comparados aos obtidos com os da fotocatalise heterogênea, quando analisamos o efeito de um surfactante aniônico (SDS) sobre a taxa de fotodegradação do corante a partir da resposta elétrica, potencial zeta, absorção de luz e de fluorescência induzida por ação do dióxido de titânio disperso em solução aquosa.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

2.1. Reagentes

- Rodamina B (Vetec, Brasil)
- Dióxido de titânio (Aldrich, EUA) sob a forma de anatase
- Dodecilsulfato de sódio (Aldrich, EUA)
- Quitosana (Polymar, Brasil)
- Sulfato ferroso (FeSO_4)
- NaOH (Vetec, Brasil).

foram usados sem purificação adicional.

Uma lâmpada halógena de 60W, cujo o espectro é mostrado na figura 2.1, foi usada para iluminar as amostras dispostas em uma distância de 30 cm da fonte de luz, minimizando, conseqüentemente, a efeitos térmicos, como mostra a Fig. 2.2.

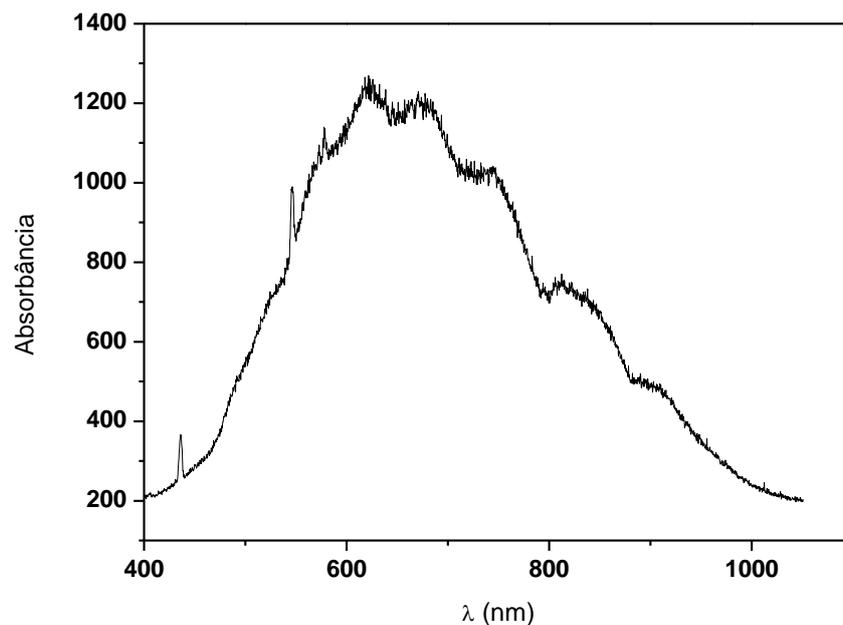


Figura 2.1 - Espectro da lâmpada Halógena de 60W



Figura 2.2 - Aparato experimental para exposição direta das rodaminas à luz branca (frontal) e luz na região do ultra-violeta (365 nm) disposta lateralmente à montagem.

2.2. Preparação das Amostras

2.2.1. Catálise homogênea

As microesferas de quitosana foram preparadas a partir da dissolução de 5 gramas do polímero natural em uma solução aquosa a 5% de ácido acético. A solubilização da quitosana ocorreu após 2 horas de agitação, num agitador magnético, a uma temperatura de 50°C. Após essa etapa, alíquotas da solução contendo quitosana foram retiradas por uma seringa de 10 mL e lentamente gotejadas em um béquer contendo solução aquosa de NaOH a uma concentração de 2 mol/L. À medida em que as gotas de quitosana eram dispersadas sobre o meio básico, se observava a imediata formação de partículas com boa rigidez mecânica com estabilidade de vários meses quando dispostas em solução aquosa. As partículas preparadas têm o aspecto mostrado na Fig. 2.3.



Figura 2.3 – Partículas de quitosana preparadas em solução aquosa

Preparadas as partículas de quitosana, as mesmas foram introduzidas em uma solução de sulfato ferroso a uma concentração de 200 mg/L. A absorção do ferro por parte das partículas de quitosana se deu por um período de 3 dias, a partir do qual passamos a utilizar quantidades pré-definidas de quitosana para promover a fotodegradação da rodamina B (resultados descritos no Capítulo 3).

2.2.2. Fotocatálise heterogênea

A rodamina B (RhB) foi pesada e diluída em água para uma concentração de 10^{-6} M e sua completa dispersão foi obtida após intensa agitação por 10 minutos. Após esta etapa, uma quantidade fixa de anatase (na concentração de 2×10^{-5} g/mL) foi dispersa na solução na ausência/presença de surfactantes (SDS) com diferentes concentrações na faixa de 0 a 18 mM. Cada amostra foi intensamente agitada durante 30 minutos, um tempo seguro no qual o equilíbrio de adsorção/dessorção foi estabelecido. Este procedimento foi realizado em condições de escuro, evitando a fotodegradação de amostras.

2.3. Métodos analíticos para caracterização dos processos fotocatalíticos

2.3.1 O potencial Zeta

A partir dos três estados tradicionalmente definidos como constituintes da matéria (sólido, líquido e gasoso) podemos definir um colóide como uma dispersão fina de um estado em qualquer outro. Nesse caso, a fase dispersa deve estar homogeneamente distribuída em meio à fase dominante. Em termos de tecnologia farmacêutica, o uso de colóides e emulsões vem recebendo progressivamente maior atenção à medida que a nanotecnologia e os processos de liberação controlada de fármacos vêm sendo usados nos princípios de fármacos inteligentes [40,41].

A estabilidade de um colóide representa um importante parâmetro na caracterização desses sistemas, uma vez que a interação entre partículas dispersas no meio induz a agregação (por floculação) e a subsequente sedimentação do agregado por ação da gravidade como esquematizado na Figura 2.4. A sedimentação das partículas dispersas é tipicamente seguida de um processo denominado coagulação, ocorrendo a separação da segunda fase do meio que contem as partículas, levando-as a uma elevação na densidade e completa separação entre as fases.

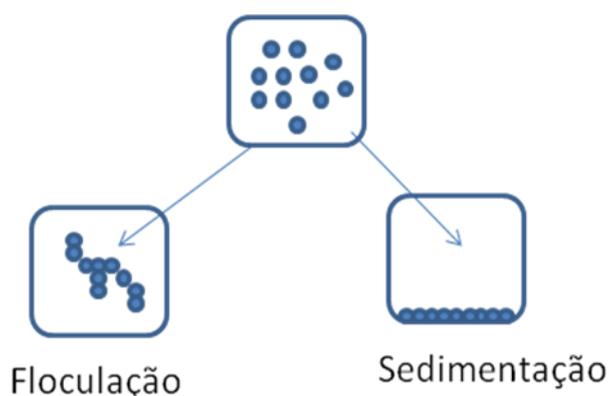


Figura 2.4- Processos de floculação e sedimentação em colóides

Esses processos são diretamente dependentes da quantidade de carga elétrica distribuída na superfície das partículas dispersas em solução, pois a interação eletrostática entre as mesmas passa a exercer um papel de fundamental importância na minimização do processo agregacional anteriormente descrito.

As cargas que surgem na superfície das partículas em uma solução coloidal são resultantes de diferentes processos, dos quais podemos citar: grupos químicos que podem ser ionizados, perda de íons e adsorção de espécies carregadas.

Essa distribuição de cargas na superfície da partícula dispersa no meio dominante afeta conseqüentemente a distribuição de íons em toda a região de interface com o meio, o que resulta na atração de contra-íons (íons de sinal contrário aos dispersos na superfície da partícula) e que são eletrostaticamente atraídos para a região próxima da superfície das partículas. Esse processo resulta na formação de uma dupla camada elétrica conhecida como camada de Stern, considerada uma camada compacta na qual os contra-íons interagem fortemente com a partícula, impedindo conseqüentemente que processos difusionais ocorram com freqüência. No entanto, os íons dispostos externamente a essa camada (conhecida como camada difusa ou dupla camada de Gouy-Chapman) [42] estão dispostos segundo a distribuição de Boltzmann, que relata a probabilidade de uma unidade de átomo, molécula, íon ou partícula estar a certo ponto com uma energia livre específica, relativa a um estado de referência específico, como esquematizado na Fig. 2.5.

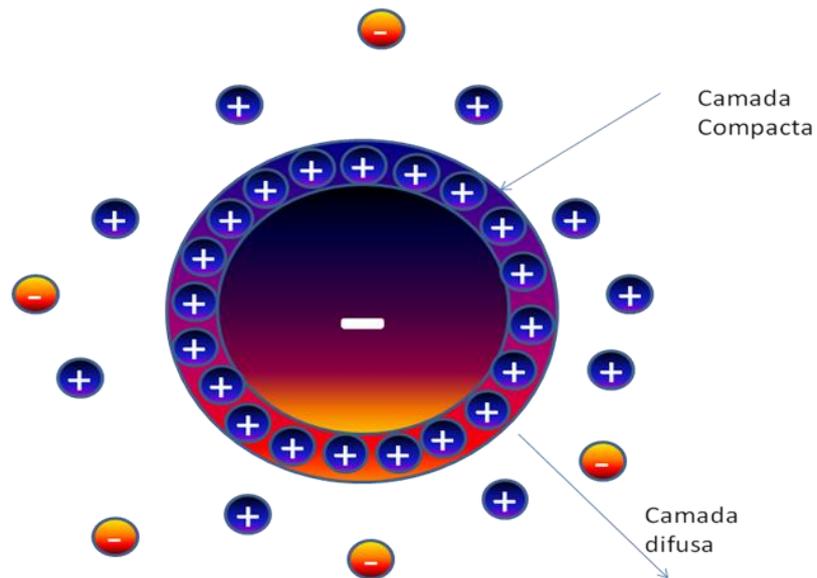


Figura 2.5 – Representação da distribuição de íons em torno da partícula dispersa no meio

A diferença de potencial entre a carga que está na borda da camada de Stern e o volume da solução é definida como potencial zeta. Dessa forma, essa grandeza representa um importante parâmetro na medida da estabilidade de sistemas coloidais. Os limites considerados na literatura como aceitáveis para definir a estabilidade coloidal estão indicados na Fig. 2.6.

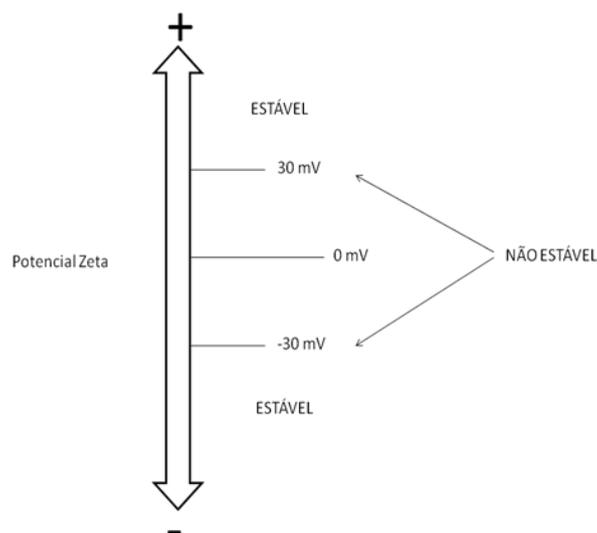


Figura 2.6 – Escalas de estabilidade coloidal medida pelo potencial zeta

Como podemos observar, a teoria da dupla camada elétrica trata da distribuição de íons, e, portanto da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada. Esta é uma primeira etapa necessária para compreender muitas observações experimentais referentes a propriedades eletrocinéticas e estabilidade de sistemas coloidais com partículas carregadas.

O potencial zeta das amostras usadas nesse estudo foi medido em um Nano Zetasizer ZS90 (Malvern Instruments, Malvern, UK), utilizando células capilares de 0,75 mL (Malvern Instruments- o equipamento utilizado é mostrado na Fig. 2.7). Espalhamento dinâmico de luz foi utilizado para determinar a mobilidade eletroforética, enquanto a condutividade e o potencial zeta foram calculados usando o modelo de Smoluchowski. Todos os experimentos foram realizados em triplicata, sendo cada um constituído por 20 medições individuais.



Figura 2.7 - Medidor de tamanho de partículas e potencial zeta – Zeta Sizer Malvern

2.3.2. Espectroscopia de Fluorescência molecular

Os procedimentos baseados na absorção e emissão de radiação eletromagnética por moléculas, geralmente, são chamados de métodos luminescentes ou

fotoluminescentes. Nessa categoria estão a fluorescência, a fosforescência e a quimioluminescência.

Os métodos de luminescência possuem uma alta sensibilidade, com limites de detecção frequentemente de uma a três ordens de grandeza menores que os encontrados em espectroscopia de absorção e extensa faixa de concentração linear, que é significativamente maior que as encontradas em métodos de absorção [43]. Porém, devido a essa sensibilidade, estão sujeitos a efeitos de interferência nas matrizes das amostras. Por essa razão, as medições de luminescência são combinadas com técnicas de separação da cromatografia e da eletroforese [43].

A fluorescência é a emissão que ocorre em um intervalo de tempo inferior a 10^{-8} s após a excitação, enquanto que a fosforescência está relacionada com tempos de vida superiores a este valor. Para intervalos de tempo grandes, essa distinção é facilmente feita, entretanto, para tempos bem curtos essa diferenciação pode ser realizada com o estudo do efeito da temperatura sobre o decaimento da luminescência, pois a emissão fosforescente exibe uma forte dependência com a temperatura.

Em geral, os métodos de luminescência, apresentam aplicação menos ampla para análise quantitativa que os métodos de absorção, porque um número muito maior de espécies absorve radiação ultravioleta/visível do que exibe fotoluminescência sob absorção de radiação nessa região do espectro.

Princípios Básicos

A luminescência molecular é formalmente dividida em fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado envolvido no processo. Se o estado excitado envolvido é singleto, onde o spin do elétron no orbital excitado mantém sua orientação original, tem-se a fluorescência (Figura 2.8). Por outro lado, na fosforescência, a orientação do elétron que foi promovido ao estado excitado é invertida

(estado excitado tripleto). O retorno de uma população que se encontra no estado excitado singleto para o estado fundamental singleto, é permitido e ocorre muito rapidamente com tempo de vida na ordem de ns. Assim, a fluorescência é um fenômeno luminescente mais comum que a fosforescência, competindo eficientemente com processos de desativação não-radiativos do estado excitado. Como consequência direta disso, é possível observar facilmente fluorescência na temperatura ambiente e diretamente em solução, o que torna o procedimento experimental fluorimétrico bastante simples.

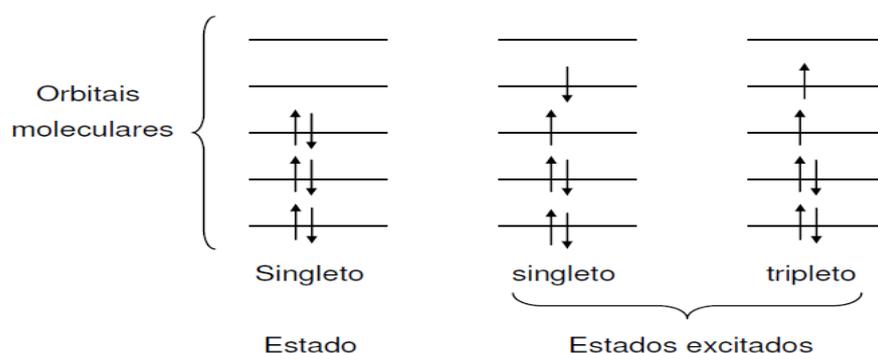


Figura 2.8- Representação do estado fundamental e dos estados excitados singleto e tripleto.

Após a absorção de radiação de comprimento de onda característico, a população de moléculas é promovida para um estado excitado singleto (Figura 2.9). Segundo a regra de Kasha, a molécula se desativa por relaxamento através dos níveis vibracionais de estados eletrônicos de mesma multiplicidade até atingir o primeiro nível vibracional do estado excitado singleto de menor energia (S1). Este processo de relaxamento recebe o nome de conversão interna (CI) e é um fenômeno que ocorre com muita rapidez (10^{-13} a 10^{-11} s) e sem emissão de radiação.

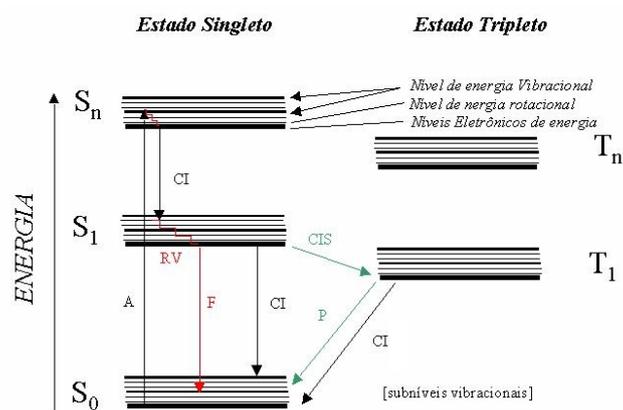


Figura 2.9: Diagrama parcial de energia para um sistema fotoluminescente modificado. (A) absorção de um fóton, (S_0) estado fundamental, (S_n) estado excitado singlete, (S_1) primeiro estado excitado singlete, (RV) relaxamento vibracional, (CI) conversão interna, (CIS) cruzamento intersistemas, (T_n) estado excitado tripleto.

A partir de S_1 , se a multiplicidade da população molecular não mudar, ela pode seguir dois caminhos para retornar ao estado fundamental. Primeiro, se a diferença de energia entre S_1 e S_0 (estado fundamental) não for muito grande e existir possibilidade de sobreposição de níveis vibracionais, a molécula pode ser levada ao mais baixo nível vibracional de S_1 por relaxamento vibracional sem emissão de radiação eletromagnética, ou seja, ocorre um CI. Se, no entanto, a diferença energética entre S_1 e S_0 for relativamente grande, a desativação para o estado fundamental se dá com emissão de radiação na forma de fluorescência.

Variáveis que Afetam a Luminescência

Para que ocorra a luminescência e em particular a fluorescência, uma molécula precisa ter estrutura apropriada e estar em um meio que favoreça a desativação radiativa. Alguns variáveis irão influenciar nesse processo, sendo determinantes para a intensidade de emissão. Analisaremos brevemente a seguir, as mais importantes dessas variáveis

Rendimento Quântico ou Eficiência Quântica

A eficiência quântica (ϕ_f) fluorescente de uma substância é a razão entre o número de fótons emitidos por fluorescência e o número de fótons absorvidos (Equação 2.1), ou também, o número de moléculas que luminescem pelo número total de moléculas excitadas.

$$\phi_f = I_f / I_a \quad (2.1)$$

Onde I_f e I_a são, respectivamente, as intensidades da radiação fluorescente emitida e absorvida.

Para uma molécula altamente fluorescente, a eficiência quântica se aproxima da unidade. Logicamente, espécies químicas que não fluorescem apreciavelmente têm eficiências quânticas que se aproximam de zero [43].

Podemos ainda representar o rendimento quântico em termos de taxas de velocidade, segundo a equação 2.2:

$$\phi = \kappa_f / \kappa_f + \kappa_i + \kappa_{ce} + \kappa_{ci} + \kappa_{pd} + \kappa_d \quad (2.2)$$

Esta grandeza pode ser definida como a razão da taxa de velocidade para a fluorescência sobre a soma das taxas de velocidade relativas para cada um dos processos de desativação, tais como: fluorescência (κ_f), cruzamento entre sistemas (κ_i), conversão externa (κ_{ce}), conversão interna (κ_{ci}) pré-dissociação (κ_{pd}) e dissociação (κ_d), o que permite uma interpretação qualitativa de muitos dos fatores estruturais e ambientais [44]. Teoricamente é difícil prever se uma molécula exibirá fluorescência sem o prévio conhecimento da diferença de energia relativa entre o estado excitado singlete e o fundamental.

Rigidez e Estrutura

Moléculas relativamente rígidas e ricas em elétrons (como no caso das moléculas aromáticas), contendo ou não heteroátomos em sua cadeia principal, são potencialmente fluorescentes.

Estruturas moleculares rígidas apresentam processo de desativação não-radiativo por relaxamento vibracional significativamente minimizado, com conseqüente aumento da ϕ_f . Já uma estrutura molecular planar favorece a fluorescência, pois aumenta a interação e conjugação entre o sistema de elétrons π . A fluorescência advém de transições $\pi^* \rightarrow \pi$ (entre orbital π anti-ligante e orbital π ligante) e em menor escala $\pi^* \rightarrow n$ (entre orbital π anti-ligante e orbital não-ligante).

A presença de grupos substituintes na molécula afeta a intensidade e o tipo de luminescência, sendo que a presença de grupos hidroxí (-OH), metoxi (-OR), amino (-NR₂), cianeto (-CN) e sulfônico (-SO₃H) têm tendência em amplificar a fluorescência. Por outro lado, grupos cetônicos (-C=O) carboxílicos (-COOH) e halogênios (-X) favorecem o cruzamento intersistemas, trocando a multiplicidade da população excitada e por conseqüência diminuindo a fluorescência [44].

Temperatura e Efeito dos Solventes

A eficiência quântica de fluorescência, decresce, na maioria das moléculas, com o aumento na temperatura, o aumento na freqüência de colisões em temperaturas elevadas aumentando a probabilidade de desativação por conversão externa.

No entanto, esse fator é menos crítico no caso da fluorescência, o que permite fácil observação do fenômeno à temperatura ambiente. Uma diminuição da viscosidade também aumenta a facilidade de conversão externa, levando a um decréscimo da fluorescência.

A presença de solventes contendo átomos pesados leva a uma diminuição da fluorescência, pois, interações spin-órbita causam um aumento na probabilidade de formação de tripleto.

A polaridade e o caráter prótico do solvente são importantes, pois afetam a energia do estado excitado [45], uma vez que as moléculas rapidamente se reorientam em torno da molécula luminescente logo após serem promovidas para o estado excitado e antes do retorno para o estado fundamental. Conseqüentemente, a energia relativa do estado excitado após a fluorescência pode ser significativamente diferente do que era durante o processo de absorção. No caso das transições $\pi - \pi^*$, comuns na fluorescência, a molécula no estado excitado é mais polar e tem caráter mais básico do que quando ela se encontra no estado fundamental. Assim, o aumento da polaridade do solvente ou do seu caráter prótico, acarreta numa diminuição da energia relativa do estado excitado, com deslocamento batocrômico do espectro (em direção ao vermelho).

No caso das transições $n - \pi^*$, o estado excitado é menos polar e o aumento da polaridade ou do caráter prótico do solvente ocasiona deslocamentos hipsocrômicos (em direção ao azul).

Isso explica o porquê de algumas substâncias não fluoescerem ou apresentarem fraca fluorescência em solventes apolares ou não-próticos, enquanto fluoescem intensamente em solventes polares e próticos [45].

Oxigênio Dissolvido

A presença do oxigênio dissolvido geralmente diminui a intensidade de fluorescência de uma solução. Esse efeito pode acontecer por oxidação fotoquímica da substância fluorescente ou mais comumente, pelas propriedades paramagnéticas do

oxigênio molecular, que promove cruzamentos intersistemas e conversão de moléculas excitadas ao estado tripleto [46].

Por ser um desativador do estado excitado tripleto, este é um parâmetro importante, no caso da fosforescência.

Efeito do pH e Massa Atômica

O efeito do pH nos sistemas de solventes próticos é relevante na fluorescência em moléculas aromáticas contendo grupos funcionais básicos ou ácidos, sendo muito comum observar diferenças significativas entre as propriedades luminescentes de moléculas protonadas e não-protonadas.

Em fluorescência, certos cátions e ânions de elementos de massa atômica elevada causam a desativação do estado excitado singleto, tanto pela mudança da multiplicidade quanto pelo aumento da velocidade dos processos de desativação não-radiativos.

Esse maior efeito desativador do estado excitado singleto causado por íons mais pesados se deve ao melhor acoplamento spin-orbital obtido entre esses íons e moléculas no estado excitado. Esse efeito, denominado de efeito externo do átomo pesado, é também observado para outros íons tais como Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} e Ti^{2+} .

Outras substâncias podem desativar o estado excitado singleto por meio do *quenching* dinâmico, que pode ser definido como transferência de energia, por processo não-radiativo, da substância de interesse no estado excitado (fluoróforo) para outras moléculas, (agentes desativadores (Q), que por sua vez passam para o estado excitado enquanto o fluoróforo retorna para o estado fundamental.

Relações Quantitativas

A relação existente entre concentração (C) e a intensidade da radiação absorvida (I_a) é dada pela Lei de Lambert- Beer (Equação 2.3).

$$I_a = I_0 - I_t = I_0(1 - 10^{-\epsilon cb}) \quad (2.3)$$

onde I_0 e I_t são, respectivamente, as intensidades de radiação incidente e transmitida, ϵ é a absorvidade molar característica da molécula absorvente, c é a concentração do analito e b é a espessura do caminho óptico percorrido pela radiação dentro do compartimento onde se encontra a amostra. No processo luminescente, I_a passa a ser denominada de radiação de excitação.

Como vários processos competem pela desativação do estado excitado singleto, a intensidade de fluorescência I_f (Equação 2.4) é obtida multiplicando-se a Equação 2.3 por ϕ_f que é o fator que indica a fração de moléculas no estado excitado que efetivamente fluorescem.

$$I_f = \phi_f I_a \quad (2.4)$$

Assim, combinando-se as Equações 2.3 e 2.4, temos a Equação 2.5:

$$I_f = \phi_f I_0 (1 - 10^{-\epsilon cb}) \quad (2.5)$$

Considerando que a amostra contém uma substância fluorescente que esteja em solução, que exista mínima perda por espalhamento da radiação de excitação, e que os valores de $\epsilon.c.b$ seja menor que 0,02 (condições opticamente finas observadas em soluções

diluídas de fluoróforo), pode-se fazer a expansão em série da Equação 2.5. Os termos superiores da série podem ser negligenciados para simplificar o procedimento, obtendo-se assim a Equação 2.6:

$$I_f = 2,3 \phi_f I_0 \varepsilon . c . b \quad \text{Eq. 2.6}$$

Ou

$$I_f = k c \quad (2.7)$$

onde o valor de k pode ser facilmente obtido a partir de uma curva analítica. O efeito quantitativo da presença de agentes desativadores na fluorescência medida é dado pela relação de Stern-Volmer (Equação 2.8).

$$I_0/I_f = 1 + K_q [Q] \quad (2.8)$$

onde I_0 e I_f são as intensidades das fluorescências na ausência e na presença do agente desativador Q, K_q é a constante de Stern-Volmer, que por sua vez é a razão entre a taxa de velocidade do *quenching* (κ_q) e o somatório das outras constantes de velocidade dos processos de desativação do estado excitado singleto a mencionar: a taxa de velocidade da fluorescência (κ_f), a taxa de velocidade da conversão interna (κ_{CI}) e a taxa de velocidade do cruzamento intersistemas (κ_{CIS}), que por sua vez é o processo de mudança de multiplicidade do estado excitado. A relação entre K_q e κ_q é dada pela Equação 2.9, onde τ_0 é o tempo de vida do evento luminescente na ausência do agente desativador.

$$K_q = \kappa_q \tau_0 \quad (2.9)$$

Considerando que a taxa para colisão bimolecular em solução na temperatura ambiente é da ordem de $10^{10} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, e que de todas as colisões resultam em

desativação, o valor máximo para k_q será $10^{10} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. No caso da fluorescência, cujo tempo de vida é da ordem de ns, o valor esperado para K_q é 10 L mol^{-1} , que ao ser substituído na Equação de Stern-Volmer, implica em um *quenching* dinâmico da fluorescência quase negligenciável para concentrações de agente desativador na ordem de 1 mmol L^{-1} . Para efeito de comparação, no caso da fosforescência, k_q pode alcançar $10^7 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, o que implica em total desativação da luminescência com concentrações de agente desativador na ordem de 1 mmol L^{-1} . Assim, no caso da fluorescência espera-se desativação significativa apenas em casos onde o agente desativador for um componente majoritário na matriz onde o analito se encontra (por exemplo, uma substância ativa associada presente em maior quantidade ou um veículo, no caso de medicamentos), já considerando as diluições inerentes à preparação da amostra. Fica claro a partir da discussão acima, que o conhecimento dos parâmetros experimentais é fundamental para se aproveitar o potencial máximo do fenômeno luminescente, em aplicações na química analítica, pois a manipulação de condições pode acarretar em significativo aumento tanto da sensibilidade quanto da seletividade das determinações fluorimétricas [45,46].

Instrumentação

Os instrumentos utilizados para medir fluorescência são o fluorímetro e o espectrofluorímetro.

Fluorímetros

São semelhantes a fotômetros de absorção, no sentido em que são usados filtros para restringir os comprimentos de onda dos feixes de excitação e emissão. Estes equipamentos fornecem uma maneira simples e de baixo custo para se realizar análises quantitativas por fluorescência. Geralmente são compactos, resistentes e de fácil manuseio.

Espectrofluorímetros

Podem ter um ou dois monocromadores, sendo mais comum com dois monocromadores. Um deles permite a variação do comprimento de onda de excitação, e outro permite a variação do comprimento de onda de emissão, podendo assim produzir espectros contínuos tanto de excitação quanto de emissão de fluorescência.

Os componentes dos instrumentos para medir fotoluminescência são semelhantes aos encontrados em fotômetros e espectrofotômetros no ultravioleta / visível. A fig. 2.10, mostra a configuração típica desses componentes em fluorímetros e espectrofluorímetros.

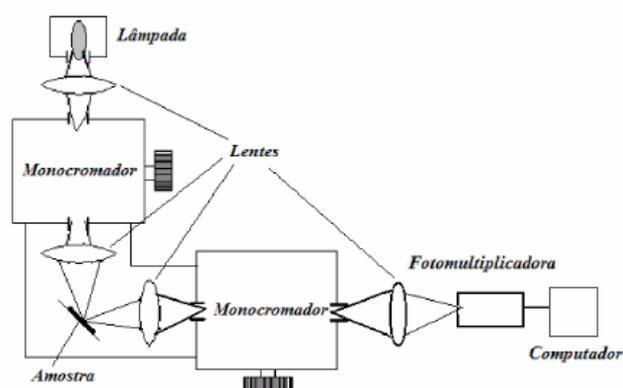


Figura 2.10: Representação do aparato de fotoluminescência.

Quase todos os instrumentos de fluorescência usam óptica de feixe duplo, para compensar flutuações na potência da fonte [46].

A radiação da fonte passa através de um monocromador ou filtro, e em seguida pela amostra. A radiação fluorescente é emitida em todas as direções, sendo detectada em um ângulo de 90° em relação ao feixe incidente. A radiação emitida passa pelo sistema de filtros ou mais comumente monocromadores para selecionar o pico de fluorescência e depois atinge o detector.

A corrente fornecida pelo detector é amplificada e medida por um amperímetro, sendo a aquisição de dados feita por um computador.

Há uma grande variedade de aparelhos comerciais. Os espectrofluorímetros são mais caros e mais seletivos e utilizam 2 monocromadores. São fundamentais quando se quer determinar características estruturais das moléculas. Porém, para a maioria das aplicações analíticas pode-se utilizar um aparelho mais simples e econômico [44].

Existem ainda os Espectrofluorímetros com policromador, baseados em arranjos de transdutores, que utilizando arranjos de diodos e dispositivos de transferência de carga permitem a obtenção de espectros de fluorescência em frações de segundos [48-50].

Tipos de Espectros de Fluorescência

Excitação: é obtido irradiando uma amostra em diferentes comprimentos de onda e analisando a luz emitida.

Emissão: A reemissão da radiação absorvida ocorre ao longo de uma faixa de comprimento de onda de excitação.

A perda de energia no processo de emissão tende a se deslocar no sentido de comprimentos de onda mais altos em detrimento aos valores dos mesmos no espectro de excitação a absorção.

A Fig. 2.11 mostra os espectros de emissão e de excitação do antraceno. Pode-se observar que ambos têm bandas nas várias transições eletrônicas entre os estados vibracionais possíveis. Os espectros costumam se apresentar como aproximadamente imagem especular um do outro. Mas isto acontece somente se a molécula conserva sua conformação durante o período em que se encontra excitada, permitindo a reciprocidade com as transições de absorção. Contudo, a transição eletrônica altera a disposição

eletrônica e o arranjo espacial mais estável da molécula, em relação ao seu estado fundamental.

Um espectro de excitação é obtido medindo-se a intensidade de luminescência em um comprimento de onda fixo, enquanto o comprimento de onda é variado. Como a primeira etapa para gerar emissão de fluorescência é a absorção de radiação para criar estados excitados, um espectro de excitação é praticamente idêntico ao espectro de absorção registrado nas mesmas condições.

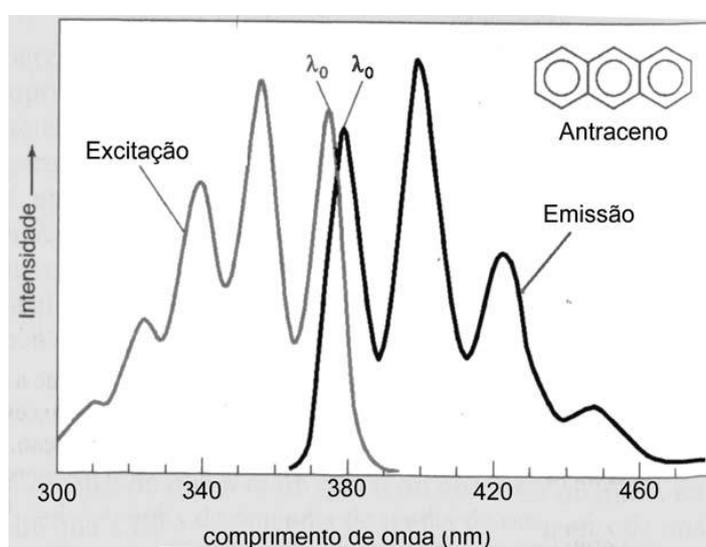


Figura 2.11- Espectros de emissão e de excitação do antraceno.

A fotoluminescência geralmente ocorre em comprimentos de onda maiores do que o comprimento de onda de excitação. As bandas de fluorescências são encontradas em comprimentos de ondas maiores que as bandas de fosforescência, o que é uma ótima medida para diferenciar a energia entre os estados tripleto e singleto.

Aplicações

Os métodos fluorimétricos são aplicáveis a concentrações menores que os espectrofotométricos e estão dentro das técnicas analíticas que apresentam maior

sensibilidade de detecção. Essa sensibilidade vem do fato que o parâmetro relacionado à concentração para fluorimetria e fosfometria pode ser medido independente da potência da fonte P_0 [46].

A fluorimetria pode ser aplicada para a determinação de espécies inorgânicas que envolvem a formação de quelatos fluorescentes e medida de sua emissão. Outra técnica inorgânica consiste na diminuição da fluorescência, causada pela substância que está sendo determinada e ainda na utilização para determinação de ânions.

A aplicação mais importante da fluorescência está na determinação de espécies orgânicas. Por se tratar de um método muito sensível e específico, é aplicado na análise de produtos orgânicos, de alimento, fármacos, amostras clínicas e produtos naturais [46,47].

As propriedades fotoluminescentes foram estudados pelo uso de um espectrofluorímetro PC1 (ISS, EUA) com temperatura estabilizada em $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$, como mostra a Fig. 2.12. As amostras foram colocadas em uma cubeta de quartzo de 5 mL com um percurso de 1,0 cm e excitação em 310 nm, enquanto que a emissão foi registrada entre 320 e 800 nm. Todos os experimentos foram realizados em triplicatas.



Figura 2.12 - Espectrofluorímetro ISS-PC1

2.3.3. Espectroscopia de Impedância Elétrica

Diversos processos na natureza tais como impulsos nervosos são baseados em estímulos elétricos, que resultam no transporte de elétrons (em metais e semicondutores) e no armazenamento de energia (em dielétricos) como resultado da orientação de dipolos elétricos dado como resposta a campos elétricos externos.

No caso de campos elétricos dependentes do tempo, tem-se que o movimento das cargas (mesmo em um dielétrico) promove a circulação de corrente alternada no sistema, o que permite com que se tenha uma relação direta entre as grandezas potencial elétrico $V(t)$, corrente elétrica $i(t)$ e carga total $Q(t)$. Tipicamente, as funções que correlacionam essas grandezas são equações diferenciais lineares, similares àquelas obtidas na solução de circuitos elétricos constituídos por elementos passivos discretos (resistor, capacitor e indutor) e distribuídos (elementos de fase constante, elemento de Warburg). No estudo de polímeros e sistemas coloidais, os principais componentes aplicados no entendimento dos processos de transporte e polarização são o resistor e o capacitor, descritos a seguir.

Resistor

O resistor é um elemento cuja aplicação em circuitos preserva a fase relativa entre tensão e corrente, caracterizando apenas os processos de dissipação de energia. A aplicação de uma corrente conforme estabelecido na Eq. 2.7 resulta no surgimento de uma diferença de potencial conforme Eq. 2.8, sendo mantida a fase, o que vem a definir o resistor como um elemento não-reativo.

$$i(t) = i_0 \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (2.7)$$

$$v(t) = R i_0 \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (2.8)$$

Capacitor

O capacitor mais simples (placas paralelas) pode ser visualizado como um conjunto de duas placas paralelas separadas uma da outra por uma distância fixa X e

preenchida por um dielétrico de constante dielétrica ϵ ou o próprio vácuo. A aplicação de uma diferença de potencial entre os terminais do capacitor resulta no acúmulo de uma carga elétrica total Q entre as placas, relacionada com o potencial V por uma constante definida como a capacitância C do dielétrico, conforme descrito na Eq. 2.9.

$$Q = CV \quad (2.9)$$

Aplicando a derivada no tempo em ambos os lados da Eq. 2.9 verificamos que a corrente no capacitor ($i=dQ/dt$), pode ser escrita como:

$$i_c = C \frac{dv}{dt} \quad (2.10)$$

Com a aplicação de um potencial na forma

$$v(t) = v_0 \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (2.11)$$

Verificamos que a corrente que passa a circular no circuito passa a ser descrita com a forma:

$$i(t) = C\omega v_0 \text{cos}(\omega t + \varphi) \quad (2.12)$$

Ou, de forma similar,

$$i(t) = C\omega v_0 \text{sen}(\omega t + \varphi + 90) \quad (2.13)$$

O que nos permite concluir que a corrente no capacitor está adiantada 90° em relação à diferença de potencial entre seus terminais.

Os tempos de relaxação elétrica em polímeros e sistemas coloidais são convenientemente descritos em termos de blocos de circuitos R-C paralelos, representados graficamente a partir dos diagramas de Nyquist, também conhecidos como diagramas R-X. Usando analogia com circuitos elétricos, procedemos com a análise dos resultados de fotodegradação nos sistemas por impedância.

As medidas de impedância [51,52] foram realizados utilizando um analisador de impedância SI 1260 (Solartron Instruments, UK) / na faixa de frequências entre (10^0 e 10^6 Hertz). Uma excitação de 100 mV, sem polarização externa foi aplicada a cada solução através de um porta-amostras de líquido SI 12962 (Solartron Instruments, UK). Cinco pontos por década foram obtidos em escala logarítmica, e os correspondentes valores das partes real e imaginária da impedância (Z' e Z'' , respectivamente) foram processados através do software Smart (Solartron Instruments, UK). O aparato experimental contendo o analisador de impedância, interface dielétrica e porta-amostras para líquidos é mostrado na Fig. 2.13.



Figura 2.13 - Analisador de impedância e interface dielétrica Solartron

2.3.4. Espectroscopia no Visível e Ultravioleta

Ao considerarmos a luz branca emitida pelo sol, verificamos que a mesma é constituída por uma larga faixa de comprimentos de onda, que seguem desde o ultravioleta até o infra-vermelho. Quando uma substância interage com a luz, ocorre a absorção

de parte da energia incidente. Nesse caso, o comprimento de onda remanescente será, portanto, o complementar do que foi absorvido, como mostra a Fig. 2.14, sendo o comprimento de onda complementar indicado como o diametralmente oposto a cada cor apresentada no mapa.

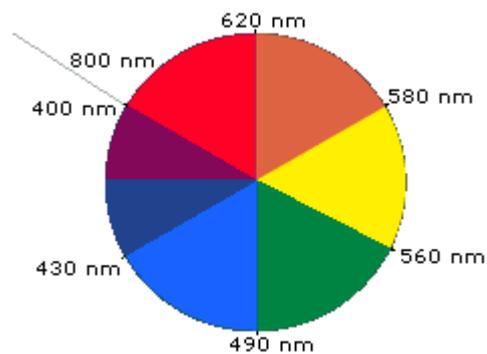


Figura 2.14- Diagrama de cores e a cor correspondente à absorção característica em um dado comprimento de onda.

O espectro de absorção (também descrito como espectro eletrônico) passa a caracterizar a assinatura de cada molécula, e pode ser medido diretamente a partir da excitação de uma dada substância, sendo função do caminho óptico e concentração da espécie absorvedora, ao satisfazer a lei de Beer, estabelecida como:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \epsilon cb \quad \text{Eq. 2.14}$$

onde, A representa a absorbância, T a transmitância, ϵ é a absortividade molar característica da molécula absorvente, c é a concentração e b a largura do caminho óptico.

Com isso, é possível determinar a concentração de certas moléculas a partir da relação direta entre absorção e concentração de corante.

Os espectros de absorção na região do UV-visível foram obtidos utilizando um FEMTO 800XI espectrofotômetro (Femto, Brasil), equipamento mostrado na Fig. 2.15.



Figura 2.15 - Espectrofotômetro de UV-visível usado nos experimentos

Capítulo 3

Resultados e Discussão

3.1 – Catálise homogênea

Seguindo o procedimento experimental apresentado no Cap. 2, foram preparadas as micropartículas de quitosana com ferro a partir de um longo período de estabilização das micropartículas em solução saturada de partículas magnéticas. A absorção do ferro nas partículas de quitosana permitiu com que tivéssemos controlada não apenas a cinética de difusão das partículas de ferro a partir de polímero natural, mas também o total de partículas de ferro em solução a partir da adição de uma quantidade pré-definida de quitosana.

Com isso, a liberação de ferro para a solução aquosa contendo o corante orgânico se dá a uma taxa bem definida, o que vem a controlar conseqüentemente a eficiência de fotodegradação do material. Com o intuito de otimizar a fotodegradação passamos a estudar qual seria a melhor concentração de micropartículas a serem dispersas em água. Os melhores resultados foram obtidos na faixa de 1 g a 3 g de quitosana+ferro em 50 mL de solução contendo a rodamina B, como mostram as Figs. 3.1 a 3.3.

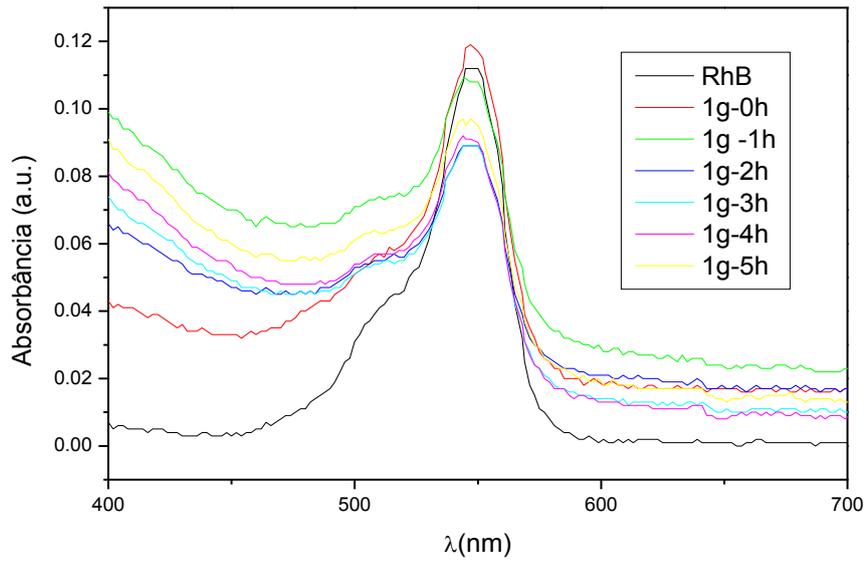


Figura 3.1- Absorvância da amostra contendo 50 ml de solução aquosa de rodamina B ($10^{-6}M$) na presença de 1g das micropartículas de quitosana/ Fe.

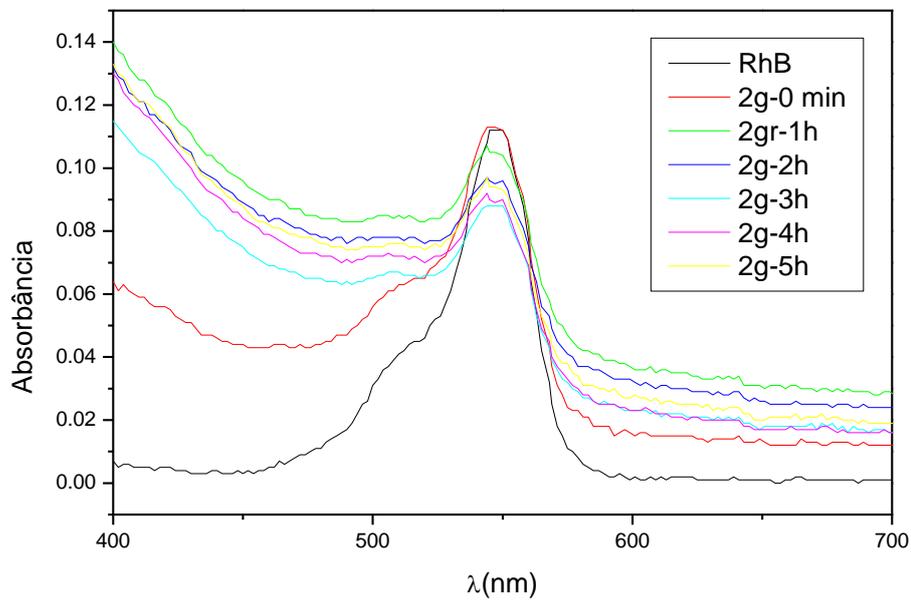


Figura 3.2- Absorvância da amostra contendo 50 ml de solução aquosa de rodamina B ($10^{-6}M$) na presença de 2g das micropartículas de quitosana/ Fe.

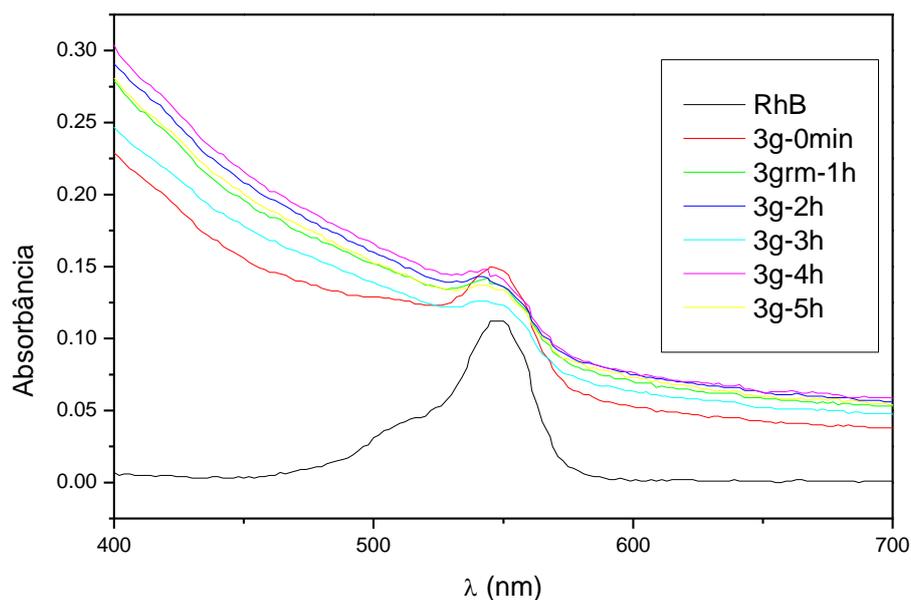


Figura 3.3- Absorvância da amostra contendo 50 ml de solução aquosa de rodamina B ($10^{-6}M$) na presença de 3g das micropartículas de quitosana/ Fe.

Um aspecto importante a ser considerado neste conjunto de resultados é a progressiva elevação na linha de base que caracteriza a absorvância na região do ultravioleta, que cresce com o tempo de liberação das partículas metálicas por parte da quitosana e com o aumento na quantidade de quitosana dispersada em água, indicando claramente que a liberação do ferro em solução se dá com o processo de difusão do mesmo a partir da matriz para o volume da solução. Separando a contribuição dos dois elementos (ferro e rodamina B) a partir de duas funções que caracterizam suas absorções separadamente (conforme mostrado na Fig. 3.4), podemos estimar a eficiência de fotodegradação a partir do pico característico da rodamina B, convenientemente separado do que descreve a assinatura do ferro, uma vez que a linha de base que promove uma elevação global no pico da rodamina B é separada da resposta do sistema.

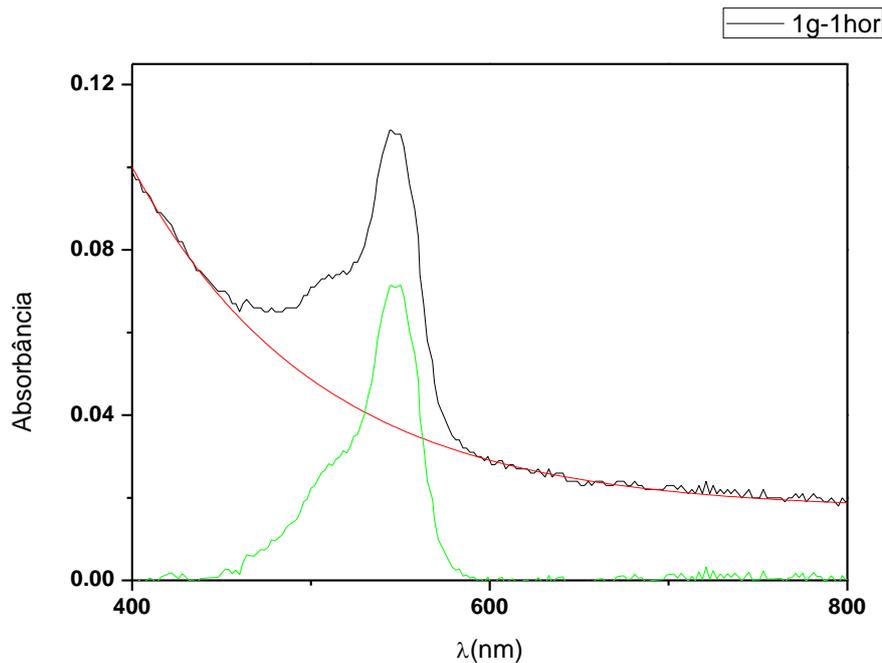


Figura 3.4 – Separação das funções que descrevem a absorção do ferro e da rodamina B.

Ao esboçarmos a intensidade do pico de absorção da rodamina B como função do tempo de interação entre a solução aquosa com corante e as micropartículas de quitosana e ferro, verificamos que a máxima velocidade de degradação ocorre 2 horas após a interação das micropartículas com o corante orgânico (como pode ser verificado na Fig. 3.5). É importante também observar que a elevação na quantidade de ferro dispersada em solução otimiza a degradação da rodamina B, tendo em vista que a absorção ao final de 5 horas escala diretamente com o total de ferro liberado em solução.

Observe que a degradação, no entanto, ocorre a uma taxa que independe do total de ferro em solução, sendo necessário um tempo médio de 2 horas para o máximo de embranquecimento do corante. Além de ser um processo relativamente lento de degradação, esse método introduz a desvantagem de promover a diluição de ferro em água, representando a introdução de um segundo elemento como resíduo durante o processo de degradação do corante.

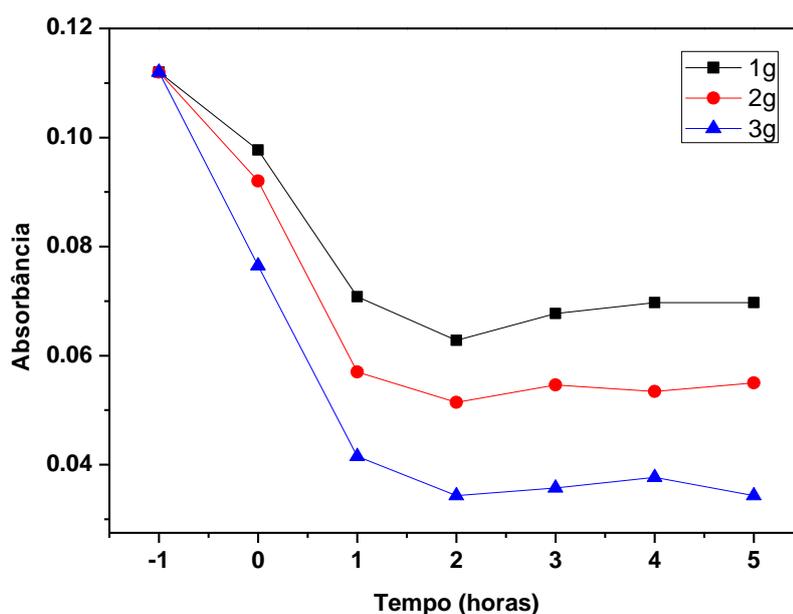


Figura 3.5 – Picos de absorbância da rodamina B como função do tempo de interação entre micropartículas de quitosana e ferro.

3.2 – Fotocatálise heterogênea

A interação da SDS / TiO₂ / rodamina B desempenha um papel fundamental no processo de fotoexcitação das amostras [53] na região do visível. A compreensão de um modelo microscópico em relação à disposição das moléculas de corantes, surfactantes e dióxido de titânio representa o primeiro passo para a otimização dos processos fotocatalíticos.

Nesse sentido, analisamos a fluorescência e o potencial zeta de soluções em função da concentração de surfactante e corante. Como podemos ver na Fig. 3.6, a intensidade de fluorescência (medido a 578 nm) de rodamina B é progressivamente reduzida, com a inserção progressiva de surfactante, em uma indicação de que a dimerização é

estabelecida na presença de baixas concentrações de SDS (os dímeros são típicos supressores de fluorescência [54]).

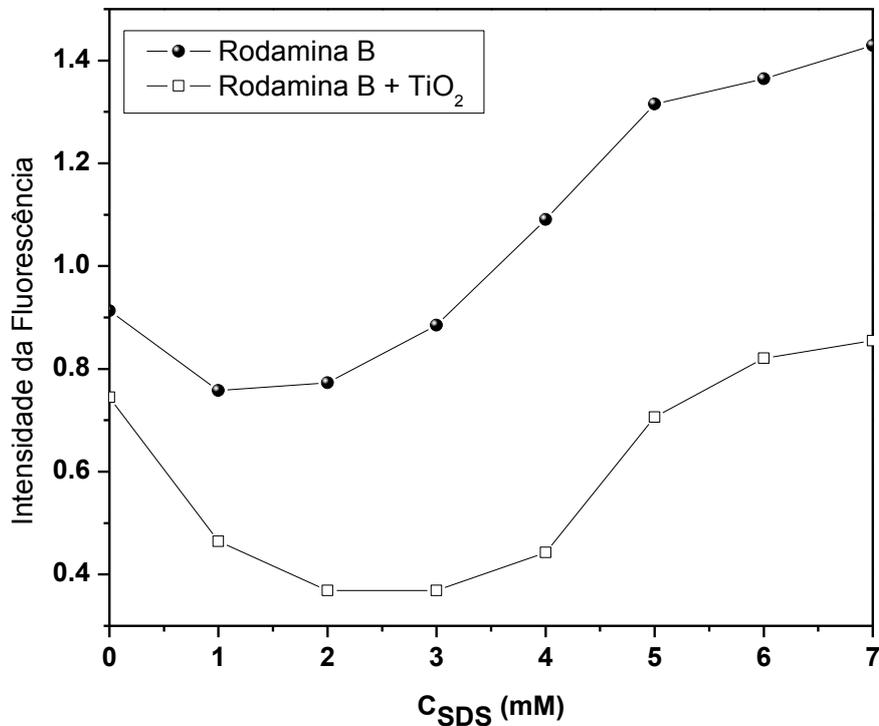


Figura 3.6 – Intensidade do pico de fluorescência a 578 nm para diferentes concentrações de surfactante em solução.

Note que a adição progressiva de surfactante após o mínimo de fluorescência (como mostrado na Fig. 3.1) promove a redução da concentração de dímero, uma vez que a emissão (assinatura típica de monômeros) voltar a aumentar. Outro aspecto a ser considerado é que a inclusão de dióxido de titânio no compósito atua como um supressor adicional de fluorescência, evidência de interação mútua entre dímeros de rodamina B e pré-micelas de SDS em toda a faixa de concentração de surfactante. Verifica-se ainda que a fluorescência é aumentada na ausência de dióxido de titânio.

A disposição de cada componente no agregado preparado pode ser melhor analisada a partir da determinação do potencial zeta do sistema, medido como função da

concentração de rodamina B [32,33,54]. Como mostrado na Fig. 3.7, a inclusão progressiva de corante catiônico induz à elevação do potencial de partículas (rodamina B + TiO_2) na ausência de surfactante. Por outro lado, a inclusão de SDS (um tensoativo aniônico) a uma concentração de 5 mM promove uma mudança no potencial para um valor mais negativo, como consequência do recobrimento promovido pelo surfactante, verificada em toda a faixa de concentração analisada de corante.

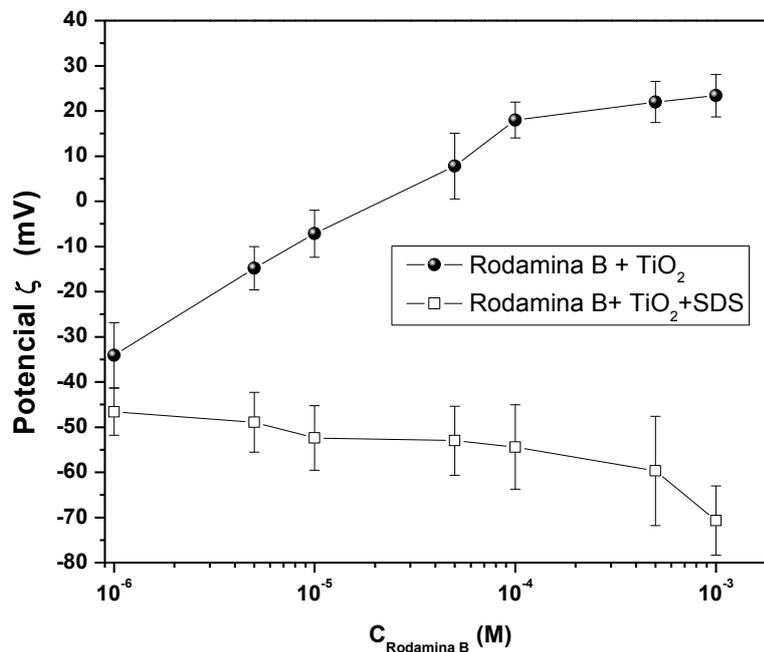


Figura 3.7 – Potencial zeta das partículas preparadas na ausência/ presença de SDS como função da concentração de rodamina.

Esses resultados indicam que a ação do surfactante se dá no sentido de recobrir o agregado molecular formado pelo dióxido de titânio e rodamina B. Por outro lado, a determinação do potencial zeta para o sistema completo em função da concentração de surfactante (Fig. 3.8) indica que o aumento da concentração de SDS promove uma elevação progressiva (em módulo) no valor de ζ potencial, uma consequência da adsorção de moléculas do surfactante na superfície do TiO_2 . O comportamento monotônico é intercalado por dois platôs, identificados como P1 e P2,

caracterizando a saturação no processo de recobrimento induzido pela inclusão de surfactante.

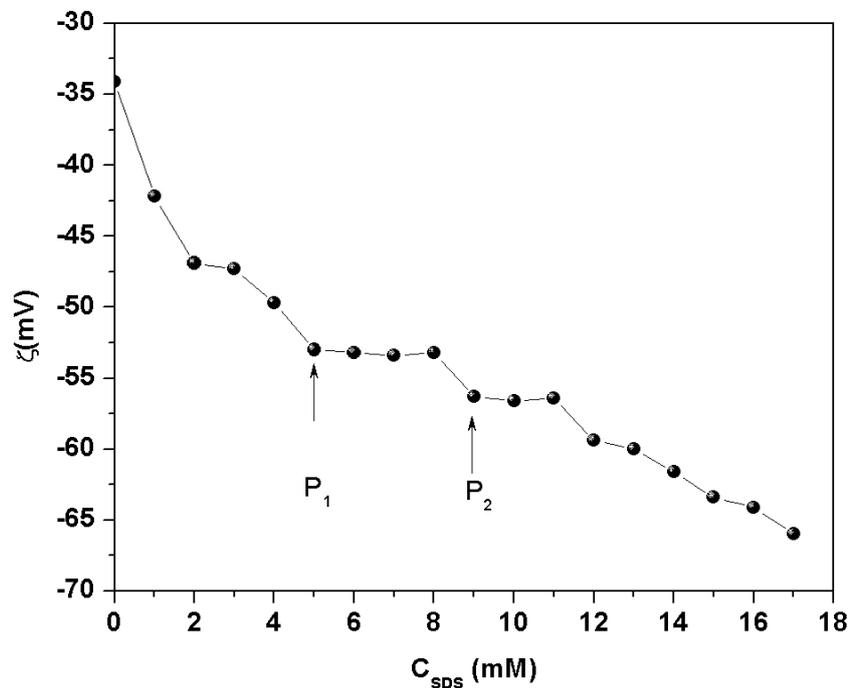


Figura 3.8 – Potencial zeta das partículas de rodamin B/TiO₂ como função da concentração de SDS em solução aquosa.

O primeiro platô (P1) pode ser associado com o processo de recobrimento do dióxido de titânio, caracterizando uma faixa de concentração de surfactante em que a transferência de elétrons do corante para os semicondutores é maximizada. O platô (P2) caracteriza a auto-agregação de SDS (transição de fase relacionada com a concentração micelar crítica (CMC) ou equivalentemente à formação de homomicelas de SDS), confirmada a partir de medição de condutividade (ver Fig. 3.9).

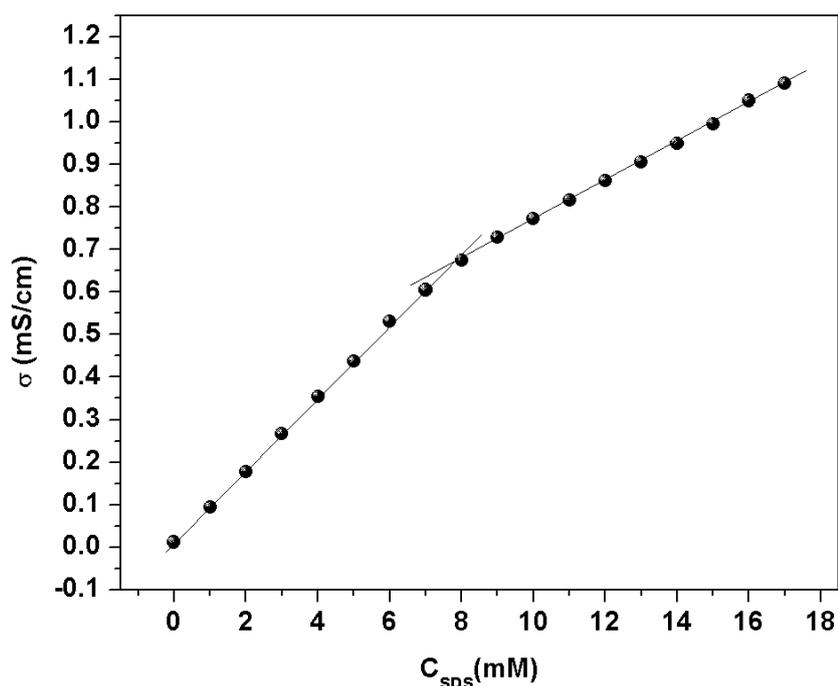


Figura 3.9 – Conduividade da amostra de rodamina B/ TiO₂/ SDS como função da concentração de SDS.

É importante perceber que duas regiões lineares são obtidas com uma mudança brusca na inclinação das curvas na região estabelecida na literatura como CMC (8,0 mM de SDS) (de acordo com os critérios de Phillips [55-56]), que permite a associação direta do segundo platô na Fig. 3.8 com a micelização do SDS. A introdução progressiva do surfactante para concentrações acima da CMC (processos de pós-micelização) é observada como consequência de uma variação monotônica no valor medido para o potencial zeta, uma vez que esse comportamento caracteriza a progressiva formação de agregados mistos (como micelas gigantes). É importante observar que acima da CMC, monômeros são favorecidos a permanecerem protegidos no ambiente hidrofóbico das micelas, minimizando a transferência de elétrons e de fotodegradação subsequentes.

O primeiro platô na Fig. 3.8 caracteriza a condição de recobrimento mútuo dos dímeros na superfície do dióxido de titânio promovido por agregados de SDS, como indicado no esquema no lado esquerdo da Fig. 3.10.

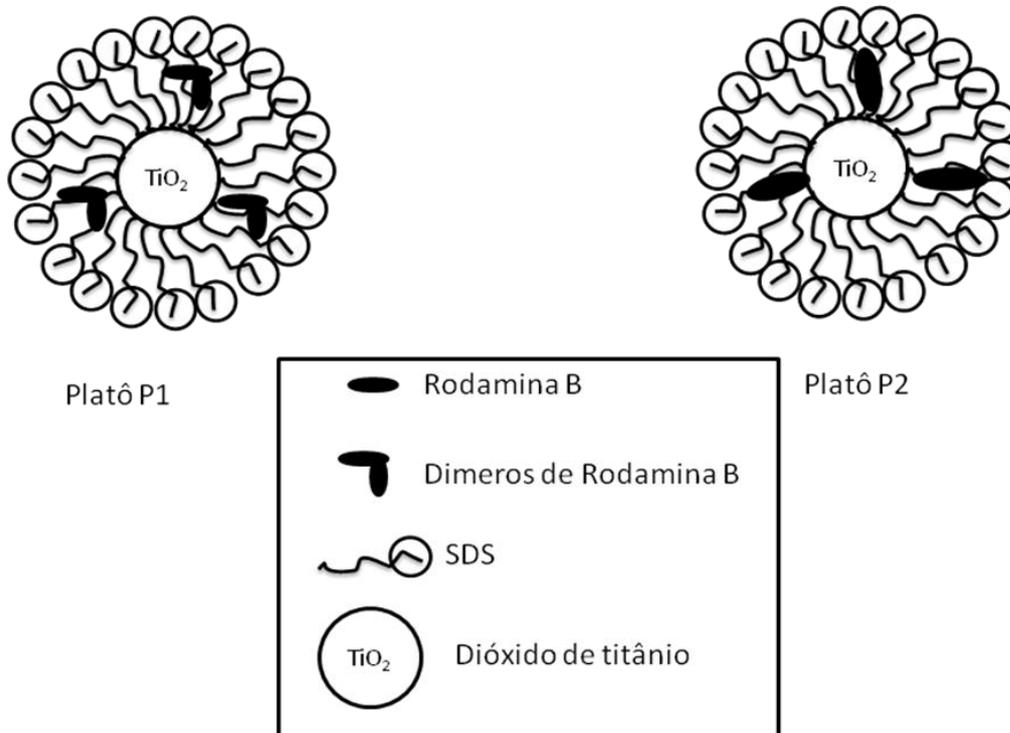


Figura 3.10 – Esquema representativo do processo de dimerização e formação de homomicelas acima da CMC do SDS (lados esquerdo e direito - platôs 1 e 2, respectivamente).

O platô mostrado no lado direito da Fig. 3.8 caracteriza a existência de micelas de SDS que promovem, conseqüentemente, o recobrimento do dióxido de titânio e monômeros de rodamina B (lado direito da Fig. 3.10), uma vez que a emissão do corante é maximizada, fazendo com que a agregação do corante seja fortemente reduzida.

Com base nestes resultados, foram estabelecidos no experimento anterior um conjunto de amostras com uma quantidade fixa de corante (10^{-6} M de rodamina B) e dióxido de titânio (2×10^{-5} g / mL) e diferentes níveis de concentração de surfactante (ausência de surfactante, 5 mM - concentração típica do primeiro platô (P_1) e 15 mM - acima da CMC), caracterizando as regiões mais importantes .

Usando o procedimento de expor essas amostras (ausência de surfactante, 5 mM e 15 mM + 10^{-6} M de RhB + 2×10^{-5} g / mL TiO_2), as mesmas condições de irradiação: luz branca, através de uma lâmpada halógena de 60W, usada para iluminar as amostras, dispostas há uma distância de 30 cm da fonte de luz, para diminuir os efeitos térmicos e depois excitadas. Em poucos minutos ocorreu a completa degradação para as amostras contendo 5 mM de SDS, apresentando um branqueamento da solução na região do visível e emissão no verde, na região do ultravioleta, como indicado nas imagens na Fig. 3.11.

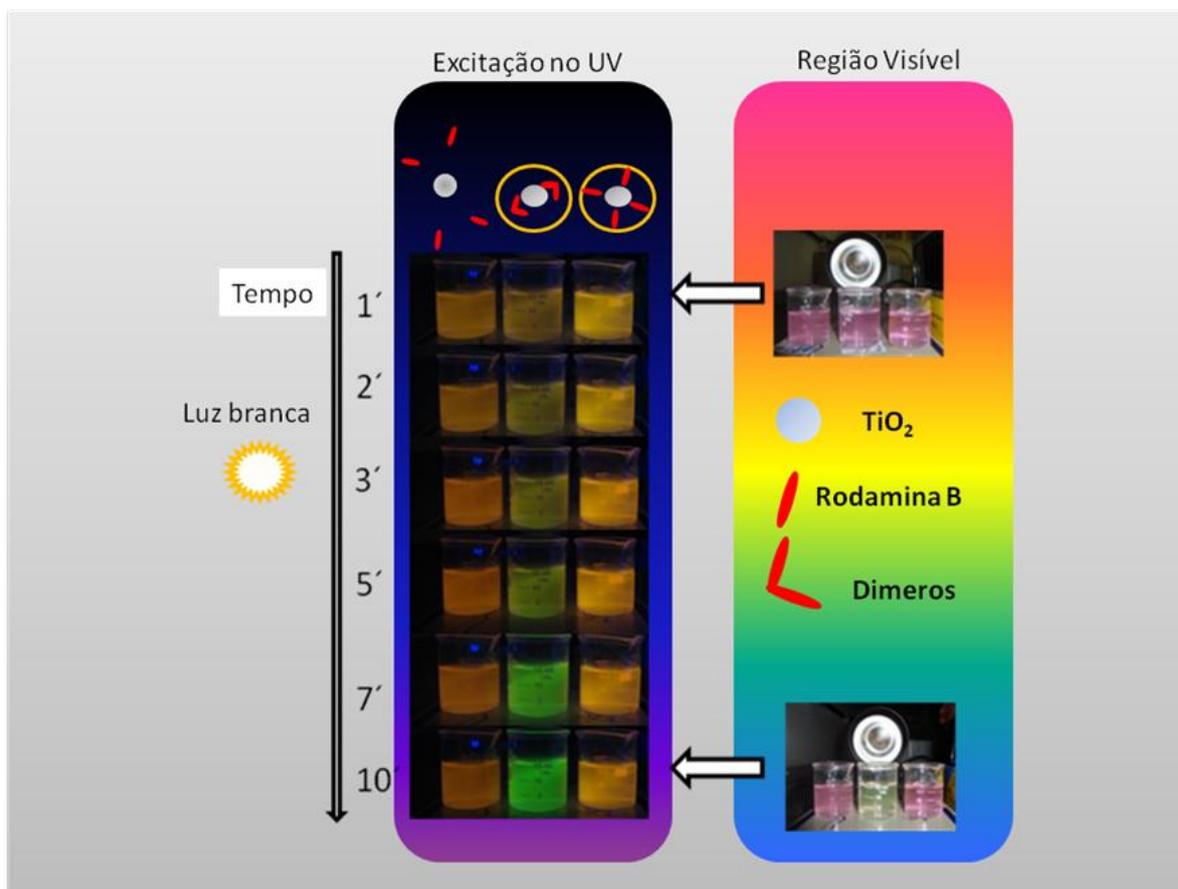


Figura 3.11 – Processo de fotodegradação das amostras com (0,5 e 15 mM de SDS) expostas à luz branca.

A repetição do experimento na concentração de 5 mM de surfactante comprova que a fotodegradação é otimizada em poucos minutos de exposição do corante à luz (ver Fig. 3.12).

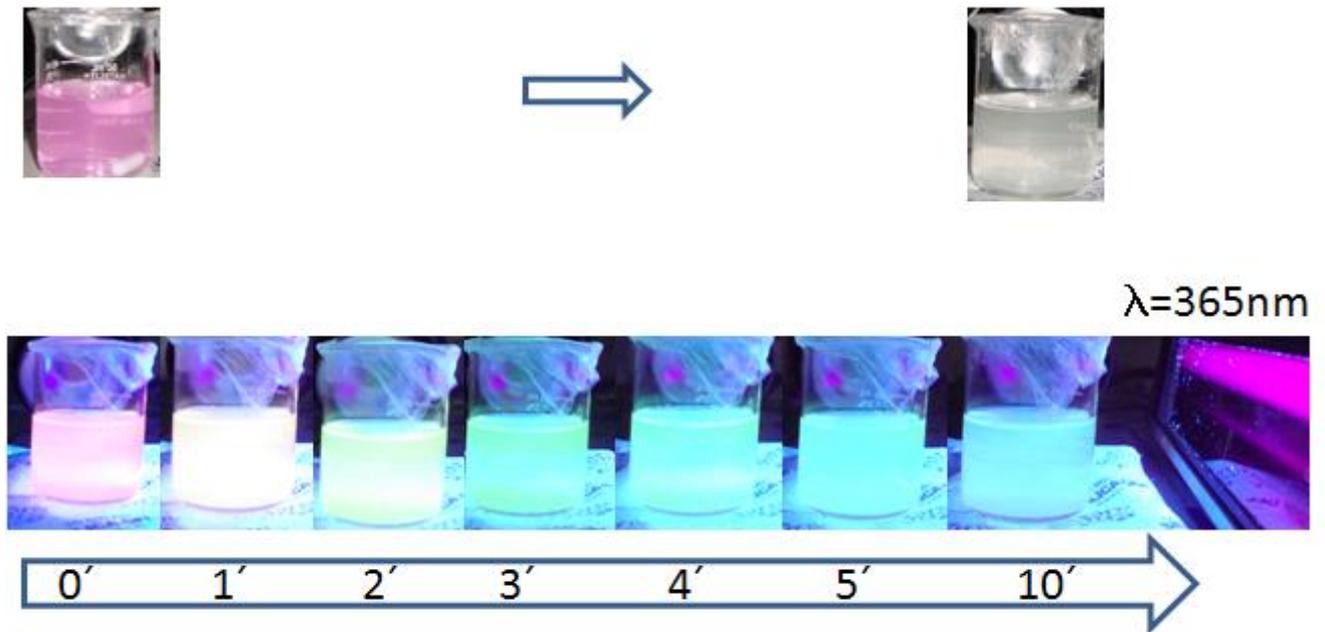


Figura 3.12 – Repetição do experimento com a exposição direta da rodamina B + SDS à luz na região do UV.

No lado direito da Fig. 3.11 podemos ver as amostras antes e depois da iluminação, enquanto no lado esquerdo é mostrada a emissão de amostras excitadas em 365 nm.

É importante notar que a análise de fotodegradação foi realizada para toda a faixa de concentração de surfactante (semelhante às anteriormente analisadas na Fig. 3.8) e os resultados indicam que a fotodegradação é observada somente nas amostras com pré-agregados de micelas de SDS na faixa de concentração de 5 mM a 6 mM, uma vez que na ausência de surfactante e na presença de micelas a fotodegradação é insignificante, em uma indicação de que a dimerização induzida com o subsequente recobrimento por SDS são condições suficientes para a otimização na taxa de fotodegradação da rodamina B. Os resultados estão em concordância com aqueles previamente descritos com os dados do potencial zeta, uma vez que a fotocatalise é maximizada no sistema com recobrimento do SDS (platô P1 na Fig. 3.8). Com base neste resultado interessante, nossa análise passou a ser centrada na faixa de concentração de SDS, caracterizada pela rápida fotocatalise da

rodamina B. Como podemos ver na Fig. 3.13, a incidência de luz sobre o sistema promove a redução do nível de impedância na faixa de frequências de 100 Hz a 1 MHz, em uma indicação de que se tem aumentada a condução elétrica a partir da ação prolongada de radiação que induz a formação de ácidos minerais em solução.

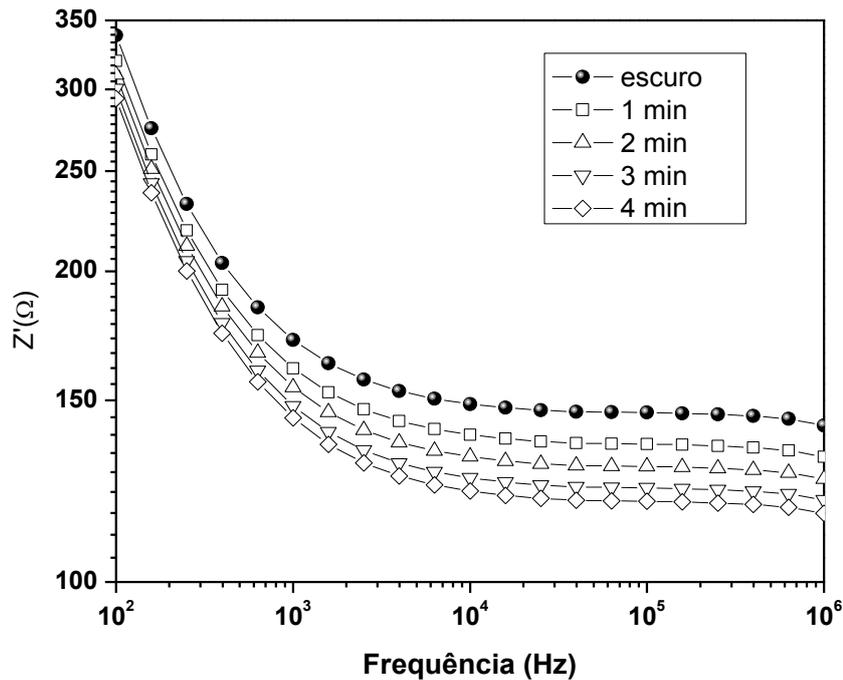


Figura 3.13 – Espectro de impedância para o sistema SDS+TiO₂+ Rodamina B durante o processo de fotocatalise.

Um aspecto importante a observar é que a ação contínua de luz sobre a amostra afeta a estrutura do corante orgânico, porém mantém inalterada a distância entre os dímeros de rodamina B e a partícula de TiO₂, uma vez que o tamanho das partículas é inalterado, como mostra os resultados da Fig. 3.14, obtida no zeta size.

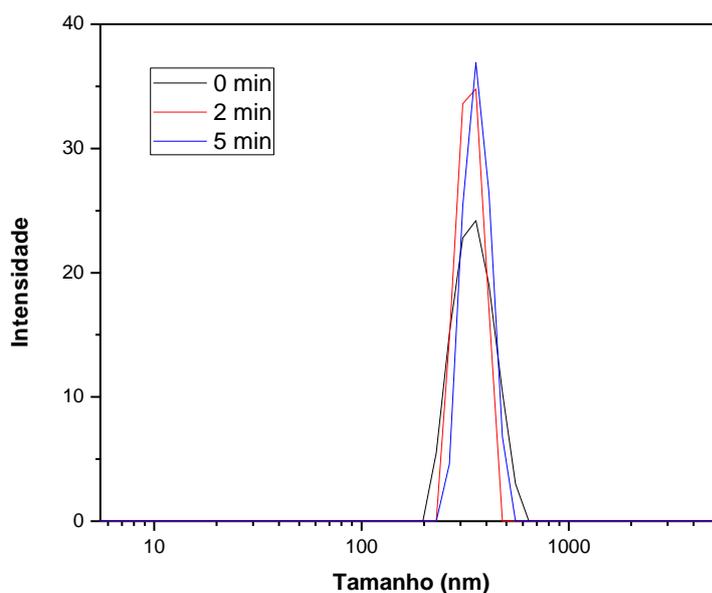


Figura 3.14- Tamanho das partículas do sistema R+S+T a diferentes tempos de exposição à luz.

A resposta óptica de sistema misto (rodamina B + SDS + TiO₂ – sistema R + S + T), mostrado na Fig. 3.17, indica que a absorção na região do UV-vis sofre hipsocromismo (deslocamento para o azul) a partir de 2 minutos de incidência de luz branca. A incidência de luz contínua reduz a intensidade do pico característico de rodamina B, indicando que a fotodegradação é completada após 10 minutos de irradiação. A fotodegradação da rodamina B é caracterizada pela redução na intensidade da banda de absorção centrada em 552 nm e um deslocamento posterior (hipsocromismo), conforme relatado por T. Wu et al [12]. A mudança observada é consequência de um processo de múltiplos passos a partir do qual rodamina B é de-etilada e grupos etílicos são removidos um a um, promovendo a mudança no pico de 552 nm até 498 nm, como observado na fig. 3.17. As fig. 3.15 e 3.16 apresentam as assinaturas características da absorbância e fluorescência da rodamina B não degradada.

É importante observar que após 10 minutos de incidência de luz o pico em 498 nm desaparece e a fotodegradação pode ser considerada completa. Neste caso, o deslocamento para o azul atua como uma forte evidência de rompimento do cromóforo

[31], como consequência da eficiente modificação da superfície pela interação do SDS sobre as partículas de TiO_2 .

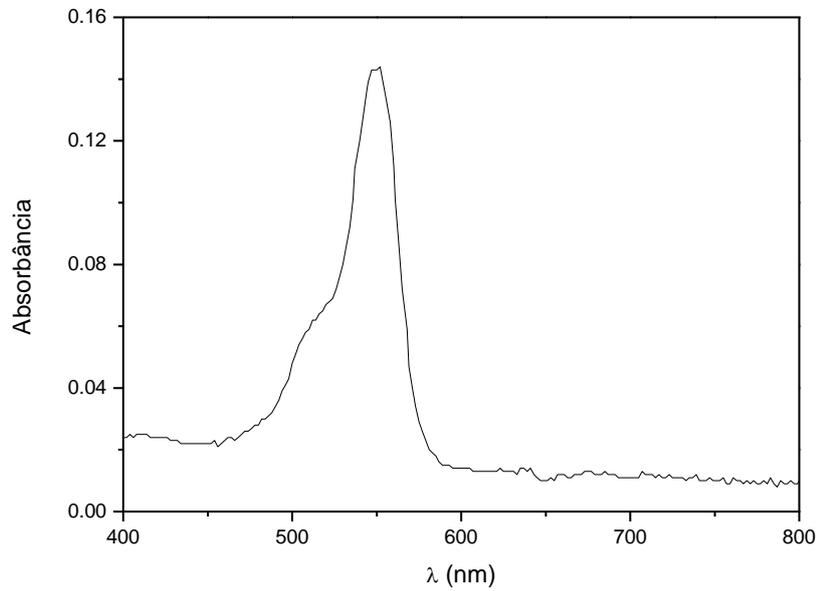


Figura 3.15 Absorbância da Rodamina B não degradada

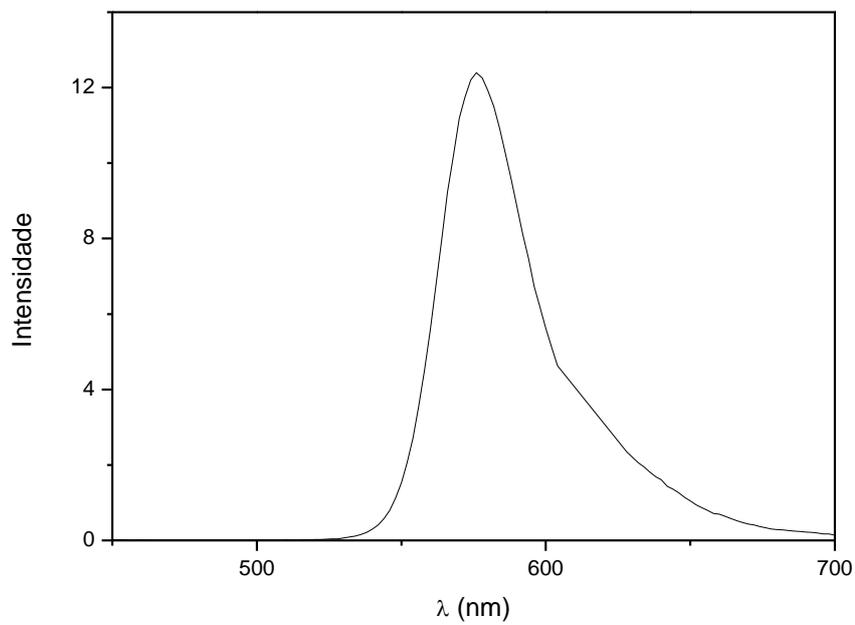


Figura 3.16 Fluorescência da Rodamina B não degradada

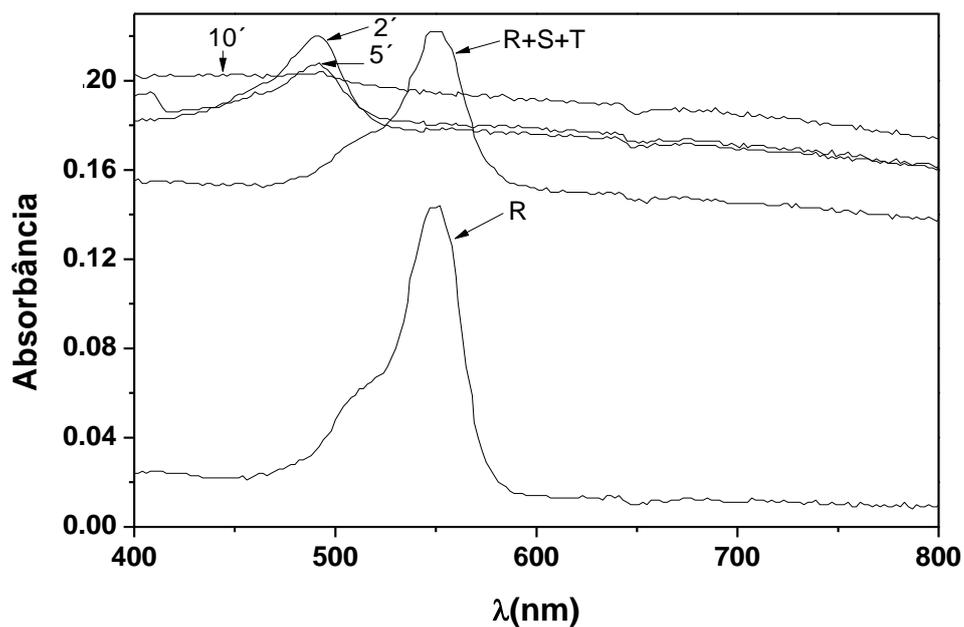


Figura 3.17 – Espectro de absorção dos sistemas R+S+T como função do tempo de exposição da amostra à luz branca.

O resultado é confirmado a partir de medição de fluorescência, como indicado na Fig. 3.18, onde a assinatura típica de emissão de rodamina B (pico em 578 nm) é fortemente reduzida com a incidência de luz na amostra, induzindo um aumento progressivo de outro pico em 528 nm, caracterizando a emissão de foto-produtos, como anéis isolados aromáticos obtidos como produtos de fotodegradação com forte absorção em 224 nm [54].

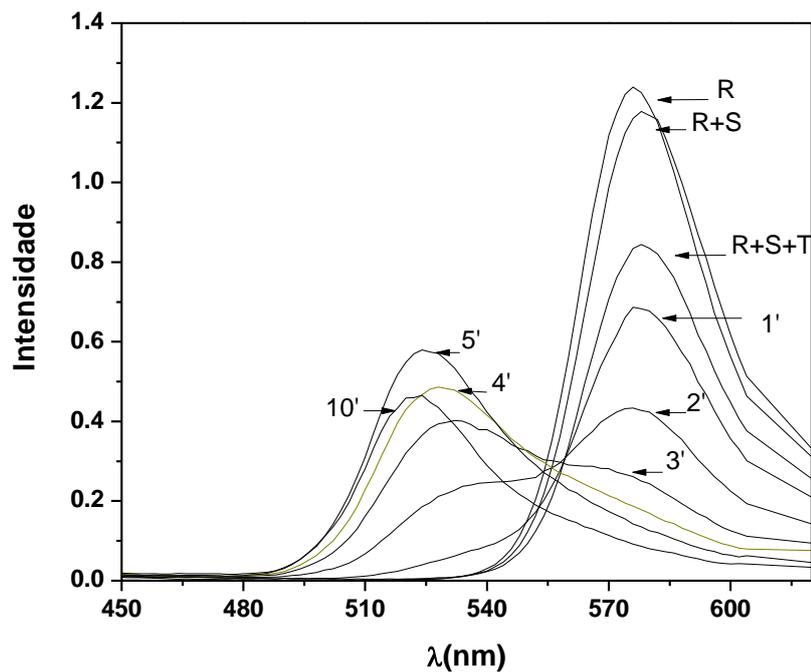


Figura 3.18 – Fluorescência do sistema R+S+T como função do tempo de irradiação com luz branca.

É importante ressaltar que esse processo é extremamente mais rápido e eficiente do que o verificado no processo foton-fenton (induzido pelas micropartículas de ferro): em uma escala de 10 minutos se tem o completo embranquecimento da rodamina B com a dispersão de uma quantidade extremamente reduzida de dióxido de titânio (resíduos em solução). Para a catálise homogênea se tem uma eficiência de degradação muito menor com uma quantidade de resíduos muito maiores dispersos em solução. Com esses dados, podemos verificar que a interação da luz com o dióxido de titânio promove o processo mais eficiente de degradação, com especial interesse na fotoconversão da radiação solar não apenas restrita à região do ultravioleta.

Capítulo 4

Conclusões e Trabalhos Futuros

O avanço na indústria têxtil e demais setores que fazem uso de corantes orgânicos representa forte ameaça ao meio ambiente, com a geração cada vez maior de resíduos químicos em lençóis freáticos e rios, diminuindo cada vez mais a disponibilidade de água potável para consumo em nosso planeta.

A necessidade de processos químicos que promovam a degradação desses contaminantes, gerando uma menor quantidade de resíduos e fazendo uso de fontes abundantes, tais como a energia solar passa a ser iminente ao se considerar a escassez dos recursos naturais (reagentes e fontes de energia convencionais) normalmente disponibilizadas para o tratamento de rejeitos químicos.

Com esse intuito, exploramos diferentes processos oxidativos avançados, tais como o processo fóton-fenton e a fotocatalise heterogênea, de forma a otimizarmos conjuntamente o tempo de reação e o total de resíduos dispersos em solução, ao final do processo de degradação do corante orgânico.

Os processos de oxidação avançados considerados nesta dissertação apresentaram diferentes escalas de fotodegradação e de resíduos dispersos em solução aquosa. Para o processo fóton-fenton são necessárias duas horas para a máxima degradação da rodamina B, com uma liberação controlável de resíduos de ferro em solução aquosa. Por outro lado, a fotossensitização promovida pelo SDS no dióxido de titânio permite que os dímeros de rodamina B sejam favorecidos a ocorrer em solução aquosa, otimizando a transferência de pares elétron-buraco do corante orgânico para a superfície das partículas de semicondutor.

Esse processo resulta na formação de espécies altamente reativas, que promovem a eficiente fotodegradação da rodamina B em uma escala de tempo de 10 minutos. A rápida fotodegradação do material é associada a uma concentração extremamente baixa de dióxido de titânio ($2 \times 10^{-5} \text{g/mL}$) com aproveitamento da incidência direta de radiação solar, o que nos leva a concluir que a fotocatalise heterogênea na presença de agregados de corante representa a condição ideal para a eliminação dos contaminantes com mínima inserção de resíduos de contaminantes na solução sob tratamento.

Foi possível observar também que a rápida fotodegradação utilizando a fotocatalise heterogênea, ressalta a sua importância para o novo contexto de sustentabilidade do planeta, defendida pelo que chamamos de química verde.

O uso do SDS como promotor da fotosensitização mostrou-se eficaz e inovador, indicando a necessidade de continuação da linha de pesquisa utilizando outros corantes contaminantes.

Devido à forte fluorescência no verde, observada durante o estudo do resultado da fotodegradação da Rodamina B através da fotocatalise heterogênea (sistema R+S+T), faremos um estudo das propriedades ópticas não lineares desse produto, a partir da possibilidade de uso como meio ativo em lasers randômicos.

Estudaremos o mesmo sistema com outros tipos de rodaminas para comprovar a eficiência no processo de fotocatalise.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mahan, Bruce M; Myers, Rollie J. Química: um curso universitário. 4. Ed. São Paulo: Edgard Blücher, **1995**.
- [2] M.G. Neumann, F.H. Quina, *Quim. Nova* **2002**, 25, 34.
- [3] J.H. Clark, *Green Chem.* **1999**, 1, 1.
- [4] P. Tundo, P. Anastas, D.S. Black, J. Breen, T. Collins, S. Memoli, J. Myiamoto, M. Polyakoff, W. Tumas, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1207.
- [5] A.G.S. Prado, *Quim. Nova* **2003**, 26, 738.
- [6] P. T. Anatas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 686.
- [7] D. L. Hjeresen, D. L. Schutt, J. M. Boese, *J. Chem. Educ.* **2000**, 77, 1543.
- [8] N. Winterton, *Green Chem.* **2001**, 3, G73.
- [9] B. M. Trost, *Science* **1991**, 254, 1471.
- [10] B. M. Trost, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 259.
- [11] P.M. Price, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 101.
- [12] D. J. Macquarrie, *Phil. Trans. R., Soc. Lond. A* **2000**, 358, 419.
- [13] D. J. Macquarrie, *Green Chem.* **1999**, 1, 195.
- [14] M. A. Gonzalez, S. G. Howell, S. K. Sikdar, *J. Catal.* **1999**, 183, 159.
- [15] A. G. Griesbeck, W. Kramer, M. Oelgemoller, *Green Chem.* **1999**, 1, 205.
- [16] A. G. S. Prado, L. N. H. Arakaki, C. Airoidi, *Green Chem.* **2002**, 4, 42.
- [17] A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Green Chem.* **2002**, 4, 288.
- [18] F. R. P. Rocha, J. A. Nóbrega, O. Fatibello, *Green Chem.* **2001**, 3, 216.
- [19] M. C. A. Van Vliet, D. Mandelli, I. W. C. E Arends, U. Schuchardt, R. A. Sheldon, *Green Chem.* **2001**, 3, 243.
- [20] R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, A. Mittal, *J. Environ. Manage.* **2007**, 85, 956.
- [21] F.L. Zhang, J. C. Zhao, L. Zang, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1997**, 120, 173.

- [22] T.M. Wang, H.Y. Wang, P. Xu, X.C. Zhao, Y.L. Liu, S. Chao, *Thin Solid Films* **1998**, *334*, 103.
- [23] D.S. Kim, Y.S. Park, *Chem. Eng. J.* **2006**, *116*, 133.
- [24] J.M. Wu, T.W. Zhang, *J. Photoch. Photobio. A* **2004**, *162*, 171.
- [25] A.M. Luis, M.C. Neves, M.H. Mendonça, O.C. Monteiro, *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *125*, 20.
- [26] J.J. Lopez-Penalver, M. Sanchez-Polo, C.V. Gomez-Pacheco, J. Rivera-Utrilla, *J. Chem. Technol. Biot.* **2010**, *85*, 1325.
- [27] S. Sontakke, J. Modak, G. Madras, *Chem. Eng. J.* **2010**, *165*, 225.
- [28] Y. Ma, J.N. Yao, *J. Photoch. Photobio. A* **1998**, *116*, 167.
- [29] P. Wilhelm, D. Stephan, *J. Photoch. Photobio. A* **2007**, *185*, 19.
- [30] J.M. Wu, B. Huang, Y.H. Zeng, *Thin Solid Films* **2006**, *497*, 292.
- [31] T. Xu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 5845.
- [32] D.L. Liao, G.S. Wu, B.Q. Liao, *Coll. Surf. A* **2009**, *348*, 270.
- [33] J. Zhao, T. Wu, K. Wu, K. Oikawa, H. Hidaka, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2394.
- [34] R. Libanori, T.R. Giraldo, E. Longo, E.R. Leite, C. Ribeiro, *J. Sol.-Gel. Sci. Technol.* **2009**, *49*, 95.
- [35] T. Zhang, T. Oyama, S. Horikoshi, J. Zhao, N. Serpone, H. Hidaka, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, *42*, 13.
- [36] G.A. Epling, C. Lin, *Chemosphere* **2002**, *46*, 561.
- [37] R.F.P. Nogueira, W.F. Jardim, *Quim. Nova* **1998**, *69*, 72.

- [38] A. Wold, Chem. Mater. **1993**, 5, 280.
- [39] R. Andreozzi, M. Canterino, R. Marotta, Water Research, **2006**, 40, 3785.
- [40] H. P. de Oliveira, J.J.F. Albuquerque Jr, J. Rieumont, C. Nogueiras, Int. J. Pharm., **2009**, 366, 185.
- [41] H. P. de Oliveira, G.F. Tavares, Int. J. Pharm., **2009**, 380, 55.
- [42] G. M. Torrie, J. P. Valleau, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 3251.
- [43] M. E. C. Vinadé, E. R. C. Vinadé. Métodos Espectroscópicos de Análise Quantitativa. Santa Maria, Ed. UFSM, **2005**.
- [44] M.L. S. S. Gonçalves. Métodos Instrumentais para Análise de Soluções – Análise Quantitativa. Lisboa, Ed. Fundação Calouste Gulbekian, **2001**.
- [45] J. D. Ingle, S. R. Crouch. Spectrochemical Analysis, Paperback, **1998**.
- [46] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. Princípios de Análise Instrumental. São Paulo, Bookman, **2006**.
- [47] J. N. Schulman, T. C. McGill. Physical Review Letters, **1977**, 39, 1680.
- [48] Y. Talmi, D. C. Baker, J. R. Jadamessand W. A. Saner. Anal. Chem. **1978**. 50, 936A.
- [49] D. W. Johnson, J. B. Callis, G. D. Christian. Anal. Chem. **1977**, 49,747A.
- [50] P. M. Epperson, R. D. Jalkian, M. B. Denton. Anal. Chem. **1989**. 61,282.
- [51] H.P. de Oliveira, Microchem. J., **2008**, 88, 32.
- [52] H.P. de Oliveira, C.A.S. Andrade, C.P. de Melo, J. Colloid Interf. Sci., **2008**, 319, 441.
- [53] E.T. Soares, M.A. Lansarin, C.C. Moro, Braz. J. Chem. Eng. **2007**, 24, 29.
- [54] P. Qu, J. Zhao, L. Zang, T. Shen, H. Hidaka, Coll. Surf. A, **1998**, 138, 39.
- [55] J.N. Phillips, T. Faraday Soc. **1955**, 51, 561.
- [56] H.P. de Oliveira, E.G.L. Oliveira, C.P. de Melo, J. Colloid Interf. Sci., **2006**, 303, 444.