



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Espinélios do sistema $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{-Mg}_2\text{SnO}_4$ obtidos pelo método Pechini-modificado: propriedades fotocatalíticas e antiadesão microbiana

LAÍS CHANTELE DE LIMA

João Pessoa – PB

Fevereiro/2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Espinélios do sistema $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{-Mg}_2\text{SnO}_4$ obtidos pelo método Pechini-modificado: propriedades fotocatalíticas e antiadesão microbiana

LAÍS CHANTELE DE LIMA*

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química Inorgânica.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Iêda Maria Garcia dos Santos

Co-orientador: Dr.^a Márcia Rejane Santos da Silva

*Bolsista CNPQ

João Pessoa – PB

Fevereiro/2016

Espinélios do sistema $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{-Mg}_2\text{SnO}_4$ obtidos pelo método Pechini – modificado: propriedades fotocatalíticas e antiadesão microbiana.

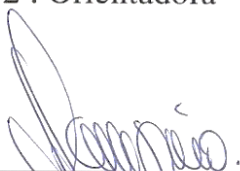
Dissertação de Mestrado apresentada pela aluna Laís Chantelle de Lima e aprovada pela banca examinadora em 29 de fevereiro de 2016.



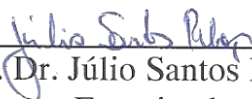
Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente



Dra. Márcia Rejane Santos da Silva
2ª. Orientadora



Prof. Dr. Fábio Correia Sampaio
Examinador



Prof. Dr. Júlio Santos Rebouças
Examinador

L732e Lima, Laís Chantelle de.
Espinélios do sistema Mg_2TiO_4 - Mg_2SnO_4 obtidos pelo método Pechini-modificado: propriedades fotocatalíticas e antiadesão microbiana / Laís Chantelle de Lima.- João Pessoa, 2016.
94f. : il.
Orientadora: Iêda Maria Garcia dos Santos
Coorientadora: Márcia Rejane Santos da Silva
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN
1. Química inorgânica. 2. Espinélio. 3. Método Pechini modificado. 4. Fotocatálise. 5. Antiadesão microbiana.

UFPB/BC

CDU: 546(043)

Dedico este trabalho à minha família e aos amigos.

Agradecimento

A DEUS, pela dádiva da vida, desafios e por me dar forças para concretizar todos os meus objetivos.

Aos meus pais (Lúcia, Toinho e Sônia), irmãos (Lívia, Isabelle, Júnior e Christian), sobrinhos (André, Ana Carolina, Ana Beatriz, Maria Letícia e Théo) e as minhas cunhadas (Andréia, Ana Paula) pelo amor, carinho, apoio, oportunidade, sacrifícios, incentivos depositados, por sempre estarem ao meu lado durante toda essa caminhada.

A minha orientadora, professora Dra Iêda Maria Garcia dos Santos, pela orientação, incentivo, atenção, amizade, confiança, por toda a dedicação, pela paciência, pelos conselhos e por todo o apoio.

A Dra Márcia, pela ajuda na discussão, correção e pelos ensinamentos na execução do trabalho.

Ao professor Dr. Antônio Gouveia de Souza pelo apoio e colaboração;

Ao professor Dr. Fabio Correia Sampaio, pela parceria e confiança para a realização dos testes microbiológicos no laboratório de biologia bucal (LABIAL);

À Allan Reis, por sua confiança, amizade, apoio, discussão e ensinamentos da parte biológica;

À Professora Isabela Passos pela parceria e apoio na execução do trabalho biológico;

Aos meus grandes e queridos amigos: Suelen, Graycy, Arnayra, Juliana, Kléber, João Jarllys, Cleibson, Leandro, Luís Humberto, Wanderson, Thiago, Luzia, Jacqueline, Denise, Líbia, Nadja, Jefferson, Christiano, Polyana, Yolanda, Alberto Maia (Betinho), Pedro Henrique (Pedrinho), Cleilson Eloi, por todos os anos de amizade, pelos conselhos, por todos os momentos que estivemos juntos e pelo incondicional apoio.

Aos amigos da UFPB, em especial a Helivaldo, Helton Jader, Tainá, Isabelle, Michelle, Sófacles, Clarissa Maia, Dariston Kléber, Abraão Augusto, Edson, Gibran. Pela amizade, constante prestatividade, conversas e conselhos.

Aos amigos do LACOM: Alex Meireles, Ana Rita, Amanda, Fátima Pereira, Danniely Ribeiro, Guilherme, Herbert, Ana Flávia, Adriana, Walter, Romário, Antônio, Deoclécio Brito, Iara, Rafael Araújo, Raquel Finazzi, Andrea Suame, Willian, Katiane, Vanúbia, Gaby, Mariana, Anderson, Maristela, Bruno.

Aos professores do Programa de Graduação e Pós-Graduação em Química pelos ensinamentos e ensinamentos compartilhados.

Aos professores Dr. Júlio Rebouças e Dra Maria Gardênnia por todas as contribuições na qualificação da dissertação. As sugestões foram muito importantes para a melhora deste trabalho.

Ao órgão CNPq, pela bolsa concedida.

A todos que de maneira direta ou indireta fizeram esse trabalho acontecer.

Muito Obrigada!!!!

“Desistir... eu já pensei seriamente nisso, mas nunca me levei realmente a sério; é que tem mais chão nos meus olhos do que o cansaço nas minhas pernas, mais esperança nos meus passos, do que tristeza nos meus ombros, mais estrada no meu coração do que medo na minha cabeça”.

(Cora Coralina)

RESUMO

Título: Espinélios do sistema $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{-Mg}_2\text{SnO}_4$ obtidos pelo método Pechini-modificado: propriedades fotocatalíticas e antiadesão microbiana.

Autora: Laís Chantelle de Lima

Orientadores: Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

Dr^a. Márcia Rejane Santos da Silva

O estanato (Mg_2SnO_4) e o titanato de magnésio (Mg_2TiO_4) são óxidos do tipo espinélio inverso, aplicados como sensores de umidade, resistor de calor, dielétrico, capacitor para compensação de temperatura, cerâmica eletrônica e material refratário. Nesse trabalho, os dois materiais foram combinados com a finalidade de obter uma solução sólida, $\text{Mg}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_4$, ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$), utilizando o método Pechini modificado, de modo a investigar a influência da substituição dos íons Sn^{4+} por íons Ti^{4+} na rede do espinélio para aplicação como catalisadores na descoloração do corante remazol amarelo ouro e na antiadesão microbiana. A síntese dos espinélios foi otimizada. Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X, espectroscopia na região do ultravioleta e do visível, e espectroscopia Raman, espectroscopia na região do infravermelho e medida de área superficial por BET. O Mg_2TiO_4 é um composto metaestável, se decompondo em ilmenita (MgTiO_3) acima de 800 °C. Por outro lado, o Mg_2TiO_4 se organiza a longo alcance em temperaturas mais baixas enquanto que o Mg_2SnO_4 monofásico é obtido apenas a partir de 900°C. Com isso, observa-se que diferentes temperaturas são necessárias para se obter os materiais monofásicos. Os espectros de IV e Raman confirmaram a presença dos octaedros $[\text{MgO}_6]^{-10}$, $[\text{TiO}_6]^{-8}$, $[\text{SnO}_6]^{-8}$ e tetraedro $(\text{MgO}_4)^{-6}$. Os testes fotocatalíticos foram realizados em um reator composto por lâmpadas UVC ($\lambda = 254 \text{ nm}$). O Mg_2SnO_4 apresentou o melhor resultado, com descoloração de 79 % em pH 6 e 87 % em pH 3, enquanto o Mg_2TiO_4 apresentou conversão de 7 % em pH 6, sem aumento de eficiência em pH 3. Os espinélios obtidos mostraram-se eficazes na inibição do crescimento bacteriano e fúngico como indicado pela análise de fluorescência para bactérias Gram positivas (*S. aureus* e *S. mutans*), Gram negativas (*P. aeruginosa* e *E. coli*) e para o fungo (*Candida albicans*) mostrando o potencial de antiadesão microbiana dos materiais. Os testes com maior teor de titânio apresentaram os melhores resultados exceto para a *E. coli*.

Palavras Chave: Espinélio, método Pechini modificado, fotocatalise, antiadesão microbiana.

Abstract

Title: $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ spinels obtained by the modified-Pechini method: photocatalytic properties and microbial anti-adhesion.

Author: Laís Chantelle de Lima

Advisers: Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

Dr^a. Márcia Rejane Santos da Silva

Magnesium stannate (Mg_2SnO_4) and titanate (Mg_2TiO_4) are inverse spinel-type oxides, applied as humidity sensors, hot resistor, dielectric, temperature compensation capacitor, electronic ceramic and refractory material. In the present work, these two materials were combined in order to obtain a solid solution, $\text{Mg}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_4$, ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$) by the modified-Pechini method, in order to investigate the influence of Sn^{4+} substitution for Ti^{4+} in the spinel lattice for application as photocatalyst for discoloration of Gold yellow remazol and to avoid micro-organism adhesion into surfaces. The synthesis of the spinels was optimized. Catalysts were characterized by X-ray diffraction, UV-visibe spectroscopy, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, surface area measurement using BET method. Mg_2TiO_4 is a metastable compound, which decomposes into ilmenite (MgTiO_3) above 800 °C. On the other hand, reaches long-range order at lower temperatures, while single phase Mg_2SnO_4 is only obtained from 900 °C. For these reasons, different temperatures are necessary to obtain the single phase materials. Infrared and Raman spectra confirmed the presence of $[\text{MgO}_6]^{-10}$, $[\text{TiO}_6]^{-8}$, $[\text{SnO}_6]^{-8}$ octahedra and $(\text{MgO}_4)^{-6}$ tetrahedra. The photocatalytic tests were carried out in a reactor comprising of UVC lamp ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Mg_2SnO_4 presented the best photocatalytic result, with 79% of discoloration at pH 6 and 87% at pH 3, while Mg_2TiO_4 showed 7% of conversion at pH 6, without increasing efficiency at pH 3. The obtained spinels were effective in inhibiting bacterial and fungal growth as indicated by fluorescence analysis for Gram positive bacteria (*S. aureus* and *S. mutans*), Gram negative bacteria (*P. aeruginosa* and *E. coli*) and fungus (*Candida albicans*) showing the potential for microbial anti-adhesion material. Tests with higher titanium content showed the best results except for *E. coli*.

Keywords: spinel, modified-Pechini method, photocatalysis, microbial anti-adhesion.

Sumário

CAPÍTULO 1	
1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 Geral.....	15
2.2 Específicos.....	15
CAPÍTULO 2	
2.1 INTRODUÇÃO.....	17
2.2 OBJETIVO.....	17
2.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.3.1 Espinélios.....	17
2.3.2 Métodos de obtenção.....	20
2.3.2.1 Método Pechini.....	22
2.4 METODOLOGIA.....	22
2.4.1 Síntese dos Materiais.....	24
2.4.1.1 Preparação do citrato de titânio.....	24
2.4.1.2 Preparação do citrato de estanho.....	25
2.4.1.3 Síntese de $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ($x=0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$).....	26
2.4.2 Técnicas de caracterização.....	28
2.4.2.1 Difração de raios X (DRX)	28
2.4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	28
2.4.2.3 Espectroscopia Raman.....	29
2.4.2.4 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)	29
2.4.2.5 Medidas de adsorção/dessorção de N_2	29
2.4.2.6 pH de carga zero – pH_{PCZ}	30
2.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
2.5.1 Otimização da síntese dos materiais $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$)..	30
2.5.2 Caracterização do $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$)	35
2.5.2.1 Avaliação da organização a longo alcance.....	35
2.5.2.2 Avaliação da ordem estrutural a curto alcance.....	37
2.5.2.3 Área superficial específica (S_{BET})	40
2.5.2.4 pH de carga zero (pH_{PCZ})	40
2.6 CONCLUSÕES.....	42
CAPÍTULO 3	
3.1 INTRODUÇÃO.....	44
3.2 OBJETIVOS.....	44
3.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	44
3.3.1 Fotodegradação de corantes têxteis.....	44
3.3.1.1 Fotocatálise heterogênea.....	45
3.4 METODOLOGIA.....	49
3.4.1 Testes fotocatalíticos.....	49
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
3.5.1 Aplicação dos fotocatalisadores na descoloração da solução contendo azo- corante.....	51
3.6 CONCLUSÃO.....	57

CAPÍTULO 4	
4.1 INTRODUÇÃO.....	59
4.2 OBJETIVO.....	60
4.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	60
4.3.1 Adesão microbiana.....	60
4.4 METODOLOGIA.....	62
4.4.1 Testes microbianos.....	62
4.4.1.1 Preparação do inóculo microbiano.....	62
4.4.1.2 Testes de adesão.....	62
4.4.1.3 Preparo da curva de calibração (referência) para análise por fluorescência.....	63
4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
4.5.1 Avaliação da antiadesão microbiana.....	64
4.6 CONCLUSÃO.....	72
CONCLUSÃO GERAL.....	74
PERSPECTIVAS.....	75
REFERÊNCIAS.....	77

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura Cristalina do Espinélio.....	18
Figura 2. Representação das reações que ocorrem no método Pechini.....	23
Figura 3. Fluxograma para obtenção do citrato de titânio.....	24
Figura 4. Fluxograma para a obtenção do citrato de estanho.....	25
Figura 5. Fluxograma da síntese de $Mg_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,0$) pelo método Pechini-modificado.....	27
Figura 6. Difrátogramas de raios-X para o Mg_2TiO_4 variando o precursor de magnésio, calcinados a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$	31
Figura 7. Difrátogramas de raios-X para o Mg_2TiO_4 calcinados a $700, 750, 800, 900$ e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$	32
Figura 8. Difrátogramas de raios-X para o Mg_2SnO_4 calcinados a $700, 800, 900$ e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ variando o precursor de magnésio (a) óxido de magnésio e (b) nitrato de magnésio.....	33
Figura 9. Difrátogramas de raios-X para o Mg_2SnO_4 variando o pH da síntese e calcinados a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$...	34
Figura 10. Difrátogramas de raios-x dos pós de (a) $Mg_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$ calcinados e (b) ampliação do pico principal situado na região de $2\theta = 33\text{--}36^{\circ}$	35
Figura 11. Parâmetros de rede do $Mg_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$	36
Figura 12. Espectro na região do infravermelho das soluções sólidas de $Mg_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$	37
Figura 13. Espectros Raman das amostras de (a) Mg_2SnO_4 , (b) $Mg_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$, (c) $Mg_2Sn_{0,25}Ti_{0,75}O_4$ e (d) Mg_2TiO_4	38
Figura 14. Espectros de absorção na região do ultravioleta e visível dos pós de $Mg_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$	39
Figura 15. Medidas do pH de carga zero das amostras.....	41
Figura 16. Diagrama representando a geração de espécies reativas no estudo da fotocatalise. Adaptado de YASMINA et al., (2014)	47
Figura 17. Esquema do reator.....	50
Figura 18. Espectros de UV-Vis das soluções do corante a 10 mgL^{-1} e massa de catalisador $66,7\text{ mg}$, em pH 6.....	52
Figura 19. Comparação da descoloração referente à banda em 411 nm para as amostras e os percentuais.....	53
Figura 20. Percentuais de diminuição das bandas com máximo em 238 e 292 nm da solução do corante em pH 6. (a) Mg_2SnO_4 e (b) P25.....	54
Figura 21. Espectros de UV-Vis das soluções do corante em pH 3 após fotocatalise (a) fotólise sem catalisador, (b) $MgCO_3$, (c) Mg_2SnO_4 e (d) P25.....	55
Figura 22. Comparação da descoloração referente à banda em 411 para as amostras e os percentuais.....	56
Figura 23. Percentuais de diminuição da banda com máximo em 292 nm da solução do corante em pH 3. (a) Mg_2SnO_4 e (b) P25.....	56
Figura 24. A quantificação da viabilidade celular bacteriana dos corpos de prova de $Mg_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$	68
Figura 25. A quantificação da viabilidade celular bacteriana dos corpos de prova de $Mg_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$	69
Figura 26. A quantificação da viabilidade celular bacteriana dos corpos de prova de $Mg_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$	70
Figura 27. A quantificação da viabilidade celular fúngicos corpos de prova de $Mg_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$	71
Figura 28. A quantificação da viabilidade celular fúngicos corpos de prova de $Mg_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$	72

Lista de Tabelas

Tabela 1: Métodos de obtenção do Mg_2SnO_4	20
Tabela 2: Métodos de obtenção do Mg_2TiO_4	21
Tabela 3: Reagentes utilizados nas sínteses de espinélios.....	24
Tabela 4: Precursores utilizados na síntese para obtenção do titanato e do estanato de magnésio.....	26
Tabela 5: Valores referentes às quantidades dos reagentes para a obtenção das soluções sólidas.....	26
Tabela 6: Parâmetros de rede, largura a meia altura e volume da célula unitária das amostras...	36
Tabela 7: Valores de <i>band gap</i> da solução sólida obtidos a partir das curvas UV-vis.....	40
Tabela 8: Valores da área superficial (S_{BET}), tamanho de partícula (P_{BET}), tamanho de cristalito (TC) e número de cristalitos por partícula (P_{BET}/TC) da solução sólida.....	40
Tabela 9: Informações sobre o corante RNL.....	49
Tabela 10: Comportamento das superfícies dos materiais em relação ao pH $7,4 \pm 0,2$ do meio de cultura das bactérias.....	68
Tabela 11: Comportamento das superfícies dos materiais em relação ao pH do meio de cultura do fungo.....	71

Lista de Abreviaturas

ATCC: *American Type Culture Collection*

BHI: *Brain heart infusion*

DRX: Difractometria de raios-X

CONAMA: Conselho nacional do meio ambiente

DNA: Ácido desoxirribonucleico

EECC: Energia de estabilização do campo cristalino

E_g : Band gap

e^- : Elétron

eV: Elétron-volt

FWHM: Lagura a meia altura (do ingles *Full width at half maximum*)

h^+ : Buraco

IV: Infravermelho

ICDD: Centro internacional de dados de difração (do inglês *International Centre for Diffraction Data*)

LPS: Lipopolissacarídeos

PCZ: Potencial de carga zero

POAs: Processos oxidativos avançados

QS: *Quorum sensing*

RNL: Remazol amarelo ouro

S_{BET} : Medidas de adsorção/dessorção de N_2 para determinação de área superficial

$\bar{\tau}$: Tamanho médio do cristalito

UV-Vis: Ultravioleta Visível

Capítulo 1

Aspectos Gerais

1. INTRODUÇÃO

Estruturas do tipo espinélio têm fórmula estrutural AB_2O_4 , onde A são normalmente cátions divalentes e B são cátions tri- tetra- ou até pentavalentes. Nesse trabalho, soluções sólidas no sistema $Mg_2TiO_4 - Mg_2SnO_4$ foram obtidas pelo método Pechini modificado e testados em duas aplicações diferentes – na fotodegradação de um corante têxtil e na adesão microbiana.

O interesse na fotodegradação de corantes têxteis surge porque a indústria têxtil representa uma importante atividade econômica e uma das que mais contribuem para a geração de efluentes potencialmente tóxicos. Por sua vez, os corantes contribuem significativamente para a poluição dos corpos d'água, por dificultarem a penetração dos raios solares, prejudicando a atividade fotossintética de algumas espécies. (PETERNEL et al., 2006; KUNZ et al., 2002).

Neste contexto, merecem destaque os processos oxidativos avançados (POAs), que se apresentam como uma tecnologia capaz de reduzir os problemas ambientais eliminando ou mineralizando componentes tóxicos e danosos gerados por estes efluentes (SHU et al., 2005; GOGATE et al., 2004). Dentre os POAs, destaca-se a fotocatalise heterogênea, que baseia-se na excitação de um fotocatalisador pela luz (UV ou visível) com uma energia maior ou igual ao seu *band gap*, levando à formação do par elétron-buraco. Sob a ação de fótons, os semicondutores (ou catalisadores) produzem radicais livres altamente oxidantes que permitem a destruição de compostos adsorvidos na sua superfície (YASMINA et al., 2014).

Recentemente, o compósito Mg_2SnO_4/SnO_2 foi avaliado na degradação do corante azul de metileno (QIN et al., 2015). Por sua vez, o estanato (Mg_2SnO_4) e o titanato de magnésio (Mg_2TiO_4) puros e suas soluções sólidas não foram empregados como fotocatalisadores para degradação de corantes têxteis.

Outra etapa do presente trabalho envolve a avaliação dos materiais sintetizados na antiadesão microbiana. As bactérias patogênicas apresentam vários mecanismos de defesa contra agentes antimicrobianos e resistência a drogas comercializadas na atualidade. Dentre os mecanismos de defesa bacterianos, pode-se citar a formação de biofilmes, que são associações de micro-organismos e de seus produtos extracelulares, que se encontram aderidos a superfícies bióticas ou abióticas. Tal organização garante uma resistência de 100 a 1000 vezes maior contra antibióticos, se comparado ao estado planctônico, aumentando a taxa de mortalidade do hospedeiro (MAH et al., 2001; FARIÑAS et al., 2008; MADIGAN et al., 2010).

A adesão de micro-organismos a superfícies ocorre rapidamente e frequentemente, a limpeza e desinfecção dessas superfícies não ocorre de forma suficiente para impedir que essa

adesão ocorra. Com isso, é fundamental selecionar materiais resistentes à adesão microbiana (TEIXEIRA et al., 2015). Vários biomateriais, naturais (animal, vegetal ou humano) ou sintéticos (metais, cerâmicos ou polímeros) têm demonstrado propriedades antimicrobianas através de diversos mecanismos. São exemplos destes materiais o TiO_2 , ZnO , fulereno, quitosana, nanotubos de carbono e nanopartículas de prata (MAHDAVI et al., 2013; BEHERA et al., 2013; DWIVEDI et al., 2014; ZHANG et al., 2014; ARAKHA et al., 2015). Entre os espinélios, apenas a NiFe_2O_4 (RANA et al., 2005; RAWAT et al., 2007) e a CoFe_2O_4 (KOOTI et al., 2013; KOOTI et al., 2015) foram avaliados quanto à atividade antimicrobiana.

Dessa maneira, o interesse desse trabalho é sintetizar a solução sólida $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ e avaliar suas propriedades fotocatalíticas na descoloração do corante remazol amarelo ouro (RNL) e também a sua capacidade de adesão microbiana. O capítulo 2 dessa dissertação descreve a síntese e caracterização dos espinélios. No capítulo 3, os resultados dos testes fotocatalíticos são apresentados. Por sua vez, no capítulo 4, são descritos os resultados de antiadesão microbiana.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Sintetizar e caracterizar os pós cerâmicos de $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$) pelo método Pechini modificado, avaliar a eficiência fotocatalítica na descoloração de soluções aquosas do corante remazol amarelo ouro (RNL) e a antiaderência microbiana.

2.2 Específicos

- ❖ Investigar a influência da substituição dos íons Sn^{4+} por íons Ti^{4+} na rede cristalina do espinélio e caracterizá-los estruturalmente e texturalmente.
- ❖ Avaliar esses fotocatalisadores no processo fotocatalítico de descoloração do azo corante remazol amarelo ouro.
- ❖ Avaliar a ação desses materiais no processo de adesão microbiana.

Capítulo 2

Síntese do espínélio $Mg_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$ pelo método Pechíní modificado

2.1 INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos que possuem estrutura do tipo espinélio, AB_2O_4 , são objeto de grande interesse científico e tecnológico devido à capacidade de acomodar diferentes cátions em sua estrutura, permitindo diferentes tipos de dopagens e, conseqüentemente, a obtenção de diferentes propriedades (HOSSEINI, 2008). Por outro lado, a distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos depende do método de síntese. Com isso, foi empregado o método Pechini modificado, considerado um método *soft* (a cristalização ocorre lentamente), para o presente trabalho. O método Pechini proporciona a obtenção de materiais com elevada homogeneidade química, baixo custo, elevado controle estequiométrico, simplicidade de processamento e utiliza temperaturas relativamente baixas na obtenção do material semicondutor (LUCENA et al., 2004; SOUZA et al., 2006).

O estanato Mg_2SnO_4 e o titanato Mg_2TiO_4 de magnésio foram sintetizados utilizando métodos como: reação no estado sólido (XU et al., 2009; ISOBE et al., 2004; SINGH et al., 2013), coprecipitação (TANG et al., 2015; MARTÍNEZ-LOPE et al., 1992), precursores poliméricos (SILVA et al., 2007; SILVA et al., 2005), rota peróxido (PFAFF, 1994; PFAFF, 1994), hidrotermal (QIN et al., 2015), fluxo (SHIMADA et al., 1982) e sol-gel (YE et al., 2013; KOMINAMI et al., 2006). A solução sólida de $Mg_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$) foi sintetizada utilizando o método de reação no estado sólido (HUANG et al., 2009; LI et al., 2015). Não foram encontradas referências quanto à solução sólida $Mg_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$) sintetizadas utilizando métodos químicos, como o método Pechini-modificado.

2.2 OBJETIVO

Sintetizar e caracterizar os pós cerâmicos de $Mg_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$) pelo método Pechini modificado, investigando a influência da substituição dos íons Sn^{4+} por íons Ti^{4+} na rede cristalina do espinélio e caracterizá-los estruturalmente e texturalmente.

2.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.3.1 Espinélios

Os óxidos do tipo espinélio (Figura 1), cuja fórmula é AB_2O_4 , onde A pode ser um metal do grupo IIA (2) ou um metal de transição com estado de oxidação (+2) e B é um metal do grupo IIIA (3) ou um metal de transição com estado de oxidação (+3). Os íons óxido formam

uma rede cristalina cúbica pertencente ao grupo espacial $Fd3m$, cercado por oito sítios tetraédricos e quatro sítios octaédricos (LLUSAR et al., 2015, HUHEEY et al., 1993). A célula unitária contém 56 átomos sendo 8A, 16B e 32O e 96 interstícios onde 64 são tetraédricos rodeados por 4 íons O^{2-} e 32 octaédricos rodeados por 6 íons O^{2-} , porém apenas 24 estão ocupados por cátions (PADMARAJ et al., 2015).

A sub-rede formada pelos ânions é organizada em um arranjo espacial pseudocúbica. A unidade de repetição da célula unitária convencional é duas vezes a do retículo aniônico. Como consequência, os parâmetros de rede (a) da estrutura espinélio possuem valores altos variando de 0,8-0,9 nm (SICKAFUS et al., 1999).

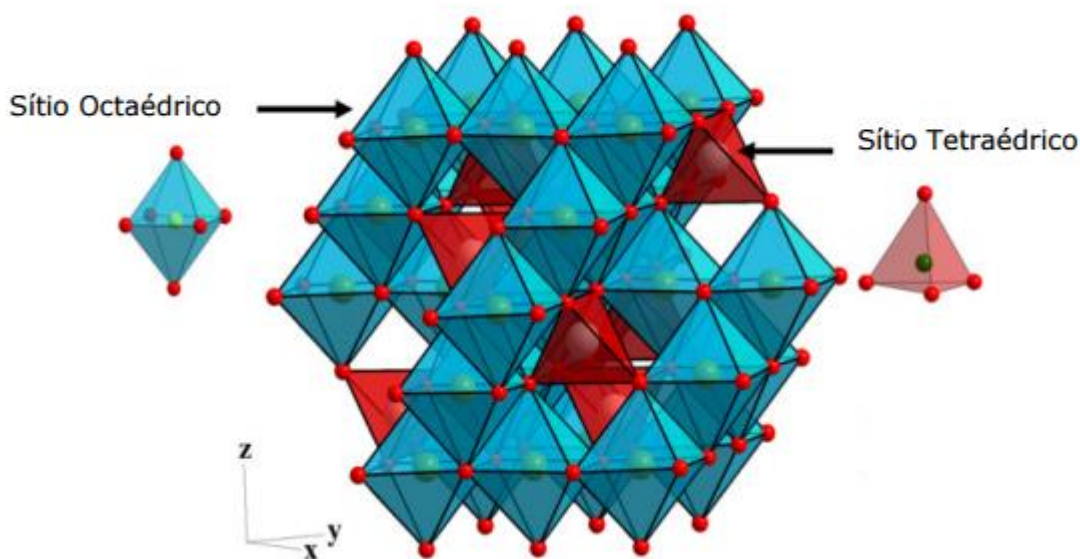


Figura 1. Estrutura Cristalina do Espinélio, adaptado de JOB et al., 2014.

Os espinélios podem ser de tipo normal e inverso, quanto à distribuição dos cátions A e B entre os sítios tetraédricos e octaédricos disponíveis havendo ainda compostos de distribuição intermediária entre esses dois extremos. Em espinélios normais, os cátions A e B ocupam as posições tetraédricas e octaédricas, respectivamente $[A]^{tet}[B_2]^{oct}O_4$. No $MgAl_2O_4$, por exemplo, os íons Mg^{2+} ocupam a oitava parte dos sítios tetraédricos e os íons Al^{3+} ocupam a metade dos sítios octaédricos disponíveis. Este ordenamento é considerado muito instável, uma vez que fornece o número de coordenação 4 para o íon divalente e de 6 para o íon trivalente. Portanto, são muito comuns os espinélios que têm a estrutura inversa na qual os íons A(II) e a metade dos íons B(III) trocam de sítios; por exemplo, os íons A(II) ocupam sítios octaédricos junto com a metade dos íons B(III) e a outra metade dos íons B ocupam sítios tetraédricos. Também ocorrem casos intermediários entre as distribuições normais e inversas. É comum

descrever a estrutura de um espinélio mediante o parâmetro λ , definido como a fração de íons B nos sítios tetraédricos. O valor de λ , vai desde zero para os espinélios normais até 0,50 para os de composição inversa (HUHEEY et al., 1993).

A distribuição de cátions não é única para os espinélios. Cada composto espinélio possui pelo menos três graus de liberdade, que determinam o equilíbrio da estrutura: u , a e i . O parâmetro u varia, essencialmente, de acordo com a razão entre os raios dos cátions nos sítios A e B. Isto significa que o comprimento das ligações dos sítios A e B se ajustam através da variação de u de forma que o volume dos sítios A e B se ajustem aos cátions. O tamanho do parâmetro de rede a é dado de acordo com a média dos raios catiônicos. Dessa forma, a célula unitária se contrai ou se expande para acomodar os cátions. O parâmetro de inversão de cátions i é função de um conjunto muito mais complexo de fatores. Os principais fatores que influenciam a distribuição de cátions incluem (i) a temperatura, (ii) o raio catiônico, (iii) a carga catiônica, (iv) a contribuição eletrostática para a energia de rede, e (v) efeitos de campo cristalino. Os fatores (ii) e (iii) são os mais relevantes, pois determinam a combinação de átomos para formarem a estrutura espinélio (NAKAGOMI, 2013).

A contribuição do campo cristalino nos espinélios pode ser determinada considerando a diferença na energia de estabilização do campo cristalino (EECC) para a coordenação octaédrica em comparação com a tetraédrica dos íons metálicos que participam. Afim de estimar essa diferença, pode-se supor que íons óxido constituem um campo cristalino moderadamente fraco, igual ao da água, para o qual foram medidos os diversos valores de Δ_o . Os valores de Δ_t , para os sítios tetracoordenados podem se aproximar pela relação $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$. A maioria dos espinélios que contém Fe^{3+} (AFe_2O_4), tem uma estrutura inversa. O íon $d^5 \text{Fe}^{3+}$ terá uma EECC zero tanto para a coordenação tetraédrica quanto para a octaédrica, de modo que a preferência de sítios se deve ao íon A(II). Evidentemente este é o caso do NiFe_2O_4 , por exemplo, onde o íon Ni^{2+} , tem uma energia preferencial para o sítio octaédrico de 86 kJ mol^{-1} . Na magnetita, Fe_3O_4 , ambos os íons A e B são ferro, e alguns deles se encontram com estado de oxidação +2 e outros +3: $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$. Para o íon $d^6 \text{Fe}^{2+}$, a coordenação octaédrica é mais favorável que a tetraédrica aproximadamente por 15 kJ mol^{-1} , quantidade que, embora seja modesta, aparentemente suficiente para inverter a estrutura. Em contraste, o óxido Mn_3O_4 tem estrutura normal. Neste caso o $\text{Mn}^{2+} d^5$ não tem a EECC de campo octaédrico ou tetraédrico, mas o $\text{Mn}^{3+} d^4$ mostra uma preferência de 106 kJ mol^{-1} para sítios octaédricos. No Co_3O_4 outro óxido de valência mista, há um fator adicional que deve ser levado em conta: Co^{3+} é de spin baixo no campo produzido por seis íons óxido. Isto provoca complicações ao estimar a energia

preferencial do sítio octaédrico para o Co^{3+} , porque em um sítio tetraédrico seria de spin alto. Porém, a configuração de spin baixo d^6 confere estabilização adicional ao Co^{2+} em um sítio octaédrico. Portanto, a preferência octaédrica para o Co^{3+} evidentemente será maior que para Co^{2+} ($29,3 \text{ kJ mol}^{-1}$), favorecendo o ordenamento normal (HUHEEY et al., 1993).

O estanato (Mg_2SnO_4) e o titanato (Mg_2TiO_4) de magnésio são óxidos do tipo espinélio inverso, em que o magnésio ocupa ambos os sítios tetraédricos e octaédricos (BHUYAN et al., 2013). Estes espinélios apresentam notáveis propriedades ópticas, elétricas e magnéticas e são utilizados em grande variedade de aplicações, incluindo materiais refratários, sensores de umidade, dispositivos eletrônicos integrados, catálise, suporte catalítico, cerâmica eletrônica, resistor de calor, dielétrico para tecnologia de micro-ondas e fotocatalise (GANESH, 2011, LAOBUTHEE et al., 2000; Villalobos et al., 2005, GUO et al., 2004; AZAD et al., 2001; SILVA et al., 2007; GOLUBOVIĆ et al., 2011).

2.3.2 Métodos de obtenção

A literatura apresenta vários trabalhos acerca da síntese do Mg_2SnO_4 e do Mg_2TiO_4 por diferentes métodos, conforme descrito nas Tabela 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1: Métodos de obtenção do Mg_2SnO_4 .

Método	Fase Intermediária	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Fases Observadas	Referência
Estado Sólido	-	1200 1550	12 24	-	Xu et al., 2009
Precursores Poliméricos	-	700	1	Mg_2SnO_4	Silva et al., 2007
		600	8	MgSnO_3	
Rota peróxido	-	700	8	$\text{Mg}_2\text{SnO}_4 / \text{SnO}_2$	Pfaff, 1994
		900	1	Mg_2SnO_4	
Hidrotermal	MgSn(OH)_6	900	24	$\text{Mg}_2\text{SnO}_4 / \text{SnO}_2$	Qin et al., 2015
Fluxo	-	1300	20	$\text{Mg}_2\text{SnO}_4 / \text{SnO}_2$	Shimada et al., 1982
		500	12	SnO_2	
Coprecipitação	-	700 800 900		Mg_2SnO_4 $\text{MgSnO}_3 / \text{SnO}_2$ Mg_2SnO_4	Tang et al., 2015

(-)Não foi reportado

Tabela 2: Métodos de obtenção do Mg_2TiO_4 .

Método	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Fases Observadas	Referência
Estado Sólido	1000	-	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4 / \text{MgTiO}_3 / \text{Ti}_2\text{O}_3$	Isobe et al., 2004
Estado Sólido	1300	72	Mg_2TiO_4	Singh et al., 2013
	900		MgTiO_3	Ye et al., 2013
Sol-gel	1100	8	Mg_2TiO_4	
	1300		Mg_2TiO_4	Kominami et al., 2006
Sol-gel	1000	3	Mg_2TiO_4	
Precursores Poliméricos	600-800	-	Mg_2TiO_4	Silva et al., 2005
	1200		MgTiO_3	Silva et al., 2007
Precursores Poliméricos	700	1	Mg_2TiO_4	
Rota peróxido	Acima de 1000	8	Mg_2TiO_4	Pfaff et al., 1994
	320	-	$\text{TiO}_2 / \text{Mg}(\text{OH})_2$	Martínez-Lope et al., 1992
	325	-	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	
	500	-	$\text{MgO} / \text{TiO}_2$	
	560	-	Mg_2TiO_4	
Coprecipitação	690	-	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4 / \text{MgTiO}_3$	
	740	-	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4 / \text{MgTiO}_3 / \text{MgO}$	
	1000	-	$\text{MgTiO}_3 / \text{MgO}$	
	Acima de 1000	-	Mg_2TiO_4	

(-) Não foi reportado

De um modo geral, o Mg_2SnO_4 só é obtido a 900 °C, exceto no trabalho de Tang et al. (2015), que utilizou o método de coprecipitação, e de Silva et al. (2007), pelo método dos precursores poliméricos. Ressalta-se também, o caráter instável do material, que se decompõe em temperaturas intermediárias. Para o Mg_2TiO_4 , essa temperatura é acima de 1000 °C, mesmo utilizando-se o método sol-gel. Do mesmo modo que para o Mg_2SnO_4 , os métodos de coprecipitação e precursores poliméricos levam a uma redução significativa dessa temperatura.

Em relação à solução sólida do titanato e estanato de magnésio, $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,01-0,09$), os únicos trabalhos reportados na literatura são referentes a síntese destes materiais pelo método de reação no estado sólido. Huang e Chen (2009) foram os primeiros a relatar a sua síntese, sendo necessária calcinação a $1390\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, para a investigação da propriedade dielétrica.

Em estudo recente, Li et al. (2015) sintetizaram o $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ com $x = 0-1$ com um tempo reacional de 4 h e temperatura de $1540\text{ }^\circ\text{C}$. Além da formação da fase principal, houve a formação de MgO como fase secundária para $x > 0$. Foram avaliados o efeito da substituição de Sn sobre a estrutura, a microestrutura e as propriedades dielétricas em micro-ondas.

2.3.2.1 Método Pechini

Para a síntese com base no método Pechini, o citrato de estanho é normalmente obtido a partir do cloreto de estanho sendo necessário lavá-lo várias vezes para a eliminação do cloreto.

O nosso grupo de pesquisa utilizou estanho metálico como precursor, pois há uma redução do tempo, levando 6 h para completar a síntese da resina.

O método Pechini modificado foi escolhido para este trabalho devido à sua elevada reprodutibilidade, baixo custo por utilizar temperaturas relativamente baixas quando comparado a outros métodos de síntese química para a preparação dos pós de $\text{Mg}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_4$. Nosso grupo de pesquisa obteve com sucesso, pós de Mg_2SnO_4 e Mg_2TiO_4 pelo método Pechini a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (SILVA et al., 2007; SILVA et al., 2005). No entanto, nenhum trabalho relatando a síntese do $\text{Mg}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_4$ pelo método Pechini modificado foi encontrado na literatura.

O método foi desenvolvido por Pechini (1967) e está baseado na quelação de cátions metálicos que, ao reagir em um ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico), formam complexos estáveis. Na sequência, ocorre uma reação de poliesterificação, a partir de um poliálcool (etileno glicol), resultando em uma rede rígida de um polímero orgânico altamente ramificado formando uma resina polimérica com cátions uniformemente distribuídos (Figura 2).

No processo seguinte ocorre a calcinação, necessária para eliminação dos constituintes orgânicos e obtenção da fase desejada. Para a decomposição das cadeias poliméricas, a temperatura utilizada é de $300-350\text{ }^\circ\text{C}$ (LAZAREVIĆ et al., 2010). No entanto, o aumento excessivo da temperatura resulta em um severo processo de sinterização, que provoca não somente o decréscimo da área superficial, mas também da densidade de defeitos superficiais (SOUZA et al., 2006).

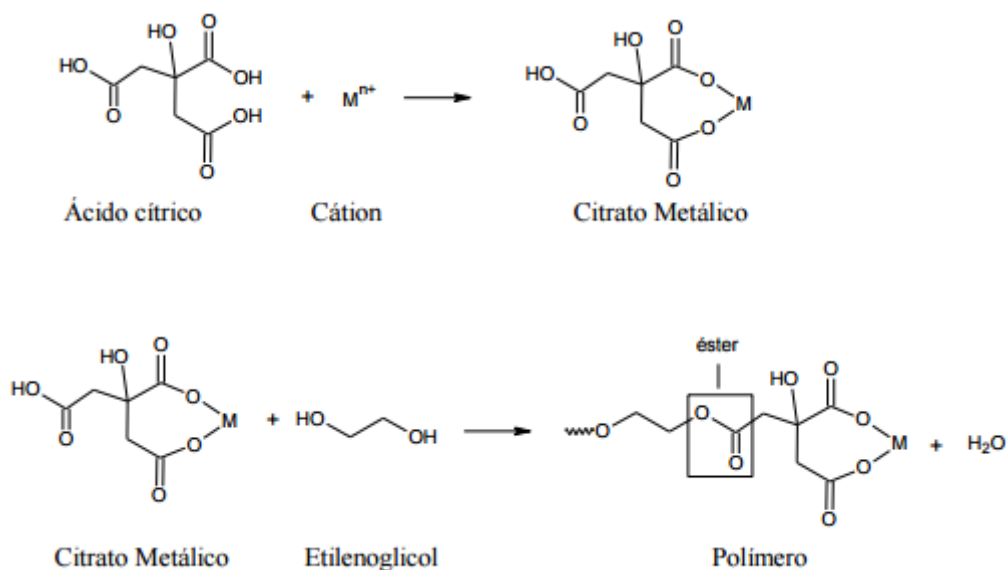


Figura 2. Representação das reações que ocorrem no método Pechini (OLIVEIRA, 2013).

Vários são os fatores que podem influenciar a síntese, tais como: proporção ácido cítrico/metálico, ácido cítrico/etilenoglicol, pH, quantidades em excesso dos reagentes a serem utilizados, entre outros. A razão ácido cítrico/metálico está associada diretamente à estequiometria dos óxidos, buscando garantir que todos os cátions estejam quelados (SILVA, 2014).

O método Pechini proporciona a obtenção de materiais com elevada homogeneidade química, elevado controle estequiométrico e simplicidade de processamento (LUCENA et al., 2004; SOUZA et al., 2006). No entanto, há grande quantidade de matéria orgânica, formação de fase secundária e de aglomerados (KAKIHANA et al., 1999).

Silva et al. (2005) sintetizaram o Mg_2TiO_4 obtido pelo método dos precursores poliméricos calcinando de 600-1200 °C. A cristalização do espinélio começa a 600°C. No entanto, acima de 800°C, a presença da ilmenita, $MgTiO_3$, pode ser observada. Com o aumento da temperatura, as intensidades dos picos referentes à ilmenita diminuem, concomitantemente com o aumento da concentração do espinélio.

Silva et al. (2007) utilizaram o método dos precursores poliméricos para a obtenção do Mg_2SnO_4 e Mg_2TiO_4 obtidos a 700 °C. As amostras apresentaram-se monofásicas, porém o Mg_2TiO_4 obtido foi mais cristalino do que o Mg_2SnO_4 .

2.4. METODOLOGIA

2.4.1 Síntese dos Materiais

Para a preparação dos espinélios em estudo, foram utilizados os reagentes indicados na Tabela 3.

Tabela 3: Reagentes utilizados nas sínteses de espinélios.

Reagentes	Fórmula Química	Origem	Pureza (%)
Estanho Granulado (20 mesh) P.A. ACS	Sn	Vetec	99,5
Nitrato de magnésio hexahidratado	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Vetec	99,0
Óxido de magnésio	MgO	Vetec	95,0
Isopropóxido de titânio	$Ti[OH(CH_3)_2]_4$	Alfa Aesar	97,0
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Vetec	P.A
Ácido nítrico	HNO_3	Synth	65,0
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Cargill	99,5
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	Vetec	99,5

Os pós de $Mg_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$ foram sintetizados pelo método Pechini Modificado em três etapas: síntese do citrato de titânio, síntese do citrato de estanho descrita por Lucena et al. (2013) e a síntese das resinas de $Mg_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$. Tais etapas serão descritas detalhadamente nos itens a seguir.

2.4.1.1 Preparação do citrato de titânio

Para a preparação do citrato de titânio, foi utilizada a proporção de 3:1 em mol (ácido cítrico:titânio). Todo o processo da preparação do citrato de titânio é mostrado na Figura 3.

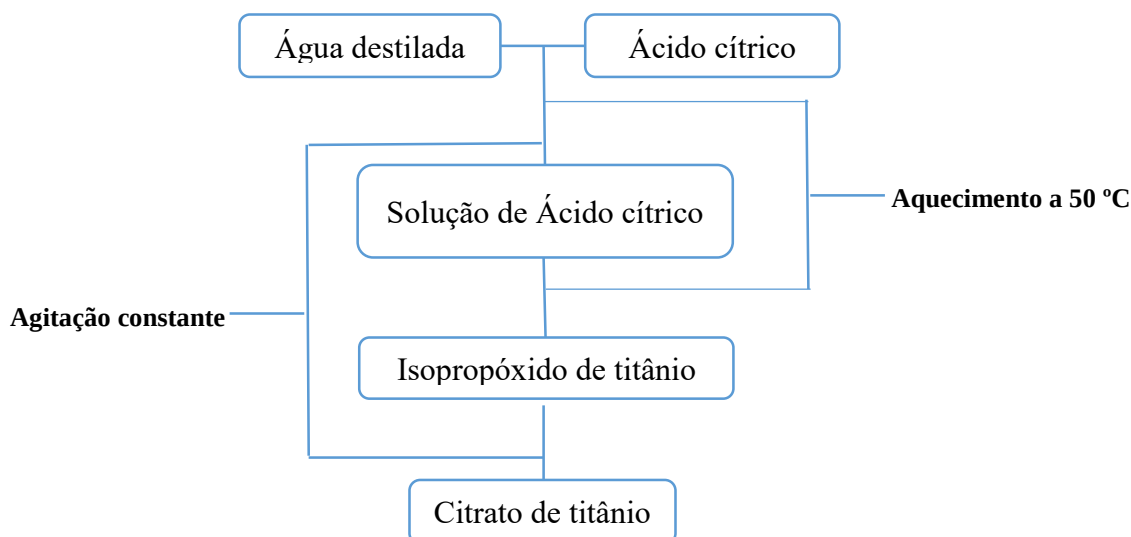


Figura 3. Fluxograma para obtenção do citrato de titânio.

Inicialmente partindo de quantidades estequiométricas dos reagentes a serem utilizados na síntese, o ácido cítrico é dissolvido em um béquer contendo água destilada, sob agitação constante e aquecimento em uma temperatura de aproximadamente 50 °C. Após a total dissolução do ácido cítrico, foi adicionado, lentamente, o isopropóxido de titânio formando um precipitado branco, que foi solubilizado antes de uma nova adição de isopropóxido. O volume inicial da solução foi mantido com a adição de água destilada, sempre que necessário. Uma vez adicionado todo o isopropóxido de titânio, dando origem a uma solução com coloração amarelada, a mesma foi filtrada e armazenada para posterior utilização (SILVA et al., 2005).

2.4.1.2 Preparação do citrato de estanho

O citrato de estanho foi obtido, conforme metodologia descrita por Lucena et al. (2013). Inicialmente, 0,51 g (4,3 mmol) de estanho metálico foi dissolvido em 100 mL de ácido nítrico a 0,1 molL⁻¹ em banho de gelo. Após a total dissolução, foi adicionado o ácido cítrico, que deixou a solução turva, sendo necessário o ajuste do pH da solução para 3 utilizando hidróxido de amônio (P.A). Todo o processo ocorreu sob agitação constante. O fluxograma ilustrativo desse procedimento está representado na Figura 4.

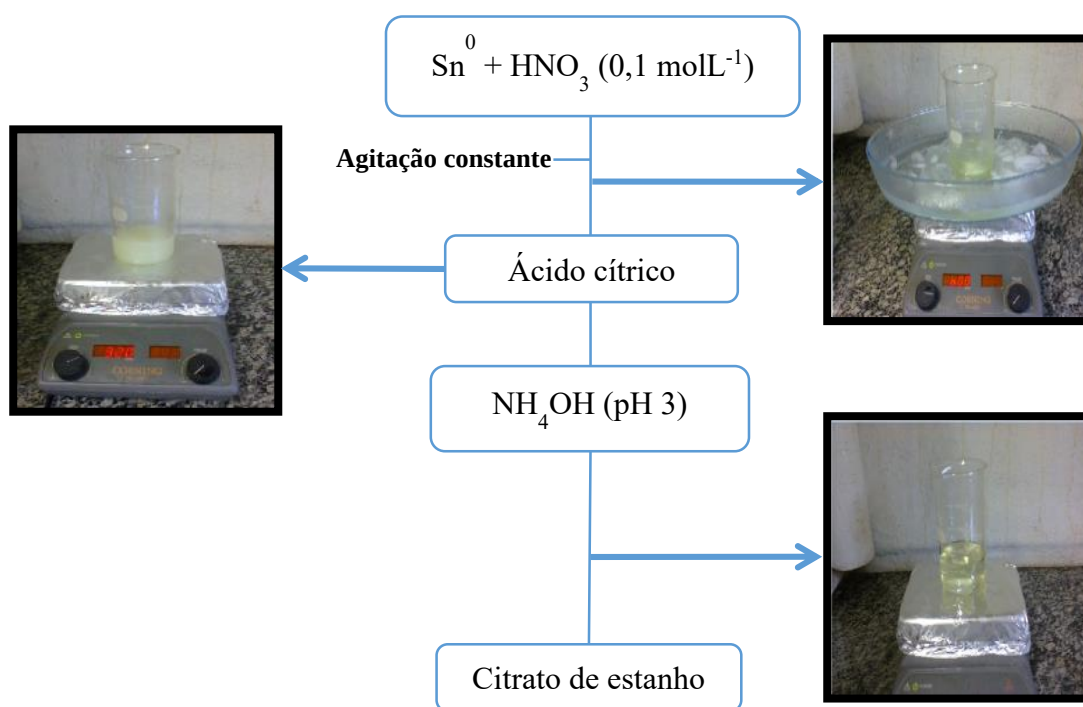


Figura 4. Fluxograma para a obtenção do citrato de estanho.

2.4.1.3 Síntese de $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$)

Para otimização da síntese do titanato e do estanato de magnésio, diferentes precursores de magnésio foram utilizados: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ hexahidratado e MgO nas quantidades listadas na Tabela 4.

Tabela 4: Precursores utilizados na síntese para obtenção do titanato e do estanato de magnésio.

Sistema	Precursores (g) Mg	Ácido cítrico (g) m_2	Citrato de Ti (g)	Etilenoglicol (mL)
Mg_2TiO_4	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $m_1=3,24$ (12,5 mmol)	7,20	6,96	6,81
	MgO : $m_1=0,53$ (12,5 mmol)			
Mg_2SnO_4	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $m_1=2,24$ (8,7 mmol)	4,98	0,00	4,72
	Óxido de magnésio: $m_1=0,37$ (8,7 mmol)			

* m_1 = massa em gramas do precursor do metal.

** m_2 =massa em gramas de ácido cítrico.

As sínteses de todas as soluções sólidas foram realizadas utilizando nitrato de magnésio hexahidratado, sendo solubilizado em água sob agitação constante, seguido da adição do ácido cítrico, cujas composições estão detalhadas na Tabela 5.

Tabela 5: Valores referentes às quantidades dos reagentes para a obtenção das soluções sólidas.

Sistema	Precursores*/Ácido cítrico**		Citrato de Ti (g)	Etilenoglicol (mL)
	Sn	Mg		
$\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$	$m_1=0,42$ (3,5 mmol)	$m_1=2,42$ (9,4 mmol)	1,31	4,85
	$m_2=2,02$	$m_2=5,38$		
$\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_4$	$m_1=0,30$ (2,6 mmol)	$m_1=2,64$ (10,2 mmol)	2,85	5,32
	$m_2=1,47$	$m_2=5,88$		
$\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_4$	$m_1=0,17$ (1,4 mmol)	$m_1=2,91$ (11,2 mmol)	4,70	5,85
	$m_2=0,81$	$m_2=6,46$		

* m_1 = massa, em gramas, do precursor do metal. ** m_2 =massa, em gramas, de ácido cítrico.

Durante a síntese a solução de citrato de estanho foi adicionada lentamente ao citrato de titânio e por último foi adicionada a solução de citrato de magnésio. A solução foi aquecida

e finalmente o etilenoglicol foi adicionado também sob agitação constante e à temperatura em torno de 70 °C (OLIVEIRA, 2013; COSTA, 2015).

Após a adição de todos os reagentes, a solução foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 90 °C para induzir a evaporação da água e aumentar a viscosidade do gel polimérico chamado de resina. A resina foi pré-calcinada a 350 °C por 2 h, para obtenção de um pó precursor, que em seguida foi desaglomerado. Após este tratamento térmico, as amostras foram calcinadas a 700, 800, 900 e 1000 °C por 4 h.

Todas as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia de absorção na região do UV-Vis (UV-vis), espectroscopia Raman e análise de área superficial. Todo o procedimento é resumido na Figura 5.

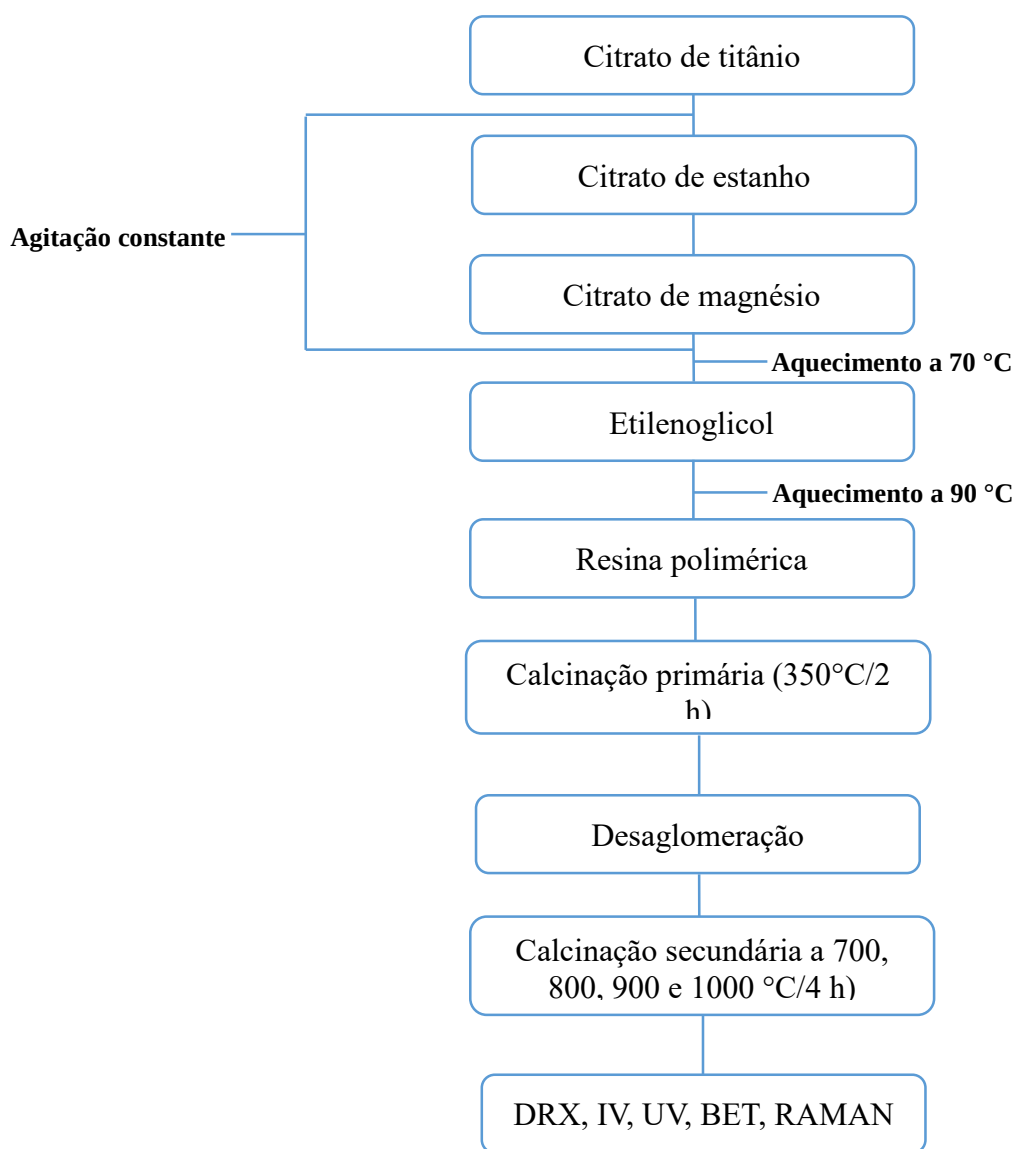


Figura 5. Fluxograma da síntese de $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,0$) pelo método Pechini-modificado.

2.4.2 Técnicas de caracterização

Todas as análises para caracterização dos sólidos foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da UFPB.

2.4.2.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo Lab X/XRD-6000, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA e utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre como fonte de radiação monocromática. Foram feitas varreduras no intervalo 2θ entre 10° e 80° , com um passo de $0,02^\circ$ e velocidade de 2° min^{-1} .

Os cálculos de parâmetro de rede foram realizados utilizando o programa Rede93 utilizando os planos (1 1 1); (3 1 1); (4 0 0) e (4 4 0) da estrutura cúbica dos espinélio. A indexação dos planos foi feita de acordo com as fichas cristalográficas ICDD 00-024-0723 e 00-025-1157 referentes ao estannato de magnésio e ao titanato de magnésio, respectivamente.

Os valores de largura a meia altura (FWHM) foram obtidos utilizando o pico referente ao plano (311) que é o de maior intensidade da estrutura, utilizando o programa Peak Fit. O tamanho médio do cristalito foi calculado empregando a equação de Scherrer (Eq. 13) e o volume da célula unitária cúbica foi determinado a partir equação 14.

$$D = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad \beta^2 = (B^2 - b^2) \quad (13)$$

Onde: D = tamanho médio do cristalito; λ é o comprimento de onda; θ = ângulo de difração; β = largura a meia altura (FWHM) do pico de difração, B = largura a meia altura (FWHM) relacionada ao pico (3 1 1) das amostras; b = largura a meia altura do padrão de silício.

$$V = a^3 \quad (14)$$

Onde: V = volume da célula (nm^3) e “a” é o parâmetro de rede em (nm).

2.4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros na região do IV foram obtidos com o uso de um espectrofotômetro da marca SHIMADZU, modelo IRPrestige-21. Os espectros foram registrados na região de 2000 a 400 cm^{-1} , na proporção KBr e amostra (90:0,9).

2.4.2.3 Espectroscopia Raman

Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Micro-Raman modelo InVia da marca RENISHAW, com laser de Ar de potência de 20 mW e comprimento de onda de 514 nm, utilizando lente objetiva de 50x. Variou-se a potência do laser assumindo os seguintes valores em porcentagem: 0,5 e 10 %.

2.4.2.4 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

O equipamento utilizado foi um espectrômetro UV-VIS, modelo UV-2550, da marca SHIMADZU. As amostras sólidas foram analisadas no modo reflectância para determinação do band gap dos materiais utilizando o método de Wood e Tauc (1972) e as amostras líquidas foram analisadas no modo de absorbância variando o comprimento de onda de 190 a 900 nm. Esse método divide o espectro em três regiões em relação ao “gap”:

- Região A: Região dos altos valores de E (energia do fóton);
- Região B: Região dos valores médios de E;
- Região C: Região dos baixos valores de E.

O valor de E_g , “Gap” Ótico expresso em eV, é calculado a partir de dados da Região B.

$$E\alpha = (E - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad (15)$$

Onde:

E = energia;

α = absorbância;

E_g = “Gap” ótico (eV);

$n = \frac{1}{2}$ (*band gap* direto).

2.4.2.5 Medidas de adsorção/dessorção de N₂

As medidas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras calcinadas foram realizadas utilizando o analisador de adsorção BELSORP II, da BEL JAPAN. As amostras foram submetidas à degaseificação sob pressão reduzida à temperatura de 523 K por 2 h antes da realização das medidas.

2.4.2.6 pH de carga zero – pH_{PCZ}

O método de adição de pó foi utilizado para a determinação do pH de carga zero (pH_{PCZ}) (CRISTIANO et al., 2011). Um conjunto de soluções foram ajustadas a pH de 1 até 10 utilizando hidróxido de sódio ou ácido clorídrico a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após o pH inicial ser ajustado, 20 mg dos sólidos foram colocados em contato com 40 mL de cloreto de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, os erlenmeyers foram colocados em um agitador a temperatura ambiente por 24 h. Após término determinou-se o pH final, utilizando um pHmetro modelo DM-22 da marca Digimed.

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados provenientes da obtenção e caracterizações dos espinélios $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$).

2.5.1 Otimização da síntese dos materiais $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$)

Para otimização da síntese foram utilizados dois precursores, o óxido de magnésio ou o nitrato de magnésio. Após os testes essas sínteses foram caracterizadas para acompanhar a organização e a obtenção dos materiais monofásicos. Foi observado, nos difratogramas de raios-X da Figura 6, que a síntese com o nitrato de magnésio e calcinação a 700°C forneceu um material com picos mais intensos e maior ordem a longo alcance quando comparado com a síntese utilizando o óxido de magnésio. Além disso, o nitrato apresenta maior solubilidade em água e menor custo em relação ao óxido.

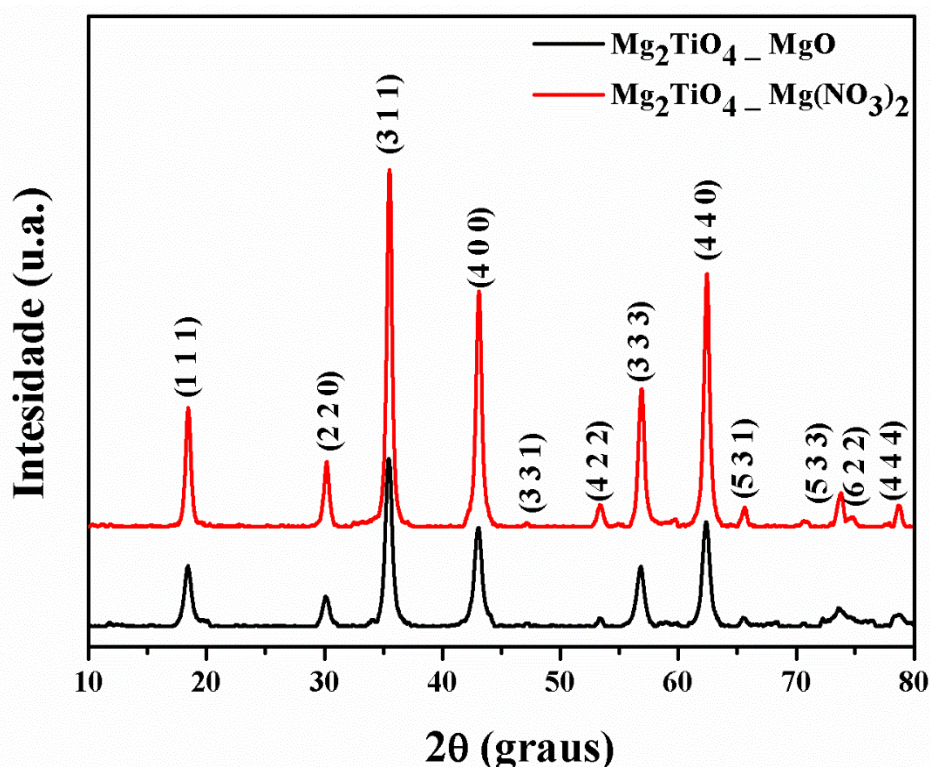


Figura 6. Difratomogramas de raios-X para o Mg_2TiO_4 variando o precursor de magnésio, calcinados a 700 °C.

O nitrato de magnésio foi utilizado como precursor nos testes subsequentes, em que se variou a temperatura de calcinação de 700 a 1000 °C a fim de avaliar como o material se organizava (Figura 7). Os difratogramas de raios-X para o Mg_2TiO_4 mostram que o material é monofásico em 700, 750 e 800 °C, mas começa se decompor a partir de 900 °C em ilmenita, MgTiO_3 , com maior intensidade dos picos de ilmenita a 1000 °C. Esses resultados estão coerentes com a Tabela 2, quando comparados com os trabalhos de Silva et al. (2005) e Silva et al. (2007), que utilizaram o mesmo método de síntese. Outros métodos como a reação no estado sólido utilizam temperaturas mais elevadas.

Logo, a síntese utilizando nitrato de magnésio como precursor e com calcinação a 800 °C foi a condição mais adequada para a obtenção do Mg_2TiO_4 .

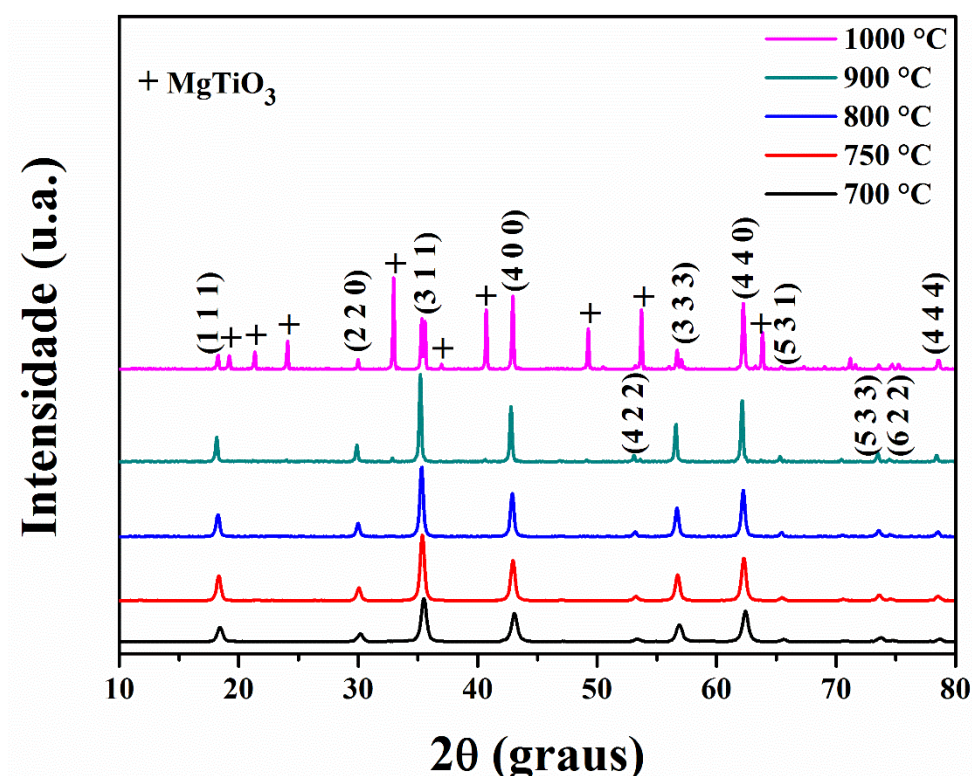


Figura 7. Difratomogramas de raios-X para o Mg_2TiO_4 calcinados a 700, 750, 800, 900 e 1000 °C.

A síntese do estanho de magnésio também foi realizada utilizando óxido ou nitrato de magnésio. De acordo com as análises dos difratogramas de raios-X (Figura 8) pequenas quantidades de SnO_2 (em picos 26,5°; 37,9° e 64,7°), indexados de acordo com a ficha cristalográfica (ICDD 00-041-1445), foram obtidas como fase secundária. A obtenção da fase desejada ocorreu quando a amostra foi calcinada a 900 e a 1000 °C, com o nitrato de magnésio como precursor.

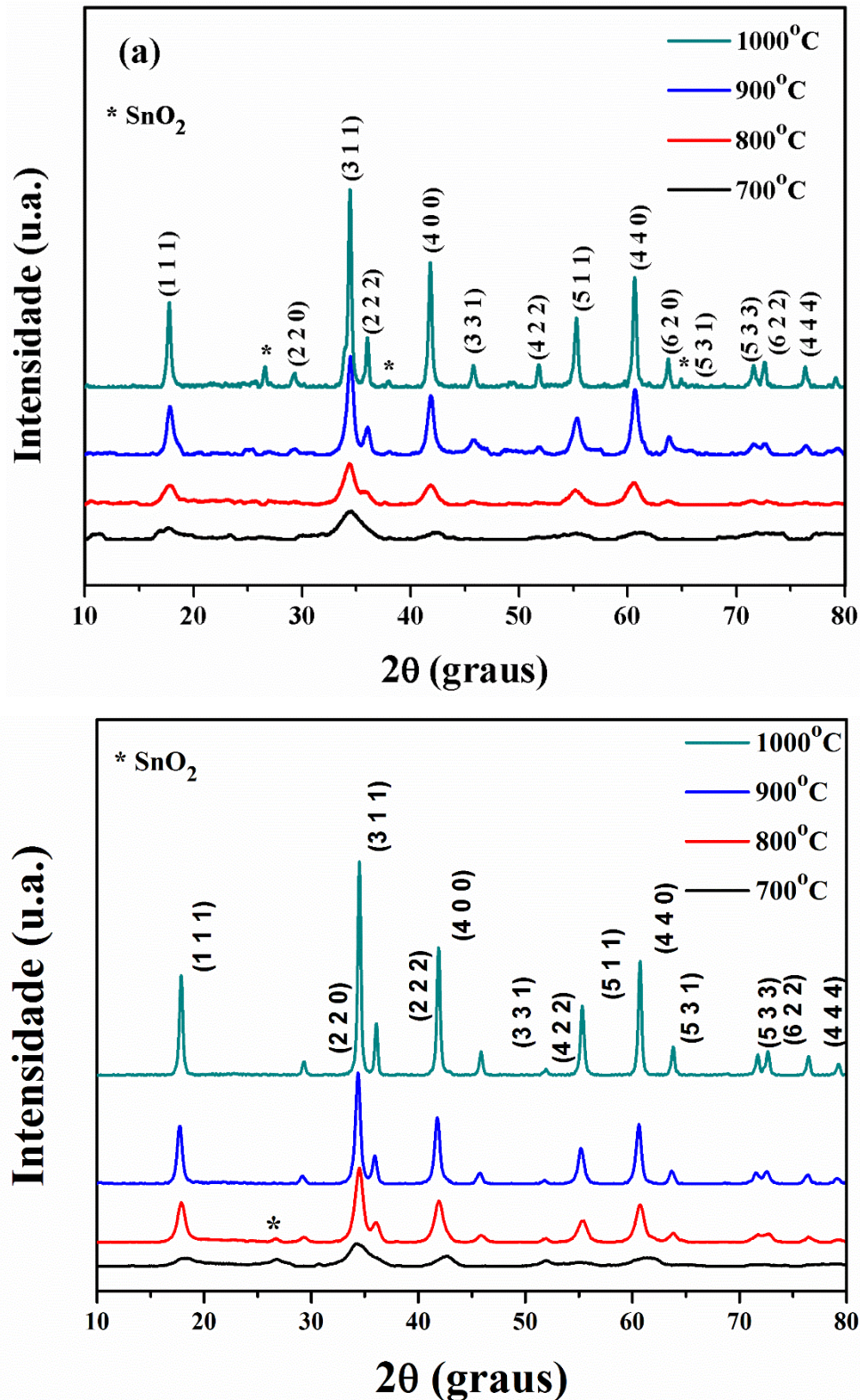


Figura 8. Difrátogramas de raios-X para o Mg_2SnO_4 calcinados a 700, 800, 900 e 1000 °C variando o precursor de magnésio (a) óxido de magnésio e (b) nitrato de magnésio.

O pH da síntese do Mg_2SnO_4 foi 3, porém variações de pH foram realizadas a fim de otimizá-la. Entretanto com a redução do pH os materiais perderam cristalinidade (Figura 9). Esse fator pode estar relacionado ao processo de ionização do ácido cítrico, necessário para a quelação do metal, já que o primeiro pKa do ácido cítrico é 3,09 e ao utilizar valores de pH menores a quelação dos cátions não é favorecida, dificultando a homogeneidade do sistema e posterior cristalização (Lucena et al., 2013).

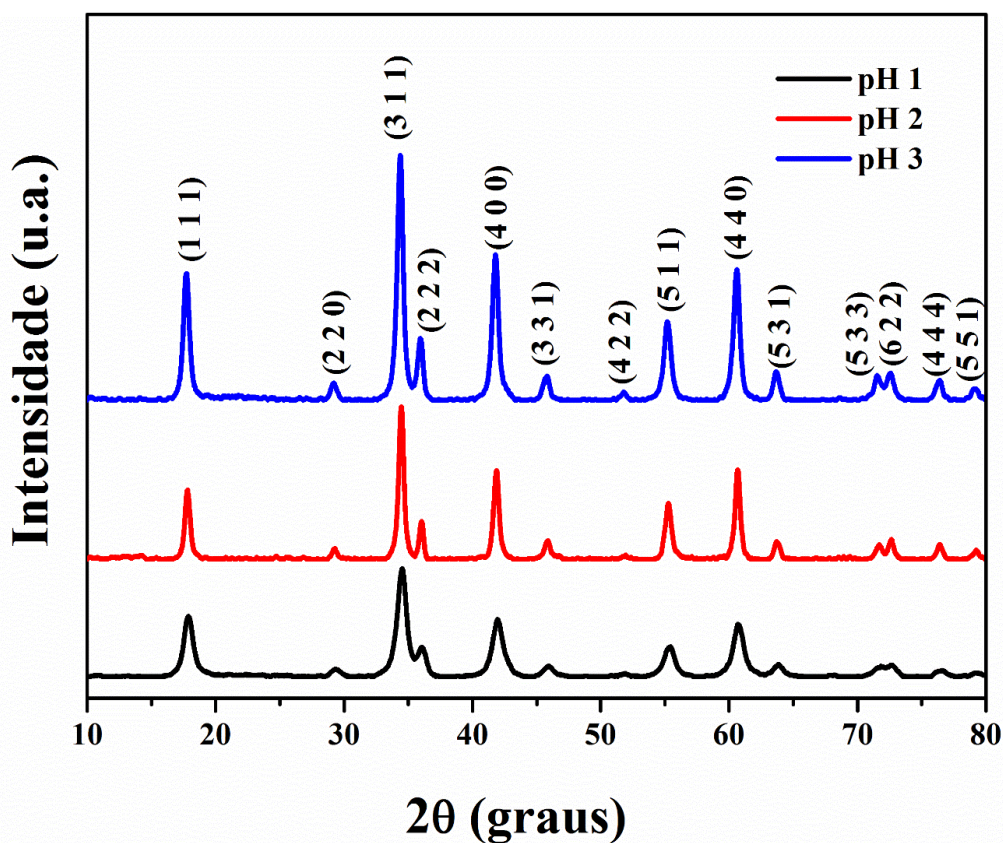


Figura 9. Difratomogramas de raios-X para o Mg_2SnO_4 variando o pH da síntese e calcinados a 900 °C.

A temperatura utilizada foi mais elevada quando comparada com o trabalho de Silva et al. (2005) e Pfaff (1994), utilizando o método dos precursores poliméricos e a rota peróxido, respectivamente. Essa diferença pode estar relacionada com a mudança do precursor, que no trabalho de Silva et al. (2005) foi o cloreto de estanho.

Em relação ao presente trabalho, a síntese com calcinação a 900 °C e nitrato de magnésio como precursor, em pH 3 representa a condição mais favorável para obtenção do Mg_2SnO_4 .

2.5.2 Caracterização do $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$)

2.5.2.1 Avaliação da organização a longo alcance

Os materiais foram obtidos utilizando nitrato de magnésio como precursor, a temperatura de calcinação de 900 °C e o pH 3. A única exceção foi o Mg_2TiO_4 , obtido a 800 °C. Os difratogramas de raios-X estão apresentados na Figura 10.

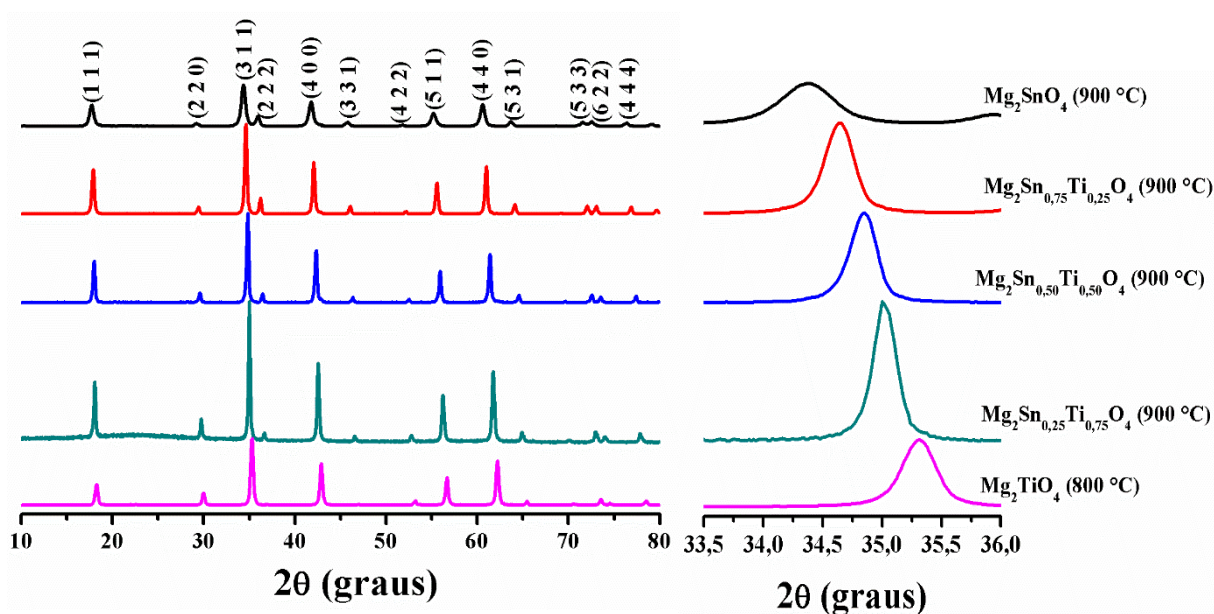


Figura 10. Difratogramas de raios-x dos pós de (a) $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ calcinados e (b) ampliação do pico principal situado na região de $2\theta = 33\text{--}36^\circ$.

Os planos de difração foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica ICDD 00-024-0723 para o Mg_2SnO_4 cúbico, cujo parâmetro de rede é 8,64 Å e volume da célula unitária 644,44 Å³ e ficha ICDD 00-025-1157 para o Mg_2TiO_4 cúbico com parâmetro de rede igual a 8,44 Å e volume da célula unitária 601,40 Å³. Nenhum padrão ICDD foi encontrado para as soluções sólidas.

Os difratogramas de raios-X, apresentados na Figura 9 indicam que as amostras apresentaram a cristalização da fase espinélio monofásica, com uma elevada organização a longo alcance. Além disso, observou-se um deslocamento dos ângulos de Bragg para maiores valores de 2θ quando o Sn^{4+} foi substituído por Ti^{4+} na solução sólida, levando a uma diminuição do parâmetro de rede e a compressão da célula unitária. Esta variação é mostrada na Figura 11 e na Tabela 6. Este mesmo fenômeno foi observado por outros autores (OLIVEIRA, 2013; COSTA, 2015). Os parâmetros de rede das soluções sólidas apresentaram

elevada linearidade como previsto pela Lei de Vegard, que estabelece a variação do parâmetro de rede em uma solução sólida deve ser constante (Ganguly et al., 1993).

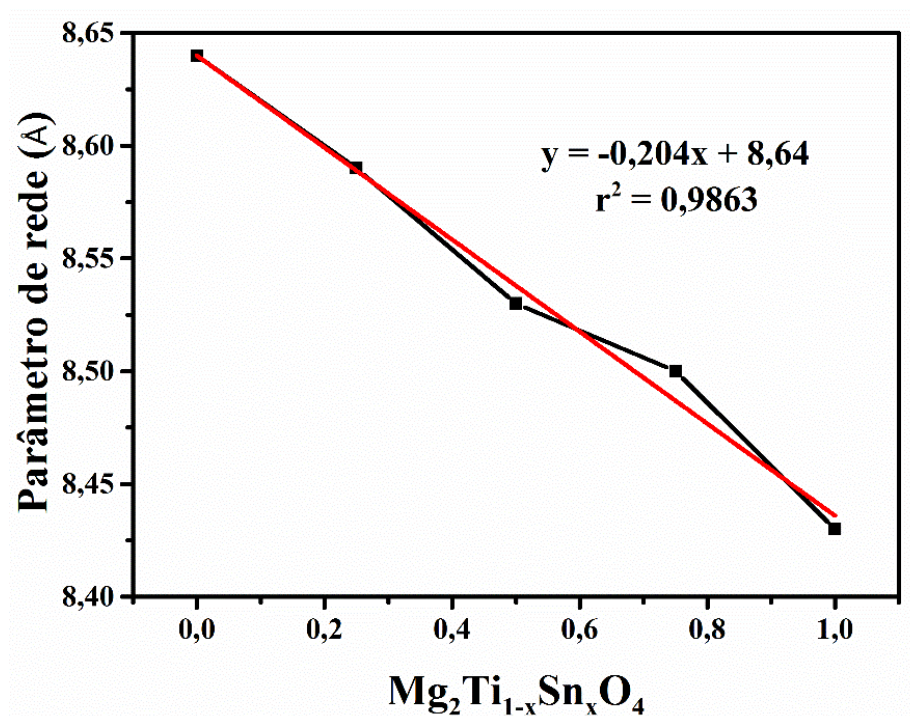


Figura 11. Parâmetros de rede do $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$.

Tabela 6: Parâmetros de rede, largura a meia altura e volume da célula unitária das amostras.

Sistemas	Parâmetros de Rede (Å)	FWHM (graus)	Volume da célula unitária (Å³)
Mg_2SnO_4	8,64	0,54	645
$\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$	8,59	0,29	634
$\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_4$	8,53	0,27	621
$\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_4$	8,50	0,22	614
Mg_2TiO_4	8,43	0,34	599

Segundo a regra de Hume-Rothery, para que ocorra a formação de uma solução sólida para todas as porcentagens de substituição, a diferença no raio atômico tem que ser menor do que 15 %, os elementos têm que apresentar o mesmo estado de oxidação e a mesma coordenação (SHACKELFORD, 2008). Estas condições são satisfeitas pelo Ti^{4+} e Sn^{4+} , já que o raio iônico do Sn^{4+} (0,069 nm, NC=6) é 13 % maior do que o do Ti^{4+} (0,061 nm, NC=6) e ambos tendem a uma coordenação octaédrica (CHIANG et al.,1996).

2.5.2.2 Avaliação da ordem estrutural a curto alcance

De acordo com Zhang et al. (2010) a teoria de grupo prevê os seguintes modos para o Mg_2TiO_4 :

$$A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_u + 2E_u + 4T_{1u} + 2T_{2u}$$

onde A_{1g} , E_g , e T_{2g} são ativos no Raman e T_{1u} é ativo IV.

Os espectros na região do infravermelho para as soluções sólidas são apresentados na Figura 12. Os materiais apresentaram bandas próximas a 425 cm^{-1} relacionadas ao estiramento metal-oxigênio nos sítios tetraédricos, atribuídas à vibração Mg-O. As bandas largas na região de $800\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ são referentes às vibrações octaédricas ($\text{MgO}_6\text{-TiO}_6\text{-SnO}_6$). A presença de carbonato é evidenciada pelas absorções em 1416 cm^{-1} para o Mg_2SnO_4 . A banda em 1647 cm^{-1} é associada a deformação da ligação H-O-H indicando a presença de H_2O na superfície das amostras (NAKAMOTO, 1986).

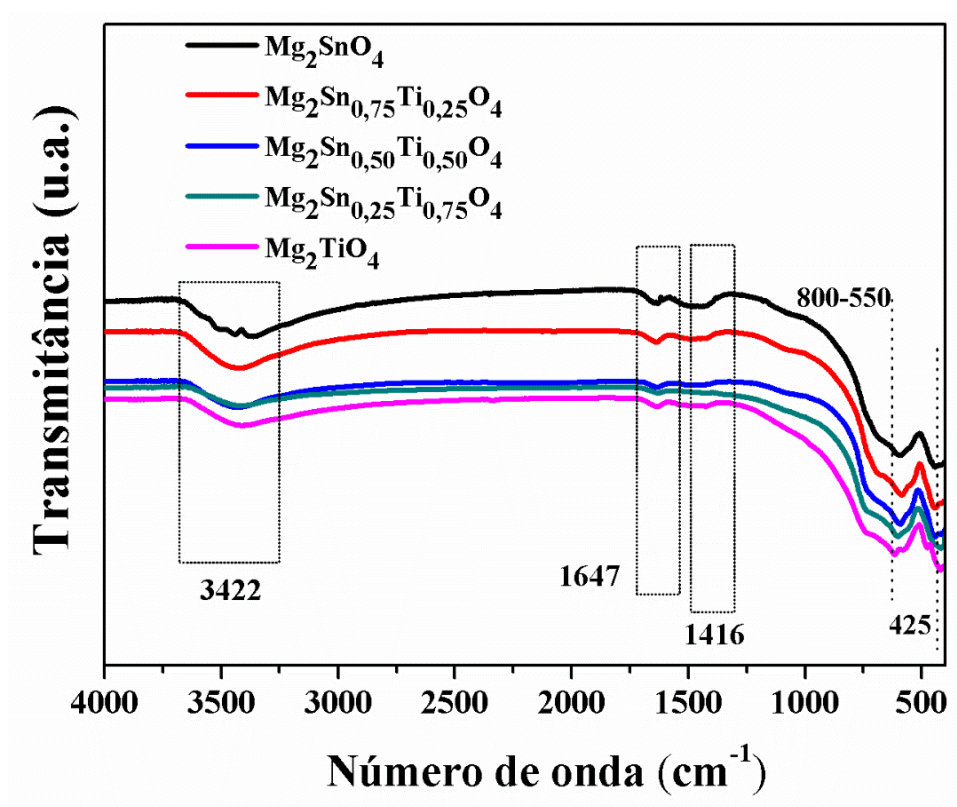


Figura 12. Espectro na região do infravermelho das soluções sólidas de $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$.

Os espectros Raman das soluções sólidas de $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ são apresentados na Figura 13.

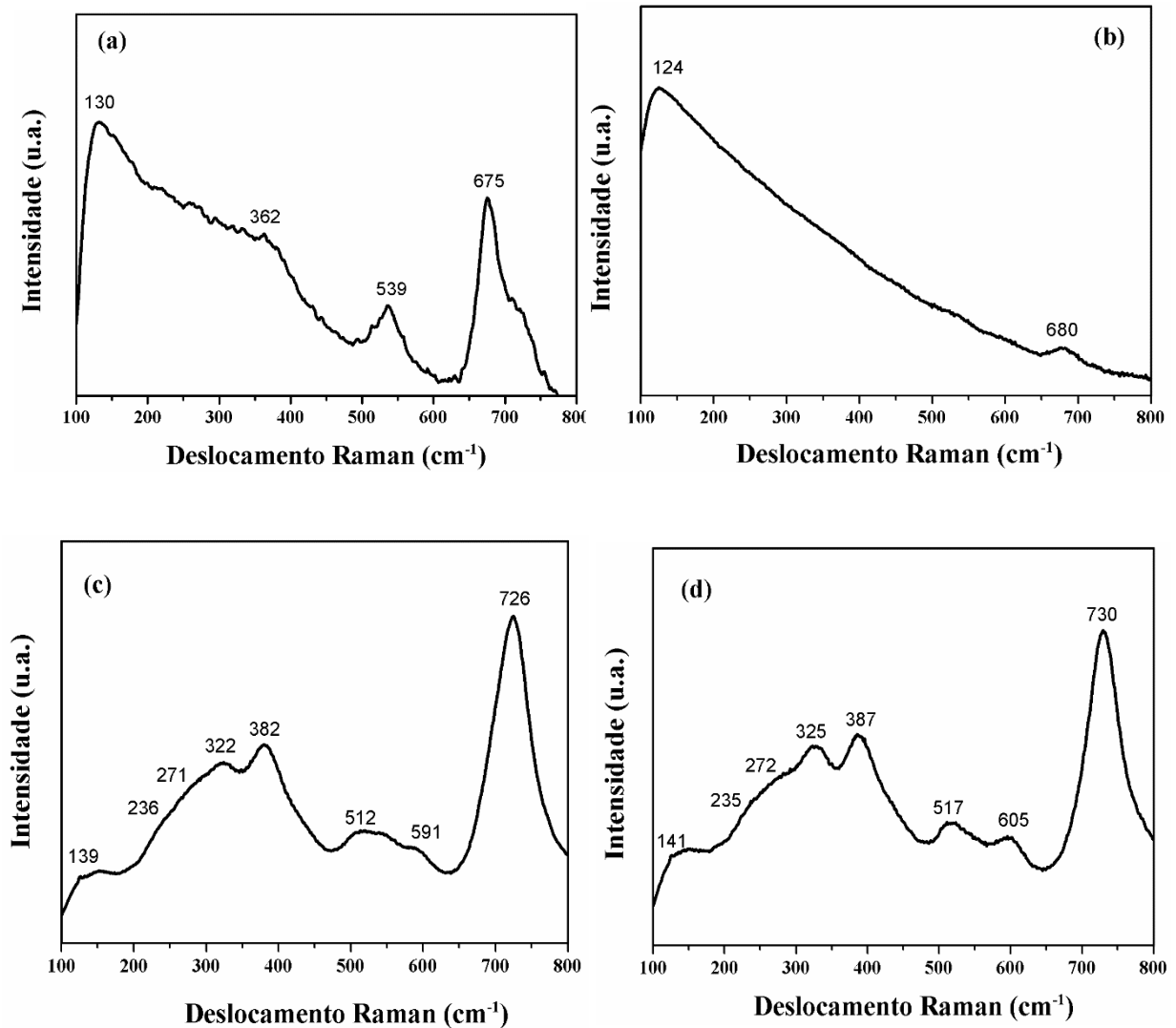


Figura 13. Espectros Raman das amostras de (a) Mg_2SnO_4 , (b) $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$, (c) $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_4$ e (d) Mg_2TiO_4 .

Os espectros Raman para o Mg_2SnO_4 apresentaram quatro picos em 130, 362, 539 e 675 cm^{-1} . Já para o Mg_2TiO_4 foram observados oito picos em 141, 235, 272, 325, 387, 517, 605 e 730 cm^{-1} .

Em estudo recente, Lei et al. (2015) observaram quatro modos ativos para o Mg_2TiO_4 em 337, 393, 516 e 738 cm^{-1} que foram atribuídos aos modos T_{2g}^3, E_g, T_{2g}^2 e A_{1g} , respectivamente. Já Zhang et al. (2010) observaram cinco picos referentes ao Mg_2TiO_4 em 324, 378, 502, 594 e 723 cm^{-1} , sendo atribuídos aos modos $T_{2g}^3, E_g, T_{2g}^2, T_2^1$ e A_1 , respectivamente.

No espinélio, com simetria cúbica, o modo observado acima de 600 cm^{-1} corresponde geralmente ao movimento do oxigênio no grupo tetraédrico AO_4 . Os outros modos de baixa frequência são característicos do sítio octaédrico BO_6 (KUMAR et al., 2009; WANG et al., 2003).

No Mg_2SnO_4 a região dos octaedros MgO_6 e SnO_6 é mais desordenada em relação ao Mg_2TiO_4 , que possui $[\text{MgO}_6]^{-10}$ e $[\text{TiO}_6]^{-8}$. Com a inserção do titânio no Mg_2SnO_4 , o $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$ apresenta dois modos no espectro Raman, um referente ao octaedro $[\text{MgO}_6]^{-10}$ ou $[\text{SnO}_6]^{-8}$ ou $[\text{TiO}_6]^{-8}$ e outro ao tetraedro $[\text{MgO}_4]^{-6}$, com um aumento da desordem, provavelmente devido à inserção de mais um cátion no sítio octaédrico. Já o $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_4$ não apresentou nenhum modo indicando que o material encontra-se desorganizado a curto alcance. Com o aumento de titânio ($\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_4$ e Mg_2TiO_4) na rede, observa-se oito modos ativos e uma maior organização na região dos octaedros.

A partir dos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (Figura 14) foram calculados os valores do gap utilizando o método de Wood e Tauc (1972) para os sistemas de $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$, como é mostrado na Tabela 7.

Silva et al. (2007) sintetizaram o estanato de magnésio pelo método dos precursores poliméricos e obtiveram um gap em torno de 2,88 eV. Golubović et al. (2011) sintetizaram o titanato de magnésio utilizando a técnica de *travelling solvent floating zone* (TSFZ) e obtiveram um gap de 4,25 eV. Em outro trabalho Silva et al. (2007) obtiveram um gap de 2,92 eV para o Mg_2TiO_4 pelo método dos precursores poliméricos.

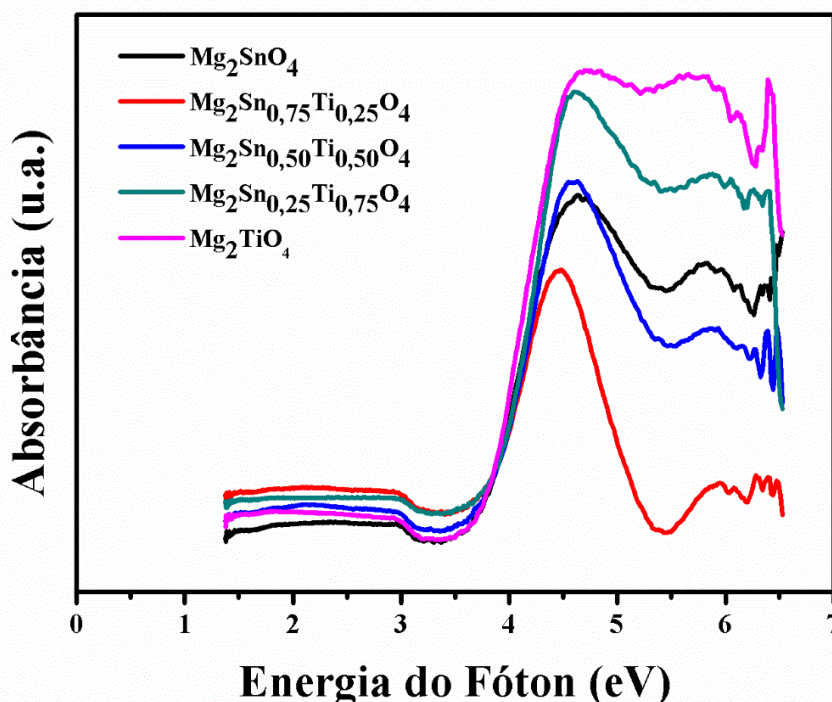


Figura 14. Espectros de absorção na região do ultravioleta e visível dos pós de $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$.

Pode-se notar nos espectros, que o aumento de Ti^{4+} na rede provoca o deslocamento do espectro para regiões de maior energia com um pequeno aumento nos valores do gap, considerando um erro de $\pm 0,1$ eV.

Tabela 7: Valores de *band gap* da solução sólida obtidos a partir das curvas UV-vis.

Sistema	Gap (eV)
Mg_2SnO_4	3,7
$\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$	3,8
$\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_4$	3,7
$\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_4$	4,0
Mg_2TiO_4	3,9

2.5.2.3 Área superficial específica (S_{BET})

Os resultados da área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (P_{BET}), tamanho de cristalito (TC) obtido pelo DRX, das amostras de Mg_2SnO_4 , $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$, $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_4$, $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_4$ e Mg_2TiO_4 são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Valores da área superficial (S_{BET}), tamanho de partícula (P_{BET}), tamanho de cristalito (TC) e número de cristalitos por partícula (P_{BET}/TC) da solução sólida.

Sistema	S_{BET} (m^2/g)	P_{BET} (nm)	TC (nm)	P_{BET}/TC
Mg_2SnO_4	14	87	15,9	5,5
$\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$	10	129	31,1	4,1
$\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_4$	4	327	34,7	9,4
$\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_4$	2	866	45,7	18,9
Mg_2TiO_4	2	1071	26,1	41,0

À medida que o Ti^{4+} é inserido na rede, ocorre um aumento no número de cristalitos por partícula (P_{BET}/TC), indicando que as partículas crescem porque há coalescência entre elas e não porque os cristalitos crescem, ou seja, ocorre sinterização. Cabe ressaltar que isso ocorreu mesmo com a menor temperatura de calcinação do Mg_2TiO_4 , que foi de 800 °C, enquanto todas as outras amostras foram calcinadas a 900 °C.

Pfaff (1994) sintetizou o Mg_2SnO_4 e o Mg_2TiO_4 utilizando a rota peróxido e obteve os seguintes valores de área superficial de 115-22 e 107-4 m^2/g , respectivamente. Os valores encontrados foram superiores quando comparados com alguns dos materiais em estudo. A literatura não reporta valores para o método Pechini-modificado.

2.5.2.4 pH de carga zero (pH_{PCZ})

A Figura 15 apresenta o gráfico obtido para determinação do pH do PCZ das amostras Mg_2SnO_4 , Mg_2TiO_4 e das soluções sólidas.

O pH do PCZ pode ser interpretado como o pH no qual a partícula apresenta uma densidade de carga superficial igual a zero. A compreensão do efeito do PCZ nos materiais foi realizada a partir de dados da literatura acerca do TiO_2 , uma vez que não foram encontradas referências sobre os espinélios estudados. A titânia é um óxido anfótero com $\text{PCZ} \approx 6$, assim apresenta-se carregado positivamente (forma protonada, TiO_2H^+) em pH menores que o pH do PCZ e carregado negativamente (TiO^-) em pH maiores que o pH do PCZ (TEIXEIRA, 2011; DUTA et al., 2016).

As amostras de Mg_2SnO_4 e Mg_2TiO_4 apresentam a sua superfície mais protonada, observada a partir da variação de pH, em pH 3. Além disso, esses materiais apresentam os maiores valores de pH de PCZ (7,7 para o Mg_2SnO_4 e 8,3 para o Mg_2TiO_4) indicando que uma maior quantidade de íons OH^- são necessários para tornar o balanço de cargas na superfície nulo. Já as soluções sólidas apresentam valores de pH de PCZ menores: $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$: 7,5, $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_4$: 6,9, $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_4$: 7,5. Essa diferença de comportamento pode estar relacionada com a maior desordem das soluções sólidas a curto alcance, conforme observado a partir dos espectros Raman, indicando que a distribuição de uma maior quantidade de cátions nos sítios octaédricos parece alterar a densidade de cargas superficial e, consequentemente, dificultar a protonação da superfície.

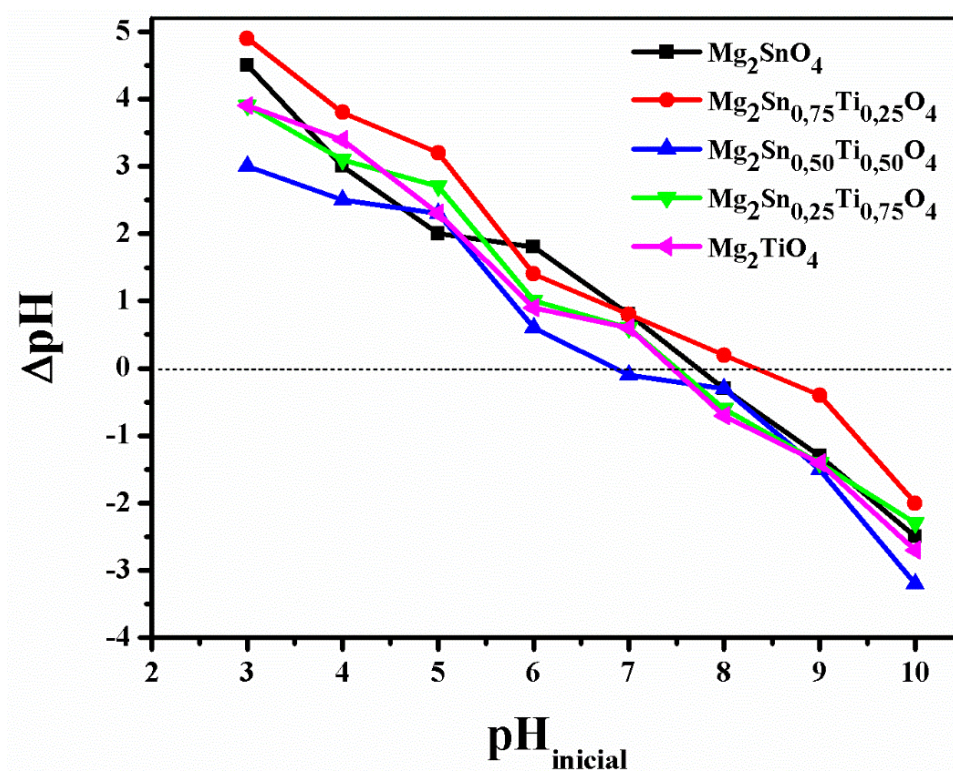


Figura 15. Medidas do pH de carga zero das amostras.

2.6 CONCLUSÕES

Os materiais $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$) foram obtidos pelo método Pechini modificado utilizando nitrato de magnésio como precursor, com temperatura de calcinação de 900 °C e pH 3, com exceção do Mg_2TiO_4 , que foi obtido a 800 °C. No difratograma de raios-X foi observado que com a inserção do titânio na rede, ocorreu um deslocamento para maiores valores de 2θ , levando a uma diminuição do parâmetro de rede e a compressão da célula unitária. As soluções sólidas apresentam-se mais desorganizadas a curto alcance o que parece influenciar na densidade de carga superficial, levando a mudanças nos valores do pH de PCZ.

Capítulo 3

*$Mg_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$ aplicado na fotodegradação
do corante remazol amarelo ouro*

3.1 INTRODUÇÃO

Os corantes mais comumente utilizados na indústria têxtil são do tipo azo, que se caracterizam pelo grupo cromóforo (-N=N-) ligado a sistemas aromáticos e podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (PETERNEL et al., 2006; KUNZ et al., 2002).

Os métodos normalmente empregados no tratamento de efluentes normalmente não mineralizam esses compostos, sendo necessário o desenvolvimento de metodologias mais eficientes. A fotocatalise heterogênea leva à formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) que são espécies extremamente reativas e com alto poder oxidante ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) capazes de mineralizar contaminantes orgânicos por reações sucessivas de oxidação (SHU et al., 2005; GOGATE et al., 2004).

Estruturas do tipo espinélio têm sido empregadas em sistemas fotocatalíticos tais como Zn_2SnO_4 (SHI et al., 2013; FU et al., 2009; ZENG et al., 2008; FIROOZ et al., 2010), ZnAl_2O_4 (LI et al., 2011), MgFe_2O_4 (SAHID et al., 2013) e heteroestruturas de $\text{Mg}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$, que foi avaliada na degradação do corante azul de metileno (QIN et al., 2015). Por sua vez, o estanato (Mg_2SnO_4) e o titanato de magnésio (Mg_2TiO_4) puros e suas soluções sólidas não foram empregados como fotocatalisadores.

3.2 OBJETIVOS

Avaliar a eficiência fotocatalítica dos pós cerâmicos de $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$) na descoloração de soluções aquosas do corante remazol amarelo ouro (RNL).

3.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.3.1 Fotodegradação de corantes têxteis

Corantes sintéticos são amplamente utilizados para o tingimento têxtil e outras aplicações industriais. A produção total de corantes no mundo está estimada em cerca de 7×10^5 ton/ ano, sendo que mais de 50% destes são corantes azo (SAROJ et al., 2014). Diariamente efluentes contendo corantes têxteis são descartados no mundo todo em águas naturais em grandes quantidades (MEEHAN et al., 2000).

Corantes são identificados como compostos problemáticos e extremamente perigosos nos efluentes têxteis devido a sua toxicidade, alta solubilidade na água, baixa degradabilidade e também por serem mutagênicos e carcinogênicos (PODGORNIK et al., 2001; TOH et al., 2003; ACEMIOGLU, 2004).

Numerosos processos têm sido utilizados para o tratamento de descoloração da água tais como precipitação, floculação, coagulação, adsorção, osmose reversa, oxidação (BECHTOLD et al., 2006; ACEMIOGLU, 2004). Todos estes métodos têm capacidade de remoção de cor, custos e velocidade de operação diferentes. Assim, a necessidade de processos eficientes e econômicos para o tratamento desses efluentes aumenta (KHELIF et al., 2009).

Não existe um método disponível universalmente útil para o tratamento de efluentes têxteis, provavelmente por causa das estruturas químicas complexas e dos variados compostos existentes. A eficiência dos POAs para a degradação de compostos recalcitrantes tem sido documentada (MORAES et al., 2000).

As razões para utilização dos POAs são baseadas na geração “in situ” de espécies transitórias altamente reativas (H_2O_2 , $\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ e O_3). Por sua vez, os radicais gerados são oxidantes e podem quebrar compostos (poluentes, pesticidas, herbicidas, corantes) adsorvidos na superfície do semicondutor, provocando a sua mineralização. Os produtos finais deste mecanismo são principalmente água, dióxido de carbono e intermediários (YASMINA et al., 2014).

Os POAs ganharam atenção devido à sua capacidade de degradar parcialmente ou eliminar totalmente uma vasta gama de contaminantes em água e ar através de reações de oxirredução (PAWAR et al., 2015). Entre eles destacam-se, fotólise, peróxido de hidrogênio (inclui o H_2O_2 + UV, fenton e foto-fenton), ozônio (inclui ozonização, foto-ozonização, ozonização catalítica) e a fotocatalise (RAULF et al., 2009).

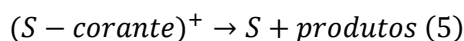
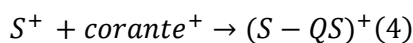
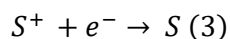
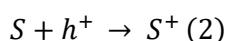
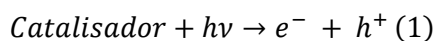
3.3.1.1 Fotocatalise heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um tipo de Processo Oxidativo Avançado (POA), a qual vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo por ter se mostrado uma tecnologia promissora para a degradação de compostos orgânicos (LAOUFI et al., 2008; YANG et al., 2004; PANDIYAN et al., 2002).

A fotocatalise heterogênea pode ser classificada em direta ou indireta e envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou visível.

Para o processo de fotocatalise direta, há dois mecanismos: o processo Langmuir – Hinshelwood e o processo Eley - Rideal. O processo de Langmuir – Hinshelwood (L-H) pode ser explicado com base na produção de elétrons e buracos pela fotoexcitação do catalisador. O buraco é aprisionado pela molécula do corante adsorvido na superfície do catalisador para formar um estado de radical reativo, o qual pode decair como resultado da recombinação com um elétron. Dessa forma, o catalisador é regenerado (MACHADO et al., 2003).

Já no processo de Eley-Rideal, os portadores são inicialmente fotofragmentados seguido pelo subsequente aprisionamento dos buracos pelos defeitos superficiais. Os centros ativos (S) da superfície podem então reagir com o corante (quimissorção) para formar uma espécie, tal como (S-corante)⁺, a qual pode posteriormente se decompor para produzir produtos ou pode se recombinar com elétrons. As reações descritas por Serpone et al. (2002) são apresentadas nas equações (1) a (5).



Para o processo de fotocatalise indireta, pares elétron-buraco são fotogerados na superfície do catalisador. O buraco é então, aprisionado pelas moléculas de água levando à formação de radicais HO• e H⁺, e os elétrons permitem a formação de H₂O₂, o qual posteriormente se decompõe em mais radicais HO• por meio de sua reação com o oxigênio fornecido no meio. Finalmente, os radicais formados durante este mecanismo são responsáveis pela oxidação da molécula orgânica (SILVA et al., 2003).

Segundo Raulf et al. (2009), a descoloração fotocatalítica de um corante acontece de acordo com o mecanismo de fotocatalise indireta. Quando um semicondutor é exposto à radiação UV, elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução. Como resultado disso, um par elétron-buraco é produzido (Equação 6).

O processo de fotocatalise envolve três etapas principais: (i) absorção de luz e geração dos pares elétron-buraco; (ii) separação dos portadores de carga; e (iii) reações redox na superfície dos semicondutores (PAWAR et al., 2015). A Figura 16 mostra o esquema do mecanismo de excitação de semicondutores. A eficiência da fotocatalise depende da

competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e do processo de recombinação do par elétron/buraco.

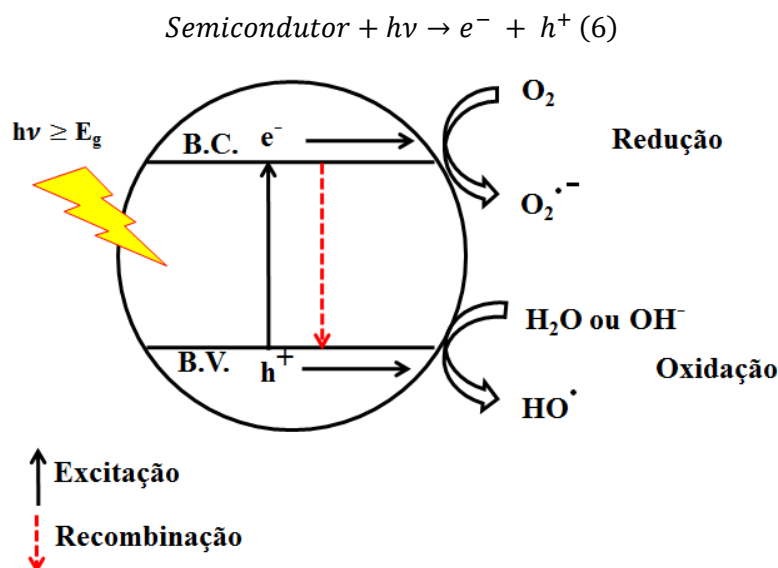
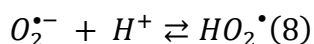
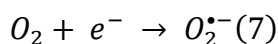
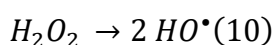
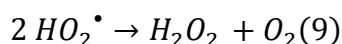


Figura 16. Diagrama representando a geração de espécies reativas no estudo da fotocatalise. Adaptado de YASMINA et al., (2014).

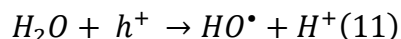
Em suspensões aquosas gaseificadas, o oxigênio é capaz de captar elétrons da banda de condução e formar o radical aniônico superóxido ($O_2^{\bullet-}$) que pode ser protonado para formar o radical hidroperóxido ($HO_2^{\bullet}$). Este íon superóxido pode não só participar na continuação do processo de oxidação, mas também impede a recombinação dos pares elétron-buraco, mantendo assim a neutralidade de elétrons no interior da molécula do semicondutor (AUGUGLIARO et al., 2006; AJMAL et al., 2014).



Desta forma, a recombinação elétron/buraco pode ser eficazmente prevenida e a duração de buracos prolongada. O $HO_2^{\bullet}$ pode levar à formação de H_2O_2 que dissocia-se em mais radicais hidroxila ($HO^{\bullet}$) altamente reativos, equação 9 e 10 (AUGUGLIARO et al., 2006; AJMAL et al., 2014).

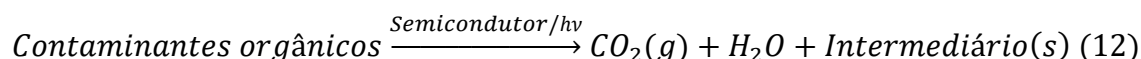


Os buracos fotogerados podem reagir com a molécula de água adsorvida ou ânion hidróxido (OH^-) para produzir radicais hidroxila (AUGUGLIARO et al., 2006; AJMAL et al., 2014):



Ambos os processos de oxidação e redução ocorrem na superfície do fotocatalisador (AJMAL et al., 2014). No entanto, deve-se notar que todas essas ocorrências em fotocatalise foram atribuídas à presença de oxigênio dissolvido e das moléculas de água. Sem a presença de moléculas de água, os radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) altamente reativos não podem ser formados impedindo assim a fotodegradação dos compostos orgânicos em fase líquida (CHONG et al., 2010).

O processo de fotodegradação de um composto orgânico utilizando semicondutores, pode ser representado pela equação 12 (CHONG et al., 2010):



Vários fatores podem afetar o processo fotocatalítico de corantes por semicondutores. Entre esses, destacam-se:

1. pH – tem um efeito importante na fotodegradação de corantes. Sua variação altera as cargas superficiais e, conseqüentemente, a adsorção do corante (BEHNAJADY et al., 2005; QAMAR et al., 2005; AJMAL et al., 2014).

2. Concentração do semicondutor – A degradação dos corantes se intensifica com o aumento da concentração do catalisador, o que caracteriza a fotocatalise heterogênea. Dessa forma, há um acréscimo do número de locais ativos na superfície, aumentando a formação de radicais $\text{OH}^\bullet$. No entanto, o excesso de catalisador torna a solução turva promovendo o bloqueio da radiação UV e impedindo que a reação proceda (WANG et al., 2008; MACEDO et al., 2007; AJMAL et al., 2014).

3. Concentração inicial do corante – Mantendo constante a concentração de catalisador e aumentando a quantidade inicial do corante, sua degradação é diminuída, desde que a ordem da reação seja diferente de zero (MACEDO et al., 2007; AJMAL et al., 2014).

4. Aditivos – A degradação fotocatalítica de corantes é também afetada pela presença de aditivos (Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Na^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , BrO_3^- , CO_3^{3-} , HCO_3^- , entre outros) na solução matriz (BEHNAJADY et al., 2005; QAMAR et al., 2005; ZHANG et al., 2004; AJMAL et al., 2014).

5. Temperatura – A literatura reporta efeito da temperatura sobre a atividade fotocatalítica (CANLE et al., 2005; LHOMME et al., 2005; CHATTERJEE et al., 2005; AJMAL et al., 2014). Em geral, com a elevação da temperatura há o aumento da recombinação dos portadores de carga e também do processo de dessorção de espécies reagentes adsorvidas, resultando na diminuição da atividade fotocatalítica.

Diante do exposto, no presente estudo os parâmetros de pH e tipo do catalisador foram variados de modo a avaliar a ação dos catalisadores.

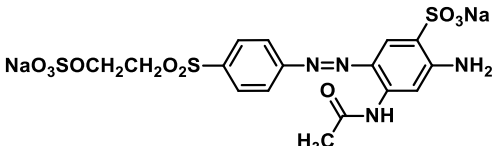
A literatura reporta o uso do estanato (Mg_2SnO_4) por Qin et al. (2015) no qual sintetizaram um nanocompósito de $\text{Mg}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ pelo método hidrotermal e avaliaram sua eficiência fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno, observando que a taxa de degradação do nanocompósito foi influenciada pela morfologia do material com 100% de degradação após 120 min exibindo um valor equivalente ao do TiO_2 comercial.

3.4 METODOLOGIA

3.4.1 Testes fotocatalíticos

O corante utilizado na reação fotocatalítica foi o remazol amarelo ouro (RNL), cedido pela empresa DyStar, em que algumas de suas propriedades estão na Tabela 9.

Tabela 9: Informações sobre o corante RNL

Características	RNL
Fórmula molecular	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_3\text{Na}_2$
Massa molecular (g/mol)	566
pK_a	3; 3,5; 6 Teixeira (2011)
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	411
Nomenclatura	Bis-sódio((4-((2-acetamido-4-amino-5-sulfonatofenil)diaznil)fenil)sulfonil)etilsulfato
Fórmula estrutural	

Os ensaios de descoloração fotocatalítica foram realizados em um reator confeccionado em madeira revestido com papel alumínio, com dimensões de 50 cm (comprimento) x 50 cm (largura) x 50 cm (altura), equipado com duas ventoinhas de entrada e saída de ar e com três

lâmpadas UVC (254 nm) da marca OSRAM, modelo Puritec HNS S 9W (Referência GCF9DS/G23/SE/OF), fixadas na parte superior do reator. O leito reacional de quartzo com capacidade de 150 mL de solução e agitação magnética foram utilizados para reação em batelada (Figura 17).

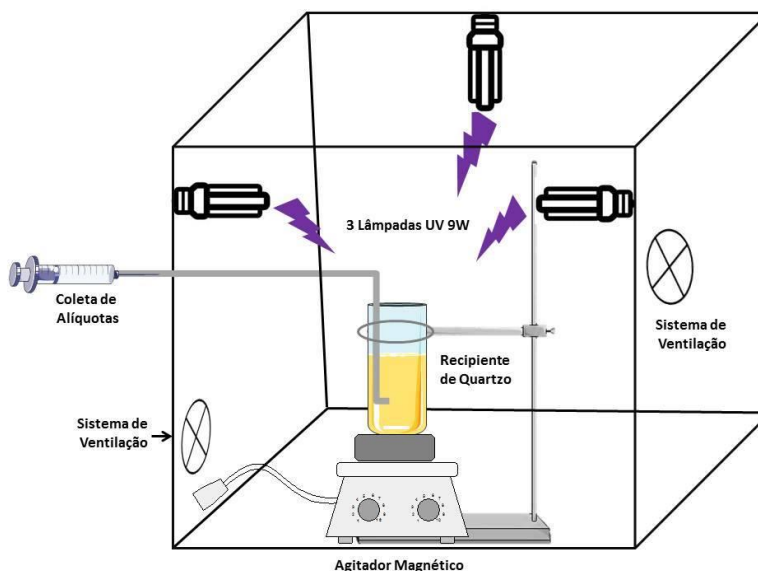


Figura 17. Esquema do reator.

Cada reação foi preparada utilizando 100 mL da solução do corante RNL na concentração de 10 mg L^{-1} em seu pH natural (pH 6,0) e em pH 3, a qual foi tamponada com o tampão ácido acético/acetato de sódio (2 mol L^{-1}). Como fotocatalisador, foi utilizado 66,7 mg dos materiais puro de Mg_2TiO_4 , Mg_2SnO_4 , suas respectivas misturas $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,25$; $0,50$; $0,75$), assim como o P25 Evonik (padrão internacional) e o MgCO_3 . Antes de iniciar a irradiação, o sistema reacional foi deixado sob agitação no escuro por 1 h a fim de atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção sendo, em seguida, irradiado por 5 h. Com o auxílio de uma seringa, foram retiradas alíquotas de 10 mL a cada 30 min, as quais foram centrifugadas por 10 min a 5000 rpm e armazenadas em frascos âmbar para serem analisadas em um espectrofotômetro UV-vis. O progresso da reação de descoloração foi feito monitorando a banda em 411 nm que é atribuída à ligação $-\text{N}=\text{N}-$ (grupo azo) do corante RNL (SALES et al., 2014). O percentual de descoloração foi calculado usando a equação 16, onde C_0 é a concentração inicial e C_f é a concentração final do corante, todos em (mg L^{-1}).

$$\text{Descoloração \%} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (16)$$

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Aplicação dos fotocatalisadores na descoloração da solução contendo azo-corante

A descoloração fotocatalítica das soluções foi monitorada medindo-se a absorbância em 411 nm que corresponde ao máximo de absorção do corante na região do visível, atribuída à quebra da ligação do grupo cromóforo (-N=N-) ligado a sistemas aromáticos na molécula do corante (SALES et al., 2014; AJMAL et al., 2014). A eficiência fotocatalítica dos pós de Mg_2SnO_4 , $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$, $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_4$, $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_4$ e Mg_2TiO_4 foi avaliada frente à descoloração do corante RNL em solução e quantificada a partir do espectro de absorção da solução deste corante. Como os materiais possuem energia de *band gap* menor do que a energia da lâmpada UVC, estes podem ser aplicados na fotocatalise.

A Figura 18 apresenta os espectros de UV-Vis obtidos para a descoloração do corante RNL, utilizando o tempo de até 300 min para todas as amostras, exceto para o dióxido de titânio (TiO_2) comercial P25 Evonik que foi de até 120 min.

Nos testes de fotólise (figura 19 a), realizados na ausência de catalisador, observou-se que houve descoloração de 6% do corante como mostra a banda em 411 nm, que teve sua absorbância reduzida no tempo de 300 min. Os resultados de fotocatalise estão expostos nas Figuras 18 a 20.

Os resultados indicam uma eficiência de 79% de descoloração do corante RNL quando em contato com o Mg_2SnO_4 , levando a uma solução praticamente incolor ao final do teste fotocatalítico decaindo linearmente com o tempo de irradiação. Já o TiO_2 comercial P25 Evonik obteve uma eficiência de 95%. Diante dos resultados, conclui-se que o Mg_2SnO_4 é bastante eficiente na fotodescoloração do corante RNL, sendo considerado um material promissor no processo fotocatalítico. A literatura reporta apenas o trabalho de Qin et al. (2015) os quais sintetizaram o $\text{Mg}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ e avaliaram a sua eficiência fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno, obtendo 100 % de degradação após 120 min.

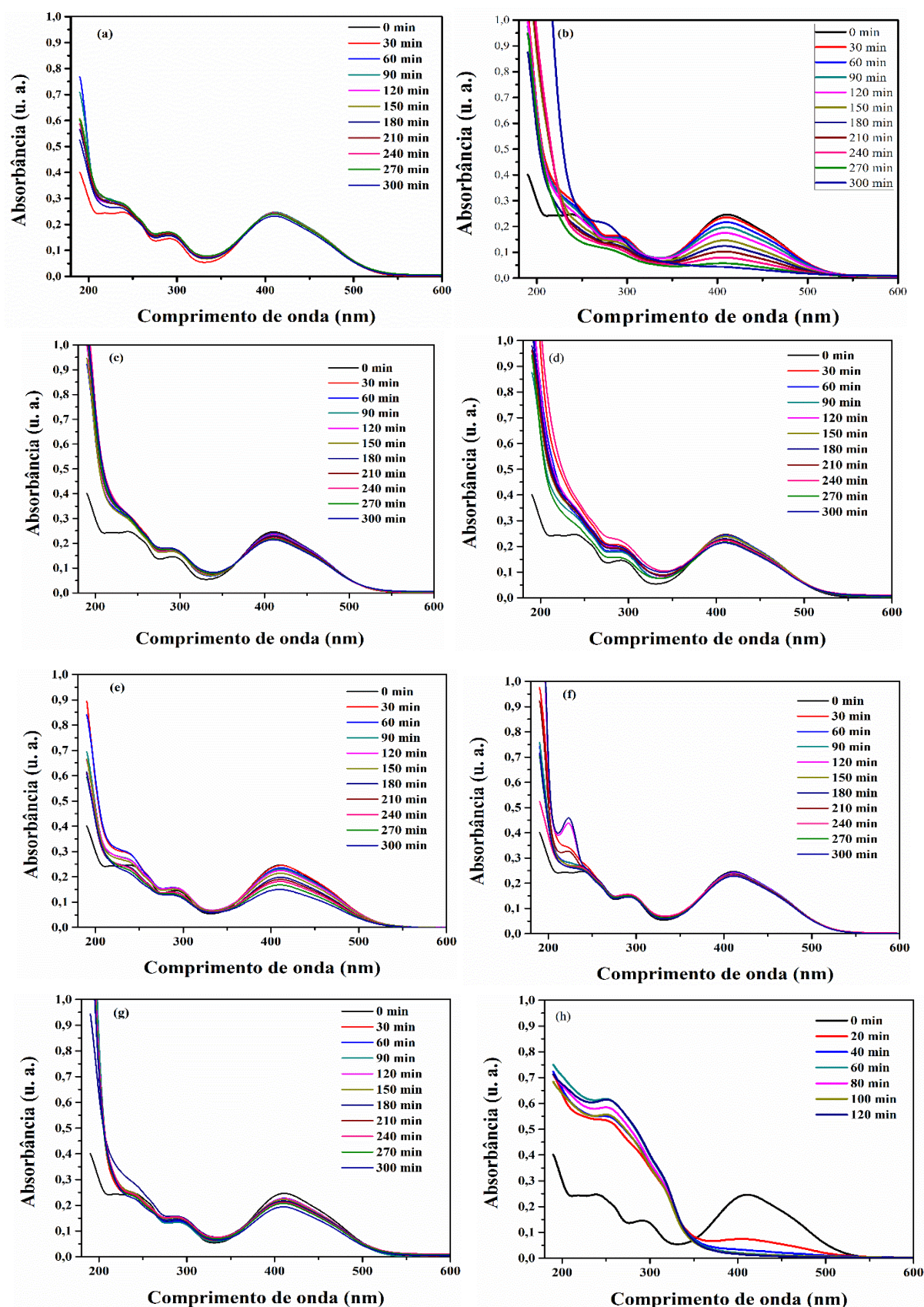


Figura 18. Espectros de UV-Vis das soluções do corante a 10 mg L^{-1} e massa de catalisador $66,7 \text{ mg}$, em pH 6 (a) fotólise sem catalisador, (b) Mg_2SnO_4 , (c) $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$, (d) $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_4$, (e) $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_4$, (f) Mg_2TiO_4 , (g) MgCO_3 e (h) P25.

Para as soluções sólidas pode-se observar que as amostras de $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$ e $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_4$ apresentaram o mesmo grau de descoloração (13%). Estes materiais apresentam-se desordenados no Raman, sendo que essa desordem pode gerar níveis intermediários no *band gap* que favorece a recombinação dos pares elétron-buraco, reduzindo a atividade fotocatalítica. Já o $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_4$ obteve 39% de descoloração, ou seja, mais elevada do que as outras soluções sólidas, mesmo apresentando uma menor área superficial.

Já o Mg_2TiO_4 apresentou menor grau de descoloração (7%) para o tempo máximo, quando comparado aos demais fotocatalisadores já mencionados. Cabe ressaltar que, após 60 min de contato do catalisador com a solução, no escuro, o espinélio apresentou coloração amarelada, indicando que ocorre adsorção do corante no sólido, que levou a uma descoloração de 2,4%, o que equivale a cerca de 35 % do total da descoloração obtida ao final da fotocatalise. A mesma mudança de cor não foi observada para o Mg_2SnO_4 , que teve, após o processo adsorptivo sem irradiação, 1,2% de descoloração, apesar da maior área superficial desse espinélio. O que parece estar acontecendo no Mg_2TiO_4 , é uma competição dos mecanismos direto e indireto, e que o direto é mais favorecido, já que o material adsorve o corante, que por impedimento estérico, pode dificultar a adsorção das moléculas de H_2O , O_2 e/ou $\text{HO}^\bullet$, responsáveis pelo mecanismo indireto.

Fez-se o teste utilizando o carbonato de magnésio, pois o mesmo apareceu como fase secundária, conforme observado no espectro de infravermelho do catalisador Mg_2SnO_4 , que por sua vez, apresentou uma melhor eficiência fotocatalítica. O MgCO_3 levou a 3,5 % de descoloração da solução ao final de 1 h de contato sem irradiação. Após mais 4 h de irradiação foi obtido 21% de descoloração.

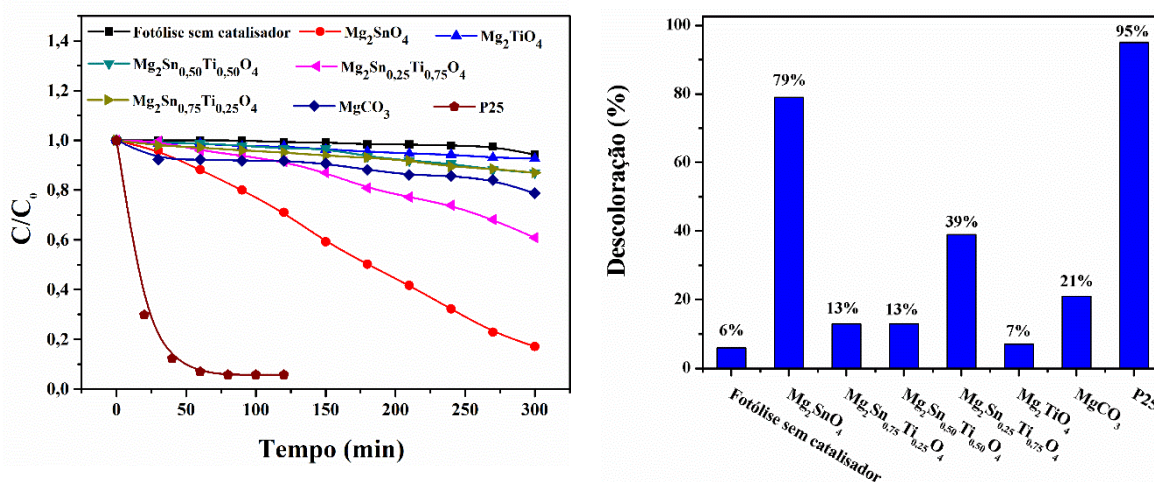


Figura 19. Comparação da descoloração referente à banda em 411nm para as amostras e os percentuais.

Os resultados de fotodegradação são apresentados na Figura 20, referente à variação nas intensidades das bandas em 238 e 292 nm.

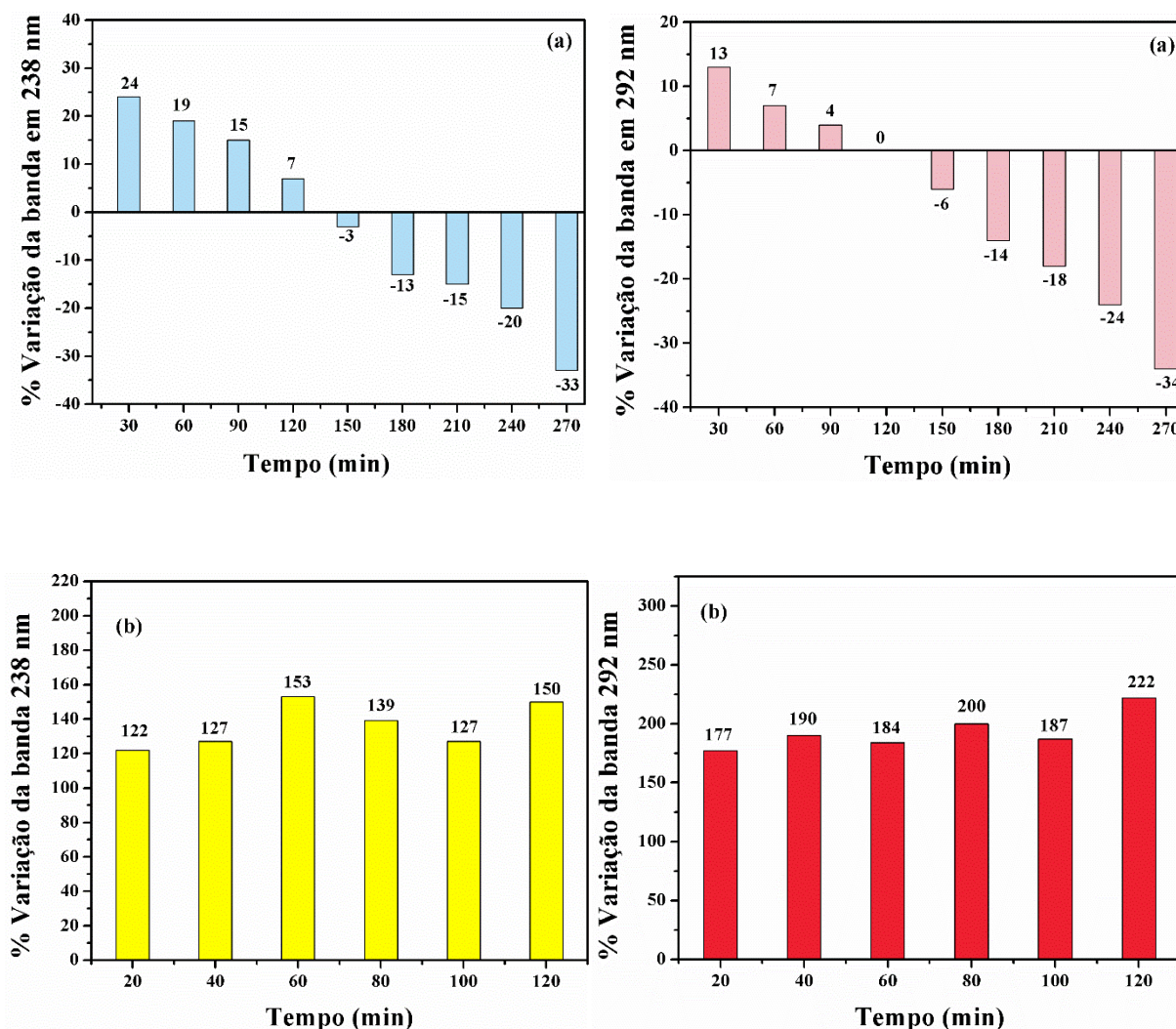


Figura 20. Percentuais de diminuição das bandas com máximo em 238 e 292 nm da solução do corante em pH 6. (a) Mg_2SnO_4 e (b) P25.

Os gráficos a e b da Figura 20 indicam que o P25 não degrada completamente o corante, conforme indicado pelo aumento do percentual de variação das bandas de 238 e 292 nm. O aumento é indicativo da formação de subprodutos. Por outro lado, o Mg_2SnO_4 , apesar de descolorir em menor proporção, também parece degradar o corante.

Para um estudo comparativo foi realizado os testes em pH 3, já que esse parâmetro tem um grande efeito sobre a eficiência na fotodegradação de corantes, conforme apresentado nas Figuras 21 a 23. Para esta análise, foram feitos testes utilizando o corante sem catalisador e com os catalisadores Mg_2SnO_4 , $MgCO_3$ e P25.

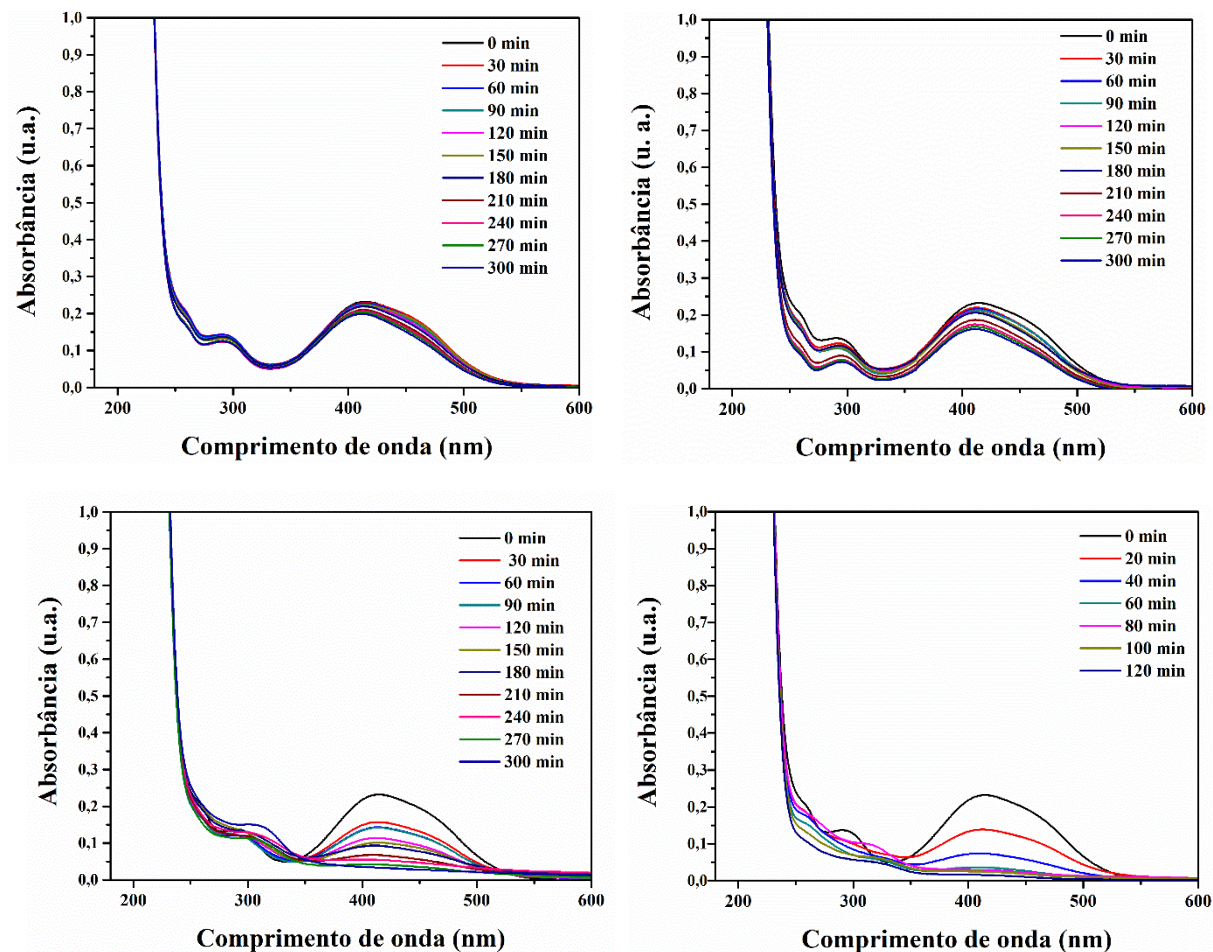


Figura 21. Espectros de UV-Vis das soluções do corante em pH 3 após fotocatalise (a) fotólise sem catalisador, (b) MgCO_3 , (c) Mg_2SnO_4 e (d) P25.

O carbonato de magnésio solubilizou em pH 3 ao fazer o teste fotocatalítico, levando a um processo homogêneo, obtendo 31% de descoloração.

O Mg_2TiO_4 foi testado em pH 3, porém o resultado encontrado foi inferior ao obtido em pH 6. Logo a mudança do pH não favoreceu a eficiência fotocatalítica, sendo assim os demais catalisadores produzidos não foram testados. Em pH 3, a superfície do Mg_2TiO_4 apresenta-se protonada ($\Delta\text{pH} \cong 5$) enquanto a molécula do corante encontra-se carregada negativamente devido à desprotonação do grupo sulfônico favorecendo a adsorção e dificultando o mecanismo indireto de fotocatalise.

Quando ajusta-se o pH da solução do corante para 3, a banda de 238 nm aumenta de intensidade pois a solução do corante RNL foi preparada com adição do tampão ácido acético/acetato de sódio.

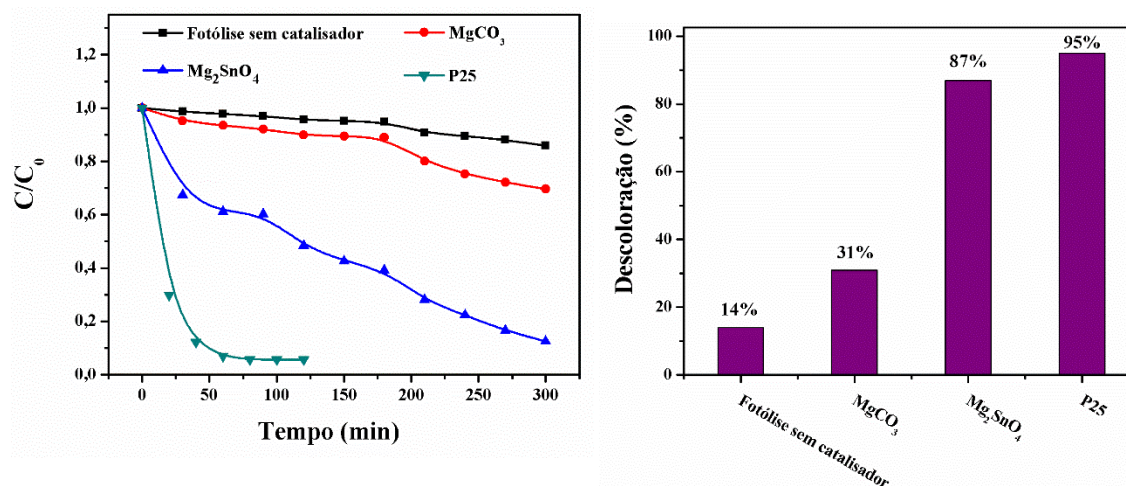


Figura 22. Comparação da descoloração referente à banda em 411 para as amostras e os percentuais.

Com a mudança do pH tanto o P25 quanto o Mg₂SnO₄ descolorem (Figura 22) e degradam (Figura 23) o corante. Como a superfície do fotocatalisador apresenta-se mais carregada positivamente, a adsorção da H₂O pode ser favorecida. Acredita-se que a adsorção do corante seja baixa, já que não é observada mudança na coloração do catalisador após o contato de 60 min com a solução do corante, no escuro.

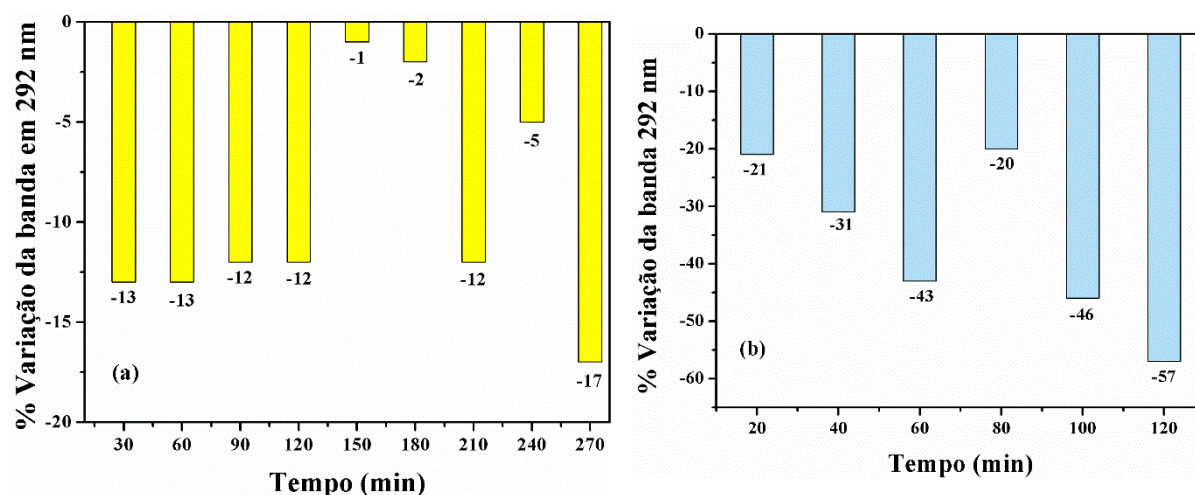


Figura 23. Percentuais de diminuição da banda com máximo em 292 nm da solução do corante em pH 3. (a) Mg₂SnO₄ e (b) P25.

3.6 CONCLUSÃO

O Mg_2SnO_4 apresentou o melhor resultado dos fotocatalisadores sintetizados, com 87% e 79% de descoloração em pH 3 e 6 com o tempo de 300 min, respectivamente. A redução do pH proporciona uma melhor eficiência fotocatalítica. O P25 apesar de apresentar 95% de descoloração em pH 6 não degrada o corante. Por outro lado, o Mg_2SnO_4 , apesar de descolorir em menor proporção, também parece degradar o corante. O Mg_2TiO_4 apresentou 7% de fotodescoloração em pH 6, o que pode ser devido a uma competição dos mecanismos direto e indireto, sendo o direto mais favorecido, pelo fato de o Mg_2TiO_4 adsorver o corante no teste no escuro dificultando a adsorção das moléculas de H_2O , O_2 e/ou $\text{HO}^\bullet$, responsáveis pelo mecanismo indireto. Diante dos resultados, o Mg_2SnO_4 apresenta-se como um material promissor na degradação do corante RNL.

Capítulo 4

*Avaliação da antiadesão
microbiana*

4.1 INTRODUÇÃO

As bactérias patogênicas apresentam vários mecanismos de defesa contra agentes antimicrobianos e resistência a drogas comercializadas na atualidade. Dentre os mecanismos de defesa bacterianos, pode-se citar a formação de biofilmes. Biofilmes são associações de micro-organismos e de seus produtos extracelulares, que se encontram aderidos a superfícies bióticas ou abióticas. Tal organização garante uma resistência de 100 a 1000 vezes maior contra antibióticos, se comparado ao estado planctônico (MAH et al., 2001; FARÍÑAS et al., 2008; MADIGAN et al., 2010). Por serem responsáveis por uma série de doenças crônicas e demonstrarem extrema resistência a antibióticos e ao sistema imunológico do hospedeiro, acarretarem altas taxas de mortalidade, aumento no tempo de internação e nos gastos do sistema de saúde, representam um dos grandes desafios da saúde pública (LEWIS, 2001; FUX, et al., 2003).

De acordo com Trentin et al. (2003) estima-se que aproximadamente 80% das infecções estejam associadas a biofilmes, especialmente envolvendo o uso de biomateriais. Consequentemente, grandes esforços são destinados à busca de terapias capazes de prevenir ou eliminar biofilmes patogênicos. A pesquisa de novos compostos, novos mecanismos de ação e a criação de materiais com superfícies que agem evitando a adesão celular e consequente formação de biofilmes tem se tornado cada vez mais comum na química e engenharia de materiais.

A adesão de micro-organismos a superfícies ocorre rapidamente e frequentemente, a limpeza e desinfecção dessas superfícies não ocorre de forma suficiente para impedir que essa adesão ocorra. Na fase inicial do processo são determinantes as propriedades superficiais (carga e hidrofobicidade) e a morfologia (rugosidade e porosidade) dos materiais. É fundamental selecionar materiais adequados bem como desenvolver produtos e protocolos de desinfecção mais eficientes como uma forma de prevenir e/ou evitar a adesão bacteriana (TEIXEIRA et al., 2015).

Para se obter um material que impeça, ou pelo menos que possa minimizar a adesão bacteriana, deve-se modificar as suas propriedades superficiais. Os materiais podem ser cobertos ou impregnados com agentes antimicrobianos ou alterada a sua hidrofobicidade e/ou rugosidade. A hidrofobicidade de uma superfície traduz a sua afinidade/repulsão em relação à água, e sabe-se que o processo de adesão depende da hidrofobicidade, do meio e da bactéria. Por seu lado, a rugosidade está relacionada com a topografia do material podendo

aumentar/reduzir a área superficial de contato e potencial/restringir a existência de locais protegidos favoráveis à colonização microbiana (TEIXEIRA et al., 2015).

Vários biomateriais, naturais (animal, vegetal ou humano) ou sintéticos (metais, cerâmicos ou polímeros) têm demonstrado propriedades antimicrobianas através de diversos mecanismos. São exemplos destes materiais o TiO_2 , ZnO , fulereno, quitosana, nanotubos de carbono e nanopartículas de prata (MAHDAVI et al., 2013; BEHERA et al., 2013; DWIVEDI et al., 2014; ZHANG et al., 2014; ARAKHA et al., 2015; HAMILTON, 1988; FLEMMING et al., 1991; CAMPER et al., 1994).

Em relação aos espinélios, foram avaliadas as atividades antimicrobianas do NiFe_2O_4 (RANA et al., 2005; RAWAT et al., 2007) e CoFe_2O_4 (KOOTI et al., 2013; KOOTI et al., 2015). Por sua vez, os espinélios em estudo no presente trabalho ainda não foram avaliados.

4.2 OBJETIVO

Avaliar a adesão microbiana nos pós cerâmicos de $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$).

4.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.3.1 Adesão microbiana

A formação de biofilmes bacterianos foi identificada por Antony van Leeuwenhoek, em 1675, ao examinar “pequenos animais” de uma amostra raspada de dentes humanos, mas foi a partir da década de 1970 que vários estudos foram desenvolvidos para identificar e entender a sua formação (TRENTIN et al., 2013). Entretanto, a maioria das bactérias encontradas nos ecossistemas naturais ou patogênicos não cresce como células individuais, mas em comunidades estruturadas como organismos pseudomulticelulares ou biofilmes (TRENTIN et al., 2013).

A adesão bacteriana é o primeiro estágio na formação de biofilmes, seja em uma superfície abiótica (sem vida, como plásticos e metais) ou biótica (como células e tecidos animais ou vegetais). A adesão pode ser reversível ou irreversível. A adesão reversível (ou adesão primária) de uma bactéria a uma superfície abiótica é, geralmente mediada por interações físico-químicas não específicas, enquanto que a adesão a superfícies bióticas é

normalmente mediada por mecanismos moleculares específicos de ancoragem (DUNNE, 2002; TRENTIN et al., 2013).

A atração inicial das células bacterianas planctônicas e uma superfície abiótica ocorre de forma aleatória, através do movimento browniano e da força gravitacional ou, de modo dirigido, via quimiotaxia e mobilidade, através de flagelos e pili (TRENTIN et al., 2013). As interações físico-químicas não específicas envolvidas na adesão reversível, incluem as forças hidrodinâmicas, interações eletrostáticas, forças de van der Waals e interações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio e por adesinas (DUNNE, 2002).

Uma vez que o organismo e a superfície atingem uma proximidade crítica (geralmente <1 nm), a determinação final da adesão depende da soma das forças atrativas ou repulsivas gerada entre as duas superfícies. Essas interações eletrostáticas tendem a favorecer a repulsão, porque a maioria das bactérias e superfícies inertes são carregadas negativamente. Por outro lado, as interações hidrofóbicas provavelmente têm maior influência sobre o resultado da adesão primária. A repulsão entre duas superfícies pode ser superada através de interações do tipo ligações de hidrogênio, pontes de cálcio ou por interações moleculares específicas, mediadas por adesinas (KATSIKOIANNI et al., 2004).

O processo de comunicação entre bactérias é conhecido como *Quorum sensing* (QS) que envolve a produção, detecção e resposta a moléculas sinalizadoras extracelulares chamadas autoindutoras. Conforme a densidade populacional bacteriana aumenta, essas moléculas autoindutoras podem se acumular no meio ambiente e as bactérias monitoram essas informações para rastrear alterações em seus números de células e coletivamente alterar a expressão genética. O QS controla os genes que direcionam as atividades que são benéficas quando realizados por grupos de bactérias atuando em sincronia. Processos controlados por QS incluem a bioluminescência, esporulação, a competência, a produção de antibiótico, a formação de biofilme, e fator de virulência (RUTHERFORD et al., 2012).

Após a adesão primária, as células fracamente ligadas consolidam o processo de adesão produzindo exopolissacarídeos; etapa essa conhecida como adesão irreversível (ou adesão secundária) (STOODLEY et al., 2002).

Diversos fatores contribuem para a adesão de uma bactéria a uma determinada superfície, tais como a fisiologia do microrganismo, fatores de crescimento e a natureza do substrato (MACEDO, 2006).

4.4 METODOLOGIA

4.4.1 Testes microbianos

Os testes de adesão bacteriana dos materiais produzidos foram realizados no Laboratório de Biologia Bucal (LABIAL), do Programa de Pós-graduação em Odontologia/CCS/UFPB.

4.4.1.1 Preparação do inóculo microbiano

Os ensaios microbiológicos foram conduzidos utilizando cepas obtidas da *American Type Culture Collection* para quatro espécies bacteriana e uma fúngica: *Streptococcus mutans* UA159, *Staphylococcus aureus* ATCC 15656, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 e *Candida albicans* ATCC 1106.

As cepas bacterianas foram inoculadas em meio BHI-caldo (Brain Heart Infusion Broth HiMedia™), usando-se 600 µL de massa bacteriana (em estoque e conservado em glicerol sob refrigeração) em 7 mL de BHI-caldo por 24 horas para *S. mutans* em microaerofilia e 48 horas para as demais cepas bacterianas em aerofilia, todos a 37 °C. Já a cepa de *C. albicans* que é um fungo foi inoculada em meio Sabouraud-caldo (Sabouraud Dextrose Broth HiMedia™).

Encerrado o período de incubação, cada inóculo bacteriano e fúngico foi centrifugado a 5000 RPM por 10 minutos. Foi descartado o sobrenadante e a massa microbiana suspensa em solução salina a 0,9% previamente esterilizada. Os inóculos microbianos suspensos em solução salina foram colocados em 0,5 da escala de McFarland, equivalente a 10^8 UFC/mL (10^6 UFC/mL para fungos) utilizando espectrofotômetro UV-Vis FLUOstar OPTIMA. Para medir a absorbância utilizou-se comprimento de onda de 640 nm. O valor de absorbância que corresponde a 0,5 da escala de McFarland (10^8 UFC/mL) é de 0,135 para bactérias. Para fungos, valor de absorbância que corresponde a 0,5 da escala de McFarland (10^6 UFC/mL), cuja variação é de 0,100 (ISENBERG, 2004; MCFARLAND, 1907).

4.4.1.2 Testes de adesão

Para a avaliação da adesão bacteriana nas amostras sintetizadas, foram feitas análises quantitativas dos percentuais de bactérias viáveis. Essa contagem visa analisar os percentuais de células vivas (ou ao menos viáveis) contidas em um biofilme bacteriano formado sobre superfície dos corpos de provas.

Para a realização dos testes microbiológicos 200 mg dos sólidos sintetizados foram comprimidos com um pistão a 60 kN/mm^2 produzindo corpos de prova de 12 mm de diâmetro e 1 mm de espessura.

Os testes microbiológicos foram realizados com a utilização de placas de cultura de células de 24 poços de fundo chato, onde foram adicionados 1,6 mL da solução de BHI-caldo e 0,4 mL de inóculo microbiano na Escala de McFarland. Nesses poços foram depositados os corpos de prova e em seguida as placas foram colocadas na estufa a uma temperatura de 37°C por 24 horas para viabilizar o crescimento bacteriano e a formação do biofilme (sempre respeitando as condições de aerofilia e microaerofilia para cada micro-organismo).

Após o período de 24 h de crescimento, os corpos de provas foram colocados dentro de placas de fundo chato contendo um volume de 2 mL de solução salina a 0,9%. Em seguida essa placa foi levada para o sonificador por dois minutos, para que ocorresse a dispersão dos biofilmes formados.

4.4.1.3 Preparo da curva de calibração (referência) para análise por fluorescência

Passado o período de incubação até ser atingida a fase estacionária do crescimento microbiano, cada tubo teve seu conteúdo dividido para um segundo tubo tipo falcon de 15 mL autoclavado. O segundo tubo foi marcado e ambos foram centrifugados por 10-15 min a 5.000 rpm).

O sobrenadante de ambos os tubos foi removido acrescentando-se a um dos tubos 5 mL de solução salina a 0,9%. Ao outro tubo, foi acrescentado 200 μL de solução salina 0,9% esterilizada, seguido de vortex até homogeneização da massa microbiana do fundo com a solução salina. Em seguida, adicionou-se 4,8 mL de álcool isopropílico a 70% (para promover morte celular), novamente seguido de vortex. Ambos os tubos foram transferidos para a estufa microbiológica por 1 hora, com agitação em vortex a cada 10 minutos.

Decorrido o tempo de 1 hora, o segundo tubo foi centrifugado por 10-15 min em 5000 rpm. O sobrenadante foi descartado e a massa bacteriana suspensa em solução salina esterilizada a 0,9%. Ambos os inóculos (do tubo 1: exposto à salina desde o início; e do tubo 2: exposto a salina após um período de exposição ao álcool isopropílico) bacteriano ou fúngico tiveram suas concentrações ajustadas para a Escala de MacFarland por espectrofotometria (absorbância) em aparelho OPTIMA usando placas de fundo chato de 96 poços.

Após determinar e padronizar a concentração da massa bacteriana, preparou-se uma curva de calibração a ser usada como referência para as leituras dos poços, contendo os corpos

de prova analisados, fazendo-se uma combinação entre bactérias vivas e mortas, em volumes diferentes.

Tomando-se a bactéria viva como referência, a curva foi preparada com a seguinte concentração em tubos eppendorf:

- Tubo 1: 0 μ L de micro-organismos vivos + 100 μ L de micro-organismos mortos;
- Tubo 2: 20 μ L de micro-organismos vivos + 80 μ L de micro-organismos mortos;
- Tubo 3: 50 μ L de micro-organismos vivos + 50 μ L de micro-organismos mortos;
- Tubo 4: 80 μ L de micro-organismos vivos + 20 μ L de micro-organismos mortos;
- Tubo 5: 100 μ L de micro-organismos vivos + 0 μ L de micro-organismos mortos;

A mistura de cada tubo foi transferida para uma placa preta (Greiner) de 96 poços apropriada para fluorescência, pipetando-se 30 μ L individualmente em cada poço da placa preta (FLUOTRACTM, GreinerBio-One, Ray Lab, New Zealand) própria para fluorescência.

Todo o experimento de fluorescência foi realizado com o mínimo de luz. Para cada poço de leitura da curva de calibração ou dos poços contendo o material a ser analisado, foi acrescentado 30 μ L do reagente de fluorescência (SYTO[®] 9 + Iodeto de Propídeo) do kit de LIVE/DEAD[®] BacLight[™] Bacterial Viability L13152 (Invitrogen, Molecular Probes, Eugene, Estados Unidos) (BERNEY et al., 2007). Cada componente do kit foi diluído antes em tubos tipo falcon contendo 2,5 mL de água deionizada estéril sempre protegidos da luz por papel alumínio.

Após cada poço contendo a substância a ser analisada ter sido exposto ao reagente de fluorescência, esta foi coberta com tampa preta para evitar ao máximo qualquer exposição à luz por 10 minutos antes de se fazer a leitura no modo de fluorescência (FLUOstar OPTIMA- BMG LABTECH).

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1 Avaliação da antiadesão microbiana

As bactérias são classificadas em Gram-positivas ou Gram-negativas em função da diferença na arquitetura da parede celular (ARAÚJO et al., 2010).

A parede celular das bactérias Gram-positivas consiste de uma camada espessa de peptidoglicano (~30 nm). A superfície do peptidoglicano é coberta, principalmente, por

polissacarídeos neutros e ácidos, grande número de diferentes proteínas e ácidos teicoicos (ARAÚJO et al., 2010). Predominam, na superfície, cargas positivas. As bactérias *S. aureus* e *S. mutans* são Gram-positivas.

Por sua vez a parede celular das bactérias Gram-negativas apresentam estrutura e composição da membrana mais complexa. A camada de peptidoglicano é mais fina (~10 nm) e a superfície externa da célula possui uma membrana consistindo de proteínas, lipopolissacarídeos e fosfolipídeos. Uma característica atípica da membrana externa de bactérias Gram-negativas é a distribuição assimétrica dos lipídeos sobre as faces externa e interna. A face externa da membrana contém todos os lipopolissacarídeos (LPS), enquanto a face interna contém a maioria dos fosfolipídeos. Os LPS contêm mais carga por unidade de área que os fosfolipídeos e a maioria desta carga é aniônica em pH neutro, devido à exposição de grupos carboxil e fosforil que podem ser ionizados. A face externa é altamente carregada e altamente interativa com cátions. Os grupos carboxil e fosforil conferem à superfície celular uma densidade de carga negativa. Uma vez que a superfície celular está em contato direto com o ambiente, os grupos carregados dentro da camada da superfície são capazes de interagir com os íons ou moléculas carregadas presentes no meio externo. Como resultado, os cátions podem tornar-se atraídos eletrostaticamente e ligarem-se na superfície celular. Os locais responsáveis pela ligação de metais no micro-organismo são provavelmente nestes grupos carboxil dentro do peptidoglicano, assim como nos grupos fosforil de ácidos teicoicos e teicurônicos presentes nas superfícies bacterianas (ARAÚJO et al., 2010). As bactérias *P. aeruginosa* e *E. coli* são Gram-negativas.

A carga da superfície bacteriana varia de acordo com a espécie e é influenciada pelas características do meio de crescimento, como pH e força iônica, idade da bactéria e estrutura da superfície. O nível de dissociação de grupos carboxil, amino e fosfato na parede celular não é somente determinado pelo pH, mas também pela concentração da solução eletrolítica. A magnitude das interações eletrostáticas diminui com aumento da força iônica devido à blindagem das cargas da superfície. As interações eletrostáticas perdem sua influência quando há forte força iônica (ARAÚJO et al., 2010).

A superfície celular bacteriana exerce importante função no estágio inicial de adesão das células. As condições de crescimento afetam o sistema de síntese da parede que, por sua vez, afetam os polímeros aniônicos e as enzimas presentes na parede do micro-organismo. Características da superfície dependem do pH da cultura e do estado energizado da membrana.

Mudanças nas propriedades de superfície induzidas por diferentes valores de pH do ambiente de crescimento podem explicar aumento na adesão à superfície (ARAÚJO et al., 2010).

O potencial zeta é importante nos estudos de química de superfície, visto que pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de sistemas coloidais. O potencial zeta de célula bacteriana é, em geral, negativo e uniforme na superfície celular, uma vez que a carga na parede bacteriana é homogênea. Em geral, o potencial zeta de bactérias varia de -10 a -90 mV (ARAÚJO et al., 2010).

O aço inoxidável é uma liga que contém de 18 a 20% de cromo; 8,0 a 10,5% de níquel e o restante de ferro. Por um fenômeno denominado passivação, o cromo, devido à sua alta afinidade com o oxigênio, tende a se combinar com este formando uma fina camada de óxido de cromo, com aproximados 4 nm de espessura. Esta camada passiva é a responsável pela resistência à corrosão e pela hidrofobicidade do aço inoxidável. Neste contexto, em se tratando da adesão inicial, então, quanto mais hidrofóbica for a célula bacteriana, maior a sua capacidade de se ligar diretamente a esta superfície (BOARI et al., 2009).

Os diferentes graus de hidrofobicidade de uma célula são conferidos por fatores de virulência associados à adesão, como pili, fímbrias e flagelos, bem como pela membrana externa, em gram-negativos, e os diferentes graus de eletronegatividade conferidos pela presença de grupos funcionais polares, como fosfatos, carboxilas, hidroxilas e ácido teicoico. Desta forma, bactérias Gram-negativas, devido a suas estruturas peculiares, apresentariam uma vantagem competitiva, quando comparadas a Gram-positivas, no que diz respeito à adesão inicial, colonização da superfície e formação do biofilme (BOARI et al., 2009).

A avaliação da adesão celular no biofilme e sua quantificação normalmente é feita por técnicas como fluorescência ou microscopia confocal (PALMER JR et al., 2006) ou por outros reagentes que permitem avaliar a presença de células vivas e mortas por meio da detecção da integridade da membrana microbiana (NETUSCHIL et al., 2014).

A técnica de fluorescência permite quantificar a biomassa bacteriana viável, de modo a confirmar a atividade antimicrobiana dos grupos testados (FILOCHE et al., 2007; NETUSCHIL et al., 2014).

A técnica funciona por meio da exposição das amostras a uma combinação de dois corantes fluorescentes dicromáticos (SYTO 9 e iodeto de propídio). Os corantes diferem quanto às suas características espectrais e à capacidade de penetração das células bacterianas saudáveis (SANTOS, 2013; NETUSCHIL et al., 2014).

Quando usado, isoladamente, o SYTO 9 (verde) geralmente rotula ambos os microrganismos vivos e mortos. No entanto, o iodeto de propídio (vermelho) penetra apenas nas células com membranas danificadas, causando uma redução na fluorescência do corante SYTO 9 (por ter mais afinidade como DNA), permitindo a identificação dos microrganismos mortos quando os dois corantes estão presentes na amostra. A excitação/emissão máximas para estes corantes são cerca de 480/500 nm para SYTO 9 e 490/635 nm para o iodeto de propídio (SANTOS, 2013; NETUSCHIL et al., 2014).

O aço inoxidável foi selecionado como controle negativo para avaliação da adesão microbiana e formação de biofilme, por esta ser muito empregado em diversas aplicações em ambiente hospitalar, indo de mesas a instrumentos cirúrgicos. Assim como no capítulo anterior também foram realizados testes com carbonato de magnésio pois apresenta-se como fase secundária no Mg_2SnO_4 .

Nesse trabalho não foram realizados os ensaios com o controle positivo (como exemplo as nanopartículas de prata), com medição das variações de pH pontualmente ou contato dos materiais com os agentes saneantes (tais como clorexidina, sal quaternário de amônio e álcool 70%) para depois realizar o crescimento microbiano.

Nos ensaios com *S. aureus* (Figura 24) os materiais sintetizados apresentaram baixa adesão bacteriana em relação ao grupo controle que é o aço inoxidável. Inicialmente houve a redução do número de células viáveis com a adição do titânio no espinélio, porém a amostra contendo 75 % de titânio apresentou um aumento na adesão. O que possivelmente pode estar acontecendo é o favorecimento das interações eletrostáticas entre a superfície sólida e as células microbianas.

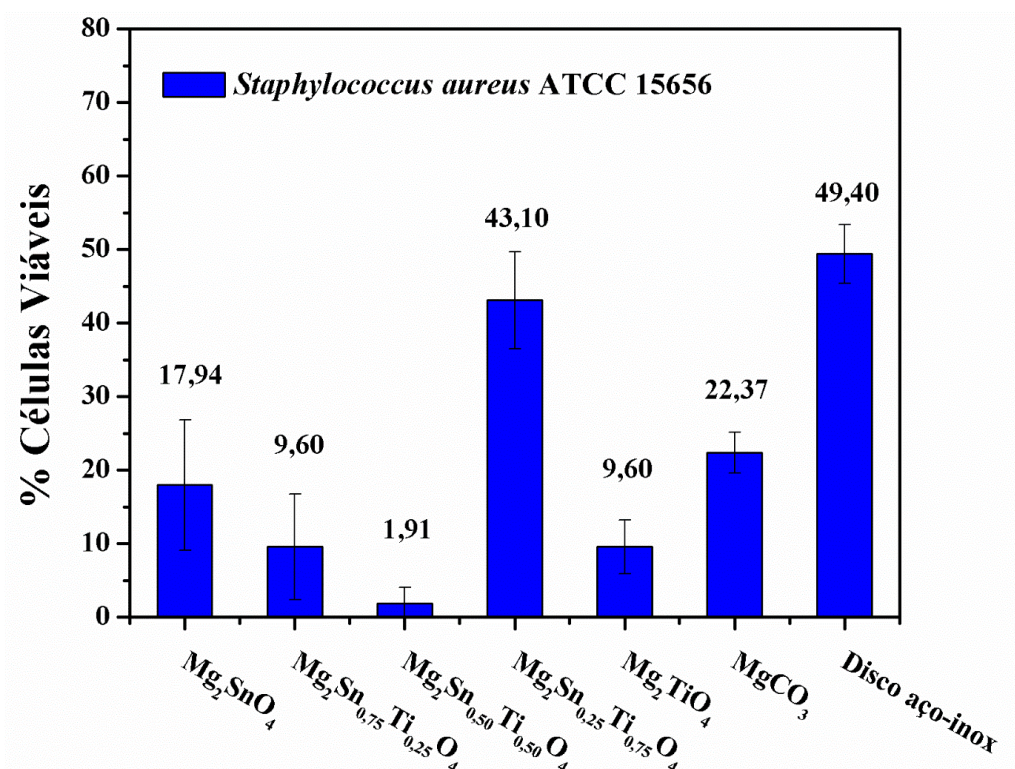


Figura 24. A quantificação da viabilidade celular bacteriana dos corpos de prova de Mg₂Ti_{1-x}Sn_xO₄.

Tabela 10: Comportamento das superfícies dos materiais em relação ao pH $7,4 \pm 0,2$ do meio de cultura das bactérias.

Sistema	pH _{PCZ}	pH do meio	Superfície do espinélio	ΔpH
Mg ₂ SnO ₄	7,8	<pH _{PCZ}	+	+0,3
Mg ₂ Sn _{0,75} Ti _{0,25} O ₄	7,2	≈ pH _{PCZ}	+/-	0
Mg ₂ Sn _{0,50} Ti _{0,50} O ₄	6,9	>pH _{PCZ}	-	-0,2
Mg ₂ Sn _{0,25} Ti _{0,75} O ₄	7,2	≈ pH _{PCZ}	+/-	0
Mg ₂ TiO ₄	8,0	<pH _{PCZ}	+	+0,6

Para a *S. mutans* (Figura 25) as amostras contendo o maior teor de titânio apresentaram alta inibição da adesão chegando a 100% (ou seja 0% de células viáveis aderidas à superfície). A inoculação dessa bactéria ocorreu em microaerofilia referindo-se às condições de baixíssimas concentrações de oxigênio que a bactéria necessita para o seu desenvolvimento. Estes valores podem ser interessantes para aplicações odontológicas e até corrobora o uso do titânio na odontologia (PRASAD et al., 2015; ÖZYILDIZ et al., 2010; CAI et al., 2013). A *S. mutans* ocasiona flutuações no pH, causada por ácidos principalmente pelo ácido láctico, o que pode levar a alterações na superfície do sólido, que por sua vez, influencia no processo de adesão.

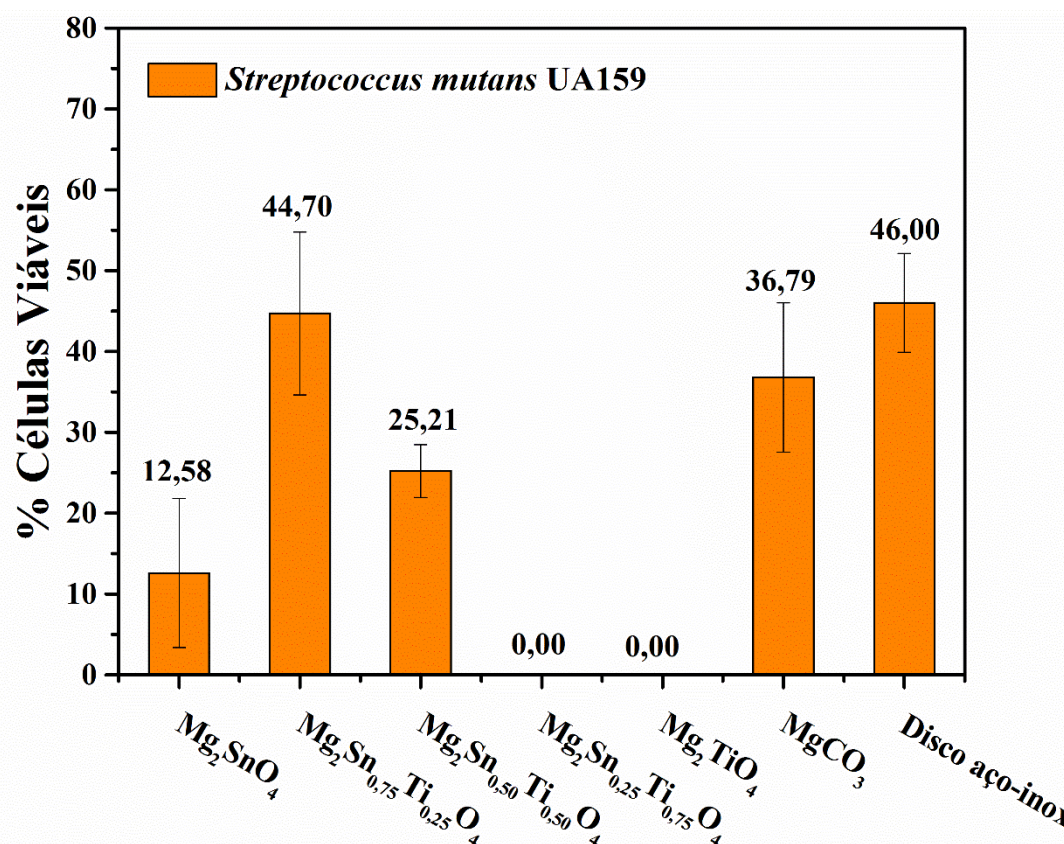


Figura 25. A quantificação da viabilidade celular bacteriana dos corpos de prova de $Mg_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$.

Os materiais sintetizados, ao serem colocados em contato com *P. aeruginosa* (Figura 26) apresentaram valores de adesão iguais a zero, indicando que os materiais impediram a adesão dessa bactéria, apresentando uma forte ação antiaderente. As estirpes de *Pseudomonas aeruginosa* apresentam valores variados para a hidrofobicidade, tendo estirpes da mesma espécie classificadas como hidrofóbicas, enquanto outras foram hidrofílicas. As características das duas superfícies interatuantes, tais como a hidrofobicidade, carga elétrica e condições ambientais, influenciam o processo de adesão e consequente formação do biofilme (ARAÚJO et al., 2010). A grande adesão celular da *P. aeruginosa* para o aço inoxidável é esperada, visto ser este o material conhecido como de maior adesão para esta bactéria. Em apenas 30 segundos a *P. aeruginosa* pode iniciar a formação de biofilme nessa superfície, devido à sua grande afinidade com a mesma (MITTELMAN, 1985; VANHAECKE et al., 1990; STANLEY, 1983; MAYETTE, 1992).

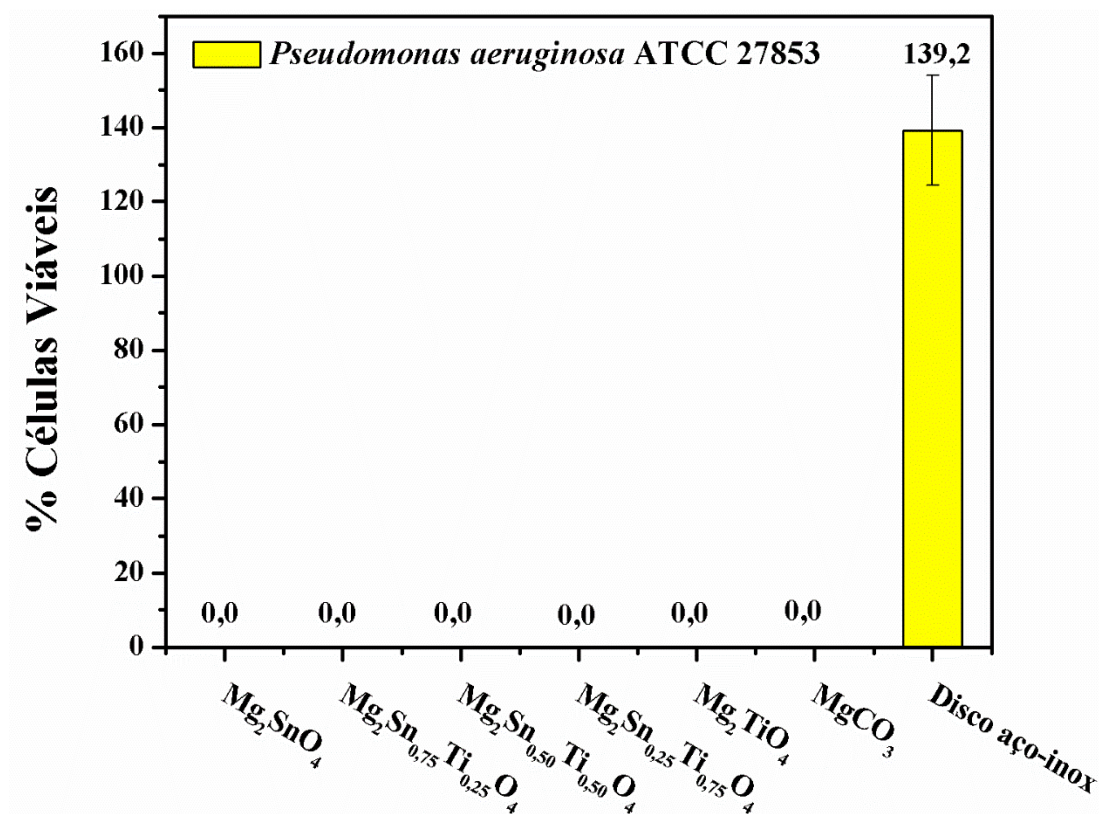


Figura 26. A quantificação da viabilidade celular bacteriana dos corpos de prova de $Mg_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$.

As amostras com 75 e 100 % de titânio nos ensaios com a *E. coli* (Figura 27) apresentaram a superfície mais atrativa para a bactéria. Em relação ao Mg_2TiO_4 , este apresenta a superfície mais positiva ($\Delta pH_{PCZ} = +0,6$) no pH do meio de cultura, o que favorece uma maior interação com a bactéria, que é *Gram negativa*. Em relação aos valores obtidos, como a Escala de McFarland é a referência para análises microbiológicas, então se o material (ou o controle que é o aço inoxidável) permite uma adesão crescente de células é natural que possa chegar a 100% (igual a Escala de McFarland) e até mesmo ultrapassar esse valor. Num rastreio genético dirigido para identificar genes envolvidos na formação de biofilme, mutações no gene *cpxA* foram encontrados, reduzindo a formação de biofilme por afetar a aderência microbiana em superfícies sólidas. Este efeito foi detectado em *Escherichia coli* (DOREL et al., 1999). Por outro lado, a adesão da *E. coli*, é mediada por estruturas proteicas filamentosas superficiais, chamadas fímbrias, que podem favorecer a formação do biofilme (BROECK et al., 2000).

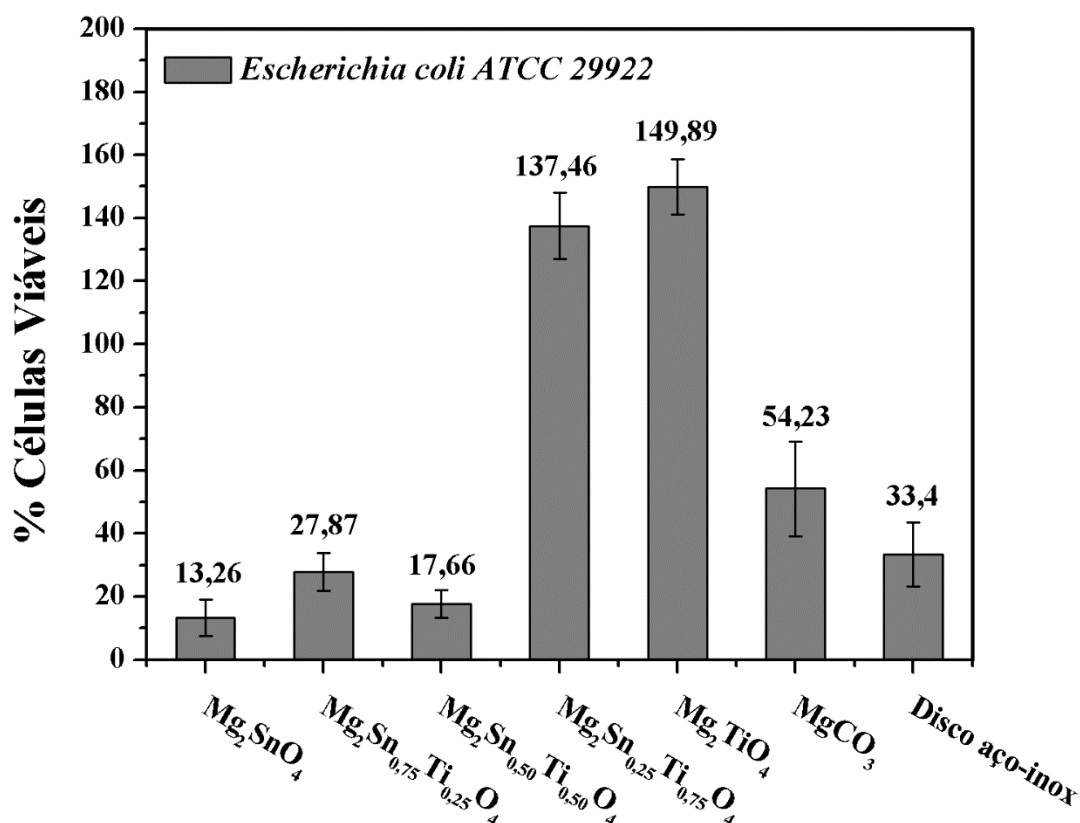


Figura 27. A quantificação da viabilidade celular bacteriana dos corpos de prova de Mg₂Ti_{1-x}Sn_xO₄.

O meio de cultura do fungo possui pH $5,6 \pm 0,2$, nessas condições as superfícies dos materiais sintetizados possuem cargas positivas (Tabela 11) provocando uma possível repulsão eletrostática. Logo as amostras sintetizadas apresentaram alta inibição quanto à adesão fúngica chegando a 100% (ou seja 0% de células viáveis) (Figura 28). O protocolo utilizado no ensaio com a *C. albicans* pode ser modificado pois os fungos precisam de maior tempo para se desenvolver em contato com os materiais.

Tabela 11: Comportamento das superfícies dos materiais em relação ao pH do meio de cultura do fungo.

Sistema	pH _{PCZ}	pH do meio	Superfície do espinélio	ΔpH
Mg ₂ SnO ₄	7,8	<pH _{PCZ}	+	+1,9
Mg ₂ Sn _{0,75} Ti _{0,25} O ₄	7,2	<pH _{PCZ}	+	+1,7
Mg ₂ Sn _{0,50} Ti _{0,50} O ₄	6,9	<pH _{PCZ}	+	+1,3
Mg ₂ Sn _{0,25} Ti _{0,75} O ₄	7,2	<pH _{PCZ}	+	+1,5
Mg ₂ TiO ₄	8,0	<pH _{PCZ}	+	+2,1

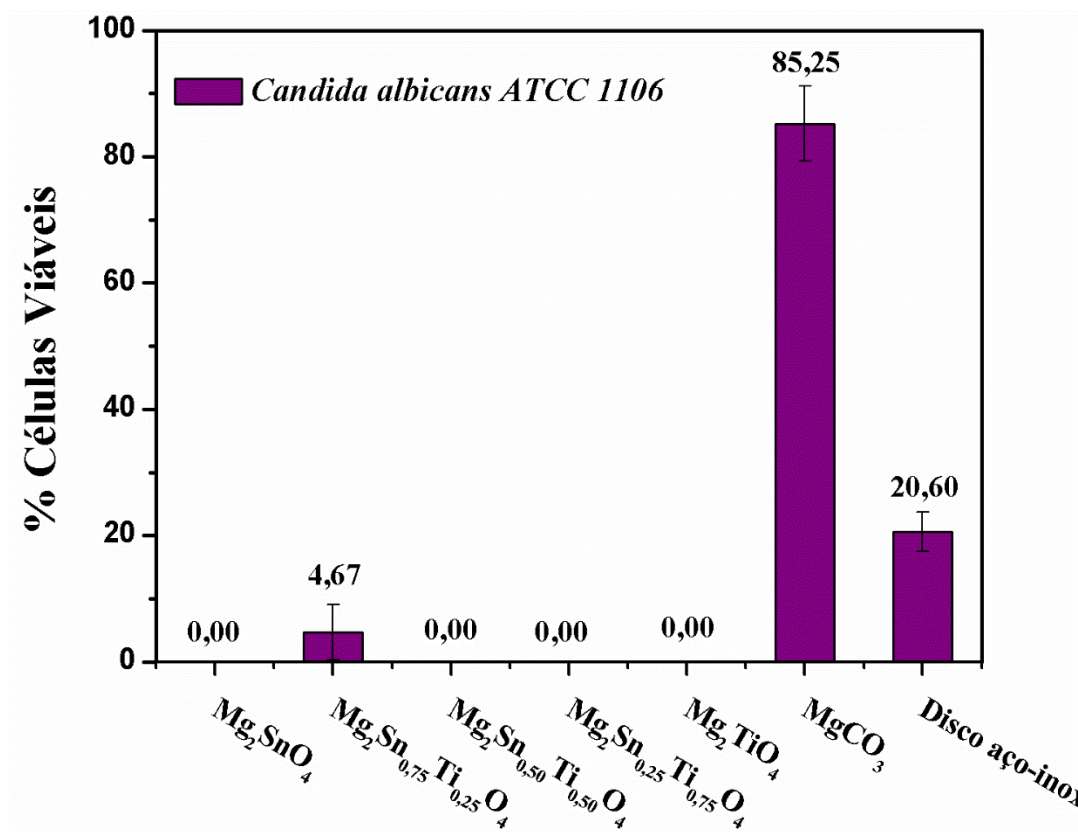


Figura 28. A quantificação da viabilidade celular fúngica dos corpos de prova de $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$.

4.6 CONCLUSÃO

Nos ensaios com *S. aureus* os materiais sintetizados apresentaram baixa adesão bacteriana em relação ao grupo controle que é o aço inoxidável. Para a *S. mutans* as amostras contendo o maior teor de titânio apresentaram 0% de células viáveis aderidas à superfície. Os materiais sintetizados, ao serem colocados em contato com *P. aeruginosa* apresentaram uma forte ação antiaderente. Já as amostras com 75 e 100% de titânio nos ensaios com a *E. coli* apresentaram a superfície mais atrativa para a bactéria. Com isso, pode-se concluir que as amostras sintetizadas apresentaram alta inibição quanto à adesão fúngica chegando a 100% (ou seja 0% de células viáveis). De uma forma geral, as amostras com maior teor de titânio apresentaram os melhores resultados antiadesão bacteriana, exceto para a *E. coli*. As variações observadas surgem porque a inoculação, a hidrofobicidade e o pH do meio influenciam no processo de adesão.

Conclusão geral

CONCLUSÃO GERAL

- ✓ O $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$) foi obtido pelo método Pechini modificado utilizando nitrato de magnésio como precursor, a temperatura de calcinação de 900 °C e o pH 3, com exceção do Mg_2TiO_4 , que foi obtido a 800 °C. A partir da espectroscopia Raman pode-se observar que o Mg_2TiO_4 é mais organizado estruturalmente a curto alcance que o Mg_2SnO_4 .
- ✓ O Mg_2SnO_4 apresentou 79% em pH 6 e 91 % em pH 3 de fotodescoloração do corante RNL sob radiação UVC indicando que este apresentou melhor eficiência fotocatalítica que os demais. No Mg_2TiO_4 , uma competição entre os mecanismos direto (adsorção do corante na superfície) e indireto pode estar dificultando o processo fotocatalítico, levando a uma descoloração de apenas 7 %.
- ✓ Os espinélios obtidos mostraram-se eficazes na inibição do crescimento bacteriano e fúngico quando testado in vitro através do método de adesão para bactérias Gram positivas, Gram negativas e para o fungo mostrando o potencial de antiadesão microbiana dos materiais. Os testes com maior teor de titânio apresentaram os melhores resultados, exceto para a *E. coli*.

PERSPECTIVAS

Partindo dos resultados deste trabalho, sugere-se como estudos futuros:

- ✓ Realizar refinamento Rietveld, para melhor interpretação dos resultados em relação à ocupação dos íons metálicos nos sítios tetraédricos e octaédricos;
- ✓ Realizar medidas de fotoluminescência para avaliar a desordem a curto alcance dos espinélios;
- ✓ Realizar testes fotocatalíticos com outros poluentes orgânicos e efluentes reais;
- ✓ Determinar os subprodutos da reação de fotodescoloração do remazol amarelo ouro;
- ✓ Avaliar a atividade antimicrobiana dos materiais na formação de biofilme uniespécie e multiespécie e frente a bactérias anaeróbias;
- ✓ Avaliar o efeito de sanitizantes (quaternário de amônio, clorexidina, álcool 70%) sobre os materiais;
- ✓ Avaliar a eficiência da adsorção de flúor sobre os materiais em meio aquoso.

Referências

REFERÊNCIAS

- ACEMIOGLU, B. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 274, p. 371-379, 2004.
- AJMAL, A.; MAJEED, I.; MALIK, R. N.; IDRIS, H.; NADEEM, M. A. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. *RSC Advances*, v. 4, p. 37003-37026, 2014.
- ANDERSON, G.G.; O'TOOLE, G. A. (Chapter) Innate and induced resistance mechanisms of bacterial biofilms. *Bacterial Biofilms*, Springer, Heidelberg: Ed Romeo T. v. 322, p. 85–105, 2008.
- ARAKHA, M.; SALEEM, M.; MALLICK, B. C.; JHA, S. The effects of interfacial potential on antimicrobial propensity of ZnO nanoparticle. *Scientific Reports*, v. 5, 2015.
- ARAÚJO, E. A.; ANDRADE, N. J.; CARVALHO, A. F.; RAMOS, A. M.; SILVA, C. A. S.; SILVA, L. H. M. Aspectos coloidais da adesão de micro-organismos. *Química Nova*, v. 33, p. 1940-1948, 2010.
- AUGUGLIARO, V.; LITTER, M.; PALMISANO, L.; SORIA, J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 7, p. 127-144, 2006.
- AZAD, A. M.; MIN, L. J.; ALIM, M. A. Mg₂SnO₄ ceramics II. Electrical characterization. *Ceramics International*, v. 27, p. 335-341, 2001.
- BECHTOLD, T.; TURCANU, A.; SCHROTT, W. Electrochemical decolourisation of dispersed indigo on boron-doped diamond anodes. *Diamond and Related Materials*, v. 15, p. 1513-1519, 2006.

BEHERA, S.; JHA, S.; ARAKHA, M.; PANIGRAHI, T. Synthesis of silver nanoparticles from microbial source-a green synthesis approach, and evaluation of its antimicrobial activity against *Escherichia coli*. International Journal of Engineering, v. 3, p.058–062, 2013.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; SHOKRI, M. Photodestruction of acid orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters. Chemosphere, v. 55, p. 129-134, 2005.

BEKHEET, M. F.; DUBROVINSKY, L.; GURLO, A. Compressibility and structural stability of spinel-type MnIn₂O₄. Journal of Solid State Chemistry, v. 230, p. 301-308, 2015.

BERNEY, M.; HAMMES, F.; BOSSHARD, F.; WEILENMANN, H. U.; EGLI, T. Assessment and interpretation of bacterial viability by using the LIVE/DEAD bacLight kit in combination with flow cytometry. Applied and Environmental Microbiology, v. 73, p. 3283-3290, 2007.

BHUYAN, R. K.; KUMAR, T. S.; GOSWAMI, D.; JAMES, A. R.; PERUMAL, A.; PAMU, D. Enhanced densification and microwave dielectric properties of Mg₂TiO₄ ceramics added with CeO₂ nanoparticles. Materials Science and Engineering: B, v. 178, p. 471-476, 2013.

BOARI, C. A.; ALVES, M. P.; TEBALDI, V. M. R.; SAVIAN, T. V.; PICCOLI, R. H. Formação de biofilme em aço inoxidável por *Aeromonas hydrophila* e *Staphylococcus aureus* usando leite e diferentes condições de cultivo. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 29, p. 886-895, 2009.

BROECK, W. V.; COX, E.; OUDEGA, B.; GODDEERIS, M. The F4 fimbrial antigen of *Escherichia coli* and its receptors. Veterinary Microbiology, v. 71, p. 223-244, 2000.

CAI, Y.; STRØMME, M.; WELCH, K. Photocatalytic Antibacterial Effects Are Maintained on Resin-Based TiO₂ Nanocomposites after Cessation of UV Irradiation. PLoS ONE, v. 8, p. 1-8, 2013.

CAMPER, A.K.; HAMILTON, M.A.; JOHNSON, K.R.; STOODLEY, P.; HARKIN, G.J.; DALY, D.S. "Bacterial Colonization of Surfaces in Flowing Systems: Methods and Analysis" *Ultrapure Water* 11(6), pp. 27-35(September 1994).

CANLE, L. M.; SANTABALLA, J. A.; VULLIET, E. On the mechanism of TiO₂-photocatalysed degradation of aniline derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 175, p. 192-200, 2005.

CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 6, p. 186-205, 2005.

CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. 1^a ed. Wiley, 1996.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water research*, v. 44, p. 2997-3027, 2010.

COSTA, J. M. Espinélios Zn₂SnO₄-Zn₂TiO₄ obtidos pelo método de Pechini modificado, aplicados na descoloração de azo corante. 2015. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

CRISTIANO, E.; HU, Y. J.; SIEGFRIED, M.; KAPLAN, D.; NITSCHKE, H. A comparison of point of zero charge measurement methodology. *Clays and Clay Minerals*, v. 59, p. 107-115, 2011.

DOREL, C.; VIDAL, O.; PRIGENT-COMBARET, C.; VALLET, I.; LEJEUNE, P. Involvement of the Cpx signal transduction pathway of *E. coli* in biofilm formation. *FEMS Microbiology Letters*, v. 178, p. 169-175, 1999.

DUNNE JR. W.M. Bacterial adhesion: seen any good biofilms lately?. *Clinical Microbiology Reviews*, v. 15, p. 155-166, 2002.

DUTA, A.; ENESCA, A.; A, BOGATU, C.; GYORGY, E. Solar-active photocatalytic tandems. A compromise in the photocatalytic processes design. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 42, p. 94-97, 2016.

DWIVEDI, S.; WAHAB, R.; KHAN, F.; MISHRA, Y. K.; MUSARRAT, J.; AL-KHEDHAIRY, A. A. Reactive oxygen species mediated bacterial biofilm inhibition via zinc oxide nanoparticles and their statistical determination. *PLoS One*, v. 9, 2014.

FARIÑAS, M. C.; GARCÍA-PALOMO, J. D.; GUTIÉRREZ-CUADRA, M. Infecciones asociadas a los catéteres utilizados para La hemodiálisis y La diálisis peritoneal. *Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica*, v. 26, p. 518-526, 2008.

FILIPOVIĆ, S.; OBRADOVIĆ, N.; KRSTIĆ, J.; ŠĆEPANOVIĆ, M.; PAVLOVIĆ, V.; PAUNOVIĆ, V.; RISTIĆ, M. M. Structural characterization and electrical properties of sintered magnesium–titanate ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 555, p. 39-44, 2013.

FILOCHE, S. K.; COLEMAN, M. J.; ANGKER, L.; SISSONS, C. H. A fluorescence assay to determine the viable biomass of microcosm dental plaque biofilms. *Journal of Microbiological Methods*, v. 69, p. 489-496, 2007.

FIROOZ, A. A.; MAHJOUB, A. R.; KHODADADI, A. A.; MOVAHEDI, M. High photocatalytic activity of Zn_2SnO_4 among various nanostructures of $\text{Zn}_{2x}\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ prepared by hydrothermal method. *Chemical Engineering Journal*, v. 165, p. 735-739, 2010.

FLEMMING, H. C.; GEESEY G. G. eds. *Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems*, Springer-Verlag, New York (1991).

FU, X.; WANG, X.; LONG, J.; DING, Z.; YAN, T.; ZHANG, G.; ZHANG, Z.; LIN, H.; FU, X. Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Zn_2SnO_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, v. 182, p. 517-524, 2009.

FUX, C.A.; STOODLEY, P.; STOODLEY, L. H.; COSTERTON, J. W. Bacterial biofilms: a diagnostic and therapeutic challenge. *Expert Review of Anti-Infective Therapy*, v.1, p. 667-683, 2003.

GANESH, I. Fabrication of magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel foams. *Ceramics International*, v. 37, p. 2237-2245, 2011.

GANGULY, P.; SHAH, N.; PHADKE, M.; RAMASWAMY, V.; MULLA, I. S. Deviation from Vegard's law: Changes in the c-axis parameter in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-d}$ in relation to the insulator superconductor-metal transition. *Physical Review B*, v. 47, p. 991-995, 1993.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501-551, 2004.

GOLUBOVIĆ, A.; RADOVIĆ, M. The growth of Mg_2TiO_4 single crystals using a four-mirror furnace. *Journal of the Serbian Chemical Society*, v. 76, p. 1561-1566, 2011.

GUO, J.; Lou, H.; Zhao, H.; Wang, X.; Zheng, X. Novel synthesis of high surface area MgAl_2O_4 spinel as catalyst support. *Materials Letters*, v. 58, p. 1920-1923, 2004.

HAMILTON, N.F. "Antimicrobial controls effects of bioslime", *Modern Plastics*, pp.166-168 (May 1988).

HOSSEINI, S. M. Structural, electronic and optical properties of spinel MgAl_2O_4 oxide. *Physica status solidi (b)*, v. 245, p. 2800-2807, 2008.

HUANG, C. L.; CHEN, J. Y. Low-loss microwave dielectrics using $\text{Mg}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_4$ ($x = 0,01-0,09$) solid solution. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 92, p. 2237-2241, 2009.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. 4^a ed. HarperCollins College Publishers, 1993. p. 411-412.

ISENBERG, H. D. *Clinical Microbiology Procedures Handbook*, 2nd edition, 2004, ASM Press, Washington, DC, 2004, p. 5.14.11-5.14.14.

JOB, A. E.; SIQUEIRA, A. F.; BELLUCCI, F. S.; CABRERA, F. C.; SILVA, L. E. K. Utilization of composites and Nanocomposites on natural rubber and ceramic nanoparticles as control agents for leishmania. *Interch Open Science*, p. 414-440, 2014.

ISOBE, M.; UEDA, Y. Synthesis, Structure and physical properties of spinel solid solutions $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{--MgTi}_2\text{O}_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 383, p. 85-88, 2004.

KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 72, n. 7, p. 1427-1443, 1999.

KATSIKOIANNI, M.; MISSIRLIS, Y.F. Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials and of techniques used in estimating bacteria-material interactions. *European Cells & Materials*, v. 8, p. 37-57, 2004.

KHELIFI, E., AYED, L., BOUALLAGUI, H., TOUHAMI, Y., HAMDI, M. Effect of nitrogen and carbon sources on Indigo and Congo red decolourization by *Aspergillus alliaceus* strain 121C. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 1056-1062, 2009.

KOMINAMI, H.; TANAKA, M.; HARA, K.; NAKANISHI, Y.; HATANAKA, Y. Synthesis and luminescence properties of Mg-Ti-O:Eu red emitting phosphors. *Physica Status Solidi (c)*, v. 3, p. 2758-2761, 2006.

KOOTI, M.; GHARINEH, S.; MEHRKHAH, M.; SHAKER, A.; MOTAMEDI, H. Preparation and antibacterial activity of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ composite impregnated with streptomycin. *Chemical Engineering Journal*, v. 259, p. 34-42, 2015.

KOOTI, M.; SAIAHI, S.; MOTAMEDI, H. Fabrication of silver-coated cobalt ferrite nanocomposite and the study of its antibacterial activity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 333, p. 138-143, 2013.

KUMAR, S.; KUMAR, R.; KOO, B. H.; CHOI, H.; KIM, D. U.; LEE, C. G. Structural and electrical properties of Mg_2TiO_4 . *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 117, p. 689-692, 2009.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, p. 78-82, 2002.

LAOBUTHEE, A.; WONGKASEMJIT, S.; TRAVERSA, E.; LAINE, R. M. MgAl_2O_4 spinel powders from oxide one pot synthesis (OOPS) process for ceramic humidity sensors. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, p. 91-97, 2000.

LAOUFI, N.A.; TASSALIT, D.; BENTAHAR, F. The degradation of phenol in water solution by TiO_2 photocatalysis in a helical reactor. *Global NEST Journal*, v. 10, p. 404-418, 2008.

LAZAREVIĆ, Z. Ž.; VIJATOVIĆ, M.; MITROVIĆ, Z. D.; ROM ČEVIĆ, N. Ž.; ROM ČEVIĆ, M. J.; PAUNOVIC, N.; STOJANOVIĆ, B. D. The characterization of the barium titanate ceramic powders prepared by the Pechini type reaction route and mechanically assisted synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 30, p. 623-628, 2010.

LEI, M.; FENG, Z.; HE, Z.; LIU, B.; HE, Y.; LI, B.; XU, Y. The tunability in $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ – Mg_2TiO_4 system. *Ceramics International*, v. 41, p. 8791-8800, 2015.

LEWIS, K. Riddle of biofilm resistance. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, vol. 45, n. 4, p. 999-1007, 2001.

LHOMME, L.; BROSILLON, S.; WOLBERT, D.; DUSSAUD, J. Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 61, p. 227-235, 2005.

LI, H.; TANG, B.; LI, Y.; QING, Z.; CHEN, H.; ZHANG, S. Relationships between Sn substitution for Ti and microwave dielectric properties of $\text{Mg}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_4$ ceramics system. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 26, p. 571-577, 2015.

LI, X.; ZHU, Z.; ZHAO, Q.; WANG, L. Photocatalytic degradation of gaseous toluene over ZnAl_2O_4 prepared by different methods: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, p. 2089-2096, 2011.

LLUSAR, M.; GARCÍA, E.; GARCÍA, M. T.; GARGORI, C.; BADENES, J. A.; MONRÓS, G. Stability and coloring properties of Ni-qandilite green spinels $(\text{Ni,Mg})_2\text{TiO}_4$: The “half color wheel” of Ni-doped magnesium titanates. *Dyes and Pigments*, v. 122, p. 368-381, 2015.

LUCENA, G. L., SOUZA, J. J. N; MAIA, A.S.; SOLEDADE, L. E. B.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. New methodology for a faster synthesis of SrSnO_3 by the modified Pechini method. *Cerâmica*, v. 59, p. 249-253, 2013.

LUCENA, P. R.; PONTES, F. M., PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. *Cerâmica*, v.50, p. 138-144, 2004.

MACEDO, J. A. B. Biofilmes bacterianos, uma preocupação da indústria de farmacêutica, *Revista Fármacos e Medicamentos*. v. 2, p. 19-24, 2000.

MACEDO, L. C.; ZAIA, D. A. M.; MOORE, G. J.; SANTANA, H. Degradation of leather dye on TiO_2 : A study of applied experimental parameters on photoelectrocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 185, p.86-93, 2007.

MACHADO, A. E. H., MIRANDA, J. A.; FREITAS, R. F.; DUARTE, E. T. F. M.; FERREIRA, L. F.; ALBUQUERQUE, Y. D. T.; RUGGIERO, R.; SATTLER, C.; OLIVEIRA, L. Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 155, p. 231-241, 2003.

MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M.; DUNLAP, P.V.; CLARK, D.P. *Microbiologia de Brock*. 12. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. 1160 p.

MAH, T. C.; O'TOOLE, G. A. Mechanisms of biofilms resistance to antimicrobial agents. Trends in Microbiology, v. 9, p. 34-39, 2001.

MAHDAVI, M.; AHMAD, M. B.; HARON, M. J.; NAMVAR, F.; NADI, B.; RAHMAN, M. Z.; AMIN, J. Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. Molecules, v. 18, p. 7533-7548, 2013.

MARTÍNEZ-LOPE, M. J.; BAURA-PEN A, M. P.; GARÍCA-CLAVEL, M. E. Synthesis of magnesium orthotitanate Mg_2TiO_4 . Thermochima Acta, v. 194, p. 59-65, 1992.

MAYETTE, D.C. "The Existence And Significance Of Biofilms In Water", WaterReview, pp. 1-3, Water Quality Research Council, Lisle Il (1992).

MCFARLAND, J. M. D. The nephelometer: an instrument for estimating the number of bacteria in suspensions used for calculating the opsonic index and for vaccines. Journal of the American Medical Association, v. XLIX, p. 1176-1178, 1907.

MEEHAN, C.; BANAT, I. M.; MCMULLAN, G.; NIGAM, P.; SMYTH, F.; MARCHANT, R. Decolorization of Remazol Black-B using a thermotolerant yeast, *Kluyveromycesmarxianus* IMB3. Environment International, v. 26, p. 75-79, 2000.

MITTELMAN, M. W. "Biological Fouling of Purified-Water Systems: Part 1, Bacterial Growth and Replication". Microcontamination, v. 10, p. 51-55, 1985.

MORAES, S. G., FREIRE, R. S., DURÁN, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. Chemosphere, v. 40, p. 369-373, 2000.

MOURA, K. F. TiO_2 obtido pelo método solvotermal de microondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante. Dissertação de Mestrado, 2012.

NAKAGOMI, F. Efeitos da distribuição de cátions nas propriedades estruturais de nanopartículas quaternárias de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ e $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ". Tese (Doutorado) - Departamento de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

NAKAMOTO, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, John Wiley e Filhos, 1986.

NETUSCHIL, L.; AUSCHILL, T. M.; SCULEAN, A.; ARWEILER, N. B. Confusion over live/dead stainings for the detection of vital microorganisms in oral biofilms - which stain is suitable?. BMC Oral Health, v.14, p. 1-12, 2014.

OLIVEIRA, A. L. M. Síntese e caracterização de pós e filmes finos de $SrSn_{1-x}Ti_xO_3$. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

ÖZYILDIZ, F.; GÜDEN, M.; UZEL, A.; KARABOZ, I.; AKIL, O.; BULUT, H. Antimicrobial activity of TiO_2 -coated orthodontic ceramic brackets against *Streptococcus mutans* and *Candida albicans*. Biotechnology and Bioprocess Engineering, v. 15, p. 680-685, 2010.

PADMARAJ, O.; VENKATESWARLU, M.; SATYANARAYANA, N. Structural, electrical and dielectric properties of spinel type $MgAl_2O_4$ nanocrystalline ceramic particles synthesized by the gel-combustion method. Ceramics International, v. 41, p. 3178-3185, 2015.

PALMERJR, R. J.; HAAGENSEN, J. A. J.; NEU, T. R.; STERNBERG, C. (Chapter). Confocal Microscopy of Biofilms — Spatiotemporal Approaches. Handbook Of Biological Confocal Microscopy. Springer US. p. 870-888, 2006.

PANDIYAN, T.; RIVAS, O. M.; MARTÍNEZ, J. O.; AMEZCUA, G. B.; MARTÍNEZ-CARRILLO, M. A. Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 146, p. 149-155, 2002.

PAWAR, R. C.; LEE, C. S. Chapter 1- Basics of photocatalysis. Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification, p. 1-23, 2015.

PECHINI, M. "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor," U.S. Pat. N^o.3 330 697, July 11, 1967.

PETERNEL, I.; KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. *Water Research*, v. 40, p. 525-532, 2006.

PFAFF, G. Peroxide route for synthesis of magnesium titanate powders of various compositions. *Ceramics International*, v. 20, p. 111-116, 1994.

PFAFF, G. Synthesis of magnesium stannates by thermal decomposition of peroxo-precursors. *Thermochimica Acta*, v. 237, p. 83-90, 1994.

PODGORNIK, H.; POLJANŠEK, I.; PERDIH, A. Transformation of indigo carmine by *Phanerochaete chrysosporium* lignolytic enzymes. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 29, p. 166-172, 2001.

PRASAD, S.; EHRENSBERGER, M.; GIBSON, M. P.; KIM, H.; MONACO JR., E.A. Biomaterial properties of titanium in dentistry. *Journal of Oral Biosciences*, p. 1-8, 2015.

QAMAR, M.; SAQUIB, M.; MUNEER, M. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives: chromotrope 2B and amido black 10B in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Dyes and Pigments*, v. 65, p. 1-9, 2005.

QIN, Y.; XIONG, J.; ZHANG, W.; LIU, L.; CUI, Y.; GU, H. Facile synthesis and photocatalytic performance of Mg₂SnO₄/SnO₂ heterostructures. *Journal of Materials Science*, v. 50, p. 5865-5872, 2015.

RANA, S.; RAWAT, J.; MISRA, R. D. K. Anti-microbial active composite nanoparticles with magnetic core and photocatalytic shell: TiO₂-NiFe₂O₄ biomaterial system. *Acta Biomaterialia*, v. 1, p. 691-703, 2005.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 151, p. 10-18, 2009.

RAWAT, J.; RANA, S.; SRIVASTAVA, R.; MISRA, R. D. K. Antimicrobial activity of composite nanoparticles consisting of titania photocatalytic shell and nickel ferrite magnetic core. *Materials Science and Engineering C*, v. 27, p. 540-545, 2007.

RUTHERFORD, S.T.; BASSLER, B.L. Bacterial quorum sensing: its role in virulence and possibilities for its control. *Cold Spring Harbor Perspectives in Medicine*, v. 2, p. 1-26, 2012.

SALES, H. B.; BOUQUET, V.; DÉPUTIER, S.; OLLIVIER, S.; GOUTTEFANGEAS, F.; GUILLOUXVIRY, M.; DORCET, V.; WEBER, I. T.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ system applied in the photocatalytic discoloration of an azo dye. *Solid state sciences*, v. 28, p. 67-73, 2014.

SANTOS, C. C. L. Síntese e aplicação biotecnológica de nanoestruturas de óxido de cério (IV), obtidas pelo método hidrotermal de micro-ondas. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

SAROJ, S.; KUMAR, K.; PAREEK, N.; PRASAD, R.; SINGH, R. P. Biodegradation of azo dyes Acid Red 183, Direct Blue 15 and direct red 75 by the isolate *Penicilliumoxalicum* SAR-3. *Chemosphere*, v. 107, p. 240-248, 2014.

SERPONE, N.; EMELIE, A. V. Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *International Journal of Photoenergy*, v. 4, p. 91-131, 2002.

SHACKELFORD, J. F. *Ciência dos Materiais*. 6ª ed. Pearson Education do Brasil, 2008, p. 81.

SHAHID, M.; JINGLING, L.; ALI, Z.; SHAKIR, I.; WARSI, M. F.; PARVEEN, R.; NADEEM, M. Photocatalytic degradation of methylene blue on magnetically separable MgFe_2O_4 under visible light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, v. 139, p. 566-571, 2013.

SHI, L.; DAI, Y. Synthesis and photocatalytic activity of Zn_2SnO_4 nanotube arrays. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, p. 12981-12986, 2013.

SHIMADA, S.; KODAIRA, K.; MATSUSHITA, T. Crystal growth of SnO_2 and Me_2SnO_4 (Me= Mg, Zn, Co) by flux method. *Journal of Crystal*, v. 59, p. 662-664, 1982.

SHU, H. Y.; CHANG, M. C. Decolorization effects of six azo dyes by O_3 , UV/ O_3 and UV/ H_2O_2 processes. *Dyes and Pigments*, v. 65, p. 25-31, 2005.

SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M. Structure of Spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, p. 3279- 3292, 1999.

SILVA, A. S. B. Síntese e caracterização de KNbO_3 aplicado na fotodegradação de remazol amarelo ouro em solução aquosa. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

SILVA, C. G.; FARIA, J. L. Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 155, p. 133-143, 2003.

SILVA, M. R. S.; MIRANDA, L. C. O.; SANTOS, M. R. C.; LIMA, S. J. G.; SOLEDADE, L. E. B.; LONGO, E.; PASKOCIMAS, C. A.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Influence of the network former on the properties of magnesium spinels. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 87, p. 753-757, 2007.

SILVA, M. R. S.; SOUZA, S. C.; SANTOS, I. M. G.; CASSIA-SANTOS, M. R.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.; LIMA, S. J. G.; LONGO, E. Stability studies on undoped and doped Mg_2TiO_4 , obtained by the polymeric precursor method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 79, p. 421-424, 2005.

SINGH, A. K.; SENGUTTUVAN, T. D.; SIDDIQUI, A. M. Synthesis, microstructural and thermal analysis of inverse spinel compound Mg_2TiO_4 . *International Journal of Advanced Research in Science and Technology*, v. 2, p. 95-97, 2013.

SOUZA, I. A.; SIMÕES, A. Z.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S. Photoluminescence at room temperature in disordered $\text{Ba}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}(\text{Ti}_{0.80}\text{Sn}_{0.2})\text{O}_3$ thin films. *Applied Physics Letters*, v. 88, p. 211911-1-211911-3, 2006.

STANLEY, P.M. "Factors Affecting the Irreversible Attachment of *Pseudomonas aeruginosa* to Stainless Steel", *Canadian Journal of Microbiology* 29(11), pp. 1493-1499 (November 1983).

STOODLEY, P.; SAUER, K.; DAVIES, D.G.; COSTERTON, J. W. Biofilms as complex differentiated communities. *Annual Review of Microbiology*, v. 56, p. 187-209, 2002.

TANG, H.; CHENG, C.; YU, G.; LIU, H.; CHEN, W. Structure and electrochemical properties of Mg_2SnO_4 nanoparticles synthesized by a facile co-precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, v. 159, p. 167-172, 2015.

TEIXEIRA, P.; RODRIGUES, D.; ROMEU, M. J.; AZEREDO, J. O impacto de biofilmes microbianos na higiene e segurança alimentar. *Boletim de Biotecnologia*, v. 6, p. 31-34, 2015.

TEIXEIRA, T. P. F. Avaliação da eficiência do uso de Hidrotalcitas calcinadas na remoção de azo corantes aniônicos presentes em efluente de indústria têxtil. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.

TOH, Y. C.; YEN, J. J. L.; OBBARD, J. P.; TING, Y. P. Decolourization of azo dyes by white rot fungi (WRF) isolated in Singapore, *Enzyme Microbial Technology*, v. 33, p. 569-575, 2003.

TRENTIN, D. S.; GIORDANI, R. B.; MACEDO, A. J. Biofilmes bacterianos patogênicos: aspectos gerais, importância clínica e estratégias de combate. *Revista Liberato*, v. 14, p. 113-238, 2013.

VANHAECKE, E.; REMON, J. P.; MOORS, M.; RAES, F.; DE RUDDER, D.; VAN PETEGHEM, A. Kinetics of *Pseudomonas aeruginosa* adhesion to 304 and 316-L stainless steel: role of cell surface hydrophobicity. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 56, p. 788-795, 1990.

VILLALOBOS, G. R.; SANGHERA, J. S.; AGGARWAL, I. D. Degradation of magnesium aluminum spinel by lithium fluoride sintering aid. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 88, p. 1321-1322, 2005.

WANG, S. Systematic investigations into SrSnO_3 nanocrystals (I) synthesis by using combustion and coprecipitation methods. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 432, p. 265-268, 2007.

WANG, Z.; DOWNS, R. T.; PISCHEDDA, V.; SHETTY, R.; SAXENA, S. K.; ZHA, C. S.; ZHAO, Y. S.; SCHIFERL, D.; WASKOWSKA, A. High-pressure x-ray diffraction and Raman spectroscopic studies of the tetragonal spinel CoFe_2O_4 . *Physical Review B*, v. 68, p. 941011-941016, 2003.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, v. 5, p. 3144-3151, 1972.

XU, P.; TANG, M.; NINO, J. C. In situ studies of ion irradiated inverse spinel compound magnesium stannate (Mg_2SnO_4). *Journal of Nuclear Materials*, v. 389, p. 410-415, 2009.

YANG, Q.; DIONYSIOU, D. D. Photolytic degradation of chlorinated phenols in room temperature ionic liquids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 165, p. 229-240, 2004.

YASMINA, M.; MOURAD, K.; MOHAMMED, S. H.; KHAOULA, C. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO_2 . *Energy Procedia*, v. 50, p. 559-566, 2014.

YE, T.; LI, S.; WU, X.; XU, M.; WEI, X.; WANG, K.; BAO, H.; WANG, J.; CHEN, J. Sol–Gel preparation of efficient red phosphor $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}^{4+}$ and XAFS investigation on the substitution of Mn^{4+} for Ti^{4+} . *Journal of Materials Chemistry C*, v. 1, p. 4327-4333, 2013.

ZENG, J.; Xin, M.; Wei, K.; Wang, H.; Yan, H.; Zhang, W. J. Transformation process and photocatalytic activities of hydrothermally synthesized Zn_2SnO_4 nanocrystals. *Journal Physical Chemistry C*, v. 112, p. 4159-4167, 2008.

ZHANG, F.; YEDILER, A.; LIANG, X.; KETTRUP, A. Effects of dye additives on the ozonation process and oxidation by-products: a comparative study using hydrolyzed C.I. Reactive Red 120. *Dyes and Pigments*, v. 60, p. 1-7, 2004.

ZHANG, J.; ZHAI, J.; WANG, J.; SHAO, J.; LU, X.; YAO, X. Infrared dielectric response and Raman spectra of tunable $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ composite ceramics. *Journal of applied physics*, v. 107, p. 014106-1-014106-5, 2010.

ZHANG, X.; QIN, J.; XUE, Y.; YU, P.; ZHANG, B.; WANG, L.; LIU, R. Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods. *Scientific Reports*, v. 4, p. 1-8, 2014.