DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS TiO_2/MCM-41 DOPADOS COM CR E CO PARA FOTODEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES

Thaísa Frossard Coslop[1], Ana Carolina Miranda Barbosa[1], Ramiro Picoli Nippes[1], Paula Derksen Macruz[1], Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante[1]

[1]Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil (fcthaisa@gmail.com)

Resumo: O objetivo desse estudo foi sintetizar e avaliar catalisadores à base de TiO_2 suportados em MCM-41 dopadas com Cr e Co. Os materiais foram aplicados na fotodegradação do corante Azul Reativo sob irradiação UV. O compósito TiO_2/Co–MCM-41 apresentou o melhor desempenho fotocatalítico com remoção de 57% do contaminante após 120 minutos. Os resultados evidenciam o potencial de materiais mesoporosos dopados como alternativa promissora para o tratamento de águas contaminadas.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea; MCM-41; TiO_2; Degradação de corantes; Tratamento de águas contaminadas

INTRODUÇÃO

O avanço industrial e tecnológico trouxe benefícios à sociedade, mas também contribuiu para o surgimento de micropoluentes emergentes provenientes de atividades agrícolas, efluentes, esgotos e resíduos farmacêuticos. Esses contaminantes representam uma crescente preocupação ambiental, pois os tratamentos convencionais de água não conseguem removê-los completamente, favorecendo sua persistência no meio ambiente. Dessa forma, tecnologias avançadas para o tratamento desses micropoluentes têm sido amplamente investigadas.

Uma das tecnologias oxidativas avançadas empregadas no tratamento de contaminantes é a fotocatálise heterogênea baseada em semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO_2), suportado em peneiras moleculares. O TiO_2 é amplamente reconhecido como o semicondutor mais utilizado na fotocatálise heterogênea, devido ao seu alto poder oxidante, boa fotodurabilidade, estabilidade química, baixa toxicidade, abundância natural e baixo custo (PAN et al., 2015). No entanto, os fotocatalisadores à base de TiO_2 apresentam limitações quanto à elevada energia de bandgap (3,2 eV), à alta taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna (PAN et al., 2015). Nesse contexto, estratégias como a dopagem com elementos metálicos e o uso de suportes mesoporosos, como a peneira molecular MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41), têm sido empregadas para aprimorar a atividade fotocatalítica.

A MCM-41 é um tipo de material mesoporoso, que possui uma estrutura única composta por poros cilíndricos arranjados hexagonalmente. Esses poros têm diâmetros geralmente variando de 2 a 20 nanômetros, o que possibilita ela ser versátil e eficiente para aplicações de adsorção devido à sua alta área superficial, estrutura mesoporosa ordenada, facilidade de funcionalização, estabilidade térmica e química, capacidade de adsorver grandes moléculas, facilidade de síntese e controle de propriedades, além de ser ambientalmente compatível (SCHWANKE, A. J. 2012; SILVA, L. L. 2014).

Nas últimas décadas alguns trabalhos se destacaram ao demonstrar que a incorporação isomórfica por metais de transição na MCM-41, seguida de impregnação por TiO_2 produz bom sinergismo na obtenção de fotocatalisadores ativos com luz visível. Rodrigues et al., (2004) investigaram a sensibilização por luz visível da MCM-41 substituída por Co e Al em vários teores (Al-Co-MCM-41) na fotodegradação do acetaldeído em fase gasosa. Após iluminação, verificou-se uma razoável evolução de CO_2 (um dos produtos da degradação). Davydov et al., (2001) compararam a atividade fotocatalítica da MCM-41 contendo Cr, V e Fe impregnada com 25% de TiO2 utilizando luz visível, com o TiO_2 (Enovik P25) sob radiação UV. Verificou-se que este tipo de material exibiu atividade semelhante ao TiO2 na degradação do ácido fórmico, porém sem a necessidade de radiação ultravioleta (RODRIGUES et al., 2004). Marques et al., (2017) sintetizaram fotocatalisadores 20%TiO2/Cr-MCM-41 e observaram que a impregnação com TiO2 diminuiu a energia de bandgap do semicondutor, como consequência da heteroconjunção Cr-O-Ti e confirmaram as previsões de que o material sintetizado possui uma boa atividade na região visível, o que favorece um maior aproveitamento da energia solar (menor custo energético) no processo de fotodegradação de compostos poluentes.

Os corantes reativos são amplamente usados na indústria têxtil devido a sua boa fixação. Porém, parte significativa do corante (entre 5 a 20% dependendo do processo) não se fixa e vai para os efluentes (Jahangiri-Rad et al., 2013; Velmurugan et al., 2014). Tais corantes podem causar coloração intensa das águas residuais, reduzindo a entrada de luz solar nos copos de água e, afetando consequentemente a fotossíntese aquática (Moruzzi et al., 2019; Yaseen & Scholz, 2018). Além disso, as ligações químicas (azóis, antroquinonas) podem gerar compostos tóxicos ou carcinogênicos quando quebradas de forma incompleta (Olukanni et al., 2010).

Desta forma o presente projeto tem por objetivo o preparo e caracterização de fotocatalisadores a partir da síntese da peneira molecular, Me-MCM-41 (Me = Cr e Co) pelo método hidrotérmico seguido da impregnação com 10% em massa de TiO_2. A atividade fotocatalítica, dos materiais produzidos, foi avaliada na remoção em meio aquoso de micropoluentes emergentes, nesse estudo a molécula modelo utilizada foi o corante Azul Reativo.

.

MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais utilizados para a impregnação dos metais Cromo (Cr) e Cobalto (Co) na MCM-41 sintetizada anteriormente no mesmo projeto foram: isopropóxido de titânio (Ti(OiPr)4); Aldrich, 97%), nitrato de cromo III ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; Aldrich, 98%), isopropanol anidro (C_3H_8O; Aldrich, 70%), ácido nítrico (HNO_3; Aldrich), cloreto de cobalto (II) ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$; Aldrich, 98%) e água destilada.

A síntese da peneira molecular MCM-41 foi realizada conforme metodologia adaptada de Jia et al. (2019). Inicialmente, 2,4 g de CTAB foram adicionados a 120 mL de água deionizada, mantendo-se o sistema sob agitação por 5 minutos, até a completa solubilização do surfactante. Em seguida, foram adicionados 8 mL de hidróxido de amônio, mantendo-se a agitação por mais 10 minutos. Posteriormente, 10 mL de TEOS foram adicionados gota a gota, utilizando uma pipeta de Pasteur, e a mistura permaneceu sob agitação por 1 h. Ao final, o material obtido foi filtrado, seco a 100 °C por 12 h e calcinado a 450 °C por 5 h, utilizando uma taxa de aquecimento de 3 °C/min.

Os fotocatalisadores foram sintetizados de acordo com as seguintes etapas: Inicialmente o suporte MCM-41 previamente seco foi impregnado por via úmida com uma solução de isopropóxido de titânio em isopropanol anidro. A concentração do percurso foi ajustada de modo que o volume total de solução de água/isopropanol (20% v/v de água), na proporção de aproximadamente 4 mol H_2O por mol de Ti(OiPr)4. Após a impregnação, o material foi envelhecido por 12h em dessecador, seguido de secagem a 60°C por 2h e 110°C por 12h. o sólido obtido foi submetido a uma pré-calcinação a 300°C por 2h (rampa de 2°C min^{-1}) em ar, com o objetivo de remover resíduos orgânicos e favorecer a ancoragem do titânio sem provocar colapso estrutural. A impregnação de cromo foi conduzida sobre o material TiO_2/MCM-41 utilizando o método de impregnação incipiente. Preparou-se uma solução aquosa de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ com pH ajustado para 2–3 por adição de HNO_3 diluído, a fim de evitar a precipitação de hidróxidos de cromo e a dissolução parcial da sílica. O volume da solução foi novamente ajustado para corresponder ao volume de poros do sólido. O material foi homogeneizado, mantido em repouso por 4 h e posteriormente seco a 60 °C por 2 h e 110 °C por 12 h. O sólido resultante foi denominado TiO_2/Cr–MCM-41 (10% TiO_2). A calcinação final foi realizada em forno mufla sob atmosfera de ar, utilizando rampa de aquecimento de 2 °C min^{-1} até 450 °C, com patamar de 4 h. Essa etapa promoveu a decomposição completa dos precursores, a formação da fase anatase do TiO_2 e a estabilização das espécies de Cr(III) dispersas na matriz mesoporosa. O mesmo processo de impregnação foi utilizado para o Cobalto e o sólido resultante foi denominado TiO_2/Co–MCM-41.

Após a síntese, os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis (DRS). As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Shimadzu LabX 6000, operando com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, utilizando radiação Cu Kα. As medidas foram obtidas com taxa de varredura de 2 °/min, tempo de aquisição de 1 s e intervalo de varredura de $0.5° \leq 2\theta \leq 10°$. As análises de DRS foram conduzidas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-3600i Plus, utilizando $BaSO_4$ em pó como material de referência, na faixa de comprimento de onda de 200 a 900 nm. Os valores de bandgap dos fotocatalisadores foram determinados a partir da função de Kubelka–Munk (KM), proporcional à absorção da radiação, por meio da plotagem de $(KM \times h\nu)^2$ em função de hν (KUBELKA, P. e MUNK, F. Z., 1931).

Os ensaios de atividade fotocatalítica foram conduzidos em um reator de bancada operando em regime batelada, utilizando-se uma lâmpada de irradiação ultravioleta (UV-C, 30 W) com pico máximo de emissão em 254 nm como fonte luminosa artificial. Inicialmente, preparou-se uma solução-estoque do corante Azul Reativo na concentração de 500 mg L^{-1} a qual foi posteriormente diluída para alcançar a concentração de trabalho de 5 mg L^{-1}. A influência da massa do fotocatalisador foi avaliada testando-se as dosagens de 0,5 g L^{-1} e 1,0 g L^{-1}, utilizando um volume fixo de 300 mL da solução contaminante sob pH natural e temperatura ambiente. O procedimento experimental consistiu em uma etapa

prévia de adsorção, conduzida sob ausência de luz (lâmpada desligada) por 120 min, visando atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção na superfície do material. Sequencialmente, a irradiação foi iniciada, dando início ao processo de fotodegradação ao longo de 120 min. Paralelamente, realizou-se um ensaio de controle por fotólise (na ausência de catalisador) sob as mesmas condições operacionais, com o objetivo de quantificar a degradação do poluente promovida exclusivamente pela radiação UV-C. A porcentagem de remoção do contaminante ao longo do processo foi calculada por meio da Equação 1.

$$\%\, remoção = \frac{C_0 - C}{C_0} \qquad (1)$$

Em que C_o e C são a concentração inicial e as concentrações no tempo final do contaminante, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação das propriedades ópticas do catalisador TiO_2-Co/MCM-41, obtida a partir do método de Wood e Tauc (1972), revelou uma energia de *band gap* de aproximadamente 3,2 eV, valor característico do dióxido de titânio puro em sua fase anatase (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2004) . Este resultado evidencia que o TiO_2 atua como a principal espécie fotocataliticamente ativa do compósito e que a matriz mesoporosa da MCM-41 funcionou de forma eficiente como suporte estrutural, preservando as características eletrônicas originais do semicondutor sem induzir efeitos acentuados de confinamento quântico (LAHA; KUMAR, 2002). Além disso, a manutenção do *band gap* sugere que a adição do cobalto não ocorreu predominantemente via dopagem substitucional na rede cristalina do titânio. Em vez disso, é altamente provável que as espécies de cobalto estejam distribuídas na superfície do material, uma configuração estrutural vantajosa onde o metal de transição pode atuar como um co-catalisador eficiente para capturar elétrons e suprimir a recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados.

A análise estrutural do suporte sintetizado, avaliada por difração de raios X (DRX) a baixo ângulo, confirmou a formação da peneira molecular mesoporosa MCM-41, conforme apresentado na Figura 1. O difratograma exibiu um pico de difração de alta intensidade em 2θ≈2°, correspondente ao plano de reflexão (100), acompanhado por reflexões secundários de menor intensidade na região entre 3 e 5°, atribuídos aos planos (110) e (200). Este perfil de difração é característico de materiais com estrutura mesoporosa de arranjo hexagonal bidimensional (grupo espacial p6mm), indicando a formação de canais cilíndricos uniformes e ordenados, conforme estabelecido por Kresge et al. (1992) e Beck et al. (1992). A presença das reflexões de ordem superior (110) e (200) sugere que a rede de sílica gerada após a remoção do direcionador de estrutura apresenta um bom grau de ordenação mesoporosa.

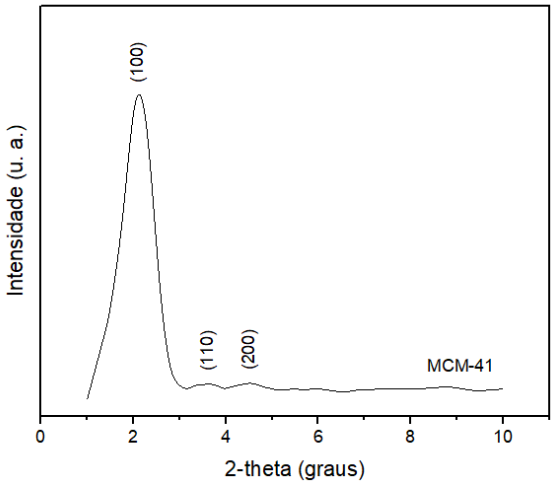

Figura 1. Difratograma de raios X a baixo ângulo da peneira molecular mesoporosa MCM-41.

A Figura 2 apresenta o perfil de decaimento da concentração relativa (C/C_0) do contaminante em função do tempo, comparando os ensaios de controle (fotólise e adsorção), o TiO_2 puro e os materiais TiO_2-Cr/MCM-41 e TiO_2-Co/MCM-41. Os ensaios de fotólise e de adsorção exibiram perfis semelhantes com discreta remoção do poluente ao longo dos 120 minutos, representando cerca de 14 e 15% de descoloração. Por sua vez, o ensaio utilizando TiO_2 puro exibiu uma eficiência intermediária, atingindo 40% de remoção do contaminante. Esse comportamento evidencia a fotoatividade nativa do semicondutor, promovendo uma taxa de reação mais acelerada daquela obtida apenas durante o ensaio de fotólise. Já o material TiO_2-Cr/MCM-41 apresentou desempenho análogo ao do TiO_2 mantendo a capacidade de remoção em aproximadamente 40%. Em contrapartida, o catalisador TiO_2-Co/MCM-41 apresentou a maior atividade fotocatalítica, reduzindo os valores de C/C_0 para aproximadamente 0,43 após 120 min, correspondendo a aproximadamente 57% de remoção.

Os resultados demonstram que a modificação da MCM-41 com diferentes metais influenciou significativamente a eficiência fotocatalítica dos materiais. O melhor desempenho observado para o catalisador contendo Co pode estar relacionado à maior eficiência na separação dos pares elétron/lacuna e à redução da recombinação eletrônica, favorecendo a geração de espécies oxidantes reativas. Além disso, a elevada área superficial da MCM-41 contribui para maior dispersão das fases ativas e maior adsorção do contaminante, favorecendo o processo de degradação fotocatalítica.

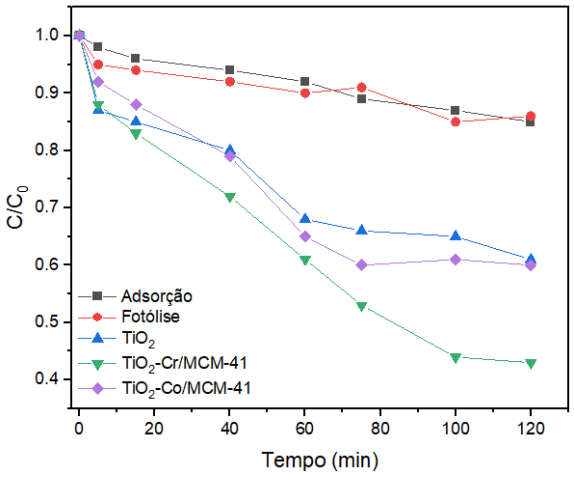

Figura 2. Degradação fotocatalítica do contaminante em função do tempo utilizando os catalisadores TiO_2-Cr/MCM-41 e TiO_2-Co/MCM-41, em comparação com o ensaio de fotólise e adsorção.

A atividade fotocatalítica do compósito de melhor desempenho (TiO_2-Cr/MCM-41) foi avaliada monitorando-se a degradação do corante Azul Reativo ao longo de 120 minutos de reação, conforme os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) apresentados na Figura 3.

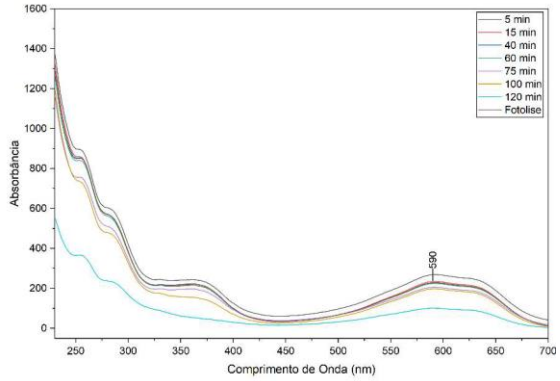

Figura 3. Espectros de absorção na região do UV-Vis monitorando a fotodegradação do corante Azul Reativo catalisada pelo compósito TiO_2-Co/MCM-41.

Inicialmente, o espectro do corante exibe uma banda de absorção máxima $\lambda_{máx}$ centrada em 590 nm, característica da transição $\pi \rightarrow \pi^*$do grupo cromóforo, responsável pela coloração azul da solução (Delnavaz et al., 2021) . Durante o processo catalítico, observa-se um decréscimo contínuo e acentuado na intensidade desta banda, indicando a clivagem do sistema conjugado e a consequente descoloração da solução. Para validar o papel do catalisador, realizou-se um teste de controle na ausência do material , o qual revelou uma degradação insignificante sob a mesma irradiação. Esse resultado indica que a radiação luminosa isolada é insuficiente para romper as ligações do corante de forma significativa.

Para aprofundar a compreensão do comportamento fotocatalítico do material, os dados experimentais de degradação do corante Azul Reativo foram ajustados ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, o qual pode ser simplificado para uma cinética de pseudo-primeira ordem em sistemas de baixa concentração de poluentes (5 mg L^{-1}). A partir do gráfico de *ln(C/C0)* em função do tempo de irradiação (Figura 4), obteve-se um comportamento linear altamente satisfatório, corroborado pelo coeficiente de correlação (R^2 = 0,98). A constante de velocidade aparente de reação (*k*) determinada para o sistema contendo o compósito catalítico foi de 0,0071 min^{-1}. Esta taxa confirma a efetiva conversão do corante ao longo dos 120 minutos e evidencia a viabilidade da aplicação do catalisador no tratamento de efluentes têxteis.

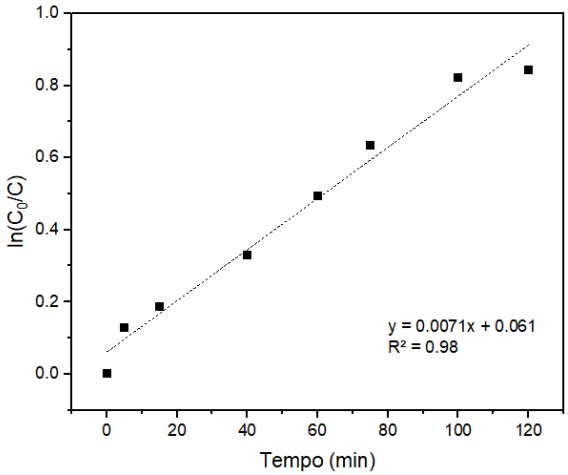

Figura 4. Ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação do corante Azul Reativo sob irradiação UV-C, utilizando o compósito TiO_2-Co/MCM-41.

CONCLUSÃO

A síntese e a caracterização dos compósitos de TiO_2 suportados na matriz mesoporosa MCM-41 e dopados com metais de transição (Cr e Co) foram realizadas com êxito, demonstrando ser uma estratégia eficiente para a obtenção de catalisadores aplicados à degradação de poluentes orgânicos. A análise de Difração de Raios X (DRX) a baixo ângulo confirmou o sucesso na formação do suporte MCM-41, exibindo as reflexões características de um arranjo hexagonal bidimensional com canais cilíndricos uniformes e um bom grau de ordenação mesoporosa. Complementarmente, a avaliação óptica revelou uma energia de band gap de aproximadamente 3,2 eV, característica da fase anatase, justificando fisicamente a necessidade e a adequação da radiação UV-C para

superar essa barreira energética e ativar os pares elétron-buraco do semicondutor.

Os ensaios de fotodegradação do corante Azul Reativo evidenciaram que a natureza do metal dopante exerce influência direta na atividade catalítica do sistema. O compósito TiO_2-Co/MCM-41 apresentou o desempenho superior, atingindo 57% de descoloração do efluente após 120 minutos de irradiação, superando o compósito análogo dopado com cromo, que alcançou 40% de remoção no mesmo período. Além disso, a cinética de degradação catalisada pelo material com cobalto adequou-se de maneira altamente satisfatória ao modelo de pseudo-primeira ordem, apresentando uma constante de velocidade aparente k de 0,0071 min^{-1}.

Por fim, a correlação entre as propriedades estruturais, ópticas e catalíticas evidencia que a incorporação do cobalto em conjunto com a rede mesoporosa da MCM-41 potencializou a atividade do TiO_2, minimizando a recombinação de cargas e favorecendo o contato com as moléculas do corante. Conclui-se, portanto, que o compósito TiO_2-Co/MCM-41 desponta como um material promissor e cientificamente embasado para aplicação em tecnologias avançadas de tratamento de águas residuais.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM). Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM). Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) .

REFERÊNCIAS

BECK, J. S. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. Journal of the American Chemical Society, 114, 10834-10843, 1992.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry, 32, 33-177, 2004.

DAVYDOV, L. et al. Transition-Metal Substituted Titania-Loaded MCM-41 as Photocatalysts for the Degradation of Aqueous Organics in Visible Light. Journal of Catalysis, 203, 157, 2001.

DELNAVAZ, M.; FARAHBAKHSH, J.; MAHDIAN, S. S. Photodegradation of reactive blue 19 dye using magnetic nanophotocatalyst α-Fe2O3/WO3: A comparison study of α-Fe2O3/WO3 and WO3/NaOH. Water Science and Engineering, 14, 119-128, 2021.

JAHANGIRI-RAD, M.; NADAFI, K.; MESDAGHINIA, A.; NABIZADEH, R.; YOUNESIAN, M.; RAFIEE, M. Sequential study on reactive blue 29 dye removal from aqueous solution by peroxy acid and single wall carbon nanotubes: Experiment and theory. Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering, 10, 2013.

JIA, W.; LIU, T.; LI, Q.; YANG, J. Highly efficient photocatalytic reduction of CO2 on surface-modified Ti-MCM-41 zeolite. Catalysis Today, 335, 221-227, 2019.

KRESGE, C. T. et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. Nature, 359, 710-712, 1992.

KUBELKA, P.; MUNK, F. Z. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. Zeits. F. Techinal physics, 12, 593–601, 1931. Apud SIMON, K.; TRACHSLER, B. Discrete Mathematics and Theoretical Computer Science AC, 289–300, 2003.

LAHA, S. C.; KUMAR, R. Promoter-induced synthesis of MCM-41 type mesoporous materials including Ti- and V-MCM-41 and their catalytic properties in oxidation reactions. Microporous and Mesoporous Materials, 53, 163–177, 2002.

MARQUES, F. C.; CANELA, M. C.; STUMBO, A. M. Hydrogen Production from Aqueous Solutions of Glycerol on TiO_2/Ru-MCM-41 Photocatalysts Using Solar Light. Topics in Catalysis, 60, 1–14, 2017.

MORUZZI, R. B.; LOPES, M. S.; CONCEIÇÃO, F. T.; SILVA, M. S. G.; ANTUNES, M. L. P. Factors and mass ratio analyses for reactive blue 19 dye decolorization using ozone: An experimental and analytical modelling approach. Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 431–438, 2019.

OLUKANNI, O. D.; OSUNTOKI, A. A.; KALYANI, D. C.; GBENLE, G. O.; GOVINDWAR, S. P. Decolorization and biodegradation of Reactive Blue 13 by Proteus mirabilis LAG. Journal of Hazardous Materials, 184, 290–298, 2010.

PAN, D. et al. Efficient Separation of Electron−Hole Pairs in Graphene Quantum Dots by TiO_2 Heterojunctions for Dye Degradation. ACS Sustainable Chem. Eng., 3, 2405−2413, 2015.

RODRIGUES, S.; UMA, S.; MARTYANOV, I. N.; KLABUNDE, K. J. Visible light induced photocatalytic activity for degradation of acetaldehyde using transition metal incorporated Al-MCM-41 (aluminum doped silica zeolitic material). J. Photochem. Photobiol. A., 165, 51, 2004.

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves: A historical perspective – the role of reagents and its basic characterization. 2012.

SILVA, L. L. Síntese da sílica MCM-41 usando um surfactante catiônico polimerizável e avaliação na transesterificação catalítica. 2014. Disponível em: https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/4131.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. Physical Review B, 5, 3144–3151, 1972.