

## Aplicação da Peneira Molecular $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}$ Irradiada por Luz Visível na Degradação de Poluentes em Fase Aquosa

### *Molecular Sieve $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}$ Irradiated by Visible Light Applied to Water Phase Pollutant Degradation*

<sup>1</sup>Fabielle Castelan Marques\*.

<sup>2</sup>Maria Cristina Canela.

<sup>3</sup>Alexandre Moura Stumbo.

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (Ifes). E-mail: fabiellec@ifes.edu.br

<sup>2</sup>Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (Uenf). E-mail: mccanela@uenf.br.

<sup>3</sup>Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (Uenf). E-mail: stumbo@uenf.br.

\*Autor de correspondência

Artigo submetido em 19/06/2020, aceito em 18/12/2020 e publicado em 28/12/2020.

**Resumo:** O  $\text{TiO}_2$  é o semicondutor mais estudado em fotocatalise heterogênea, no entanto, sua atividade está limitada na região UV, reduzindo sua aplicabilidade. A substituição isomórfica por metais de transição em peneiras moleculares mesoporosas MCM-41, seguida de impregnação por  $\text{TiO}_2$ , tem revelado boas perspectivas de uso da luz solar. Peneiras moleculares mesoporosas do tipo Cr-MCM-41 foram sintetizadas de acordo com o método hidrotérmico, variando-se a razão atômica Si/Cr (valores de 50, 100 e  $\infty$ ). Os suportes sintetizados foram impregnados com 10 e 20% em massa de  $\text{TiO}_2$ . Os materiais foram caracterizados, por adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$ , DRX, espectroscopia UV-Vis e FTIR. Estes materiais foram testados quanto à atividade para fotodegradação de azul de metileno em meio aquoso, utilizando-se luz visível. O teste revelou uma boa atividade da peneira molecular na área visível, na degradação do azul de metileno.

**Palavras-chave:** fotocatalise; peneira molecular; luz visível.

**Abstract:**  $\text{TiO}_2$  is the most studied semiconductor in heterogeneous photocatalysis, however, its activity is limited in the UV region, reducing its applicability. The isomorphic substitution by transition metals in MCM-41 mesoporous molecular sieves, followed by  $\text{TiO}_2$  impregnation, has shown good prospects for the use of sunlight. Mesoporous molecular sieves of the Cr-MCM-41 type were synthesized according to the hydrothermal method, varying the Si/Cr atomic ratio (values of 50, 100 and  $\infty$ ). The synthesized substrates were impregnated with 10 and 20 wt%  $\text{TiO}_2$ . The materials were characterized by adsorption-desorption of  $\text{N}_2$ , XRD, UV-Vis and FTIR spectroscopy. These materials were tested for activity for photodegradation of methylene blue in aqueous medium, using visible light. The test revealed a good molecular sieve activity in the visible region, in the degradation of methylene blue.

**Keywords:** photocatalysis; molecular sieve; visible light.

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização da fotocatalise heterogênea através da irradiação por luz em semicondutores sólidos é uma técnica

de interesse para o tratamento de diferentes classes de poluentes e íons inorgânicos (AbuKhadra et al., 2020; Danwittayakul, Jaisai, Dutta, 2015; Hathway, et al., 2009). Ela apresenta algumas vantagens potenciais sobre os métodos tradicionais de tratamento, tais como envolver ampla faixa de compostos orgânicos que podem ser mineralizados, dispensar oxidantes químicos e permitir o reuso do catalisador (Kyriakopoulos, et al., 2019).

O fotocatalisador mais estudado é o  $\text{TiO}_2$  na forma anatase. Ele oferece algumas vantagens tais como: baixo custo, alta estabilidade, insolubilidade em água e baixa toxicidade. No entanto, o dióxido de titânio não absorve luz visível e, portanto, utiliza somente 3 – 5% da luz solar, necessitando de luz na região do ultravioleta (UV) com comprimento de onda em 388 nm ( $E_{\text{gap}}=+3,2$  eV), necessário para excitar o elétron da banda de valência à banda de condução e formar o sítios redox lacuna ( $h^+$ )/elétron fotogerado ( $e^-$ ) (Hathway, et al., 2009; Nogueira e Jardim, 1998). A irradiação com luz ultravioleta, no entanto, torna este processo de alto custo. Partindo dessas premissas, torna-se urgente o desenvolvimento de fotocatalisadores capazes de se tornarem ativos na presença de luz visível.

O estudo de peneiras moleculares mesoporosas M41S (Mobil 41 Synthesis) contendo metais de transição tem-se apresentado promissor no estudo de fotocatalise heterogênea aplicada à destruição de poluentes. O membro mais conhecido da família das peneiras M41S é a MCM-41 (Mobil's Composition Matter), que apresenta um arranjo hexagonal de canais paralelos não interconectados, cujo diâmetro pode variar de 15 a 100 Å e alta área superficial ( $>1000$   $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) (Kresge, 1992). Tais características indicam que estes materiais são excelentes candidatos para uso em fotocatalise heterogênea, pois podem permitir uma boa dispersão de uma fase ativa que venha a ser depositada e o

acesso de moléculas volumosas a sítios ativos localizados no interior dos poros. Além disso, a incorporação de metais com número de oxidação variável (Ti, Co, V, Cr) na rede cristalina resulta em fotocatalisadores passíveis de sensibilização por luz visível (Mostafa et al., 2020; Marques, Canela, Stumbo, 2017; Davydov, 2001). 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  $\text{CO}_2$  (um dos produtos da degradação).

A incorporação isomórfica por metais de transição na MCM-41, seguida de impregnação por  $\text{TiO}_2$  tem sido estudada e demonstrou um bom sinergismo na obtenção de fotocatalisadores ativos com luz visível. Davydov et al., (2001) compararam a atividade fotocatalítica da MCM-41 contendo Cr, V e Fe impregnada com 25% de  $\text{TiO}_2$  utilizando luz visível, com o  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) sob radiação UV. Verificou-se que este tipo de material exibiu atividade semelhante ao  $\text{TiO}_2$  na degradação do ácido fórmico, porém sem a necessidade de radiação ultravioleta (Rodrigues et al., 2004).

Visando um maior aproveitamento da energia solar, o presente trabalho propõe a síntese da peneira molecular 20% $\text{TiO}_2$ /Cr-MCM-41 com Si/Cr=100, aplicada na degradação de poluentes sob radiação visível. O fotocatalisador foi caracterizado por várias técnicas e sua atividade foi testada em meio aquoso utilizando azul de metileno (AM) como composto teste.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PREPARAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

Foram preparadas peneiras moleculares mesoporosas do tipo Cr-MCM-41 de acordo com o método hidrotérmico, segundo o procedimento adaptado (Blasco et al., 1995). Os suportes foram sintetizados variando-se a razão atômica Si/Cr (valores de 50, 100, além de uma amostra sem Cr). Inicialmente,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Vetec, 97%) foi adicionado à solução de cloreto de N-cetil-N,N,N-trimetilamônio (CTAC; Aldrich, 25% p/p) sob agitação magnética. Após 30 min de mistura, hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH; Fluka, 25% p/p) foi adicionado gota a gota sob agitação. Finalmente, tetraetilortossilicato (TEOS; Fluka, 99%) foi colocado para reagir com a mistura acima, por 1,5 h sob agitação. Estes reagentes foram utilizados como fonte de íons cromo, agente direcionador, mineralizante e fonte de silício, respectivamente. A razão molar dos componentes da síntese foi: 1  $\text{SiO}_2$ : 0,40 CTAC: 0,26 TMAOH: 25  $\text{H}_2\text{O}$ : x  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,01$ ).

Os géis obtidos foram transferidos para autoclaves de aço recobertas internamente com teflon®, e aquecidas a 135 °C por 14 horas sob condições estáticas. O pH foi medido antes e depois da reação, dando valores entre 11 e 12. Ao término do tratamento hidrotérmico, os produtos resultantes foram filtrados sob vácuo e lavados com água destilada até atingir pH neutro, e colocados em estufa a 90 °C por 12 h para secagem. O agente direcionador foi removido dos materiais por calcinação a 540 °C por 1 h sob fluxo de  $\text{N}_2$ , com taxa de aquecimento de 2 °C/min, e depois, sob ar sintético por 5 h, na mesma temperatura. Os suportes sintetizados acima foram impregnados com 10 e 20% em massa de  $\text{TiO}_2$ , pela hidrólise do isopropóxido de titânio ( $\text{Ti}(\text{Oip})_4$ ; Aldrich, 97%), seguido de calcinação.

O procedimento de impregnação é descrito como se segue: para cada 1 g de amostra foram utilizados 80 mL de álcool isopropílico para a dispersão do material.

A suspensão foi agitada por 30 min, e em seguida, foi adicionado o volume de  $\text{Ti}(\text{Oip})_4$  para uma impregnação de 10 e 20% de  $\text{TiO}_2$  p/p. A mistura resultante foi deixada sob agitação por 1 h, e em seguida o solvente foi eliminado em rota-evaporador com aquecimento a 50 °C. As amostras foram secas em estufa por 1 h a 90 °C e em seguida, calcinadas a 450 °C ao ar em forno mufla, por 4 h.

As amostras foram assim designadas: (0, 10, 20%)  $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}(50)$  e (0, 10, 20%)  $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}(100)$ , onde a quantidade de  $\text{TiO}_2$  impregnada é dada em percentagem por massa e o número entre parênteses indica a razão Si/Cr.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

Empregando-se um equipamento Quantachrome Autosorb, os sólidos calcinados foram pré-tratados a 300 °C por 1 hora. Em seguida, as isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), utilizando-se  $\text{N}_2$  como adsorvato. Os valores das áreas superficiais específicas foram determinados pelo modelo de Braunauer, Emmet e Teller – BET ( $P/P_0 = 0,05-0,30$ ) e a distribuição dos poros foi obtida pela equação de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) no ramo da dessorção, ambos através do software Autosorb for Windows®, versão 1.24.

Os difratogramas de raios-X para  $2\theta$  entre 20 e 80° foram obtidos por um difratômetro automático Rigaku Rotaflex, modelo RU 200B com radiação  $K\alpha$  de Cu com tensão de 35 kV ( $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ) e corrente de 35 mA, monocromatizada com filtro de Ni. A varredura foi realizada com passo de 0,05° numa taxa de 3 s por passo.

As amostras foram caracterizadas por um espectrômetro UV-Vis (Varian) equipado com uma esfera de integração

ISR1200 para as medidas de reflectância numa faixa de 200-800 nm. BaSO<sub>4</sub> foi utilizado como padrão.

As análises de FTIR foram realizadas empregando-se um espectrômetro da Shimadzu, modelo IRPrestige-21. A região do espectro analisada foi de 399 a 1360 cm<sup>-1</sup>. Foram analisadas tanto as peneiras moleculares substituídas quanto os catalisadores com TiO<sub>2</sub>. As amostras secas ao ar em estufa a 100 °C foram prensadas a 8 ton/cm<sup>2</sup> por 10 minutos e analisadas sob forma de pastilha de KBr grau espectroscópico.

### 3.3 Teste Fotocatalítico

A atividade fotocatalítica do catalisador foi avaliada em meio aquoso utilizando azul de metileno (AM) como composto teste. Os testes foram executados utilizando-se 200 mg do material 20%TiO<sub>2</sub>/Cr-MCM-41(100), suspenso na solução aquosa contida num béquer, com agitação constante. A suspensão foi iluminada por uma lâmpada halógena de 50 W da Philips, simulando a luz visível, e a intensidade foi medida por um radiômetro Solar Light CO., modelo PMA 2100. A variação na concentração do azul de metileno foi monitorada utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu sob absorção máxima de 644 nm, com retirada de alíquotas a cada intervalo de 15 min, seguida de filtração dos sólidos em suspensão. A concentração do AM foi obtida através de uma curva de calibração com absorção no mesmo comprimento de onda. Para efeito de comparações, uma suspensão de TiO<sub>2</sub> foi testada sob as mesmas condições acima.

### 3.4 TESTE DE LIXIVIAÇÃO

Para verificar a existência de cromo fracamente ligado à matriz da MCM-41,

fez-se um teste de lixiviação. Uma massa de aproximadamente 100 mg de catalisador foi deixada em agitação por 1,5 h numa solução aquosa de acetato de amônio 1 mol.L<sup>-1</sup>, em temperatura ambiente (Sakthivel et al., 2002). A suspensão foi filtrada, e a concentração relativa de cromo no líquido resultante das amostras foi analisada por espectroscopia UV-Visível, utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu. Os máximos de absorção foram monitorados em 270 e 370 nm.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

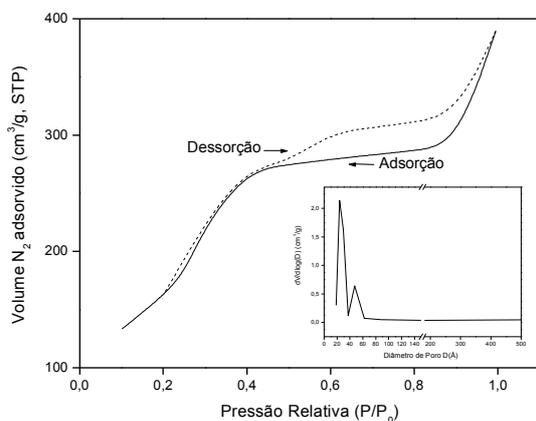
### 4.1 MEDIDAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO N<sub>2</sub>

Para um material receber a classificação de peneira molecular, deve separar os componentes de uma mistura com base nas diferenças de forma e tamanho. Este processo é possível em uma peneira molecular (zeólita) graças aos poros, canais e cavidades apresentados pela estrutura periódica do material. Essa periodicidade faz com que as zeólitas apresentem uma estreita distribuição de tamanho de poros (Davis e Saldarriaga, 1998). Devido à facilidade de síntese, a estrutura MCM-41, é a mais estudada desde a descoberta da família M41S. Esta estrutura exibe mesoporos monodimensionais, arranjados em um sistema hexagonal com poros não interconectados e tamanho uniforme, podendo ter seu diâmetro ajustado para os valores entre 15 e 100 Å apenas variando-se as condições de síntese (Kresge et al., 1992). A incorporação isomórfica ou a impregnação por óxidos de metais de transição tem conduzido a grandes melhorias na atividade fotocatalítica de peneiras moleculares. A fim estabelecer um sistema ambientalmente correto de fotocatalisadores usando mais efetivamente a fonte de energia ideal, luz solar, tem-se

buscado o desenvolvimento de materiais que possam operar eficientemente sob irradiação da luz visível (Mostafa et al., 2020; Marques, Canela, Stumbo, 2017; Davydov, 2001).

Através das isotermas de  $N_2$  foi observado que todas as peneiras moleculares sintetizadas e calcinadas são do tipo IV, segundo nomenclatura da IUPAC. Isotermas do tipo IV são típicas de materiais mesoporosos (Sing *et al.*, 1985). O perfil das isotermas não se modificou com a impregnação com  $TiO_2$ . Observou-se que as isotermas da Cr-MCM-41(100), 10% $TiO_2$ /Cr-MCM-41(100) e 20% $TiO_2$ /Cr-MCM-41(100) foram irreversíveis com histerese (Figura 1).

Figura 1: Isoterma de adsorção-dessorção de  $N_2$  a 77K para 20% $TiO_2$ /Cr-MCM-41(100) calcinada.



Fonte: Os autores (2020).

Observa-se a formação de uma histerese do tipo H3 nos materiais citados a  $0,40 < P/P_0 < 1,0$ . Relata-se que histerese H3 está associada a formação de macroporos maiores que mesoporos (10). Através do modelo BJH, pôde-se observar considerável distribuição de poros com diâmetro em torno de 46 Å (destaque da Figura 1), e prevalecendo uma distribuição em torno de 23 Å. Esta distribuição bimodal já foi relatada para Cr-MCM-41 numa razão Cr/Si=0,02 (Yuan *et al.*, 2001). A formação de poros maiores que os

mesoporos em peneiras moleculares contendo cromo está associada ao aparecimento de defeitos ou distorções na rede, ocasionadas principalmente pela necessidade de o cromo formar quatro ligações com o oxigênio. No entanto, somente duas ligações são efetuadas na rede, enquanto as outras duas estão voltadas para fora da rede. Um reforço a esta observação está indicado pelo maior volume de poro encontrado nas peneiras Cr-MCM-41(100).

Observou-se, primeiramente, uma razoável diferença entre a área superficial da Si-MCM-41 pura e as peneiras moleculares com cromo. Na Si-MCM-41 a área é de 1412  $m^2/g$  enquanto Cr-MCM-41(100) e Cr-MCM-41(50) apresentam áreas de 827,9 e 770,9  $m^2/g$  respectivamente. A diminuição na área superficial para estes últimos materiais está relacionada a um colapso da estrutura após a calcinação, devido à quebra de ligações Si-O-Cr após a calcinação ocasionada pela mudança de oxidação do cromo, o que evidencia uma possível incorporação isomórfica (Zhu *et al.*, 1999). Esta afirmação é reforçada pelo decréscimo da área BET com o incremento de cromo.

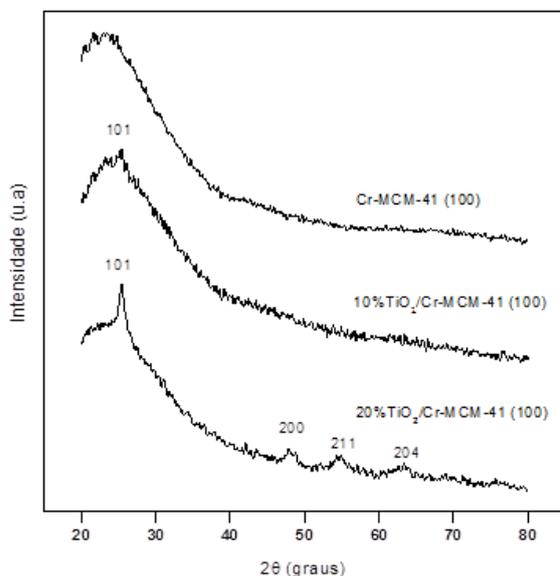
Observou-se também que a área superficial, o tamanho e o volume de poro diminuíram para todas as amostras sintetizadas, com o aumento do teor de  $TiO_2$  impregnado. O  $TiO_2$  está fixado na parede dos materiais, incluindo os poros. Como os poros de estruturas do tipo MCM-41 não são interconectados, o bloqueio da entrada faz com que toda a superfície interna do poro fique inacessível, causando diminuição dos parâmetros supracitados.

Apesar da diminuição de área e da acessibilidade aos poros nas peneiras moleculares com a impregnação por  $TiO_2$ , as características texturais são, em propriedade, superiores àquelas mostradas pelo  $TiO_2$  comercial.

## 4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

As análises de DRX do catalisador alvo após impregnação com isopropóxido de titânio e recalcinação a 450 °C revelou a formação de TiO<sub>2</sub> anatásio em 10%TiO<sub>2</sub>/Cr-MCM-41(100) e 20%TiO<sub>2</sub>/Cr-MCM-41(100) evidenciada pelas reflexões em  $2\theta=25,5^\circ$ ,  $48,20^\circ$ ,  $55,20^\circ$  e  $62,80^\circ$ , atribuídas às direções (1 0 1), (2 0 0), (2 1 1) e (2 0 4), respectivamente (Figura 2).

Figura 2: Difratomogramas das peneiras moleculares Cr-MCM-41 com Si/Cr=100 antes e após impregnação com 10 e 20% de TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Os autores (2020).

Nestas duas amostras, a baixa cristalinidade do TiO<sub>2</sub> é evidente após tratamento térmico. Não foi observada nenhuma evidência de formação de óxidos de cromo, como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CrO<sub>x</sub> *clusters* na parede das peneiras moleculares após o procedimento de impregnação e recalcinação em 10%TiO<sub>2</sub>/Cr-MCM-41(100) e 20%TiO<sub>2</sub>/Cr-MCM-41(100). Isto indica que o íon metálico se encontra

disperso na rede da MCM-41, ou ligado na superfície amorfa.

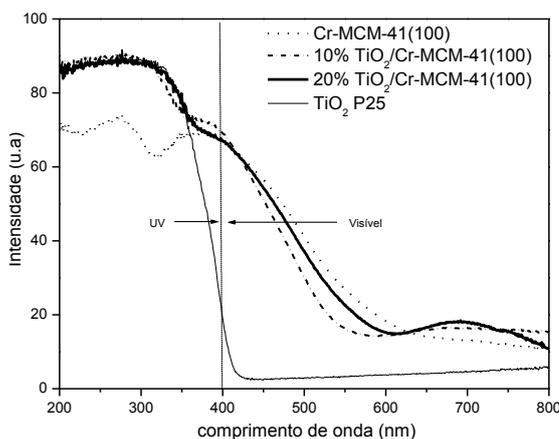
## 4.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRS) NO UV-VIS

Os espectros UV-Vis por refletância difusa dos catalisadores impregnados com 10 e 20% de TiO<sub>2</sub>, na faixa de 200-800 nm são mostrados na Figura 3. Observa-se que, nos materiais nos quais foram incorporados íons cromo, a absorção inicia-se em aproximadamente 600 nm, reduzindo a energia de *bandgap* (separação das bandas no semicondutor) para a posição de ~2,0 eV, quando comparado à energia de separação do TiO<sub>2</sub> (3,2 eV). A relação entre o comprimento de onda de absorção  $\lambda_g$  e energia de *bandgap* ( $E_g$ ) é relatada pela Equação (1) (Gratzel, 1988):

$$\lambda_g \text{ (nm)} = 1240/E_g \text{ (eV)} \quad (1)$$

Estes resultados mostram que estes fotocatalisadores sintetizados têm grande potencial para as aplicações fotoquímicas utilizando a luz visível, um dos principais objetivos deste trabalho.

Figura 3: Espectro eletrônico por DRS-UV-Vis das peneiras moleculares Si/Cr=100 com e sem TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Os autores (2020).

O espectro DRS UV-Vis da amostra calcinada de Cr-MCM-41(100) é dominado por duas bandas intensas com máximos próximos a 275 e 390 nm e são usualmente assinaladas com uma transferência de carga  $O(2p) \rightarrow Cr^{6+}(3d^0)$  de espécies cromato ( $CrO_4^{2-}$ ), indicando que o cromo é oxidado a Cr(VI) após calcinação. Os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura (Elías et al, 2013; Marques, Canela, Stumbo, 2008; Hogan, 1970 e Mcdaniel, 1982).

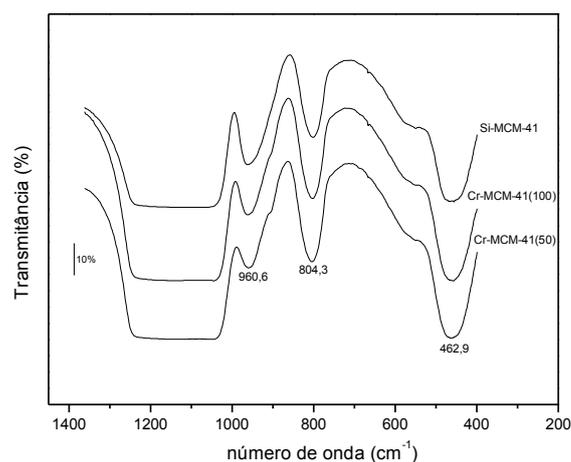
Após impregnação das amostras com  $TiO_2$  os máximos correspondentes à absorção do  $Cr^{6+}$  são sobrepostos resultando em praticamente uma única absorção. Uma banda de absorção em  $\sim 350$  nm presente nos espectros dos materiais os quais foram impregnados com isopropóxido de titânio comprova a formação de  $TiO_2$  anatásio (Marques, Canela, Stumbo, 2008; Cambor *et al.*, 1992). A coincidência de bandas no espectro DRS UV-Vis entre o  $TiO_2$  e espécies cromato revela que a absorção na faixa de 370 – 500 nm é exibida pela heterojunção de titânia com o cromo.

Ainda no espectro UV-Vis, observam-se bandas de absorção em alguns materiais em torno de 700 nm, na região verde do espectro eletromagnético. Esta observação está relacionada com uma transição  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$  proveniente de  $Cr^{3+}$  em coordenação octaédrica (Elías et al, 2013; Vuurman *et al.*, 1993). Pode-se observar através da Figura 2 que em amostras ausentes de  $TiO_2$  esta absorção é muito fraca ou até ausente, mas a impregnação por  $TiO_2$  revela o surgimento ou aumento desta transição. Além disso, o aumento da quantidade de  $TiO_2$  impregnado eleva a intensidade absorção em 690 nm, o que sugere que o titânio tem o poder de reduzir espécies  $Cr^{6+}$  a  $Cr^{3+}$  com a formação da ligação Ti-O-Cr na superfície da peneira molecular após a impregnação.

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 3 mostra o espectro no infravermelho obtido com as peneiras moleculares calcinadas com e sem Cr. Através da Figura 4, a qual evidencia os materiais antes da impregnação, observa-se uma banda de densidade óptica próxima a  $903\text{ cm}^{-1}$  presente em Cr-MCM-41(50), diminuindo em Cr-MCM-41(100) e ausente em Si-MCM-41. O incremento desta banda com o aumento do teor de cromo nas amostras está relacionado com a vibração Cr=O ou Cr-O de espécies Cr(VI) em amostras desidratadas (Elías et al, 2013; Vuurman *et al.*, 1993).

Figura 4: Espectro vibracional dos materiais sintetizados e calcinados com Si/Cr=50, 100 e  $\infty$ .

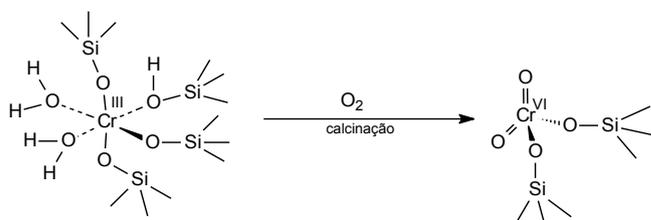


Fonte: Os autores (2020).

Todas as amostras analisadas mostram uma banda próxima a  $960\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda, no nosso trabalho, está associada à vibração Si-O em grupos silanóis ( $uSi - OH$ ) e já foi reportada em outros trabalhos com MCM-41 (Nanda, Pradhan e Parida, 2016; Schwarz e Corbin, 1996). Nota-se que a referida banda

apresenta uma intensidade máxima relativa na peneira Si-MCM-41, e diminui com o incremento do teor de Cr. Isto justifica alguns estudos que indicam que o cromo se encontra ancorado na superfície das peneiras moleculares através de uma reação de esterificação, deixando duas ligações O=Cr(VI) fora da rede, ou seja, com cromo em sítios defeituosos (Esquema 1) (Elías et al, 2013). Estas observações vão ao encontro de outros trabalhos, que concluíram que a formação de sítios defeituosos na Cr-MCM-41 obriga o cromo a se ligar na superfície por somente duas ligações Si-O-Cr (Elías et al, 2013; Marques, Canela, Stumbo, 2008; Roger *et al.*, 1998).

Esquema 1: Mudança de coordenação, com o cromo em sítios defeituosos.



As bandas centradas ao redor de 463 e 804  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas ao estiramento simétrico e deformação angular de ligações Si-O-Si, respectivamente. Uma banda bastante larga, na faixa de 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$  é encontrada em todos os materiais e é atribuída ao estiramento assimétrico de grupos Si-O-Si ( $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ ) (Nanda, Pradhan e Parida, 2016; Schwarz e Corbin, 1996).

Nos espectros referentes às amostras impregnadas (não mostrado), as mesmas bandas são encontradas que naquelas observadas nos espectros dos suportes; porém, há um aumento de intensidade nas bandas centradas em 962, 460 e 800  $\text{cm}^{-1}$  com o aumento do teor de  $\text{TiO}_2$  impregnado, e isto sugere que a

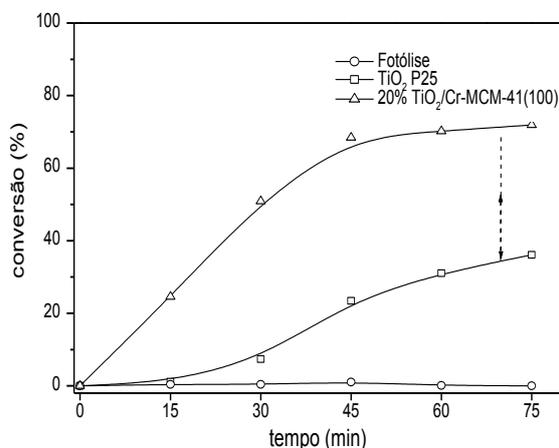
variação de intensidade observada pode estar associada ao ancoramento do titânio após a impregnação, por uma reação ácido-base na superfície da MCM-41, semelhante ao projeto sugerido por Davydov, *et al.*, (2001). Neste caso, além da formação da anatase, ligações Si-O-Ti poderão estar sendo formadas na superfície do material às custas da diminuição de grupos silanóis remanescentes da reação com o cromo. A banda em 962  $\text{cm}^{-1}$  já foi associada à vibração  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Ti})$ , apesar de também estar presente em amostras sem titânio (Alba, 1996; Marques, Canela, Stumbo, 2008).

#### 4.5 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A atividade fotocatalítica dos catalisadores propostos em luz visível foi examinada inicialmente em testes preliminares em fase aquosa. O composto utilizado para os testes foi o azul de metileno (AM), *N,N,N',N'*-tetrametil-4a*H*-fenotiazina-3,7-diamina, ( $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$ ), um corante heteropoliaromático muito encontrado em efluentes têxteis e bastante utilizado em testes fotocatalíticos preliminares em fase aquosa (Kuo e Ho, 2001; Martínez *et al.*, 2004). A solução aquosa continha AM numa concentração inicial de 12,2  $\text{mmol.L}^{-1}$ , calculada através de uma curva de calibração.

Através da Figura 5, podemos observar a variação da concentração do AM com o tempo de exposição à luz halógena. Nos primeiros 30 minutos ocorre uma adsorção do azul de metileno na peneira molecular sintetizada (não mostrada), a qual é comum nos materiais porosos como os da família M41S. Após o acionamento da luz, a concentração do AM decresce aproximadamente 70% em 75 min de irradiação, no sistema contendo o catalisador  $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}(100)$ , enquanto que para o  $\text{TiO}_2$  P25 a conversão não ultrapassa os 34 %.

Figura 5: Mudança de concentração do AM em função do tempo de irradiação. Condições:  $C_0 = 12,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ ;  $m [20\% \text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}(100)] = 200 \text{ mg}$ ;  $m \text{TiO}_2 = 200 \text{ mg}$ ;  $V = 225 \text{ mL}$ .



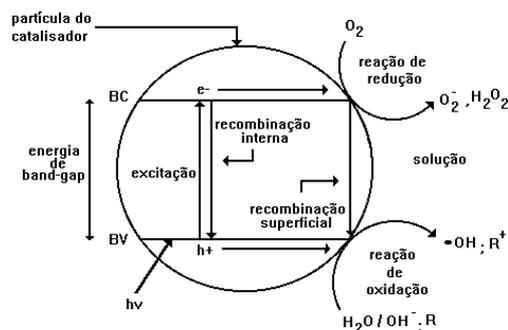
Fonte: Os autores (2020).

A degradação do AM na presença do  $\text{TiO}_2$  anatásio sob luz visível não era esperada, uma vez que este material não absorve luz no visível. No entanto, a lâmpada halógena empregada possui alguma radiação UV ( $1,73 \text{ mW/cm}^2$ ), responsável pela ativação do  $\text{TiO}_2$ .

Na fotocatalise, a forma de gerar a par lacuna/elétron é via irradiação por luz com comprimento de onda dado por:  $\lambda_g = E_g/hc$ , onde  $h$  é a constante de Planck e  $c$  é a velocidade da luz. A absorção de fótons de energia maior que  $E_g$  (fotoexcitação), promove elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), e para cada elétron promovido se produz uma lacuna na banda de valência. Como a maioria dos semicondutores é um sólido nanocristalino, as cargas do par elétron/lacuna podem migrar para a superfície da partícula e produzir sítios oxidantes e redutores. Enquanto os elétrons foto gerados na superfície podem ser doados para algum acceptor pré-adsorvido (muitas vezes  $\text{O}_2$ ), as lacunas localizadas na BV podem mostrar potenciais bastante positivos (oxidantes), na faixa de +0,5 V a +3,0 V medidos contra um eletrodo de normal de hidrogênio (ENH), e, portanto,

receber elétrons com muita facilidade de espécies adsorvidas, que para fins ambientais, poderá ser diretamente o poluente. Além da reação diretamente na lacuna, o potencial redox é suficientemente positivo para gerar radicais  $\text{HO}^\cdot$  a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor como mostrado na Figura 6. Devido à sua alta reatividade ( $E^\circ = 2,8 \text{ V}$ ), os radicais  $\text{OH}^\cdot$  podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização (LINSEBIGLER *et al.*, 1995).

Figura 6: Representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semicondutor.



Fonte: Os autores (2020).

A diferença obtida nos sistemas contendo o  $\text{TiO}_2$  anatásio e o catalisador proposto para a luz visível é explicada principalmente pela presença do Cr. A sugestão é que o fenômeno de formação do par elétron/lacuna no  $\text{TiO}_2$  na peneira molecular ocorra via  $\text{Cr}^{6+}$ , pela transição eletrônica causada pela absorção de luz visível:  $\text{Cr}^{6+} = \text{O}^{2-} \rightarrow (\text{Cr}^{5+} - \text{O}^-)^*$ . O cromo hexavalente é reduzido fotoquimicamente a cromo pentavalente, e, neste processo de excitação, o  $\text{Cr(VI)}$  pode doar um elétron para o  $\text{TiO}_2$  circunvizinho. Neste caso, pode ocorrer a redução do  $\text{O}_2$  adsorvido para formar radical superóxido, conforme mostrado pela equação química 2:



No caminho de desexcitação, espécies  $O^-$  do estado ativado ( $Cr^{5+} - O^-$ )\* podem retirar um elétron do  $TiO_2$ , ocorrendo a formação da lacuna neste último, e o cromo é re-oxidado a  $Cr^{6+}$ . A partir daí, o processo fotocatalítico segue o caminho proposto para o  $TiO_2$  não-dopado. A degradação do AM pode se processar diretamente na lacuna indicada pela equação química 3:



ou indiretamente via radical  $\cdot OH$ , altamente oxidante, gerado pela oxidação da água ou hidroxilas, nas lacunas indicadas pelas equações químicas 4 e 5 (Hoffmann, 1995):



Numerosos pesquisadores têm mostrado que a cinética de degradação de compostos orgânicos na interface semicondutor/solução pode ser descrita pelo mecanismo Langmuir-Hinshelwood (Matthews, 1990). A taxa da reação para uma espécie qualquer é descrita pela Equação (6):

$$-R_T = \frac{d[A]}{dt} = kI^n \frac{KC_T}{1+KC_T} \quad (6)$$

Como a intensidade de luz foi constante durante o experimento, a Equação (6) pode ser convertida na Equação (7):

$$-R_T = \frac{d[A]}{dt} = k' \frac{KC_T}{1+KC_T} \quad (7)$$

A nova constante  $k'$  é intrínseca ao composto teste, e sua grandeza determina a velocidade de oxidação, dada pela intensidade luminosa.  $K$  é a constante de adsorção de Langmuir. Através de sua magnitude, é possível concluir se o mecanismo da reação depende de uma pré-adsorção ou se a reação se passa no seio da solução, via radical hidroxila.

Para a baixa concentração do soluto nos testes efetuados ( $31,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ), o termo  $K.C_T$  é negligenciável e a cinética de oxidação se aproxima de uma reação de primeira ordem, de acordo com a Equação (8):

$$-R_T = \frac{d[A]}{dt} = k' KC_T \quad (8)$$

Integrando a Equação (8), chega-se à Equação (9):

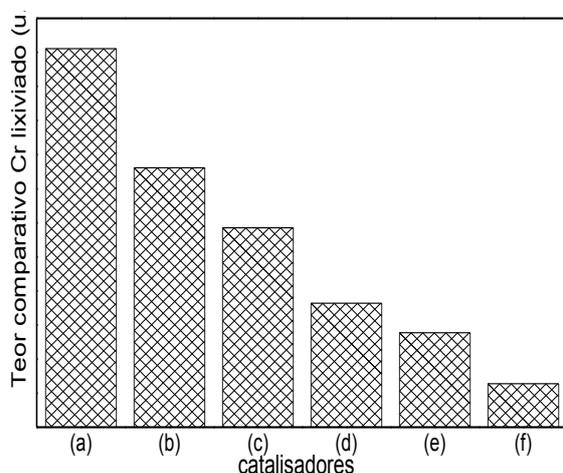
$$\ln \frac{C_T}{C_0} = tk' K = k_{ap} t \quad (9)$$

A função linearizada dada pela Equação 9 fornece o valor da constante da reação de primeira ordem aparente ( $k_{ap}$ ) através da regressão linear. O valor de  $k_{ap}$  obtido foi  $0,0034 \text{ min}^{-1}$ . Este valor é semelhante àquele reportado em um teste fotocatalítico de degradação de corantes azo com polioxotungstato combinado com anatásio ( $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ ), irradiado por luz visível (Yang *et al.*, 2005). Estes resultados mostram a boa atividade fotocatalítica encontrada para o material proposto aqui, sendo que a oxidação fotocatalítica foi observada utilizando uma fonte de irradiação na região visível, propondo um custo energético menor, uma vez que luz solar pode ser utilizada nestes processos.

#### 4.6 TESTE DE LIXIVIAÇÃO

O estudo espectrofotométrico do líquido resultante do teste de lixiviação para os fotocatalisadores sintetizados revelou alguns dados importantes. As leituras dos máximos de absorção diretamente no filtrado foram realizadas em 270 e 370 nm, correspondentes a transições eletrônicas oriundas de espécies Cr(VI), não sendo observada nenhuma outra absorção. Neste estudo, verificou-se a possibilidade de lixiviação de cromo, antes e após a impregnação por TiO<sub>2</sub> nos teores teóricos de 10 e 20%. A Figura 7 representa o teor comparativo de cromo lixiviado nas amostras testadas, obtido somando-se os dois máximos de absorbância e dividindo pela massa do material.

Figura 7: Resultado dos testes de lixiviação, onde são mostrados os teores relativos de cromo lixiviado nas amostras (a): Cr-MCM-41(50), (b): 10%TiO<sub>2</sub>/Cr-MCM-41(50), (c): 20%TiO<sub>2</sub>/Cr-MCM-41(50), (d): Cr-MCM-41(100), (e): 10%TiO<sub>2</sub>/Cr-MCM-41(100) e (f): 20%TiO<sub>2</sub>/Cr-MCM-41(100).



Fonte: Os autores (2020).

Em todas as medidas, as absorbâncias nas bandas citadas foram pequenas, mostrando relativa estabilidade do cromo na matriz da peneira molecular. No entanto, como já foi dito anteriormente, ao contrário de alguns metais de transição incorporados na síntese da MCM-41 que se ligam através de quatro ligações Si–O–Me, o cromo apresenta somente duas ligações na rede, enquanto as outras duas estão voltadas para fora da rede. Portanto, além de cromo não incorporado, na forma de óxidos, algum cromo fracamente ligado poderia ser facilmente lixiviado. O que se observa através dos resultados deste teste é que o cromo é mais extraído da peneira molecular com razão Si/Cr=50, fato esperado, já que há maior disponibilidade de ligações Cr–O–Si para serem rompidas neste material. Pelo motivo inverso, menos cromo foi lixiviado na peneira molecular Cr-MCM-41(100). No entanto, após a impregnação por TiO<sub>2</sub> e com o aumento do teor deste, as peneiras moleculares substituídas mostraram-se menos suscetíveis a abstração de cromo. Isto mostra claramente que deve estar havendo uma estabilização adicional na estrutura, resultado de uma possível interação cromo – titânio. Outros autores chegaram a esta mesma conclusão, porém através da utilização da técnica de Redução a Temperatura Programada (TPR) em atmosfera de hidrogênio. No trabalho de Reddy et al., (2004), antes da impregnação de uma peneira molecular Cr-MCM-41 com razão atômica Si/Cr=80, observou-se um pico em 343 °C, correspondente à redução Cr<sup>6+</sup> → Cr<sup>3+</sup>. Após a impregnação com 25% de TiO<sub>2</sub>, um novo pico de redução foi verificado devido à passagem Cr<sup>6+</sup> → Cr<sup>5+</sup>. Esta nova transição de redução foi considerada como consequência de uma possível interação entre o cromo e TiO<sub>2</sub> (Cr–O–Ti), crucial para um bom desempenho fotocatalítico.

## 5 CONCLUSÕES

As diferentes técnicas empregadas na caracterização do fotocatalisador 20%TiO<sub>2</sub>/Cr-MCM-41(100) revelaram que parte do cromo se encontra ligado na rede silicatada como monocromatos em sítios defeituosos. Esta distorção causada pela dificuldade do cromo em assumir a coordenação tetraédrica durante a síntese conferiu ao material uma distribuição bimodal de tamanho de poros. A impregnação com TiO<sub>2</sub> diminuiu a energia de bandgap do semiconductor, como consequência da heteroconjunção Cr-O-Ti.

O teste fotocatalítico realizado em fase aquosa confirmou 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.

## AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem a Uenf-FAPERJ, ao LCFIS-Uenf pelas análises de DRX, ao LAMAV-Uenf pelos resultados de FTIR e ao IQ-Unicamp pelas análises de DRS-UV-Vis.

## REFERÊNCIAS

- Alba, M. D.; Luan, Z.H.; Klinowski, J. Titanosilicate Mesoporous Molecular Sieve MCM-41: Synthesis and characterization. *J Phys. Chem.* **1996**, *100* (6), 2178.
- Blasco, T.; Corma, A.; Navaro, M.T.; Pariente, J.P. Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Ti-MCM-41 Structures. *J. Catal.* **1995** *156*, 65.
- Cambor, M.A.; Corma, A.; Martinez, A. Synthesis of a titaniumsilicoaluminate Isomorphous to Zeolite-Beta and its Application as a Catalyst for the Selective Oxidation of Large Organic-Molecules. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 8, 589.
- Danwittayakul, S.; Jaisai, M.; Dutta, J. Efficient solar photocatalytic degradation of textile wastewater using ZnO/ZTO composites, *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *163*, 1-8.
- DAVIS, E.M.; SALDARRIAGA, C.; MONTES, C.; GARCEST, J.; CROWALR, C. A molecular-sieve with 18-membered rings. *Nature* **1998**, *331* (6158), p. 698 – 699.
- 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* **2001** *203*, 157.
- Elías, V. R.; Sabre, E. V.; Winkler, E. L.; Casuscelli, S. G.; Eimer, G. A. On the nature of Cr species on MCM-41 obtained by a one step method and their enhanced photocatalytic performance under visible radiation: New insights by a combined techniques approach, *Applied Catalysis A: General* **2013** *467*, 363-370.
- Hathway, T.; Rockafellow, E.; Youn-Chul, O.; William, J. Photocatalytic degradation using tungsten-modified TiO<sub>2</sub> and visible light: Kinetic and mechanistic effects using multiple catalyst doping strategies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2009**, *207*, 197-203.
- Hoffmann, M. R.; et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, **1995** *95*, 69-96.
- Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor

- Photocatalysis. *Chemical Reviews* **1995** 95 (1), 69-96.
- Hogan, J. P. Ethylene polymerization catalysis over chromium oxide. *J. Polym. Sci., Part. A-1*. **1970** 8, 2637-2652.
- Kresge, C.T. et al. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **1992**, 359, 710.
- Kuo, W.S.; Ho, P.H. Environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis. *Chemosphere* **2001**, 45(1), 77-83.
- Kyriakopoulos, J.; Kordouli, E.; Bourikas, K.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. Decolorization of Orange-G Aqueous Solutions over C60/MCM-41 Photocatalysts. *Applied Sciences* **2019**
- M, Gratzel. Heterogeneous Photochemical electron Transfer; CRC Press: Baton Rouge, FL, 1988.
- M. Gratzel, in Photocatalysis: Fundamentals and Applications, N. Serpone, E. Pelizzetti, Ed.; Wiley, New York, 1989, 123.
- Marques, F. C.; Canela, M. C.; Stumbo, A. M. Use of TiO<sub>2</sub>/Cr-MCM-41 molecular sieve irradiated with visible light for the degradation of thiophene in the gas phase. *Catalysis Today* **2008**, 133-135, 594-599.
- Marques, F. C.; Canela, M. C.; Stumbo, A. M. Hydrogen Production from Aqueous Solutions of Glycerol on TiO<sub>2</sub>/Ru-MCM-41 Photocatalysts Using Solar Light. *Topics in Catalysis* **2017**, 60. 1-14.
- Martínez, A, I.; et al. Effect of deposition methods on the properties of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis and magnetron sputtering. *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, 16, 2335-2344.
- Matthews R. W. Purification of water with near-U.V. illuminated suspensions of titanium dioxide. *Water Research* **1990**, 24(5), 653-660.
- Mcdaniel, M. P. Supported Chromium Catalysts for Ethylene Polymerization. *J. Catal* **1982**, 76, 37.
- Mostafa R.; AbuKhadra, A.; Mohamed, S.; El-Sherbeeney A.; Mohammed, M.; Elmeligy, A. Enhanced photocatalytic degradation of acephate pesticide over MCM-41/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite synthesized from rice husk silica gel and Peach leaves. *Journal of Hazardous Materials* **2020**, 389, 122129.
- Nanda, B.; Pradhan, A. C.; Parida, K. M. A comparative study on adsorption and photocatalytic dye degradation under visible light irradiation by mesoporous MnO<sub>2</sub> modified MCM-41 nanocomposite. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, 226, 229-242.
- Nogueira.; Jardim, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. *Química Nova* **1998**, 21(1), 69.
- Reddy, A.P.; Sun, B.; Smirniotis, P.G. Transition Metal Modified TiO<sub>2</sub>-Loaded MCM-41 Catalysts for Visible and UV-Light Driven Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 17198-17205.
- 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.* **2004**, *165*, 51.
- Roger, A.; et al. Heterogeneous Catalysts for Liquid-Phase Oxidations: Philosophers' Stones or Trojan Horses? *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 485.
- S. Schwarz; D. R. Corbin; A. J. Vega in Materials Research Society Symposium Proceedings, R. F. Lobo; J. S. Beck; S. L. Suib; D. R. Corbin; M. E. Davis; L. E. Iton; S. I. Zones, Ed.; Materials Research Society: Pittsburgh, PA, 1996; Vol. 431, 137.
- Sakthivel, A.; Badamali, Sk.; Selvam, P. Catalytic oxidation of alkylaromatics over mesoporous (Cr)MCM-41. *Catal. Lett.*, **2002**, *80(1-2)*, 73-76.
- Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R. Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57 (4)*, 603.
- Vuurman, M. A.; Wachs, I. E.; Stufkens D. J. Characterization of Chromium-Oxide Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub> under Dehydrated Conditions. *J. Mol. Catal.* **1993**, *80 (2)*, 209.
- Yang, Y.; et al. Efficient degradation of dye pollutants on nanoporous polyoxotungstate–anatase composite under visible-light irradiation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *225*, 203-212.
- YUAN, Z. Y.; et al. Vanadium- and chromium-containing Mesoporous MCM-41 Molecular Sieves with Hierarchical Structure. *Microporous Mater.* **2001**, *43*, p. 227-236..
- Zhu, Z.; Chang, Z.; Kevan, L. Synthesis and Characterization of Mesoporous Chromium-Containing Silica Tube Molecular Sieves CrMCM-41. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 2680.