

AVALIAÇÃO DO USO DA PENEIRA MOLECULAR $\text{TiO}_2/\text{Fe-MCM-41}$ NA FOTODEGRADAÇÃO DE PARACETAMOL

Raffaela Bandeira Rodrigues (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Jean César Marinozi Vicentini (coorientador), Mara Heloisa N. Olsen Scaliante (Orientador), e-mail: ra112420@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

30000009 Engenharias – 30600006 Engenharia Química

Palavras-chave: tratamento água, fotodegradação, paracetamol.

RESUMO

Na fotocatalise heterogênea, o dióxido de titânio (TiO_2) é o semicondutor mais estudado para degradação de poluentes em fase aquosa. No entanto, é um pó fino e sua atividade está limitada a irradiação UV. A busca por novos catalisadores que aumentem a eficiência deste semicondutor sob luz visível e facilite a separação tem levado a utilização das peneiras moleculares mesoporosas, especialmente a MCM-41 incorporada com metais de transição. A presença de metal na estrutura da MCM-41 pode acarretar na redução do *bandgap*, conseqüentemente promover a atividade na região do visível. Desta forma o presente projeto tem por objetivo avaliar o potencial catalítico de catalisadores 10 e 20% TiO_2 impregnados na peneira molecular Fe-MCM-41 na degradação do fármaco paracetamol.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a população global em rápido crescimento e o rápido desenvolvimento das indústrias desencadearam uma crise energética e poluição ambiental, impactando a saúde dos seres humanos e o desenvolvimento sustentável do meio ambiente, as tecnologias de remoção de contaminantes emergentes gradualmente se tornaram os tópicos mais importantes, uma das áreas estudadas é a fotocatalise.

Uma forma de diminuir custos no processo de fotocatalise heterogênea envolve o desenvolvimento de fotocatalisadores capazes de se tornarem ativos na presença de luz visível. Desta forma, o estudo de peneiras moleculares, como a MCM-41 (Mobil's Composition Matter) pode ser uma excelente opção.

Além disso, a incorporação de metais com número de oxidação variável na rede cristalina resulta em fotocatalisadores passíveis de sensibilização por luz visível (Mostafa et al., 2020). 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.

O objetivo principal foi a remoção de paracetamol empregando a peneira molecular MCM-41 com diferentes concentrações de Fe e TiO₂.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

Os materiais utilizados foram: cloreto de ferro ([FeCl₃.6H₂O], Synth), cloreto de N-cetil-N,N,N-trimetilamônio (CTAB; Aldrich, 25% p/p), hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH; Fluka, 25% p/p), tetraetilortossilicato (TEOS; Fluka, 99%), isopropóxido de titânio (Ti[OCH(CH₃)₂]₄; Aldrich, 97%), álcool isopropílico (C₃H₇OH, min. 99.5%, Synth, CAS N° 67-63-0) e água destilada.

METODOLOGIA

Para a síntese de TiO₂/Fe-MCM-41, as peneiras moleculares mesoporosas foram preparadas de acordo com o método hidrotérmico adaptado de Blascoet al (1995). As peneiras foram sintetizadas variando a concentração do metal, neste trabalho o metal utilizado foi o ferro (0,5 e 1% p/p) e do TiO₂ (10% e 20% p/p).

Para síntese de Fe-MCM-41, inicialmente o cloreto de ferro, FeCl₃6H₂O, foi adicionado à solução de cloreto de N-cetil-N,N,N-trimetilamônio (CTAB; Aldrich, 25% p/p) sob agitação magnética. Após um tempo de 30 minutos de mistura, o hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH; Fluka, 25% p/p) foi adicionado gota a gota sob agitação. Por fim, o tetraetilortossilicato (TEOS; Fluka, 99%) foi colocado para reagir com a mistura de todos os elementos acima, por 1,5 h sob agitação e depois foi feita a calcinação do Fe-MCM-41. Os suportes sintetizados acima foram impregnados com 10 e 20% em massa de TiO₂ pela hidrólise do isopropóxido de titânio (Ti[OCH(CH₃)₂]₄, Aldrich, 97%), seguido de calcinação a 450°C com uma rampa de 3°C.min⁻¹ por 5 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a realização dos experimentos, foram preparados 8 catalisadores diferentes, de acordo com o percentual usado tanto para o metal incorporado na MCM-41 quanto o percentual de semiconductor utilizado, sendo eles: 0,5%Fe-MCM-41; 1%Fe-MCM-41; 10%TiO₂-MCM-41; 20%TiO₂-MCM-41; 10%TiO₂/0,5%Fe-MCM-41; 20%TiO₂/0,5%Fe-MCM-41; 10%TiO₂/1%Fe-MCM-41; 20%TiO₂/1%Fe-MCM-41.

Os testes reacionais foram conduzidos em reator batelada com lâmpada de mercúrio por um período de 120 min e amostras coletadas a cada 15 min. A figura 1 apresenta as curvas cinéticas para os diferentes tipos de catalisadores nas reações. É possível verificar que a maior remoção de contaminante foi obtida no catalisador de 20%TiO₂/1%Fe-MCM-41 sendo o equilíbrio atingido aos 120 minutos de tempo de contato. O desempenho deste catalisador foi de longe superior aos demais. O maior percentual de TiO₂ facilita a distribuição do semiconductor na superfície da matriz mesoporosa e maior disponibilidade para catalisar a reação. Nota-se que a heterojunção do Fe com TiO₂ atua não apenas deslocando a absorção de luz para

a região visível (Tabela 1), mas também promovendo a melhora na atividade fotocatalítica, pois a adição de ferro tem influência na distorção de rede do sistema beneficiando a separação dos pares elétron-lacuna e consequente melhoria na atividade fotocatalítica (MA et al., 2019).

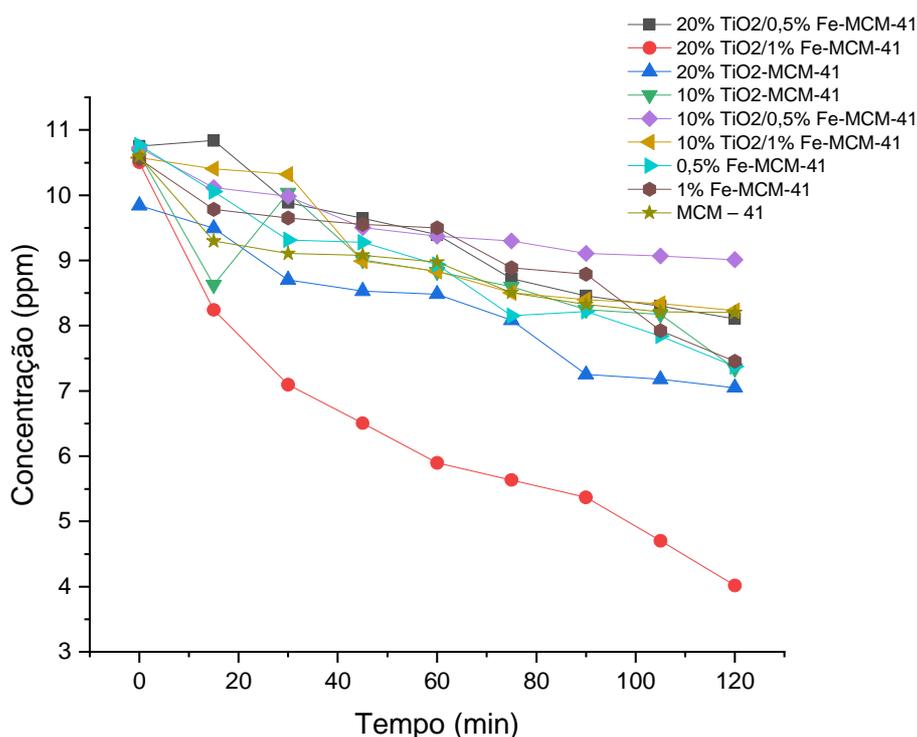


Figura 1: Capacidade de remoção em função do tempo, para todos os catalisadores.

A adição do ferro possibilitou a redução da energia de *bandgap* (Tabela 1) para todos os catalisadores, quando comparados com 10%Ti-MCM-41 que apresentou uma absorção em um comprimento de onda aproximado ao da fase anatase do titânio. (VICENTINI et al., 2020)

Tabela 1 - Energia de *bandgap* e comprimento de onda dos catalisadores.

CATALISADOR	ordem meio	
	eV	CO (nm)
20%TiO ₂ /0,5% Fe-MCM-41	3,10	400,00
0,5% Fe-MCM-41	1,73	716,76
20%TiO ₂ /1% Fe-MCM-41	3,09	401,29
10%TiO ₂ /0,5% Fe-MCM-41	3,09	398,71
1% Fe-MCM-41	2,01	616,92
10%TiO ₂ /1% Fe-MCM-41	3,10	400,00
10%TiO ₂ -MCM-41	3,13	400,00

O valor de *bandgap* do catalisador 20%TiO₂-MCM-41 não foi encontrado, provavelmente por causa de erros experimentais e nova análise será realizada.

A diminuição do valor da energia de *bandgap* ocorreu devido à formação de níveis doadores de elétron abaixo da banda de condução do TiO₂, gerados pela formação de vacâncias de oxigênio formadas após a introdução dos metais na matriz mesoporosa, como pode ser observado por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). De acordo com Vicentini et al., (2020) isso explica a possibilidade de se obter uma nova faixa de absorção de fótons em uma energia próxima à faixa visível.

CONCLUSÕES

Os resultados comprovaram o potencial do catalisador TiO₂, impregnado no suporte Fe-MCM-41 e demonstram a possibilidade de maiores estudos para avaliar a possibilidade de remoção de fármacos em geral. O catalisador que apresentou maior remoção do fármaco utilizado foi o de 20% TiO₂/1%Fe-MCM-41, por fim, foi possível observar que após impregnação metálica houve redução no valor da energia de *bandgap* um aumento da eficiência catalítica.

AGRADECIMENTOS

Os autores gentilmente agradecem ao PIBIC/CNPq/FA/UEM.

REFERÊNCIAS

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.

MA, Z. LUO,C., WANG, C., LIU, J. Study of optical properties of ZnO doped with Fe, Optik (Stuttg). 2019, v. 188, 104–109.

MOSTAFA R.; AbuKhadra, A.; Mohamed, S.; El-Sherbeeney A.; Mohammed, M.; Elmeligy, A. Enhanced photocatalytic degradation of acephate pesticide over MCM41/Co3O4 nanocomposite synthesized from rice husk silica gel and Peach leaves. Journal of Hazardous Materials 2020, 389, 122129.

VICENTINI, J. C. M. et al. Photocatalytic water splitting with noble-metal free cocatalysts for a comprehensive study of two nonidentical photoreactors designs. Environmental Progress & Sustainable Energy, v. 40, 2020. <https://doi.org/10.1002/ep.13557>.