

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
LABORATÓRIO CIÊNCIAS QUÍMICAS – LCQUI**

FABIELLE CASTELAN MARQUES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO:

**UTILIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}$
IRRADIADA POR LUZ VISÍVEL NO ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO
TIOFENO EM FASE GASOSA**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
JANEIRO 2006**

**UTILIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR TiO₂/Cr-MCM-41
IRRADIADA POR LUZ VISÍVEL NO ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO
TIOFENO EM FASE GASOSA**

FABIELLE CASTELAN MARQUES

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais (Área Concentração: Catálise).

Orientadora: Prof. Dra. M^a Cristina Canela Gazotti

Co-orientador: Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
JANEIRO 2006**

**UTILIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}$
IRRADIADA POR LUZ VISÍVEL NO ESTUDO DA
DEGRADAÇÃO DO TIOFENO EM FASE GASOSA**

Dissertação de mestrado apresentado ao curso de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais. Aprovada em 16/01/2006.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora:

Prof. Dra. Maria Cristina Canela Gazotti

Co-orientador:

Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo

1º avaliador(a):

Prof. Dra. Maria de Fátima Fontes Lelis

2º avaliador(a):

Prof. Dra. Christiane Fernandes Horn

3º avaliador(a):

Prof. Dr. Fernando José Luna de Oliveira

“Existe uma paixão pelo entendimento, assim como existe uma paixão pela música. Sem essa paixão não teria havido nem Matemática nem Ciências Naturais” (Albert Einstein).

Aos meus pais Luiz e Nadir, e aos meus irmãos Jader, Priscila e Luiz Gustavo pelo carinho e orgulho demonstrados.

*À Renata, minha eterna namorada,
obrigado pela grandiosa paciência e
por compartilhar este sonho.*

AGRADECIMENTOS

Início, agradecendo especialmente a minha orientadora, prof.^a Maria Cristina, pela ousadia em aceitar e confiar em minhas idéias e no meu trabalho. Agradeço pelas valiosas sugestões, pelo suporte técnico-científico e às vezes até financeiro. Serei sempre grato a sua amizade e a sua preocupação com a minha evolução científica.

Ao prof. Alexandre que de forma direta foi responsável por isso tudo. Obrigado pela imprescindível co-orientação, pela amizade e principalmente paciência. Aprendi muito com suas virtudes. Obrigado também, por ceder e confiar o espaço e os equipamentos do Laboratório de Catálise.

Nesses quase dois anos, me dividi em dois laboratórios, e isso teve uma grande vantagem: multipliquei os amigos por dois. Ao Tiago, Juliana, Isabela, Aline, Silvio, Maria Helena, Angélica, Neide, Ana Brígida, Jacira, Marquisson e Mendelsson, obrigado pelo companheirismo e amizade.

Aos inesquecíveis amigos da pós: Ceará, Léo, Almir e Patrícia, Sávio e Cecília, Milton, João Paulo, Karina, Jorge, Arivan, Ildomar e Graziela, Talita, Ana Paula, Lúcio e Verônica, Vilma e Silviane.

A secretaria da pós-graduação, representada pelo Sr. Edson, muito obrigado pelos “quebra-galhos”.

A todos os professores e coordenadores do Mestrado em Ciências Naturais, obrigado.

Aos técnicos do Laboratório Robson e Maristela pelo suporte dado durante toda parte experimental deste trabalho de mestrado.

Obrigado ao Rosemberg do LAMAV-UENF pelas análises de FTIR, ao Prof. Mangrich do Departamento de Química da UFPR pelas análises de RPE, a Rosana do LCFIS-UENF pelos resultados de DRX, aos professores Solange Cadore e Jarbas do Instituto de Química da UNICAMP por terem realizado análises de ICP e a prof.^a Ana Flávia, do mesmo instituto, pelos resultados de DRS-UV-Vis. Ao Prof. Cláudio Tellez do Departamento de Química da PUC-Rio pelos espectros Raman. Eu não teria os resultados das caracterizações se não fossem estas pessoas e instituições.

Durante estes dois anos, alguns amigos tiveram que me suportar por um período do dia um pouco maior. São os grandes companheiros inseparáveis da “República da Banguela”: Felipe (Carioca), Bruno (Nascida) e Lindomar (Pelanca). Fica aqui registrada desde já a saudade

destes grandes amigos e desta harmoniosa casa, salvo algumas “constipações” ou “desarranjos intestinais”..., causados pela nossa saudável alimentação.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelo de formação da banda de valência e de condução nos semicondutores (adaptado de Hoffmann <i>et al.</i> , 1995).....	26
Figura 2: Representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semicondutor (ALBERICI, 1996).....	27
Figura 3: Principais semicondutores utilizados em fotocatalise: energia de <i>bandgap</i> e potencial redox em solução a pH=1 (adaptado de Linsebigler <i>et al.</i> , 1995).....	28
Figura 4: Fotorreator tubular de seção transversal concêntrica	32
Figura 5: Monitoramento <i>on-line</i> por Espectrometria de Massas da fotodegradação do tiofeno por TiO ₂ /UV-Vis (adaptada de Canela <i>et al.</i> , 1999).....	37
Figura 6: Estrutura cristalina (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (BIZ e OCCELLI, 1998)....	41
Figura 7: Rotas de síntese possíveis para a formação de peneiras moleculares. 1- mecanismo iniciado pelo arranjo de cristal líquido LCT. 2- mecanismo iniciado pelo efeito cooperativo dos silicatos.....	42
Figura 8: Estabilização de íons cromo em peneiras moleculares após a calcinação (SAKTHIVEL e SELVAM, 2002).....	44
Figura 9: Mudança espectral para o azul de metileno no compósito H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /TiO ₂ sob irradiação visível (adaptado de Yang <i>et al.</i> , 2005).....	49
Figura 10: Degradação da eosina com Cr-Ti-MCM-41 em diferentes teores de Cr, no escuro (a) e sob luz visível (b) (retirado do trabalho de Awate <i>et al.</i> , 2005).....	49
Figura 11: Mecanismo proposto por Davydov <i>et al.</i> (2001) para a fotossensibilização da TiO ₂ /Cr-MCM-41 com luz visível.....	51
Figura 12: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77K para 20%TiO ₂ /MCM-41 calcinada.....	60
Figura 13: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77K para 20%TiO ₂ /Cr-MCM-41(50) calcinada.....	61
Figura 14: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77K para 20%TiO ₂ /Cr-MCM-41(100) calcinada.....	62
Figura 15: Formas de histereses e nomenclatura (SING, 1985; STORCK, 1998).....	62
Figura 16: Difratoograma do TiO ₂ (P25 Degussa), obtido neste trabalho para 2θ entre 20° e 80°.....	65
Figura 17: Difratoogramas das peneiras moleculares MCM-41 antes e após impregnação com 10 e 20% de TiO ₂	65
Figura 18: Difratoogramas das peneiras moleculares Cr-MCM-41 com Si/Cr=50 antes e após impregnação com 10 e 20% de TiO ₂	66
Figura 19: Difratoogramas das peneiras moleculares Cr-MCM-41 com Si/Cr=100 antes e após impregnação com 10 e 20% de TiO ₂	67
Figura 20: Espectro eletrônico obtido pela técnica de DRS-UV-Vis das peneiras moleculares impregnadas com 20% de TiO ₂	68
Figura 21: Espectro eletrônico obtido pela técnica de DRS-UV-Vis das peneiras moleculares Si/Cr=50 com e sem TiO ₂	69
Figura 22: Espectro eletrônico obtido pela técnica de DRS-UV-Vis das peneiras moleculares Si/Cr=100 com e sem TiO ₂	70
Figura 23: Espectro vibracional dos materiais sintetizados e calcinados com Si/Cr=50, 100 e ∞.....	71

Figura 24: Espectro vibracional de Cr-MCM(50) e Cr-MCM(100) após impregnação com 10 e 20% de TiO ₂ .	73
Figura 25: Espectro Raman das peneiras moleculares Cr-MCM-41(100) antes e após a impregnação com TiO ₂ nos teores de 10 e 20%.	75
Figura 26: Espectro Raman das peneiras moleculares Cr-MCM-41(50) antes e após a impregnação com TiO ₂ nos teores de 10 e 20%.	75
Figura 27: Espectro de RPE das amostras calcinadas antes e após impregnação com TiO ₂ .	77
Figura 28: Resultado dos testes de lixiviação, onde são mostrados os teores relativos de cromo lixiviado nas amostras (a): Cr-MCM-41(50), (b): 10%TiO ₂ /Cr-MCM-41(50), (c): 20%TiO ₂ /Cr-MCM-41(50), (d): Cr-MCM-41(100), (e): 10%TiO ₂ /Cr-MCM-41(100) e (f): 20%TiO ₂ /Cr-MCM-41(100).	80
Figura 29: Desenho do fotorreator utilizado nos experimentos.	83
Figura 30: Esquema básico do arranjo experimental utilizado nos testes fotocatalíticos: (1) saturador ultratermostatizado contendo tiofeno líquido; (2) rotâmetro; (3) fotorreator; (4) válvula injeção de 6 vias termostatizada; (5) CG-FID em linha.	85
Figura 31: Construção da curva de calibração para o tiofeno gasoso utilizando a equação de Antoine.	88
Figura 32: Mudança de concentração do AM em função do tempo de irradiação. Condições: C ₀ = 12,2 μmol.L ⁻¹ ; m [20%TiO ₂ /Cr-MCM-41(100)]= 200,2 mg; m TiO ₂ = 200,8 mg; V=225 mL.	89
Figura 33: Relação linear $\ln C_0/C=f(t)$ da reação de pseudoprimeira ordem. Condições: C ₀ = 12,2 μmol.L ⁻¹ ; m [20%TiO ₂ /Cr-MCM-41(100)]= 200,2 mg; V=225 mL.	91
Figura 34: Estruturas dos compostos utilizados como modelo para os testes fotocatalíticos: fase aquosa (a) azul de metileno; fase gasosa (b) tiofeno.	93
Figura 35: Fotodegradação do tiofeno em função do tempo de irradiação UV nos catalisadores da série Si/Cr=100 e TiO ₂ P25.	96
Figura 36: Fotodegradação do tiofeno em função do tempo de irradiação UV nos catalisadores da série Si/Cr=50 e TiO ₂ P25.	97
Figura 37: Comparação de fotodegradação do tiofeno sob diferentes suportes com 20% de TiO ₂ em massa e TiO ₂ P25 irradiados por luz UV.	98
Figura 38: Desativação do fotocatalisador 20%TiO ₂ /Cr-MCM-41(100). Condições: lâmpada UV; C ₀ ≅ 500 ppmv; massa catalisador = 230 mg; v =115 mL.min ⁻¹ , ar sintético (O ₂ = 20 ± 0,5% e H ₂ O <3 ppm).	99
Figura 39: Ataque seletivo de elétrons por centros mais eletronegativos. A figura representa a transferência de carga preferencial através de moléculas com grupos cloro (PANAYOTOV e YATES, 2003).	100
Figura 40: Formação de subprodutos não qualificados no efluente gasoso, durante a fotodegradação do tiofeno, utilizando os materiais sintetizados e irradiados por luz UV. Evolução em intervalos de 20 minutos.	101
Figura 41: Fotodegradação do tiofeno na ausência e na presença de O ₂ (20 ± 0,5%). Fotocatalisador: 20%TiO ₂ /Cr-MCM-41(100); lâmpada luz negra; C ₀ ≅ 500 ppmv; massa catalisadores ≅ 200 mg; v =115 mL.min ⁻¹ e H ₂ O <3 ppm.	103
Figura 42: Fotodegradação do tiofeno em função do tempo de irradiação visível nos catalisadores da série Si/Cr=50 e TiO ₂ P25.	105
Figura 43: Fotodegradação do tiofeno em função do tempo de irradiação visível nos catalisadores da série Si/Cr=100 e TiO ₂ P25.	106

Figura 44: Comparação de fotodegradação do tiofeno sob diferentes suportes com 20% de TiO_2 em massa e TiO_2 P25 irradiados por luz visível.107

Figura 45: Comparação de fotodegradação do tiofeno entre os fotocatalisadores de maior atividade no UV e visível e TiO_2 P25.108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Velocidade de fotooxidação catalítica de alguns odores em presença de TiO ₂ (SUZUKI, 1999).	37
Tabela 2: Composição molar empregada na síntese dos suportes.....	55
Tabela 3: Resultado da análise de composição dos materiais sintetizados.	59
Tabela 4: Características texturais do “catalisador alvo” e dos demais materiais de referência.	63
Tabela 5: Número de onda correspondente às absorções na região do infravermelho e as respectivas atribuições neste trabalho.	71
Tabela 6: Intensidades luminosas e temperaturas das lâmpadas utilizadas nos testes fototalíticos, obtidas na superfície e no centro da fonte luminosa.	85
Tabela 7: Condições operacionais escolhidas para a fotodegradação do tiofeno em fase gasosa, utilizando a lâmpada de luz negra.	95
Tabela 8: Condições operacionais escolhidas para a fotodegradação do tiofeno em fase gasosa, utilizando a lâmpada luz do dia.	104

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Formação de um estado excitado pela transferência de carga em óxidos de metais de transição, sob irradiação de luz (YAMASHITA e ANPO, 2003).	46
Esquema 2: Metodologia empregada na preparação da Cr-MCM-41.	55
Esquema 3: Mudança de coordenação do cromo durante a calcinação e formação de sítios defeituosos.....	78
Esquema 4: Hidrólise de alcoóxidos metálicos via ligação de hidrogênio.	79
Esquema 5: Proposta do mecanismo de redução do Cr após impregnação com TiO ₂	79
Esquema 6: Formação de um estado excitado pela transferência de carga em cromatos, sob radiação de luz visível (YAMASHITA e ANPO, 2003).	104

SIGLAS, ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

τ	Tempo espacial
δ	Deformação angular
B	Campo magnético
ν	Frequência de vibração
υ	Estiramento
θ	Fração da superfície do catalisador coberta por uma dada espécie
μ_B	Magnéton de Bohr
λ_g	Comprimento de onda de absorção
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda máximo
AM	Azul de metileno
ATD	Análise Térmica Derivada
BC	Banda de condução
BDDT	Brunauer, Deming, Deming e Teller
BET	Brunauer, Emmet e Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BV	Banda de valência
c	Velocidade da luz
CG/ MS	Cromatografia em fase Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas
CG-DIC	Cromatografia em fase Gasosa acoplada ao Detector de Ionização em Chama
COV	Compostos orgânicos voláteis
COVS	Compostos orgânicos voláteis sulfurados
C_T	Concentração do composto teste
CTABr	Brometo de <i>N</i> -cetil- <i>N,N,N</i> -trimetilamônio
CTACl	Cloreto de <i>N</i> -cetil- <i>N,N,N</i> -trimetilamônio
DMS	Dimetil sulfeto
DRS-UV-Vis	Espectroscopia de Refletância Difusa na Região UV-Visível
DRX	Difratometria de Raios-X
e^-_{BC}	Elétrons fotogerados
EECC	Energia de Estabilização do Campo Cristalino
E_g	Energia de separação do <i>bandgap</i>
ENH	Eletrodo normal de hidrogênio
E°	Potencial de padrão de redução

FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
g_e	Constante de Land'e
h	Constante de Planck
h^+_{BV}	Lacunas deixadas na banda de valência
H1, H2, H3 e H4	Tipos de histereses
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
I	Intensidade da luz irradiada
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
IQA	Índice de Qualidade do Ar
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
k	Constante de velocidade da reação
K	Constante de adsorção
LCT	<i>Liquid Crystal Templating</i>
L-H	Langmuir-Hinshelwood
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
M41S	<i>Mobil 41 Synthesis</i>
MAS-RMN	Ressonância Magnética Nuclear com Rotação no Ângulo Mágico
MCM-41	<i>Mobil's Composition Matter - 41</i>
MCM-48	<i>Mobil's Composition Matter - 48</i>
MCM-50	<i>Mobil's Composition Matter - 50</i>
n	Número de ordem da intensidade
\emptyset	Diâmetro
P	Pressão
P_{atm}	Pressão atmosférica
PFR	<i>Plug Flow Reactor</i>
POA	Processos Oxidativos Avançados
P_V	Pressão de Vapor
$Q_{(x)}$	Sinal no espectro de RMN relacionado a grupos silanóis
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
R_T	Taxa de velocidade da reação
SM	Silicatos mesoporosos
T_{amb}	Temperatura absoluta nas condições da medida
TCE	Tricloroetileno
TDTMA	Tetradeciltrimetilamônio
TEAOH	Hidróxido tetraetilamônio

TEOS	Tetraetilortossilicato
Ti(Oip) ₄	Isopropóxido de titânio
TMAOH	Hidróxido de tetrametilamônio
TPR	Redução com Programação de Temperatura
t_r	Tempo de residência
t_R	Tempo de retenção
T_{sat}	Temperatura do saturador
UR	Umidade relativa
UV	Ultravioleta
V	Volume
v	Vazão volumétrica

RESUMO

Título: Utilização da Peneira Molecular TiO₂/Cr-MCM-41 Irradiada por Luz Visível no Estudo da Degradação do Tiofeno em Fase Gasosa

Autor: Fabielle Castelan Marques

Orientadora: Maria Cristina Canela Gazotti

Co-orientador: Alexandre Moura Stumbo

Palavras chave: Fotocatálise, luz visível, peneiras moleculares, tiofeno

O TiO₂ anatásio vêm sendo extensivamente utilizado em fotocatalise heterogênea devido a sua alta capacidade de mineralização para diferentes classes de poluentes. Fótons com comprimento de onda menor que 388nm (região do Ultra Violeta) possuem energia necessária para exceder o *band gap* do anatásio (3,2 eV) e promover a formações de bandas com elétrons e lacunas que desencadeiam reações redox com espécies adsorvidas na superfície do catalisador. No entanto, o uso de luz UV artificial ainda torna o processo fotocatalítico pouco aplicável para grandes instalações industriais devido ao grande consumo de energia. Partindo destas premissas, este trabalho teve como objetivo à síntese e aplicação de um material baseado em TiO₂ visando o melhor aproveitamento da luz visível em processos fotocatalíticos. A substituição isomórfica por metais de transição em peneiras moleculares mesoporosas silicatadas do tipo MCM-41, seguida de impregnação com TiO₂, tem sido usada para alterar o *band gap* deste semicondutor e permitir o aproveitamento da fração visível do espectro solar. Neste sentido, foram sintetizadas peneiras moleculares com Cr pelo método hidrotérmico nas razões Si/Cr=100, 50 e ∞, e em seguida impregnadas para apresentar teores de TiO₂ de 10 e 20% (p/p). Os resultados de DRS-UV-Vis, FTIR e fisissorção de N₂ mostraram que o Cr⁶⁺ está ancorado na superfície das peneiras moleculares na forma de cromatos (CrO₄²⁻), formando sítios defeituosos na estrutura da MCM-41, causados pela dificuldade de substituir cromo na estrutura silicatada. Os resultados de difração de raios – X evidenciaram a formação da fase anatásio após a impregnação e calcinação, em baixa cristalinidade, indicando provável dispersão do óxido de titânio na estrutura da MCM-41. Espectroscopia eletrônica e de RPE revelaram a formação de Cr³⁺ após o procedimento de impregnação, relacionada à interação Cr-TiO₂. Através do espectro de DRS-UV-Vis, observou-se um abaixamento do *band gap* do TiO₂ para ~2,0 eV nas peneiras moleculares substituídas com cromo, deslocando a absorção para a região do visível. Os fotocatalisadores sintetizados, bem como o TiO₂ comercial (P25 Degussa), foram testados na degradação do tiofeno em fase gasosa. Os testes foram realizados em um reator anular em fluxo, com uma lâmpada (UV ou Visível) inserida no centro do cilindro e sobre a lâmpada, acomodou-se ~200 mg de catalisador. A concentração de entrada do tiofeno no reator não ultrapassou 500 ppmv. Após o acionamento da lâmpada (UV ou visível) verificou-se a conversão do tiofeno por CG-DIC. Nos testes com lâmpada UV observou-se 100% de conversão para a peneira molecular 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100), enquanto que a degradação do tiofeno frente ao TiO₂ puro, nas mesmas condições foi de 60%. Este resultado mostrou que a área específica das peneiras moleculares é um fator relevante nestes testes de degradação. Os testes com lâmpada visível revelaram que, em oposição aos testes sob luz UV, a peneira molecular 20%TiO₂/Cr-MCM-41(50) superou a peneira 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100) e o TiO₂, mostrando que o teor de cromo é crítico sob luz visível. Concluiu-se que, peneiras moleculares substituídas por cromo e impregnadas com TiO₂ podem ser uma alternativa no melhor aproveitamento de luz solar, em estudos de fotodegradação de compostos poluentes em fase gasosa.

ABSTRACT

Title: TiO₂/Cr-MCM-41 catalysts irradiated by visible light for degradation of thiophene in gas phase

Author: Fabielle Castelan Marques

Advisor: Maria Cristina Canela Gazotti

Co-Advisor: Alexandre Moura Stumbo

Key words: photocatalysis, visible light, molecular sieves, thiophene

Heterogeneous Photocatalytic processes use TiO₂ anatase as semiconductor in the mineralization of organic compounds. However, TiO₂ can only work under ultraviolet light because a large band gap diminishes its potential applicability. Transition metals incorporated on mesoporous silicates MCM-41 molecular sieves, impregnated with TiO₂, have been an alternative to the utilization of solar light. In the present study, we synthesized molecular sieves with Cr using the hydrothermal method in molecular ratios of Si to Cr (equal to 100, 50 and ∞), and after being impregnated with TiO₂, resulting in 10 and 20 w/w. DRS-UV-Vis and FTIR show that Cr⁶⁺ was incorporated on the MCM-41 surface as chromate through the loss of OH groups. Results of N₂ physisorption show a bimodal distribution of pores in the molecular sieves with Si/Cr=100 due structural defects caused by a difficulty in replacing chrome in the silicated structure. DRX and Raman indicate the formation of the anatase phase after impregnation and calcination in low crystallinity as probable dispersion of the oxide in the MCM-41 structure. Electronic spectroscopy and EPR exposed the formation of trivalent chrome after a impregnation procedure with TiO₂ which is probably related to a Cr-TiO₂ interaction. SRD-UV-Vis showed a decrease to ~2,0 eV in the TiO₂ band gap in molecular sieves in which chrome was incorporated and TiO₂ impregnated. This abatement of energy increased the photocatalytic activity in the visible region. Synthesized photocatalytics and TiO₂ P25 were tested for degradation of thiophene in the gaseous phase. Tests were carried out using a flow annular reactor, with a lamp (UV and visible) placed on the center of the cylinder and with 200 mg of the catalyst spread over the lamp surface. Thiophene was carried out with synthetic air in a flow rate of 115 mL min⁻¹. The inside concentration was not higher than 500 ppmv and conversion rates were monitored using GC-FID. A test with ultra-violet lamp showed 100% of conversion for 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100) molecular sieves and approximately 40% of degradation using 20%TiO₂/Cr-MCM-41(50). This difference was attributed to the presence of a low surface area which resulted from a partial structural collapse. On the other hand, degradation obtained by the use of TiO₂ P25 was lower than the result found for 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100). The tests using visible lamp indicated that, in opposition to the results from UV tests, 20%TiO₂/Cr-MCM-41(50) molecular sieves showed a higher degradation than those made of 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100) and TiO₂ P25. These results show that chrome concentration is critical under visible light. Finally, the TiO₂-loaded/Cr-incorporated MCM-41 catalyst seems to be a promising alternative to improve the use of solar light in the photodegradation of pollutants in gaseous phase.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	24
2.2 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS SEMICONDUTORES	25
2.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM FASE GASOSA	30
2.3.1 Reatores e Fatores que Influenciam os Processos Fotocatalíticos.....	31
2.4 DESTRUIÇÃO FOTOCATALÍTICA EM FASE GASOSA DE COMPOSTOS CAUSADORES DE ODOR.....	35
2.5 PENEIRAS MOLECULARES	39
2.5.1 Peneiras Moleculares Mesoporosas	39
2.5.2 Algumas Observações Mecanísticas	42
2.5.3 Modificações das Estruturas Mesoporosas	43
2.5.4 Cromossilicatos Mesoporosos.....	43
2.5.5 Atividade Fotocatalítica de Peneiras Moleculares do tipo Me-MCM-41 e TiO₂/Me-MCM-41	46
3 OBJETIVOS	52
3.1 OBJETIVO PRINCIPAL	52
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	52

CAPÍTULO II – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

1 PARTE EXPERIMENTAL	54
1.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	54
1.1.1 Materiais de Partida.....	54
1.1.2 Síntese do Suporte	54
1.1.3 Impregnação dos Suportes com TiO₂	56
1.2 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL E ESTRUTURAL DOS MATERIAIS	56
1.2.1 Adsorção-dessorção de Nitrogênio.....	56
1.2.2 Difractometria de Raios – X (DRX).....	56
1.2.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	57

1.2.4 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na Região do UV-Visível	57
1.2.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	57
1.2.6 Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier	57
1.2.7 Teste de Lixiviação	57
1.2.8 Abertura e Análise Composicional dos Materiais	58
2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	59
2.1 CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL, TEXTURAL E ESTRUTURAL DOS MATERIAIS	59
2.1.1 Composição dos Materiais	59
2.1.2 Isotermas Adsorção-Dessorção de N ₂	60
2.1.3 Difratomia de Raios – X (DRX).....	64
2.1.4 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na Região UV-Visível.....	67
2.1.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	70
2.1.6 Espectroscopia Raman	73
2.1.7 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	76
2.1.8 Teste de Lixiviação	79

CAPITULO III – AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

1 PARTE EXPERIMENTAL	83
1.1 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA EM MEIO AQUOSO	83
1.2 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA EM MEIO GASOSO	83
1.2.2 Aparelhagem Utilizada nos Experimentos de Fotocatálise	83
1.2.3 Fonte de Irradiação	85
1.2.4 Experimentos de fotodegradação: Cromatografia em Fase Gasosa	86
2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	89
2.2 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA EM FASE AQUOSA	89
2.3 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA EM FASE GASOSA	92
2.3.1 Escolha do Composto Teste	92
2.3.2 Efeito de Adsorção.....	93
2.3.4 Atividade Fotocatalítica em Fase Gasosa sob Luz UV	95
2.3.5 Efeito da água e oxigênio	102
2.3.6 Atividade Fotocatalítica em Fase Gasosa sob Luz Visível	104

CAPITULO IV – CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

1 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	110
2 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	112
3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
4 ANEXOS	121

I INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Uma leitura minuciosa de alguns trabalhos desenvolvidos sobre fotocatalise é transcrita neste capítulo de forma a justificar os objetivos da presente dissertação.



1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Apesar de não serem um parâmetro para o cálculo do Índice de Qualidade do Ar (IQA) na maioria das grandes cidades brasileiras, os compostos causadores de odor têm sido alvos de reclamação por parte da população e, conseqüentemente pesquisas neste campo são desenvolvidas em vários países. Este problema é ainda agravado pela crescente aproximação das cidades aos centros industriais, que são as principais fontes de emissão destes poluentes. Dentre as indústrias emissoras, podemos citar as químicas e petroquímicas, de papel e celulose, fabricação de tintas e de curtume de couro. Somado a estes exemplos, temos ainda os ambientes criadores de animais e as estações de tratamento de efluentes industriais e domésticos. Compostos contendo enxofre na forma reduzida, tais como sulfetos inorgânicos, mercaptanas, sulfetos orgânicos e dissulfetos pertencem à principal classe responsável pela geração de odor. Estes compostos estão associados com odores típicos de ovo podre e repolho em decomposição. Além deste problema direto, estes compostos quando oxidados pelo ar podem formar SO_2 , que reagindo com a água, gera H_2SO_4 , um dos principais componentes encontrados na chuva ácida. Compostos com enxofre reduzido são encontrados também como agentes químicos de guerra, tendo como exemplo principal o gás mostarda [bis-(2-cloroetil)sulfeto]. De acordo com tratados internacionais, a produção destes agentes é proibida e os estoques existentes devem ser destruídos. Outro poluente sulfurado e muito tóxico é o H_2S . Este é freqüentemente encontrado na indústria do petróleo, contido em reservatórios de petróleo e nos campos onde há injeção de água do mar. Pode ser resultante de mecanismos de dissolução de sulfetos minerais, ou da decomposição de compostos orgânicos sulfurados.

As tecnologias convencionais para remoção de compostos orgânicos e inorgânicos podem ser classificadas em duas categorias: destrutivas e não destrutivas, como por exemplo transferência de fase do poluente, sem seu consumo. Algumas vezes, ambos os processos podem ser combinados em uma operação, onde a transferência de fase é seguida pela destruição do poluente.

Tradicionalmente, os métodos aplicados na purificação de ar contaminado com odor são biofiltração, adsorção por carvão ativado e oxidação térmica. Para destruição dos estoques dos agentes químicos de guerra o mais utilizado é a incineração. O grande problema destes métodos, é que alguns somente transferem a fase poluente, enquanto outros são de alto custo e podem gerar intermediários ainda mais perigosos.

A utilização de fotocatalise heterogênea em fase gasosa para destruição de compostos de enxofre é uma tecnologia emergente, principalmente quando utiliza semicondutores tais como, TiO_2 , ZnO e CdS , irradiados por luz ultravioleta. A grande vantagem deste tratamento sobre os convencionais é o fato de proporcionar, na maioria dos casos, a total mineralização de compostos orgânicos e oxidação de compostos inorgânicos (CANELA *et al.*, 1999). Apesar de ser um processo eficiente, o uso de luz UV artificial ainda torna o processo fotocatalítico pouco aplicável para grandes instalações industriais. Na intenção de prover condições para a mudança neste paradigma, pesquisas recentes estão voltadas para o desenvolvimento de materiais com aproveitamento cada vez maior da luz visível do espectro solar, com o objetivo claro de se utilizar uma fonte de energia limpa, segura, renovável e principalmente abundante na degradação de poluentes.

Recentemente, o estudo de peneiras moleculares mesoporosas contendo metais de transição tem-se apresentado promissor na fotocatalise heterogênea aplicada à destruição de poluentes. O membro mais conhecido da família das peneiras M41S (*Mobil 41 Synthesis*) 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 específica ($\sim 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). 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. Ainda, a incorporação de metais com número de oxidação variável (Ti, Co, V, Cr, Cd) na rede cristalina e/ou deposição destes metais na superfície resulta em catalisadores com maior atividade fotocatalítica, além de serem passíveis de sensibilização por luz visível (Davydov *et al.*, 2001).

Até o momento, não há evidência de estudos sobre fotocatalise em fase gasosa envolvendo peneiras moleculares substituídas isomorficamente por cromo e com TiO_2 suportado (tipo $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}$). A literatura relata trabalhos com resultados promissores, porém os testes de degradação são realizados somente em solução aquosa. A existência de poucos trabalhos sobre destruição de compostos contendo enxofre por fotocatalise torna justificável uma investigação criteriosa que acrescente informações sobre esta classe de compostos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas, com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando à transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda (1972) descreveu a oxidação da água promovida por TiO_2 em suspensão, o qual foi irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos. A possibilidade de aplicação da fotocatalise à descontaminação foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis (1983), onde foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio (CH_2Cl_2) e tricloroetileno (TCE) para íons inorgânicos pela iluminação de suspensão de TiO_2 . Desde então, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo, devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes.

A fotocatalise heterogênea apresenta algumas vantagens potenciais sobre os métodos tradicionais de tratamento. Estas incluem (1) ampla faixa de compostos orgânicos que podem ser mineralizados; (2) elimina adição de oxidantes químicos; (3) reuso do catalisador; (4) radiação solar pode ser empregada como fonte de luz para ativar o catalisador e (5) processo relativamente barato.

Uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos é passível de degradação por fotocatalise heterogênea. Na maior parte, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes, gerando CO_2 , H_2O e íons do heteroátomo presente. Algumas classes de compostos passíveis de degradação por fotocatalise foram extensivamente estudadas e foram revisadas por Jardim e Nogueira (1998). Citam-se como exemplos alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes. Compostos inorgânicos como HCN e H_2S também são passíveis de fotooxidação, sendo destruídos com boa eficiência em relação aos métodos de oxidação convencionais.

Além das classes de compostos orgânicos acima citados, os radicais OH^\bullet gerados durante a irradiação de semicondutores, são capazes também de reagir com a maioria das moléculas

biológicas, resultando em atividade bactericida. O poder bactericida do TiO_2 foi comprovado na inativação de microorganismos tais como *Lactobacillus acidophilus*, *Sacharomyces cerevisiae* e *Escherichia Coli* (IRELAND *et al.*, 1993).

2.2 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS SEMICONDUTORES

A utilização da fotocatalise heterogênea através da irradiação de semicondutores sólidos é uma técnica relativamente nova, porém bastante difundida para o tratamento de muitos poluentes, por ser complementar às técnicas convencionais e por se tratar de um tipo de tratamento que promove destruição total do poluente. Esta técnica é um dos exemplos dos Processos Oxidativos Avançados (POA), pois possui a propriedade de gerar radicais altamente oxidantes e não seletivos, tal como o OH^\bullet (radical hidroxila).

O desenvolvimento teórico que explica os fenômenos associados ao processo de estabelecimento fotocatalítico dos semicondutores envolve os conceitos de teoria de bandas em sólidos e já foi descrita por vários autores (ELLIS *et al.*, 1993; HOFFMAN, 1988; SMART e MOORE, 1995; COX, 1987; LEWIS e ROSENBLUTH, 1989).

Os semicondutores de interesse em fotocatalise são sólidos onde os átomos constituem uma rede tridimensional infinita. A sobreposição dos orbitais atômicos vai além da vizinhança, se estendendo por toda a rede (N orbitais); resulta então, numa configuração de estados deslocalizados muito próximos entre si que formam bandas de estados eletrônicos permitidos. A construção da configuração eletrônica está esquematizada na FIGURA 1. Entre as bandas há intervalos de energia nos quais não há estados eletrônicos “permitidos”, e cada um destes intervalos é chamado de banda de energia proibida ou *gap*. O alvo da fotocatalise e da maioria das propriedades químicas e físicas dos sólidos, reside nas bandas que delimitam o *gap*, que são a banda de valência (BV), de menor energia e a banda de condução (BC), de maior energia. Ambas as bandas surgem da sobreposição dos níveis atômicos e dos elétrons de valência e, segundo seu grau de ocupação, contêm os níveis ocupados mais altos e os níveis desocupados mais baixos (do inglês, *highest occupied molecular orbital*, *HOMO*, *lowest unoccupied molecular orbital*, *LUMO*) (HOFFMANN *et al.*, 1995).

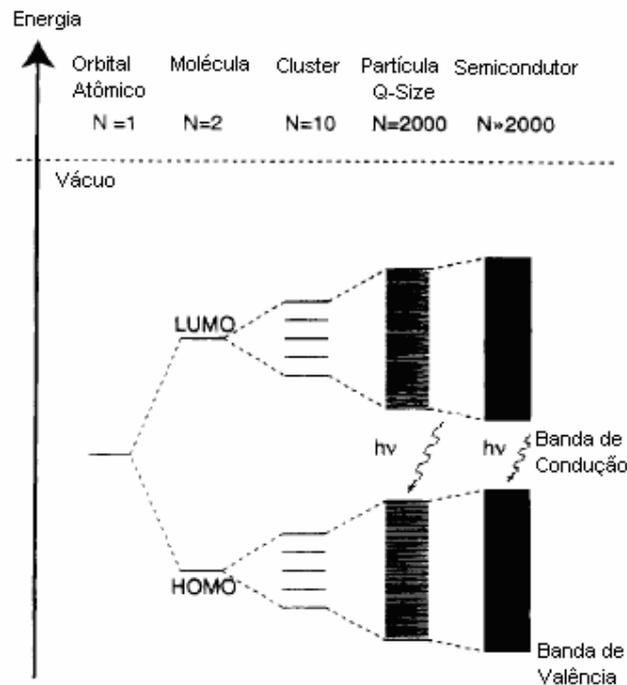


Figura 1: Modelo de formação da banda de valência e de condução nos semicondutores (adaptado de Hoffmann *et al.*, 1995).

O tamanho deste *bandgap* é usado para caracterizar materiais como semicondutores ou isolantes, porque agem como uma barreira para a mobilidade eletrônica. Para os semicondutores, a energia proibida ou *gap* (E_g) é suficientemente pequena de forma que é possível excitar (termicamente, com luz ou com descargas elétricas) elétrons da banda de valência para a banda de condução. A condutividade de um material está diretamente relacionada com a existência de portadores de carga. Nos metais, os portadores de carga são os elétrons da banda de condução parcialmente cheia. Nos semicondutores, no entanto, os portadores de carga são elétrons da banda de condução (e^-_{BC}) e lacunas deixadas na banda de valência (h^+_{BV}).

No caso da fotocatalise, a forma de gerar o 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 para a banda de condução e para cada elétron promovido se produz uma lacuna na banda de valência. Como a maioria dos semicondutores é constituído por sólidos nanocristalinos, as cargas do par elétron/lacuna podem migrar para a superfície da partícula e produzir sítios oxidantes e redutores. Enquanto os elétrons fotogerados na superfície podem ser doados para algum aceptor pré-adsorvido (muitas vezes 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 OH^\bullet a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor, como mostrado na FIGURA 2. Devido à sua alta reatividade ($E^\circ=2,8 \text{ V}$), os radicais OH^\bullet podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos, promovendo sua total mineralização (LINSEBIGLER *et al.*, 1995).

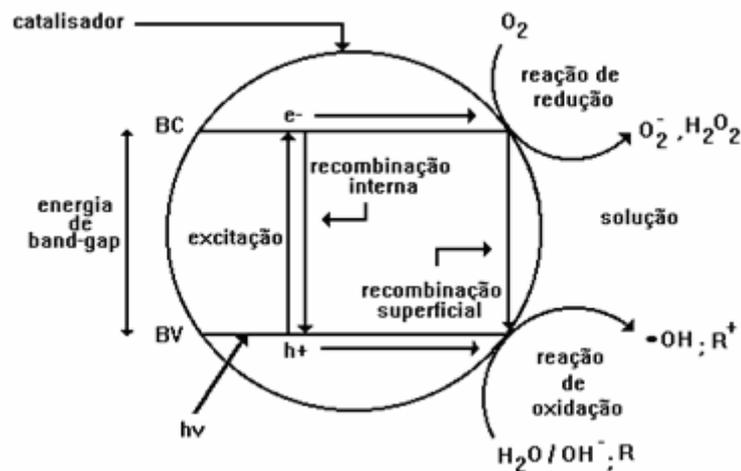


Figura 2: Representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semiconductor (ALBERICI, 1996).

Muitos semicondutores, como TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS e Fe_2O_3 podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz, devido à sua estrutura eletrônica. Na FIGURA 3 são mostrados os semicondutores usuais em estudos de fotocatalise heterogênea, bem como o potencial redox medido contra um eletrodo normal de hidrogênio e respectiva energia de *bandgap*.

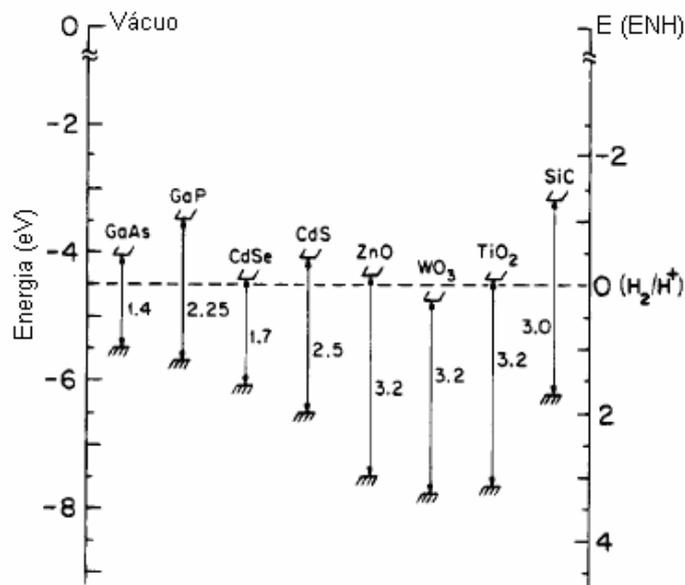
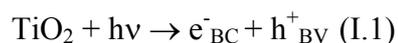


Figura 3: Principais semicondutores utilizados em fotocatalise: energia de *bandgap* e potencial redox em solução a pH=1 (adaptado de Linsebigler *et al.*, 1995).

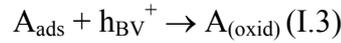
Entre os semicondutores, o TiO₂ é o mais estudado no meio científico devido a algumas propriedades que serão abordadas adiante. Ele é encontrado na natureza sob três formas alotrópicas: rutilio, anatásio e brookita, sendo as duas primeiras as mais comuns. A forma anatásio é a mais utilizada em fotocatalise devido a maior atividade. A baixa fotoatividade da forma rutilio tem sido associada à alta taxa de recombinação e^-/h_{BV}^+ devido à baixa capacidade de adsorção de O₂ (MATTHEWS, 1991). Outros pesquisadores têm atribuído uma atividade mais seletiva da forma rutilio para determinados compostos. Dados cristalográficos mostram que o rutilio e anatásio possuem estrutura tetragonal, onde o Ti encontra-se octaedricamente coordenado a seis átomos de oxigênio equidistantes (ZIOLLI e JARDIM, 1998).

Segundo o esquema mostrado na FIGURA 2, podemos abordar as etapas que resultarão na atividade fotocatalítica do TiO₂. Mediante a absorção de um fóton com comprimento de onda menor que hc/E_g , um elétron da banda de valência é promovido para a banda de condução, gerando-se conseqüentemente uma lacuna na BV:

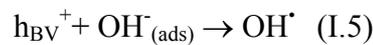
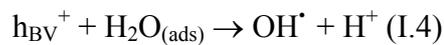


Para o TiO₂, a energia suficiente para formação do par e^-/h^+ está na região do UV-A ($\lambda < 390$ nm).

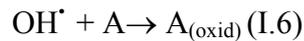
Em sistemas aquosos ou úmidos, os constituintes mais importantes são a água, o oxigênio molecular e outras espécies dissolvidas e, eventualmente contaminantes a serem removidos do sistema. As lacunas podem reagir com espécies adsorvidas, que neste caso podem ser o poluente:



Porém, normalmente as lacunas são capturadas pela água ou por grupos OH^- superficiais, podendo formar radicais OH^\bullet , adsorvidos na superfície do catalisador (HOFFMANN *et al.*, 1995).



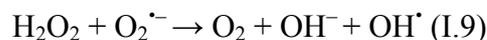
Estes radicais são, muitas vezes, responsáveis pela oxidação de muitas espécies orgânicas e inorgânicas:



Entretanto, os elétrons da banda de condução, livres ou ligados na superfície, reduzem o O_2 adsorvido para formar radical superóxido:



Desta forma, reduz-se a probabilidade de recombinação do par lacuna/elétron. O radical superóxido pode então, reagir com diversas espécies adsorvidas ou gerar radicais OH^\bullet .



A manutenção da eletroneutralidade do sistema requer que os processos de oxidação e redução ocorram simultaneamente. Assim, se o objetivo da fotocatalise é a oxidação de um substrato, os elétrons da banda de condução devem ser consumidos mediante a redução de O_2 e/ou outros oxidantes. Ao contrário, se o objetivo for à redução, todas as outras espécies redutíveis, tais como O_2 , devem ser eliminadas (GOSWAMI e BLAKE, 1996).

O TiO_2 oferece algumas vantagens, tais como: baixo custo, alta estabilidade, insolubilidade em água e baixa toxicidade. Por outro lado, o dióxido de titânio não absorve luz visível e, portanto, utiliza somente 3 – 5% de luz solar (parte ultravioleta do espectro solar),

necessitando de luz ultravioleta em 388 nm ($E_g=+3,2$ eV) para ultrapassar a energia *bandgap* e formar os sítios redox. Este tipo de fonte de irradiação é mais dispendioso, pois requer uma fonte adicional de energia. Partindo destas premissas, o desenvolvimento de fotocatalisadores capazes de se tornarem ativos na presença de luz visível tem sido uma nova área de estudos na fotocatalise. São conhecidos alguns exemplos de semicondutores candidatos a essa aplicação. Sulfeto de cádmio tem sido estudado para a fotodegradação de compostos orgânicos na presença de luz visível. No entanto, sua estabilidade é baixa, e uma possível corrosão da superfície do sólido poderia resultar na lixiviação de íons cádmio para a solução, o que representa um risco ambiental (KHAIRUTDINOV, 1997).

Muitos óxidos de metais de transição absorvem em parte ou todo o espectro do visível. Ferro (III) coloidal foi pesquisado e apresentou atividade para fotooxidação do ácido salicílico e fenol, utilizando-se luz visível (PAL e SHARON, 1998; CHATTERJEE *et al.*, 1994), porém lixiviação de íons ferro foi observada. O TiO_2 dopado com metais de transição, exibiu maior absorção no espectro visível, no entanto sua atividade diminuiu com a presença do dopante devido ao aumento da recombinação do par elétron /lacuna fotogerado (SERPONE *et al.*, 1994).

As informações acima demonstram que os fotocatalisadores estudados não englobam o quesito estabilidade química e alta atividade, principalmente na região do visível. Recentemente, os resultados obtidos utilizando-se peneiras moleculares contendo metais de transição tem se apresentado como uma alternativa no estudo de fotocatalise heterogênea aplicada à destruição de poluentes utilizando luz visível.

2.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM FASE GASOSA

A legislação e regras ambientais estão dando cada vez mais ênfase na eliminação de poluentes orgânicos e inorgânicos gasosos, devido aos riscos à saúde pública. Estes poluentes tradicionalmente podem ser destruídos quimicamente por oxidação química ou tratados por adsorção, incineração ou condensação. Estas técnicas são relativamente caras e algumas somente transferem o composto poluente (no caso da adsorção). Neste sentido, a fotocatalise heterogênea em fase gasosa, que está contida nos processos oxidativos avançados, vem sendo investigada nos últimos 20 anos para o tratamento de ar contaminado por diversos poluentes.

A fotocatalise heterogênea em fase gasosa foi primeiramente investigada por Dibble (1990) e Raupp (1992). Os autores observaram altos níveis de destruição de TCE quando na presença

de TiO_2 iluminado por radiação UV. A partir de então, tem-se publicado muitos trabalhos, que mostram o sucesso da utilização do TiO_2 irradiado por luz UV, na destruição dos compostos orgânicos voláteis (COV) e compostos inorgânicos para remediação atmosférica (ALBERICI e JARDIM, 1997; PERAL e OLLIS, 1997). A destruição de contaminantes em fase gasosa possui algumas vantagens sobre o sistema em fase aquosa; a) a absorção de fótons pelos solventes é mais baixa; b) não há problema de deficiência de aceptores de elétrons, tais como oxigênio c) melhor difusão em fase gasosa; e d) ausência de seqüestradores de radicais hidroxilas.

2.3.1 Reatores e Fatores que Influenciam os Processos Fotocatalíticos

Desde os primeiros estudos de fotocatalise heterogênea em fase gasosa até hoje, a investigação neste campo tem produzido numerosos resultados, alguns, contraditórios ou não concludentes, outros apontando a viabilidade do método, incluindo vantagens e inconveniências para a eliminação de compostos contaminantes do ar. Ultimamente, os estudos são centrados na busca do catalisador ideal para o processo, na suscetibilidade de compostos com propriedades diferentes a serem oxidados por este método e nas aplicações potenciais desta tecnologia. A complexidade dos estudos e a dificuldade de comparação dos resultados cinéticos obtidos são compreensíveis, devido as diferentes configurações e composições do catalisador, influência da umidade relativa (UR), concentração de O_2 , das características intrínsecas do composto a tratar somado a diferentes configurações dos fotorreatores e fontes de luz empregadas.

A maioria dos estudos de processos fotocatalíticos tem sido desenvolvido em reatores experimentais de laboratório e a partir deles foram desenhados alguns protótipos para purificação comercial. A mudança nas condições obtidas em laboratório para sistemas comerciais é complexa porque a criação de tais sistemas demanda para seu desenho, cálculo macrocinéticos baseados em dados microcinéticos e mecanismos de reação nem sempre disponíveis.

Tem-se construído vários reatores em escala de laboratório para o ensaios e estudo da fotocatalise. A maioria está voltada ao estudo de sensibilização do TiO_2 por luz UV, simulada artificialmente por lâmpadas emissoras de radiação ultravioleta. Na construção de reatores fotocatalíticos em fase gasosa, deve-se levar em conta as complicações fluidodinâmicas inerentes à presença da interface gás-sólido, a geometria e as dimensões do reator e da lâmpada, bem como o tipo de catalisador empregado.

Diferentes configurações de reatores descritos na literatura incluem reatores de leito fluidizado, anulares e monolitos. Vale ressaltar que, para qualquer configuração empregada, a quantidade de gás tratado irá definir o tempo de residência (t_r), o regime de fluxo e os processos de transferência de massa, importantes na eficiência fotocatalítica.

Reatores anulares geralmente são constituídos por dois cilindros concêntricos formando um anel interno com um espaço vazio. Quando a fonte de luz se encontra no centro do reator, o espaço vazio pode ser formado pela parede do reator e a lâmpada (FIGURA 4). Neste caso, o catalisador pode ser impregnado na parede do reator como uma fina camada, ou aderido em diversos materiais como papel ou malha porosa de fibras. Este tipo de reator pode operar em fluxo contínuo e a limitação da utilização desta configuração é a pequena seção transversal, o que dificulta a eliminação de produtos adsorvidos a uma baixa vazão. Este reator tem sido utilizado para o estudo comparativo das eficiências de destruição de TCE em fase gasosa, por via fotocatalítica, utilizando-se diferentes catalisadores baseados em TiO_2 (CARDONA *et al.*, 1999).

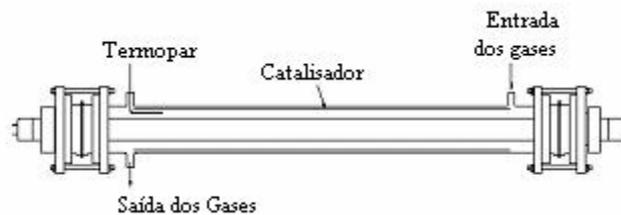


Figura 4: Fotorreator tubular de seção transversal concêntrica

Em reatores com regime de fluxo contínuo, a razão entre o volume do reator (V) (cm^3) e a vazão total do fluido no reator (v_z) ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) é chamada de tempo espacial (τ), dado em segundos. Esta definição surge da equação de balanço de massa para um reator tubular tipo PFR (*Plug Flow Reactor*):

$$\tau = \frac{V}{v_z} = - \int_{c_i}^{c_f} \frac{dC_T}{-R_T} \quad (\text{I.10})$$

Aqui, R_T é a taxa da reação, dada em coordenadas cilíndricas (KU *et al.* 2001):

$$v_z \frac{\partial C_T}{\partial z} = \frac{\partial C_T}{\partial \tau} = R_T \quad (\text{I.11})$$

Onde C_T é a concentração do composto teste. O τ é também chamado de t_r (tempo de residência), quando a velocidade da reação é medida na temperatura do reator e temperatura, pressão e densidade da mistura reacional são mantidas constantes. A variação do tempo de

residência do composto teste no reator (variando-se ν) pode afetar sensivelmente a eficiência de degradação (LEVENSPIEL, 2000).

Vários trabalhos sugerem que o mecanismo cinético de degradação utilizando semicondutores segue o modelo teórico de *Langmuir-Hinshelwood* (L-H). Este modelo surge de uma adaptação de reações que ocorrem na interface sólido-líquido e assume que (1) no equilíbrio o número de sítios de adsorção na superfície do sólido é fixo; (2) somente um substrato pode ligar-se a cada sítio ativo; (3) o calor de adsorção pelo substrato é idêntico para cada sítio e independe da fração da superfície coberta; (4) não há interação entre moléculas adsorvidas adjacentes; (5) a velocidade de adsorção do substrato é maior do que a velocidade de reação de algumas reações subseqüentes; e (6) os sítios não são bloqueados irreversivelmente por produtos da reação. Com estas considerações, a superfície coberta (θ) é função da concentração inicial do substrato C_T e da constante de equilíbrio de adsorção:

$$\theta = \frac{KC_T}{1 + KC_T} \quad (\text{I.12})$$

A taxa de velocidade da reação (considerando um componente) é dada por:

$$-R_T = \frac{d[A]}{dt} = kI^n \frac{KC_T}{1 + KC_T} \quad (\text{I.13})$$

Onde k é a constante de velocidade da reação, K é a constante de adsorção, I é a intensidade da luz irradiada, e n é o número de ordem da intensidade que pode variar de 0 a 1. A linearidade de I/R_T versus I/C_T testa a validade do modelo L-H, onde I/k é o coeficiente linear e I/kK é o coeficiente angular.

Quando a adsorção envolve competição entre os sítios ativos, a expressão é reformulada:

$$-R_T = kI^n \frac{KC_T}{1 + KC_T + \sum_i K_i C_i} \quad (\text{I.14})$$

onde o subscrito i representa as espécies competidoras.

Nas reações em fase aquosa tem sido encontrado que, para altas concentrações do soluto, a velocidade da reação independe da concentração inicial do mesmo, enquanto que em baixas concentrações, a velocidade de reação é aproximadamente diretamente proporcional à concentração inicial de soluto. A concentração limite entre as cinéticas de ordem zero e primeira ordem varia de composto para composto (MATTHEWS, 1990).

A fonte de radiação é outro componente fundamental nos reatores utilizados para a fotodegradação dos poluentes. A atividade do fotocatalisador depende fortemente radiação luminosa (por unidade de área) ou fluxo de fótons na superfície do catalisador. As fontes de luz utilizadas incluem tanto luz artificial mediante o uso de lâmpadas (vapor de Hg, xenônio, lâmpadas luz de negra, germicida, etc.), como a luz natural, mediante fotorreatores configurados com coletores solares. Para estudo de fotoatividade em regiões específicas do espectro eletromagnético (visível, UVA, UVB e UVC), faz-se uso de filtros como barreira física para a radiação indesejada (DAVYDOV *et al.*, 2001).

Outro fator ponderante na eficiência fotocatalítica é a umidade relativa da solução contaminada. As h_{BV}^+ podem reagir com moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador e formarem radicais OH^\bullet . O potencial de oxidação destes radicais é suficientemente alto para a oxidação de muitas espécies orgânicas e inorgânicas que estão diluídos na solução contaminada ou adsorvidos na superfície do catalisador (HOFFMANN *et al.*, 1995).

Nem sempre a água tem função positiva nos estudos fotocatalíticos. Em muitos casos, as moléculas de água bloqueiam os sítios ativos e atuam de forma competitiva com o composto teste. Com algumas exceções, a estequiometria da reação de oxidação requer água para um aumento de eficiência. Outro efeito negativo da presença de água é a atenuação da penetração de luz até a superfície do catalisador, aumentando assim, a recombinação do par lacuna/elétron fotogerado, como mostrado na FIGURA 2 (ALBERICI, 1996). Reações de oxidação de alguns compostos contendo enxofre, fotocatalisadas por TiO_2 , podem ocorrer diretamente via lacuna, através da formação de radicais cátions de enxofre não necessitando, portanto, de água na estequiometria reacional, segundo o proposto por Canela *et al.* (1999).

A presença de oxigênio nos processos fotocatalíticos, na maioria dos casos, é fundamental para se observar a degradação. O oxigênio molecular é considerado um eficiente seqüestrador de elétrons da banda de condução do semicondutor, evitando desta forma o processo de recombinação e^-/h^+ (ver FIGURA 2). Canela *et al.* (1997) obtiveram uma conversão em torno de 17 % na degradação de compostos contendo enxofre utilizando N_2 como gás de arraste. Este valor sofreu um incremento, quando se substituiu N_2 por O_2 . Neste último, a degradação observada alcançou 99%. Por outro lado, Alberici *et al.* (2001) verificaram baixa dependência de oxigênio nas reações de fotooxidação de compostos nitrogenados. Neste trabalho, testou-se a atividade fotocatalítica do TiO_2 irradiado por luz UV na oxidação fotocatalítica dos

compostos orgânicos piridina, propilamina e dietilamina em atmosfera de nitrogênio. Os resultados mostraram que para a propilamina (149 ppmv) e para a dietilamina (151 ppmv) a conversão foi de 80 e 90% respectivamente, nas condições descritas acima, enquanto que para a piridina (61 ppmv) a degradação não ultrapassou 6%, mostrando uma dependência maior com a quantidade de oxigênio molecular. O efeito negligenciável do oxigênio na conversão da dietilamina e propilamina foi associado à reação direta destes dois compostos na lacuna fotogerada, seguida da clivagem da ligação C-N por um ataque eletrofílico, enquanto que a piridina não é capaz de reagir com a lacuna, devido à localização dos elétrons no nitrogênio, necessitando assim do O₂ para a quebra da ligação C-N.

2.4 DESTRUIÇÃO FOTOCATALÍTICA EM FASE GASOSA DE COMPOSTOS CAUSADORES DE ODOR.

As fontes de compostos causadores de odor podem ser de origem natural ou antrópica. Normalmente as fontes naturais incluem vulcões, ambientes aquáticos e mudanças no ciclo biogeoquímico do enxofre sobre a terra (GINZBURG *et al.*, 1998; SMET *et al.*, 1998). Como principais fontes antrópicas, têm-se as indústrias e estações de tratamento de efluentes (BONNIN *et al.*, 1990; HWANG *et al.*, 1995; SMET *et al.*, 1998; ZAHN *et al.*, 1997). Os principais compostos causadores de odor são os que contêm enxofre, nitrogênio ou moléculas orgânicas contendo grupos cetona, aldeído e ácido. Estes compostos podem liberar odores de diferentes características de acordo com a classe a qual pertencem.

Em ambientes naturais, os responsáveis pela geração de compostos causadores de odor, são, na maioria das vezes, microorganismos aquáticos, como bactérias, fungos, cianobactérias e algas eucarióticas. Os compostos mais comuns em águas naturais são terpenóides, incluindo geosmina e metil-isoborneol. Outros compostos contendo enxofre e nitrogênio também têm sido identificados em rios e lagos, os quais são também produzidos por cianobactérias (GINZBURG *et al.*, 1998).

Para controle de odor, muitas tecnologias convencionais são aplicadas, incluindo adsorção por carvão ativado, biofiltração, oxidação térmica, dentre outros (BONNIN *et al.*, 1990). Estas técnicas são potencialmente problemáticas, pois somente transferem o poluente para outra fase ou quando há destruição, tem-se o risco de geração de produtos mais tóxicos que os originais.

Devido à problemática descrita acima, os POA que utilizam semicondutores irradiados por luz têm atraído grande interesse devido à eficiência em oxidar compostos orgânicos e

inorgânicos, gerando espécies mais facilmente biodegradáveis ou até mesmo resultando na total mineralização, formando espécies relativamente inócuas ao meio ambiente (CHIRON *et al.*, 2000; NOGUEIRA e GUIMARÃES, 1998; PARRA *et al.*, 2000).

Em contraste com a abundante bibliografia sobre destruição fotocatalítica de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos clorados, tem-se publicado poucos trabalhos sobre a destruição de compostos causadores de odor, a começar com os nitrogenados, muito presentes em atmosferas de ambientes interiores. Huang *et al.* (1999) estudaram a fotooxidação da trimetilamina, muito utilizada na indústria e em outras aplicações comerciais, a qual possui odor característico e é considerado um possível cancerígeno. Para tal, utilizaram um fotorreator plano em presença de oxigênio, nitrogênio e água sobre o dióxido de titânio. A trimetilamina foi oxidada a CO₂, deixando alguns subprodutos nitrogenados na camada fina do catalisador. A velocidade da reação de oxidação intrínseca dependeu da concentração de trimetilamina, nível de umidade e intensidade de luz.

Alberici *et al.* (2001) estudaram o processo fotocatalítico TiO₂/UV-Vis para a destruição, na presença e ausência de oxigênio, de compostos nitrogenados responsáveis por odores (piridina, propilamina e dietilamina). Confirmaram sua degradação por um balanço de massa que inclui o acompanhamento de NH₄⁺ e NO₃⁻ adsorvidos na superfície do TiO₂. As concentrações medidas por CG-DIC na entrada e na saída do fotorreator indicam degradações de 90% para a piridina (63 ppmv), 90% para dietilamina (253 ppmv) e 89% para a propilamina (99 ppmv). O odor da propilamina diminuiu após a irradiação. No entanto, a dietilamina produziu um odor desagradável mesmo após 30 min de irradiação. Os experimentos foram executados em um único passo por um reator com vazão entre 180 e 250 mL/min utilizando ar sintético (21% de O₂ e 0,8% de UR) ou nitrogênio (0,8% de UR) como gás de arraste, a temperatura ambiente. Em todos os casos observou-se desativação do catalisador, atribuída a subprodutos aderidos na superfície do sólido.

No trabalho apresentado por Suzuki *et al.* (1991), os autores construíram um sistema que consiste em uma caixa cerâmica com várias divisões, como uma colméia, cobertas com TiO₂, onde o ar odoroso recircula, enquanto é irradiado com luz UV. Foi estudada a destruição dos seguintes compostos: acetaldeído, ácido isobutírico, tolueno, metil-mercaptana, ácido sulfídrico e trimetilamina.

Em outro trabalho apresentado por Suzuki (1999), o autor utilizou um reator multicamada, tipo monolito, com as paredes recobertas de TiO₂, para estudar a destruição de compostos orgânicos que contêm nitrogênio e enxofre e que são causadores de odores em diversos

setores da indústria automobilística. A TABELA 1 demonstra as constantes de velocidade de primeira ordem para o processo de desaparecimento de diferentes odores de natureza orgânica e inorgânica. A tabela mostra que a técnica é altamente eficiente para este tipo de aplicação.

Tabela 1: Velocidade de fotooxidação catalítica de alguns odores em presença de TiO₂ (SUZUKI, 1999).

Odor	k (min ⁻¹)
CH ₃ CHO	0,11
(CH ₃) ₂ CHCOOH	0,0078
CH ₃ C ₆ H ₅	0,059
CH ₃ SH	0,13
H ₂ S	0,13
(CH ₃) ₃ N	0,16

A bibliografia sobre destruição por via fotocatalítica de compostos sulfurados é escassa. Canela *et al.* (1999) realizaram um estudo preliminar da possível aplicação do processo fotocatalítico TiO₂/UV-Vis para a destruição de compostos odorosos como trimetil sulfeto (C₃H₆S₂), propil sulfeto (C₃H₆S), tiofeno (C₄H₄S) e metil dissulfeto (C₂H₆S₂) sem reciclo, num reator anular de vidro com TiO₂ suportado, e utilizando uma lâmpada de luz negra ($\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$) como fonte luminosa. Usou-se uma vazão de 250-500 mL/min, o que corresponde a um tempo de residência de 1,61-0,81 min, a temperatura ambiente. Os resultados indicaram que se pode mineralizar 99% de propril sulfeto a baixas concentrações (20 e 86 ppmv em ar sintético com 23% de umidade relativa), com geração de CO₂ e SO₄²⁻. A intensidade do odor depois do tratamento com TiO₂/UV-Vis estava abaixo do limite olfativo humano. Ao contrário, o tiofeno e o sulfeto de dimetileno se oxidaram parcialmente, com geração de SO e SO₂, cuja presença foi confirmada por espectrometria de massas, como mostrado na FIGURA 5. A faixa de concentrações estudada foi escolhida considerando os níveis de fundo em que estes compostos se encontram no meio ambiente.

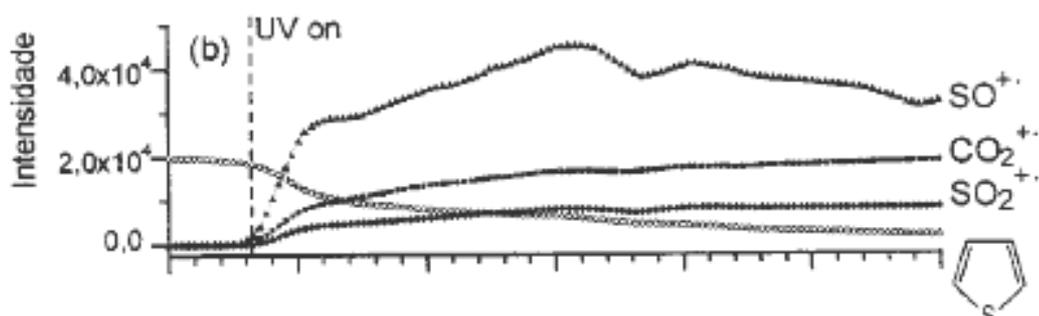


Figura 5: Monitoramento *on-line* por Espectrometria de Massas da fotodegradação do tiofeno por TiO₂/UV-Vis (adaptada de Canela *et al.*, 1999).

Peral e Ollis (1997) obtiveram uma destruição de 10% de metil sulfeto mediante processo TiO_2/UV , sem detectar compostos de enxofre sobre TiO_2 , o que se atribui à formação de SO_2 e SO_3 , ou a formação de outro mercaptano. Canela *et al.* (1999), por outro lado, encontraram a presença de íons sulfato no catalisador. Canela *et al.* (1997) mostraram que a destruição fotocatalítica do H_2S , utilizando TiO_2 irradiado por UV-Vis chega a 99% numa faixa de concentração 33 – 855 ppmv, comprovando assim a eficácia deste processo na degradação de compostos causadores de odor. Devido à adsorção de íons sulfato na superfície do material, os experimentos realizados em altas concentrações levaram a desativação do catalisador.

Alguns estudos revelaram a boa utilidade da fotocatalise na destruição de alguns compostos sulfurados utilizados como agentes químicos de guerra. Vapor de dietil sulfeto (um simulador do gás mostarda) foi destruído fotocataliticamente sobre vários tipos de TiO_2 em reator tubular num trabalho de Vorontsov *et al.* (2001). Foram detectados vários produtos em fase gasosa e na superfície do catalisador, originários de quebra de ligação C—S, e outros de oxidação parcial, o que sugeriu aos autores dois mecanismos principais de degradação: um pela oxidação de enxofre e carbono e o outro pelo rompimento da ligação C—S. Pequenas quantidades de CO_2 e SO_2 foram detectadas como produtos de oxidação completa. No mesmo trabalho observou-se desativação para todos os fotocatalisadores estudados, porém altas taxas de degradação do dietil sulfeto foram observadas quando se utilizou TiO_2 Hombikat UV 100. Em outro trabalho, Koslov *et al.* (2003) investigaram a degradação do dietil sulfeto em fase gasosa na presença de TiO_2 . Os produtos resultantes da oxidação foram monitoradas *in situ* utilizando a técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). A desativação do catalisador foi claramente observada e atribuída à progressiva acumulação de sulfato na superfície do catalisador. Nesta mesma ótica, Vorontsov *et al.* (2003) realizaram um estudo de desativação do TiO_2 irradiado por luz UV, após exposição ao dietil sulfeto. A atividade fotocatalítica foi claramente diminuída após muitas horas de testes, observado pelo decréscimo da geração do CO_2 e incremento de intermediários gasosos, sendo o ácido sulfúrico o principal causador da desativação. Neste mesmo trabalho, os pesquisadores verificaram que, com o incremento da massa de catalisador em 60%, o efeito de desativação foi 20 vezes menor, devido ao aumento da área superficial para acomodação dos subprodutos. O TiO_2 foi satisfatoriamente reativado usando dois diferentes procedimentos. Reativação por irradiação em ar úmido não reativou completamente, porém a lavagem direta do catalisador foi mais eficiente.

Em recente trabalho Kato *et al.* (2005), investigaram a degradação do H_2S e CH_3SH em fase gasosa, utilizando prata fotodepositada sobre TiO_2 . Estes compostos entraram num reator iluminado por uma lâmpada de luz negra de 10W, numa concentração de 0,75 ppm, vazão de 3,0 L/min e UR = 50%. Verificou-se que a prata agiu como co-catalisador, aumentando a atividade fotocatalítica do TiO_2 , e a deposição de sulfato na superfície pela reação foi bastante inibida.

A desativação de fotocatalisadores, quando se utiliza compostos orgânicos voláteis sulfurados (COVS) foi melhor investigada por Demeestere *et al.* (2005), através da elucidação do mecanismo de destruição fotocatalítica de dimetil sulfeto (DMS), utilizando o sistema TiO_2/UV . Variáveis importantes, como UR, concentração de entrada e tempo de residência do gás foram avaliadas neste estudo. As conclusões foram: alta atividade fotocatalítica para baixas concentrações de entrada, em alto tempo de residência e para uma UR = 22%. A atividade foi máxima (90%) para uma concentração <10 ppmv do DMS, e o incremento da concentração de entrada favoreceu a desativação, resultado do acúmulo de subprodutos da reação na superfície do TiO_2 . O caminho reacional proposto, sugerido pela distribuição de subprodutos detectada, consistiu na oxidação do DMS via lacuna ou radicais OH^\bullet . A oxidação se deu ou pela quebra da ligação C—S ou pela oxidação do enxofre e carbono. Nesta última proposta, observou-se baixa mineralização para sulfato (1,3%) e 20% de mineralização para CO_2 . Além do sulfato, contribuíram para desativação do catalisador: Demetil sulfóxido $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$, Demetil sulfonato $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2]$ e ácido metanossulfônico $[(\text{CH}_3)\text{S}(\text{O})_2\text{OH}]$.

2.5 PENEIRAS MOLECULARES

2.5.1 Peneiras Moleculares Mesoporosas

As zeólitas são umas tipos de peneiras moleculares, termo cunhado por McBain em 1932 para definir sólidos que agem como peneira em nível molecular (DAVIS e SALDARRIAGA, 1998). Para um material receber esta classificação, deve separar os componentes de uma mistura com base nas diferenças de forma e tamanho. Este processo é possível em um zeólita graças aos poros, canais e cavidades apresentados pela estrutura organizada deste material. Essa periodicidade faz com que as zeólitas apresentem uma estreita distribuição de tamanho de poros. Na classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os poros zeolíticos são considerados microporos, por não apresentarem diâmetros superiores a 1,0 nm. Os materiais mesoporosos são aqueles com diâmetro de poros na faixa de 20 – 500 Å,

com distribuição de diâmetro uniforme ou não. Estas duas classes de materiais são usadas extensivamente em catálise e processos de adsorção (ROUQUEROL *et al.*, 1994).

As primeiras tentativas para obtenção de zeólitas e peneiras moleculares com poros maiores foram realizadas empregando-se moléculas orgânicas ou cátions volumosos como agentes direcionadores (substâncias ou estruturas que servem como um “molde” para a formação da peneira molecular), que poderiam levar ao aumento de tamanho de poro, mantendo-se a estrutura cristalina e periódica dos zeólitas. Outras tentativas envolveram mudanças na composição química do gel, nas quais os elementos formadores, individualmente ou em conjunto, foram substituídos por elementos como berílio, gálio, fósforo e arsênio ou metais de transição como titânio (IV), ferro (III) e cobalto (II) (BEHERNS, 1993). Por longo tempo, entretanto, todas essas tentativas falharam e as zeólitas X e Y, naturais ou sintéticas, com seu diâmetro de poro de 0,7 nm e cavidades de 1,2 nm, mantiveram sua posição como os materiais de maiores poros conhecidos na classe das zeólitas e materiais análogos. Foi a mudança na composição dos géis de aluminossilicato para géis de aluminofosfato, entretanto, que deu um novo impulso à síntese de materiais de poros maiores.

Em 1988, foi relatada a síntese do alumino fosfato VPI-5, que possui uma estrutura de canais hexagonalmente arranjados, com tamanho de poros de 1,3 nm (DAVIS *et al.*, 1989). Esse material ainda não tem aplicação significativa, devido à sua inerente baixa estabilidade térmica e fraca acidez.

Ainda no final do anos 80, Yanagisawa *et al.* (1990), relataram a síntese de materiais mesoporosos com uma estreita distribuição de tamanho de poros e grande área específica. Estes sólidos foram preparados a partir da kanemita, um polissilicato hidratado lamelar.

Um material análogo às zeólitas, o galofosfato tridimensional cloverita, com cavidades de 3,0 nm, foi anunciado em 1991 (ESTERMANN *et al.*, 1991). Embora o diâmetro das cavidades esteja na faixa da mesoporosidade, as janelas de entrada dessa cavidade têm quatro grupos hidroxila direcionadas para o centro da janela, reduzindo o espaço disponível para a difusão de moléculas de 3,0 para 1,32 nm, ainda no domínio da microporosidade.

As intensas pesquisas dedicadas à preparação de materiais mesoporosos também levaram à preparação dos chamados sólidos lamelares pilarizados (BEHERNS e STUCKY, 1996). Na síntese desses materiais, inicialmente as lamelas são separadas com um composto orgânico e depois os espaços entre as lamelas são parcialmente preenchidos com pilares inorgânicos que mantêm essas lamelas afastadas. Finalmente, as moléculas orgânicas são removidas

termicamente. Embora muitos sólidos pilarizados tenham sido preparados para o uso em catálise e adsorção, esses materiais não exibem a estreita distribuição de tamanho de poros observada nas zeólitas.

Quase na mesma época da descoberta da cloverita, em 1992, pesquisadores da Mobil anunciaram a descoberta de materiais mesoporosos, compostos de silicatos ou aluminossilicatos, os quais foram chamados de família M41S (KRESGE *et al.*, 1992). Uma peculiaridade destas sínteses foi o emprego de um arranjo de cristal líquido de surfactante como direcionador. A organização desses direcionadores é mais complexa do que aquela observada para as moléculas simples usadas na síntese das zeólitas, pois formam-se estruturas do tipo cristal líquido. Os materiais M41S foram obtidos a partir do tratamento hidrotérmico de uma mistura composta de silicato de tetrametilamônio/sílica precipitada, alumina e de uma mistura de hidróxido e cloreto de dodeciltrimetilamônio, como $C_{12}H_{33}(CH_3)_3N(OH)Cl$ (aproximadamente 30% de hidróxido). O produto recuperado, mais tarde designado MCM-41, apresentava um arranjo hexagonal regular de mesoporos uniformes com diâmetro em torno de 4,0 nm e área BET de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ (KRESGE *et al.*, 1992). No mesmo trabalho, os autores fizeram breves comentários sobre a possibilidade de síntese de outras estruturas mesoporosas, que mais tarde foram sintetizadas e identificadas como MCM-48 (cúbica) e MCM-50 (lamelar), apresentadas na FIGURA 6 (BECK *et al.*, 1992).

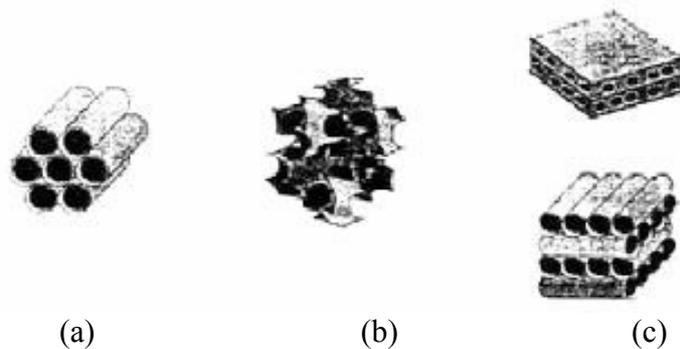


Figura 6: Estrutura cristalina (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (BIZ e OCCELLI, 1998).

Devido à facilidade de síntese, a estrutura MCM-41, FIGURA 6a, é a mais estudada desde a descoberta da família M41S. Esta estrutura exhibe mesoporos monodimensionais, arranjados em um sistema hexagonal, com poros não interconectados e de tamanho uniforme, podendo ter seu diâmetro ajustado para valores entre 15 e 100 \AA apenas variando-se as condições de síntese (KRESGE *et al.*, 1992). Entretanto, ainda não é claro se a seção transversal dos mesoporos é circular ou hexagonal, ou um intermediário entre esses dois extremos (SAYARI, 1996). Estudos de microscopia eletrônica de varredura ainda não se mostraram conclusivos,

uma vez que foi verificado que, sob certas condições experimentais, mesoporos hexagonais podem ser interpretados como circulares e vice-versa (SAYARI, 1996). Esses materiais ainda possuem estruturas altamente periódicas e têm organização à curta distância, da ordem das distâncias das ligações, e à longa distância. Apesar de mostrarem regularidade no empacotamento dos canais, as paredes são amorfas (BECK *et al.*, 1992).

Este tipo de material tem despertado interesse dos cientistas por apresentar poros maiores que aqueles exibidos pelas zeólitas, o que possibilitaria sua utilização em reações com compostos de tamanhos cinéticos maiores (GONTIER e TUEL, 1995).

2.5.2 Algumas Observações Mecanísticas

Enquanto na síntese de zeólitas o processo de cristalização da estrutura é mediado por uma molécula ou um íon, a síntese dos materiais mesoporosos está baseada na habilidade dos surfactantes em formarem micelas esféricas, cilíndricas ou mesmo outras geometrias em soluções aquosas (YING, 1999). Assim, os arranjos organo (surfactante)-inorgânico (silicatos) podem ser considerados como um caso especial de um sistema água-surfactante, no qual os orgânicos estão ligados às espécies inorgânicas por interações coulômbicas, covalentes ou ligações de hidrogênio (STUCKY *et al.*, 1997). Este fato levou ao aparecimento de muitos modelos mecanísticos que tentam explicar a formação desses materiais mesoporosos, especialmente MCM-41, e fornecer uma base racional para as várias rotas de síntese existentes. Sob uma óptica comum, esses modelos se baseiam na presença de arranjos supramoleculares de surfactantes para guiar a formação da mesoestrutura inorgânica a partir de precursores inorgânicos solubilizados no meio.

Pesquisadores da Mobil propuseram dois mecanismos de formação para a MCM-41: o mecanismo LCT (*Liquid Crystal Templating*) e o mecanismo cooperativo, representados na FIGURA 7 (VARTULI *et al.*, 1994).

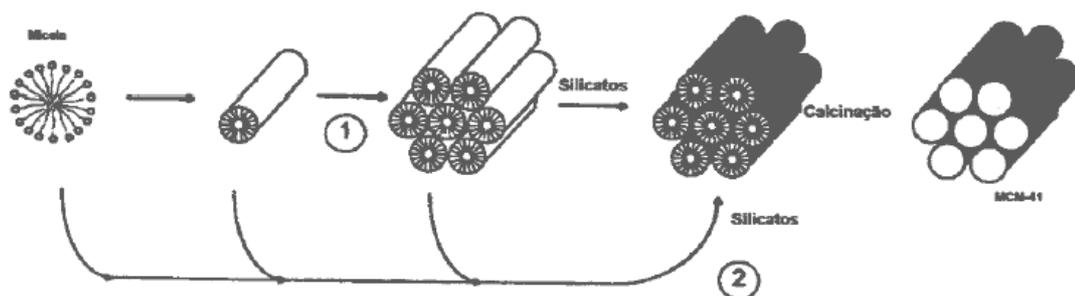


Figura 7: Rotas de síntese possíveis para a formação de peneiras moleculares. 1- mecanismo iniciado pelo arranjo de cristal líquido LCT. 2- mecanismo iniciado pelo efeito cooperativo dos silicatos.

O mecanismo LCT (rota 1) explora a região contínua do solvente para criar paredes inorgânicas entre as estruturas de cristal líquido de surfactante. Neste caso, o fator dominante é uma organização prévia de moléculas de surfactante em uma estrutura que servirá de molde (*template*) para a rede do silicato, ou seja, neste caso, a formação da estrutura é iniciada pelo arranjo de cristal líquido do direcionador.

Em outro caminho proposto (rota 2), chamado de mecanismo cooperativo, as espécies de silicato promovem a formação de fase de cristal líquido do surfactante e iniciam a formação da estrutura.

2.5.3 Modificações das Estruturas Mesoporosas

A habilidade para produzir materiais mesoporosos com controle composicional e variação no tamanho de poros abriu inúmeras oportunidades na catálise, principalmente pelo fato de ser possível associar as propriedades químicas e os poros grandes no mesmo material. No entanto, para catálise, os materiais mesoporosos puramente silícicos não possuem características suficientes que os tornem aptos para certas reações catalíticas ou fotocatalíticas. Porém, a exemplo das zeólitas, a estrutura mesoporosa pode ser modificada pela adição de outros elementos que conferem propriedades catalíticas específicas ao sólido. Isto pode ser feito de várias maneiras:

- 1- adição direta do heteroátomo à solução de síntese. Dessa forma, um elemento diferente do silício é incorporado na estrutura em uma posição destinada ao silício. Esse processo é denominado incorporação (ou substituição) isomórfica (CORMA *et al.*, 1994).
- 2- ancoramento de heteroátomo no material após a síntese. Por esta via, uma monocamada de sítios ativos é formada no material (JUNGES *et al.*, 1995).
- 3- deposição de metais na estrutura pelo método de impregnação (KLOESTRA, 1997).

2.5.4 Cromossilicatos Mesoporosos

Compostos contendo cromo foram extensivamente empregados em catálise de oxidação seletiva de vários compostos orgânicos. Atualmente, peneiras moleculares contendo Cr têm atraído interesse devido à alta atividade catalítica e à facilidade de separação, quando utilizadas em fase líquida. Diversas peneiras moleculares com cromo já foram sintetizadas e caracterizadas dentre elas, CrS-1, Cr- β , CrAPSO-5, CrAPSO-11, e CrAPSO-34, todas aplicadas na oxidação de alquil-aromáticos, álcoois e olefinas (CHEN, *et al.*, 1995). No

entanto, estes materiais são microporosos, possuindo canais menores que 10 Å, o que impede a entrada de moléculas maiores, e ainda, são passíveis de lixiviação de íons cromo em fase aquosa, o que representa um problema ambiental.

Para resolver esta limitação estérea, muitos pesquisadores enfatizaram a síntese de materiais mesoporosos modificados (como os da família M41S), com poros grandes e ultragrandes, onde substituição isomórfica do silício por metais de transição (como o cromo) permitiria obter catalisadores com sítios ativos mais acessíveis.

Uma outra vantagem em relação às peneiras moleculares até então estudadas é a estabilização dos íons cromo na matriz da MCM-41 e MCM-48, diminuindo o problema de lixiviação (BADAMALI e SELVAM, 1999). Estudos de termogravimetria indicam que a estabilização do cromo em sílica ocorre via perda de grupos silanóis após calcinação a 400-500 °C, através de uma passagem do estado de oxidação +3, com coordenação pseudo-octaédrica (como se encontra no gel de síntese) para um estado de oxidação +6, com o cromo tetracoordenado (ZECCHINA *et al.*, 1975). Esta afirmativa foi confirmada através de estudos de ²⁹Si MAS-RMN no qual se observou uma diminuição no sinal Q₃ em -100 ppm, atribuído a grupos silanóis em Cr-MCM-41, quando comparado à MCM-41 pura (SAKTHIVEL *et al.*, 2002). Como o Cr(VI) necessariamente possui duas ligações cromo-oxigênio fora da rede, à peneira calcinada terá cromo em sítios defeituosos, como mostrado na FIGURA 8:

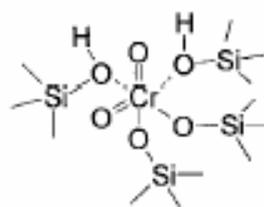


Figura 8: Estabilização de íons cromo em peneiras moleculares após a calcinação (SAKTHIVEL e SELVAM, 2002).

As peneiras Cr-MCM-41 ou Cr-MCM-48 são eficientemente utilizados para reações nas quais os materiais microporosos são pouco aplicáveis, principalmente em síntese orgânica: oxidação de etilbenzeno e clorobenzeno com peróxidos como oxidante (SAKTHIVEL *et al.*, 2002) oxidação seletiva de ciclohexano (SAKTHIVEL e SELVAM, 2002) e oxidação de tolueno em fase gasosa pelo oxigênio molecular (SUBRAHMANYAM *et al.*, 2003).

A síntese da Cr-MCM-41 é executada principalmente via método hidrotérmico, semelhante às outras incorporações isomórficas já relatadas, variando-se a fonte de heteroátomo. Alguns exemplos estão disponíveis na literatura. Zhu *et al.* (1999) sintetizaram com sucesso Cr-MCM-41 utilizando sílica pirolisada como fonte de silício e cloreto de cromo hexahidratado

(CrCl₃.6H₂O) como fonte de íons cromo, além de hidróxido tetraetilamônio (TEAOH) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) como agente mineralizante e direcionador da estrutura, respectivamente. O gel resultante, após ajuste de pH para 11,5, foi transferido para autoclave e aquecido a 150 °C por 2 dias. A composição molar do gel foi:



Os produtos sólidos foram filtrados e lavados com água deionizada e secos ao ar. Após secagem, os materiais foram calcinados a 550 °C sob fluxo de N₂ e depois mantido a esta temperatura por 15 h ao ar para remoção do direcionador. Para Cr-MCM-41 numa razão atômica Si/Cr=100, obteve-se uma área específica em torno de 1300 m²/g, obtida pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

Uma síntese alternativa foi proposta por Sakthivel (2001), onde se utilizou tetraetilortossilicato (TEOS), nitrato de cromo nonahidratado [Cr(NO₃).9H₂O] e hidróxido de sódio (NaOH) como fonte de silício, cromo e álcali, respectivamente. Brometo de tetradeciltrimetilamônio (TDTMA) foi empregado como agente direcionador da estrutura. Inicialmente, uma solução de nitrato de cromo nonahidratado em água foi adicionada ao tetraetilortossilicato e agitada por 15 min. Separadamente foi preparada uma solução de NaOH e TDTMA em água e agitada por 30 min. O gel assim obtido pela mistura das duas soluções, tinha a seguinte composição molar:



A mistura foi tratada hidrotermicamente em autoclave de aço revestido com Teflon[®] a 100 °C por 24 horas. Depois de filtrada e lavada, a amostra recém sintetizada foi calcinada sob fluxo de oxigênio a 450 °C por 12 h.

A atividade catalítica de materiais com sítios redox está ligada diretamente ao estado de oxidação em que se encontra o metal. A caracterização de peneiras moleculares contendo cromo requer uma combinação de técnicas espectroscópicas, pois o cromo pode mudar seu estado de oxidação e coordenação dependendo do tipo de tratamento térmico ou do tipo de aplicação catalítica. O cromo, apresenta diferentes números de coordenação (2, 3, 4, 5 e 6) e diferentes estados de oxidação (Crⁿ⁺ com n = 2, 3, 4, 5 e 6) e estruturas moleculares (cromato, dicromato, tricromato,..., policromatos). Cr⁶⁺ (d⁰) é na maior parte tetraedricamente coordenado e tende a formar polioxiânions. Cr³⁺ (d³) é o estado de oxidação mais estável, e seus compostos foram extensivamente estudados. O estado de oxidação Cr⁵⁺ (d¹) e Cr⁴⁺ (d²)

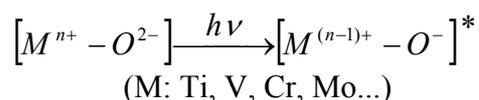
são instáveis e desproporcionam facilmente em Cr^{3+} e Cr^{6+} . Os íons Cr^{+2} são raros devido à instabilidade frente ao oxigênio (WECKHUYSEN *et al.*, 1997).

Em peneiras moleculares sintetizadas pelo método hidrotérmico, na presença de sais de cromo, o que deve ser avaliado é se o Cr^{3+} realmente substitui o silício na estrutura e, em que extensão. Bandas características observadas no espectro de DRS-UV-Vis (Espectroscopia de Refletância Difusa na Região UV-Visível) e sinais de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) revelaram que, durante e depois da síntese hidrotérmica, o Cr(III) se encontra rodeado por 6 oxigênios em coordenação pseudooctaédrica. Após calcinação, Cr^{3+} é oxidado a Cr^{6+} , sendo que nas peneiras moleculares, geralmente, está ancorado como monocromato (CrO_4^{2-}) ou em alguns casos, policromatos. O Cr^{+6} foi identificado como monocromatos em Cr-MCM-41 através de bandas de absorção específicas no DRS-UV-Vis, confirmado por Espectroscopia Raman (ZHU, *et al.*, 1999). Além destas duas espécies, já foi identificado por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) a presença de Cr^{5+} em peneiras moleculares substituídas, como na Cr-MCM-41 (DAS *et al.*, 1997). A geometria do Cr^{5+} foi sugerida ser pseudotetraédrica ou pirâmide-quadrada, dependendo do tratamento térmico aplicado (WECKHUYSEN e SCHOONHEYDT, 1994).

2.5.5 Atividade Fotocatalítica de Peneiras Moleculares do tipo Me-MCM-41 e $\text{TiO}_2/\text{Me-MCM-41}$

Os óxidos de metais de transição, quando incorporados nas estruturas de zeólitas e de peneiras moleculares mesoporosas, geram atividade não somente para reações catalíticas, mas também para as reações fotocatalíticas (GRÜN *et al.*, 1999; BUCHEL *et al.*, 1998).

Em particular, óxidos de metais de transição altamente dispersos, tais como os de titânio, vanádio e molibdênio têm exibido elevada reatividade fotocatalítica para várias reações, devido a processos de transferência de carga, principalmente quando expostos, à irradiação UV, de acordo com o ESQUEMA 1:



Esquema 1: Formação de um estado excitado pela transferência de carga em óxidos de metais de transição, sob irradiação de luz (YAMASHITA e ANPO, 2003).

O dióxido de titânio é um semicondutor com larga *bandgap*, e por isso bastante utilizado em estudos de fotocatalise para remediação ambiental. Além disso, ele é quimicamente e termicamente estável, além de outras propriedades que favorecem a sua utilização. Titânio

disperso em materiais com área superficial maior do que do anatásio tem se mostrado mais efetivo em reações fotocatalíticas, aumentando a possibilidade de aplicação comercial.

A síntese e as propriedades fotocatalíticas dos silicatos microporosos impregnados com TiO_2 cristalino em seus canais, ou de peneiras moleculares mesoporosas silicatadas hexagonais dopadas com Ti ou do TiO_2 em mesoporos lamelares, já foram relatadas (SAYARI, 1996; FUJII *et al.*, 1998). Estes trabalhos sugerem que TiO_2 em materiais mesoporos, tal como a MCM-41, tem se mostrado mais promissor no tratamento de poluentes. Como exemplo, cita-se a investigação feita por Dai *et al.* (1999), onde se verificou a atividade fotocatalítica do TiO_2 suportado em silicatos mesoporos (SM) e zeólita Y na fotodegradação de 2,4,6-triclorofenol como reagente teste. Através deste estudo, verificou-se que TiO_2 , suportado em silicatos mesoporos apresentou uma atividade fotocatalítica muito maior quando comparada ao TiO_2 puro ou TiO_2 em zeólita Y. Neste caso, o alto diâmetro de poro apresentado nos SM favoreceu a degradação de poluentes orgânicos.

Belhekar *et al.*, (2002), estudaram a decomposição fotoassistida do azul de metileno em solução aquosa, utilizando a MCM-41 como suporte para a impregnação de TiO_2 pelo método sol-gel nas seguintes razões molares Si/Ti: 2,5, 5,0 e 10. Nos primeiros 60 min houve uma grande adsorção do composto teste. Após o acionamento da luz ultravioleta, observou-se uma degradação de até 96% do azul de metileno, enquanto que nas mesmas condições o anatásio puro degradou 82,35%.

Xu e Langford (1995) e Xu *et al.* (1997) estudaram a fotodegradação de vários compostos orgânicos em várias zeólitas e MCM-41 impregnadas com TiO_2 . Ambos os pesquisadores ofereceram uma explanação com as vantagens da utilização de zeólitas ou suportes mesoporos em fotocatalise: (1) formação de partículas ultrafinas de titânia durante a deposição sol-gel; (2) aumento da adsorção no sólido, principalmente de compostos apolares; (3) alta acidificação, o que incrementa a abstração de elétrons; (4) menor dispersão da luz ultravioleta.

Como mencionado, a incorporação isomórfica ou a impregnação por óxidos de metais de transição tem conduzido a grandes melhorias na atividade fotocatalítica de peneiras moleculares. No entanto, todos os exemplos citados até aqui envolveram a utilização de luz ultravioleta como fonte ativadora. A fim de estabelecer um sistema ambientalmente correto de fotocatalisadores usando mais efetivamente a fonte de energia ideal, a luz solar, tem-se buscado o desenvolvimento de materiais que possam operar eficientemente sob irradiação da luz visível.

Yamashita *et al.* (2003) relataram que MCM-41 com Cr incorporado é eficaz para a fotorredução de NO sob luz visível. No mesmo trabalho, testou-se peneiras moleculares mesoporosas contendo cromo na oxidação total de propano em O₂ sob irradiação ultravioleta. Estudos de DRS-UV-Vis e Fotoluminescência revelaram a formação de um estado excitado pela transferência de elétrons, responsável pela fotoatividade quando esta peneira molecular é irradiada por luz UV ou visível.

Em outro trabalho, 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). Este sistema foi utilizado na fotodegradação do acetaldeído em fase gasosa. Os autores obtiveram os materiais via método hidrotérmico, com área específica BET em torno de 1100 m²/g. Após irradiação com uma lâmpada de vapor de Hg com potência de 1000W, acoplando-se filtros para eliminação da radiação UV, verificou-se uma razoável evolução de CO₂ (um dos produtos da degradação). A boa dispersão dos metais na rede da MCM-41, associada à alta área específica dos materiais contribuiu para uma boa atividade na região do visível.

Diferentes estudos revelaram o sinergismo obtido pela interação metal de transição-TiO₂. Uma ótima revisão feita por Anpo e Takeuchi (2003) destaca as várias alternativas propostas para a fotossensibilização do TiO₂ por luz visível, dopado por diversos metais e em diferentes suportes, inclusive peneiras moleculares mesoporosas. Nesta revisão os autores se baseiam em técnicas espectroscópicas para explicar a formação de um estado excitado (Ti³⁺—O⁻)*.

Trabalho recente de Yang *et al.* (2005) mostrou que polioxotungstato combinado com anatásio (H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂) degradou dez poluentes orgânicos coloridos (compostos azo) em solução aquosa, sob radiação visível. A evolução espectral da degradação de um dos corantes está representada na FIGURA 9. Este material foi sintetizado pela combinação do método sol-gel e método hidrotérmico, resultando numa eficiente heterojunção de dois óxidos. Entre os compostos utilizados na degradação, verificou-se conversão de até 98% para a Rodamina B após 60 minutos de exposição a uma lâmpada de xenônio ($\lambda > 420$ nm).

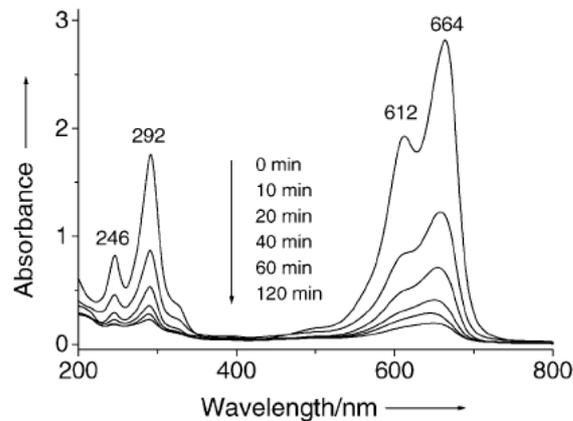


Figura 9: Mudança espectral para o azul de metileno no compósito $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ sob irradiação visível (adaptado de Yang *et al.*, 2005).

O fenol também foi degradado em solução aquosa, utilizando-se neodímio dopado com TiO_2 ($\text{Nd}^{3+}-\text{TiO}_2$) sob radiação visível. Neste trabalho foi proposto um mecanismo de fotocatalise, destacando-se o papel sensibilizador Nd^{3+} no processo de formação elétron/lacuna no TiO_2 , levando à formação de radicais hidroxilas (XIE e YUAN, 2004).

A dopagem do TiO_2 com Cr revelou-se uma boa alternativa na decomposição do NO , um poluente gasoso agressivo, em N_2 e O_2 utilizando luz visível, com $\lambda > 450 \text{ nm}$ (TAKEUCHI *et al.*, 2000). Ainda nesta temática, Awate *et al.*, (2005), utilizaram MCM-41 como suporte para impregnação de TiO_2 , seguido de dopagem com Cr, na degradação de eosina (um corante orgânico) em fase aquosa sob radiação visível, através de uma lâmpada halógena de 400W. A reação foi acompanhada espectroscopicamente. Observaram-se altas taxas de degradação quando a solução foi irradiada, como mostrado na FIGURA 10. Esta eficiência observada por estes pesquisadores se deve à boa interação Cr- TiO_2 na absorção de luz visível.

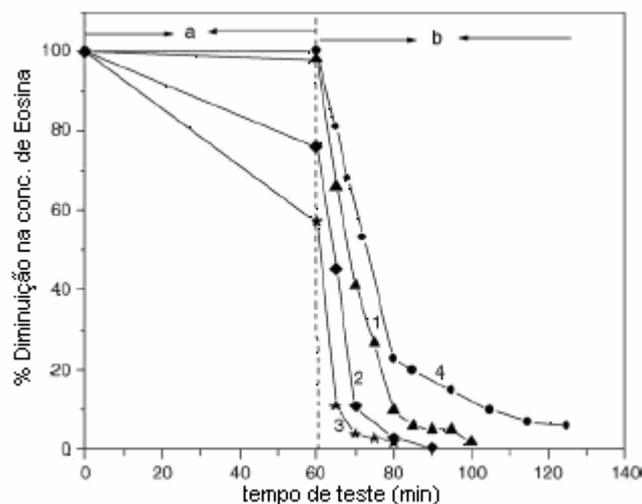


Figura 10: Degradação da eosina com Cr-Ti-MCM-41 em diferentes teores de Cr, no escuro (a) e sob luz visível (b) (retirado do trabalho de Awate *et al.*, 2005).

O aerogel Me/TiO₂/SiO₂, sendo Me=Co ou Cr, apresentou alta atividade fotocatalítica para a degradação do acetaldeído em fase gasosa, sob radiação com comprimento de onda acima de 420 nm (WANG *et al.*, 2004).

A incorporação isomórfica seguida de impregnação tem sido estudada e apresentou um bom sinergismo na obtenção de fotocatalisadores ativos com luz visível. Metais de transição (Me=Cr, V, Fe) incorporados em peneiras MCM-41 impregnadas com TiO₂ (TiO₂/Me-MCM-41) mostraram ser bons catalisadores para degradação de compostos orgânicos utilizando luz UV ou visível.

Reddy *et al.* (2002) verificaram a atividade fotocatalítica do TiO₂/Cd-MCM-41 na degradação do ácido salicílico sob irradiação UV. Neste trabalho, observou-se que este material apresentou fotoatividade maior que Cd-MCM-41 e TiO₂/MCM-41 (neste último, observa-se a ausência do heteroátomo).

Davydov *et al.* (2001) compararam a atividade fotocatalítica de uma peneira molecular contendo cromo e impregnada com 25% de TiO₂ (25%TiO₂/Cr-MCM-41) utilizando luz visível, com a do TiO₂ (Degussa P25) sob radiação UV. Verificou-se que este tipo de peneira exibiu atividade semelhante a do TiO₂ na degradação do ácido fórmico, porém sem a necessidade de radiação ultravioleta. Os autores propuseram um mecanismo fotoquímico para explicar os resultados obtidos. Foi sugerido que o fenômeno de formação do par elétron/lacuna no TiO₂ ocorre via Cr⁶⁺, pela transição eletrônica causada pela absorção de luz visível: $\text{Cr}^{6+}=\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{5+}-\text{O}^-$, como mostrado na FIGURA 11. O cromo hexavalente é reduzido fotoquimicamente a cromo pentavalente, e neste processo de excitação, o Cr⁶⁺ pode doar um elétron para o TiO₂ circunvizinho. Porém, no caminho de desexcitação, espécies O⁻ podem retirar um elétron do TiO₂, gerando O²⁻, ocorrendo a formação da lacuna neste último, e então o cromo é re-oxidado a Cr⁶⁺. A partir daí, o processo fotocatalítico segue o caminho proposto para o TiO₂ não-dopado, como descrito anteriormente na FIGURA 2.

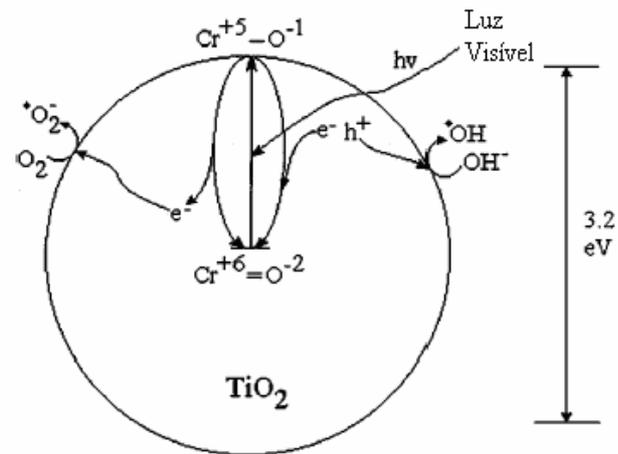


Figura 11: Mecanismo proposto por Davydov *et al.* (2001) para a fotossensibilização da $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}$ com luz visível.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO PRINCIPAL

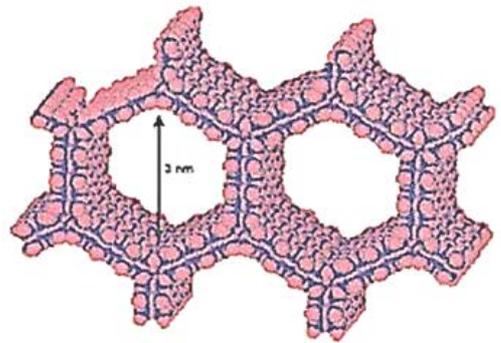
- ✓ Propor a utilização de um novo catalisador para ser usado na fotocatalise heterogênea, em fase gasosa para destruição de compostos sulfurados, visando um aumento de eficiência e diminuição dos custos operacionais em comparação aos tratamentos fotocatalíticos já existentes.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar e caracterizar uma peneira molecular mesoporosa substituída isomorficamente com cromo, e impregnada com TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}$).
- ✓ Estudar a degradação do tiofeno (composto sulfurado-modelo), através da utilização de um reator anular preenchido com o fotocatalisador sintetizado, irradiado por luz UV ou visível.
- ✓ Verificar a sensibilização do catalisador $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}$ com luz visível em substituição à luz ultravioleta, visando o aproveitamento mais efetivo da energia solar.

II SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

Neste capítulo, serão abordadas a metodologia empregada na síntese dos fotocatalisadores, as técnicas utilizadas para a caracterização, e por fim, a discussão dos resultados de caracterização.



1 PARTE EXPERIMENTAL

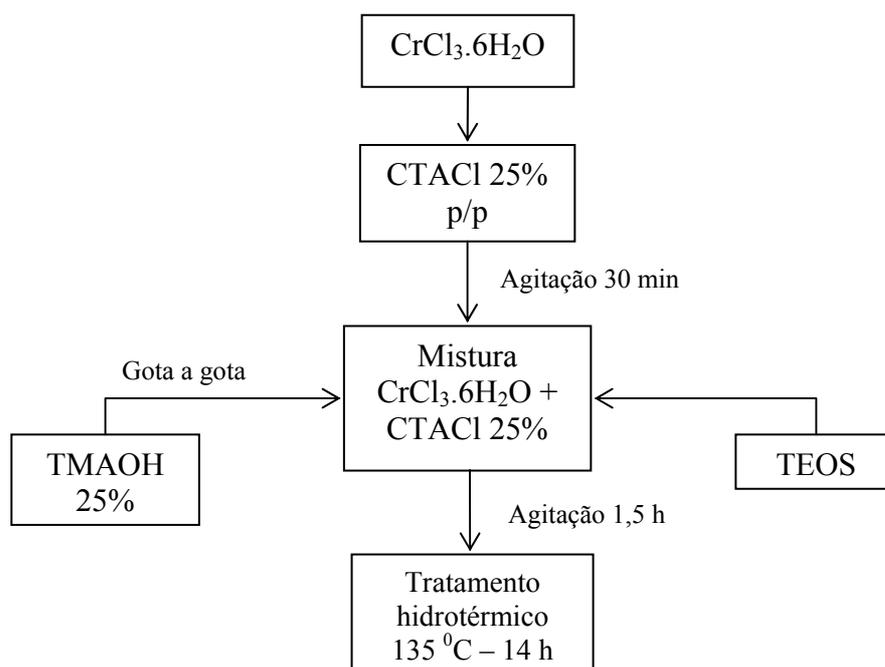
1.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

1.1.1 Materiais de Partida

Os reagentes abaixo foram empregados na síntese e impregnação do suporte: tetraetilortossilicato (TEOS; Fluka, 99%), cloreto de *N*-cetil-*N,N,N*-trimetilamônio (CTACl; Aldrich, 25% p/p em solução aquosa), hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH; Fluka, 25% p/p em solução aquosa), cloreto de cromo hexahidratado ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Vetec, 97%), utilizados, respectivamente, como fonte de silício, agente direcionador da estrutura, agente mineralizador e fonte de íons cromo. O precursor do TiO_2 na etapa de impregnação foi o isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{Oip})_4$; Aldrich, 97%). Álcool isopropílico (Sinth) foi usado como dispersante.

1.1.2 Síntese do Suporte

Foram preparadas peneiras moleculares mesoporosas do tipo Cr-MCM-41 de acordo com o método hidrotérmico, segundo procedimento adaptado de 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, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado à solução de CTACl 25% p/p sob agitação magnética. Após 30 min de mistura, TMAOH 25% p/p foi adicionado gota a gota, sob agitação. Finalmente, o TEOS foi gotejado na mistura acima que ficou então, por 1,5 h sob agitação. O ESQUEMA 2 ilustra os passos realizados na síntese.



Esquema 2: Metodologia empregada na preparação da Cr-MCM-41.

Na TABELA 2 são mostradas as composições molares pretendidas para cada uma das sínteses. Nos códigos que identificam as amostras, é destacada a presença ou não do heteroátomo, e o número entre parênteses indica o valor da razão Si/Cr.

A amostra de silicato puro (MCM-41) foi preparada pelo mesmo método, porém, sem a adição de Cr.

Tabela 2: Composição molar empregada na síntese dos suportes.

Amostra	Razão Molar				
	SiO ₂	CTACI	TMAOH	H ₂ O	Cr ₂ O ₃
MCM-41	1,0	0,40	0,26	25,0	0
Cr-MCM-41(50)	1,0	0,40	0,26	25,0	0,01
Cr-MCM-41(100)	1,0	0,40	0,26	25,0	0,005

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 N₂, com taxa de aquecimento de 2 °C/min, e depois, sob ar sintético por 5 h, na mesma temperatura.

1.1.3 Impregnação dos Suportes com TiO₂

Os suportes sintetizados acima foram impregnados com 10 e 20% em massa de TiO₂, pela hidrólise do isopropóxido de titânio, seguido de calcinação.

O procedimento de impregnação é descrito como se segue: para cada 1g 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 Ti(Oip)₄ para alcançar teores de 10 e 20% de TiO₂ p/p. A mistura resultante foi deixada agitar por 1 h, com adição freqüente de algumas gotas de água destilada (num total de 1mL). O álcool isopropílico foi evaporado sob pressão reduzida numa temperatura de 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%)TiO₂/MCM-41, (0, 10, 20%)TiO₂/Cr-MCM-41(50) e (0, 10, 20%)TiO₂/Cr-MCM-41(100), onde a quantidade de TiO₂ impregnada é dada em percentagem por massa.

1.2 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL E ESTRUTURAL DOS MATERIAIS

1.2.1 Adsorção-dessorção de Nitrogênio

Empregando-se um equipamento Quantachrome Autosorb 1C, 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 (77K), utilizando-se N₂ como adsorvato. Os valores das áreas específicas foram determinados pelo modelo BET ($P/P_0 = 0,05-0,30$) e a distribuição dos poros foi obtida pela equação proposta pelo modelo BJH no ramo da dessorção, ambos através do software Autosorb for Windows®, versão 1.24.

1.2.2 Difractometria de Raios – X (DRX)

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

1.2.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Espectros de RPE das amostras sólidas foram registrados à temperatura do nitrogênio líquido (77 K) em tubos de quartzo. Um espectrômetro Bruker ESP 300E foi usado (LABRPE/DQ/UFPR), operando a uma frequência de 9,7 GHz (Banda-X), com uma frequência de modulação de 100kHz, 2,024 G de amplitude de modulação de 20 mW de potência de microondas.

1.2.4 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na Região do UV-Visível

As amostras sólidas foram caracterizadas em um espectrômetro UV-Vis (Varian) (IQ-Unicamp) equipado com uma esfera de integração ISR1200 anexada para as medidas de refletância numa faixa de 200-800 nm. Para as medidas, BaSO₄ foi utilizado como padrão.

1.2.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de infravermelho foram realizadas empregando-se um espectrômetro da Shimadzu, modelo IRPrestige-21 (LAMAV-UENF). A região do espectro analisada foi de 399 a 1360 cm⁻¹. Foram analisadas tanto as peneiras moleculares substituídas, quanto os catalisadores com TiO₂.

As amostras secas ao ar em estufa a 100 °C foram prensadas a 8 ton/cm² por 10 minutos e analisadas sob forma de pastilha de KBr grau espectroscópico.

1.2.6 Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier

Os espectros foram registrados em espectrômetro com Transformada de Fourier Nicolet, modelo 950 FT-RAMAN (PUC-Rio), equipado com detector de Ge resfriado com nitrogênio líquido e fonte de excitação a laser Nd:YAG (1064 nm). As medidas foram feitas com potência de laser de 100 – 200 MW, para evitar a decomposição por efeitos térmicos. A resolução foi de 4 cm⁻¹ e o número de varreduras foi de 128. Foram analisados os materiais antes e após a impregnação por TiO₂.

1.2.7 Teste de Lixiviação

Para verificar a existência de cromo fracamente ligado à matriz da MCM-41, fez-se um teste de lixiviação segundo a proposta de Sakthivel *et al.*, (2002). Uma massa de aproximadamente 100 mg de catalisador foi deixada em agitação por 1,5 horas numa solução aquosa de acetato

de amônio 1 mol/L, a temperatura ambiente. 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.

1.2.8 Abertura e Análise Composicional dos Materiais

A massa de aproximadamente 0,7g dos materiais sintetizados foi submetida à abertura total, utilizando 3 mL de ácido nítrico e 3 mL de ácido fluorídrico em banho Maria a 80 °C por um tempo de 8 horas. O HF foi seco em banho de areia, utilizando recipientes de teflon®, e a amostra foi ressuspenida com ácido nítrico 0,5%. O processo de secagem do HF foi repetido duas vezes. Finalmente, a amostra foi diluída até 25 mL com água deionizada, e a concentração dos metais foi analisada utilizando um equipamento ICP-OES (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado) Modelo Optima 3000 DV do IQ-Unicamp.

2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1 CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL, TEXTURAL E ESTRUTURAL DOS MATERIAIS.

2.1.1 Composição dos Materiais

Com a finalidade de se verificar a real razão Si/Cr e o teor de TiO₂ (para as amostras impregnadas) nos materiais, fez-se análise por ICP-OES da solução resultante após procedimentos de abertura e diluição.

A TABELA 3 correlaciona o código da amostra, a razão Si/Cr esperada e a encontrada, e o teor de TiO₂ nas amostras impregnadas.

Tabela 3: Resultado da análise de composição dos materiais sintetizados.

Amostra	Si/Cr	Si/Cr	%TiO ₂ (p/p)	%TiO ₂ (p/p)
	Teórica	Experimental	Teórica	Experimental
Cr-MCM-41(100)	100	80	-	-
10%TiO ₂ /Cr-MCM-41(100)	100	85	10%	13,7%
20%TiO ₂ /Cr-MCM-41(100)	100	83	20%	27,1%
Cr-MCM-41(50)	50	40	-	-
10%TiO ₂ /Cr-MCM-41(50)	50	41	10%	14,7%
20%TiO ₂ /Cr-MCM-41(50)	50	41	20%	26,5%

Observa-se que a razão Si/Cr teórica para todas as amostras é de aproximadamente 20% maior que àquela encontrada experimentalmente, mostrando que as amostras contêm mais cromo do que o previsto. O rendimento médio das sínteses ficou em torno de 80%, ou seja, a formação de silicatos na MCM-41 foi mais baixa que o calculado, colaborando para que a razão Si/Cr fosse menor. Logo, a razão Si/Cr está diretamente ligada ao rendimento da reação.

Para as amostras impregnadas, observa-se que o teor de TiO₂ calculado foi menor que o obtido experimentalmente, provavelmente devido a perdas de massa dos suportes durante o procedimento de impregnação. Porém, como a discussão será baseada na comparação entre os materiais, estes resultados são satisfatórios.

Para efeito de discussão e descrição no texto, designou-se as amostras com códigos baseados na composição teórica.

2.1.2 Isotermas Adsorção-Dessorção de N₂

Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ à temperatura de 77K foram obtidas para os materiais sintetizados. A partir delas, foi possível obter informações como: área específica calculada pelo modelo BET, e distribuição e volume dos poros, obtidos pelo modelo BJH. Uma área específica elevada permite uma boa dispersão da fase ativa, melhorando a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos. O formato dos poros e sua dimensão controlam os fenômenos difusionais e de adsorção dos reagentes e dessorção dos produtos formados, podendo influenciar a seletividade de uma reação catalítica. A isoterma de adsorção é obtida medindo-se quantidades de N₂ adsorvido em pressões crescentes, até atingir o valor de saturação ($P/P_0 \approx 1$). Fazendo-se o caminho inverso, reduzindo-se progressivamente a pressão a partir de P_0 , obtém-se o ramo da dessorção. Na maioria dos casos as curvas não são coincidentes, resultando numa histerese. O perfil das isotermas de adsorção e a histerese fornecem informações a respeito da textura do sólido.

As FIGURAS 12, 13 e 14 mostram o perfil das isotermas das peneiras moleculares impregnadas com 20% de TiO₂. As isotermas para os materiais não impregnados com TiO₂ apresentam perfil semelhante ao das respectivas isotermas dos materiais impregnados colocadas aqui, e, portanto, não serão apresentadas (ver ANEXOS A – F).

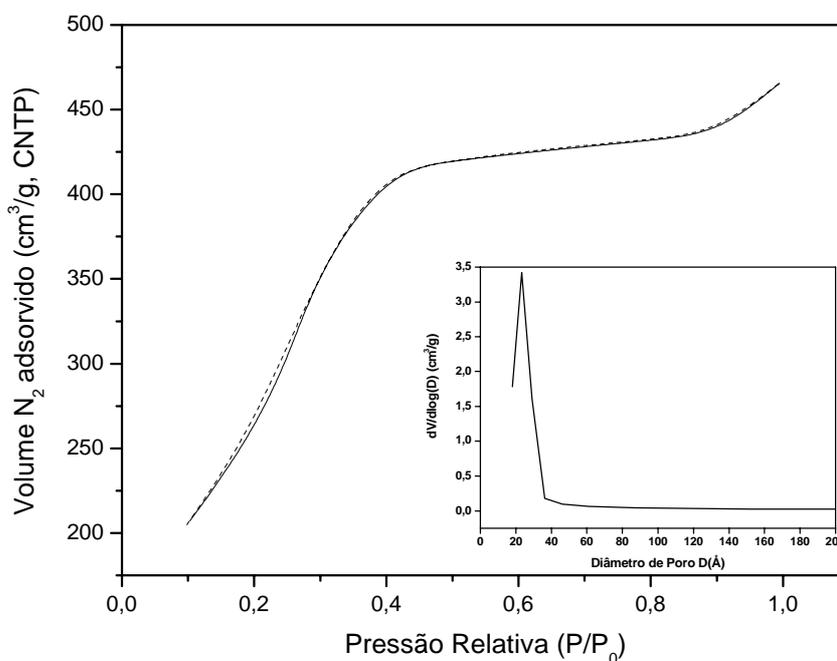


Figura 12: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ a 77K para 20%TiO₂/MCM-41 calcinada.

As isotermas de N₂ de todas as peneiras moleculares sintetizadas e calcinadas são do tipo IV, segundo nomenclatura da IUPAC proposta por Braunauer, Deming, Deming e Teller

(BDDT). Isotermas do tipo IV são típicas de materiais mesoporosos (SING, 1985; GREGG, 1982).

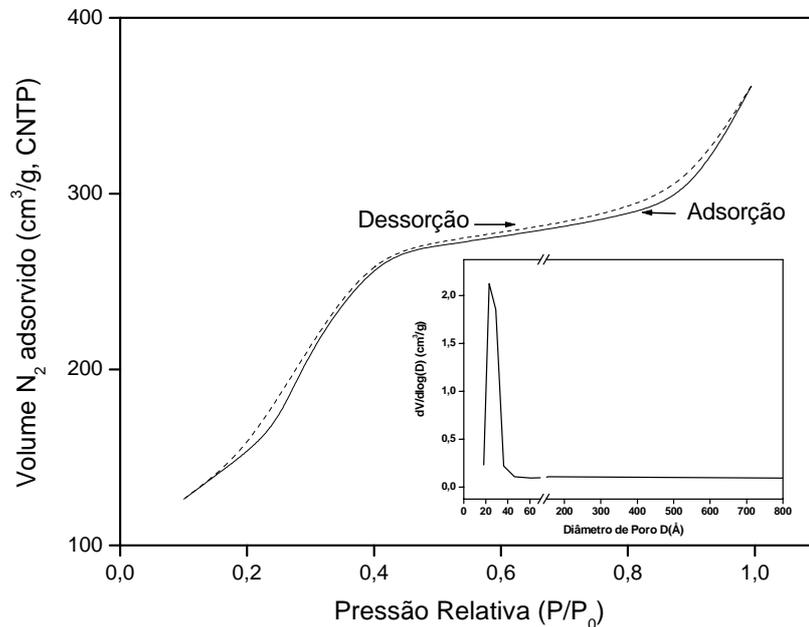


Figura 13: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 a 77K para 20% TiO_2 /Cr-MCM-41(50) calcinada.

As isotermas obtidas para os materiais mesoporosos hexagonais exibem três estágios bem definidos, que podem ser identificados (SING, 1985; STORCK, 1998):

1. um lento aumento na adsorção de nitrogênio em baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,35$), correspondentes à adsorção em monocamada-multicamadas nas paredes dos mesoporos;
2. uma região de condensação capilar em mesoporos primários, que são os mesoporos hexagonalmente arranjados. O ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. A forma deste passo indica a uniformidade do tamanho dos poros;
3. outra região em pressões relativas mais altas, acima de 0,80, está associada com adsorção em multicamadas nas superfícies externas das partículas ou adsorção em mesoporos secundários, que são mesoporos desorganizados.

A isoterma de adsorção para 20% TiO_2 /Cr-MCM-41(100) é do tipo IV, com histerese (FIGURA 13).

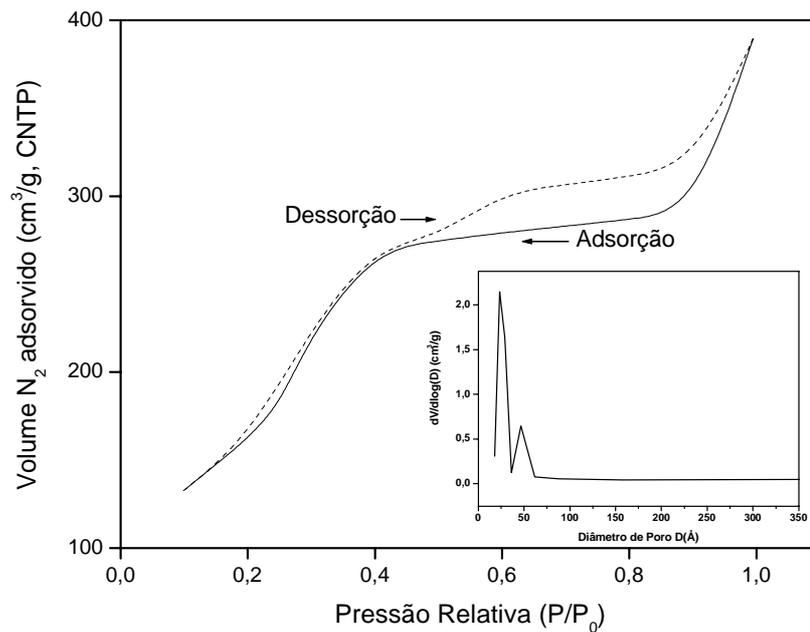


Figura 14: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 a 77K para 20% TiO_2 /Cr-MCM-41(100) calcinada.

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros. Os tipos mais frequentes de histerese observados nos sólidos podem ser classificados, segundo a IUPAC, em quatro tipos: H1, H2, H3 e H4, como mostrado na FIGURA 15 (GREGG, 1982).

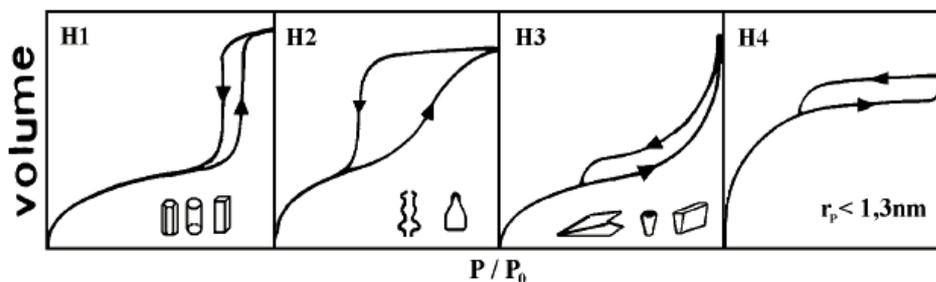


Figura 15: Formas de histereses e nomenclatura (SING, 1985; STORCK, 1998).

Para o caso da peneira 20% TiO_2 /Cr-MCM-41(100), igual para 10% TiO_2 /Cr-MCM-41(100) e Cr-MCM-41(100), observa-se a formação de uma histerese do tipo H3 a $0,40 < P/P_0 < 1,0$. Relata-se que histerese H3 está associada à formação de poros maiores que os mesoporos (SING, 1985). Através do modelo BJH, pôde-se observar uma considerável fração de poros com diâmetros em torno de 46 Å (detalhe da FIGURA 14) embora a maior parte destes tenha diâmetro em torno de 23 Å, como mostrado na TABELA 4. Esta distribuição bimodal já foi relatada por Yuan *et al.* (2000) para Cr-MCM-41 numa razão Cr/Si=0,02. A formação de poros maiores que os mesoporos em peneiras moleculares contendo cromo está associada à formação de defeitos ou distorções na rede ocasionada, principalmente pela necessidade do

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. A formação de poros mais largos poderá diminuir os efeitos de transferência de massa intraporo e influenciará diretamente na atividade destes materiais em catálise com substratos ainda maiores, como na oxidação de hidrocarbonetos altamente ramificados.

A histerese, no entanto, só aparece na peneira molecular com uma quantidade de cromo menor, isto é, na Cr-MCM-41(100) e não na Cr-MCM-41(50). Uma possível explicação para esta observação deve-se a uma maior desorganização na estrutura mesoporosa com o aumento do teor de cromo, ou o desfavorecimento da incorporação de íons cromo, e, portanto a não formação de sítios defeituosos responsáveis pelos poros maiores na Cr-MCM-41(100). Zhu *et al.*, (1999) postularam por meio dos resultados de ^{29}Si -RMN-MAS, que a incorporação é favorecida a baixas concentrações de Cr.

Tabela 4: Características texturais do “catalisador alvo” e dos demais materiais de referência.

Amostra	Área _{BET} (m ² /g)	Diâmetro Poro* (Å) (D_{BJH})	Volume Poro* (cm ³ /g) (BJH)
Cr-MCM-41(100)	828	29/46	0,83
10%TiO ₂ /Cr-MCM-41(100)	820	23/46	0,70
20%TiO ₂ /Cr-MCM-41(100)	724	23/46	0,63
Cr-MCM-41(50)	771	29	0,77
10%TiO ₂ /Cr-MCM-41(50)	683	29	0,70
20%TiO ₂ /Cr-MCM-41(50)	694	23	0,59
MCM-41	1412	23	0,79
10%TiO ₂ /MCM-41	1222	23	0,77
20%TiO ₂ /MCM-41	1068	23	0,66
TiO ₂ (Degussa-P25)	51,5	n.a**	n.a**

* Valores obtidos pelo modelo BJH, calculados através do ramo de dessorção da isoterma de nitrogênio.

** n.a: não se aplica (material não poroso – testado pelo gráfico t)

Ainda na TABELA 4, observa-se primeiramente uma razoável diferença entre a área superficial da MCM-41 pura e as peneiras moleculares com cromo. Na MCM-41 a área é de 1412 m²/g enquanto Cr-MCM-41(100) e Cr-MCM-41(50) apresentam áreas de 828 e 771 m²/g, respectivamente. A diminuição na área superficial para estes últimos materiais está relacionada à formação de defeitos na estrutura durante a calcinação. Este fato pode estar relacionado a dois fenômenos: após a calcinação, Cr (III) é oxidado a Cr (VI) levando à quebra de ligações Si–O–Cr o que sugere uma possível incorporação do cromo por substituição isomórfica e/ou a formação de sítios defeituosos devido ao ancoramento de Cr através de grupos silanóis (ver discussão sobre os espectros de FTIR) (ZHU *et al.*, 1999). Estas observações são reforçadas pelo decréscimo da área BET com o incremento do teor de

cromo. A diminuição da área específica com a inserção do cromo na rede da MCM-41 também foi observada num recente trabalho de Oliveira *et al.* (2005), no qual foi verificada a atividade catalítica de Cr-MCM-41 (razão Cr/Si = 0,112) na transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno. A área específica da MCM-41 calcinada obtida pela síntese empregada pelos autores foi de 1653 m²/g, reduzindo-se para 1192 m²/g na peneira Cr-MCM-41.

Observamos também que houve uma diminuição da área específica, tamanho e volume de poros para todas as amostras sintetizadas, com o aumento do teor de TiO₂ impregnado. O TiO₂ fixa-se na parede dos materiais, incluindo na entrada nos 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 da área específica, como supracitado.

Apesar da diminuição de área e da acessibilidade aos poros com a impregnação por TiO₂, as características texturais destas peneiras moleculares são, superiores àquelas mostradas pelo TiO₂ (P25 Degussa). Este último apresenta área em torno de 51,5 m²/g, e não possui porosidade apreciável. Neste contexto, fica evidente uma previsibilidade de atividade catalítica superior das peneiras moleculares, em virtude de uma maior acessibilidade do composto a ser degradado fotoquimicamente aos sítios ativos dos materiais.

2.1.3 Difratomia de Raios – X (DRX)

A amostra de TiO₂ (P25 Degussa) foi utilizada como padrão de identificação. Ela é constituída por duas das três fases alotrópicas do dióxido de titânio: ~20% de rutílio e ~80% de anatásio, sendo a fase brookite pouco abundante nesta amostra.

O difratograma do TiO₂ P25 é apresentado na FIGURA 16. Os padrões de difração característicos da fase anatásio observados são: $2\theta = 25,45^\circ$, $38,0^\circ$, $48,20^\circ$, $55,20^\circ$ e $62,80^\circ$, atribuídas às reflexões (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (2 1 1) e (2 0 4), respectivamente, segundo os índices de Miller ($h k l$). Dos quatro picos citados, o mais intenso é o primeiro, sendo este o utilizado para identificar esta fase. Já a fase rutílio apresenta as seguintes reflexões principais: $2\theta = 27,55^\circ$ (1 1 0), $36,2^\circ$ (1 0 1), $54,1^\circ$ (2 1 1). Todas estas reflexões e outras informações foram obtidas através do banco de dados PCPDFWIN®.

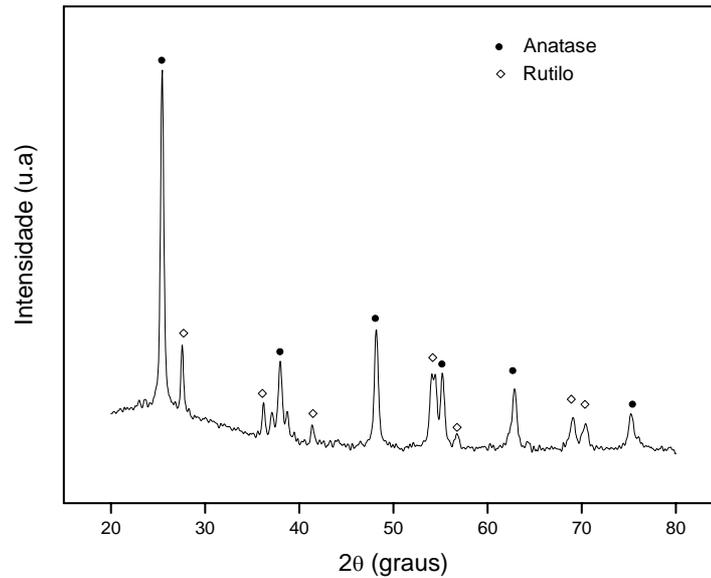


Figura 16: Difratoograma do TiO_2 (P25 Degussa), obtido neste trabalho para 2θ entre 20° e 80° .

Os difratogramas seguintes (FIGURAS 17, 18 e 19) mostram as fases formadas nas peneiras moleculares silicatadas puras e substituídas com cromo, antes e após a impregnação com TiO_2 . Na FIGURA 17, observa-se um sinal largo em torno de 23° para a MCM-41, característico de SiO_2 amorfa.

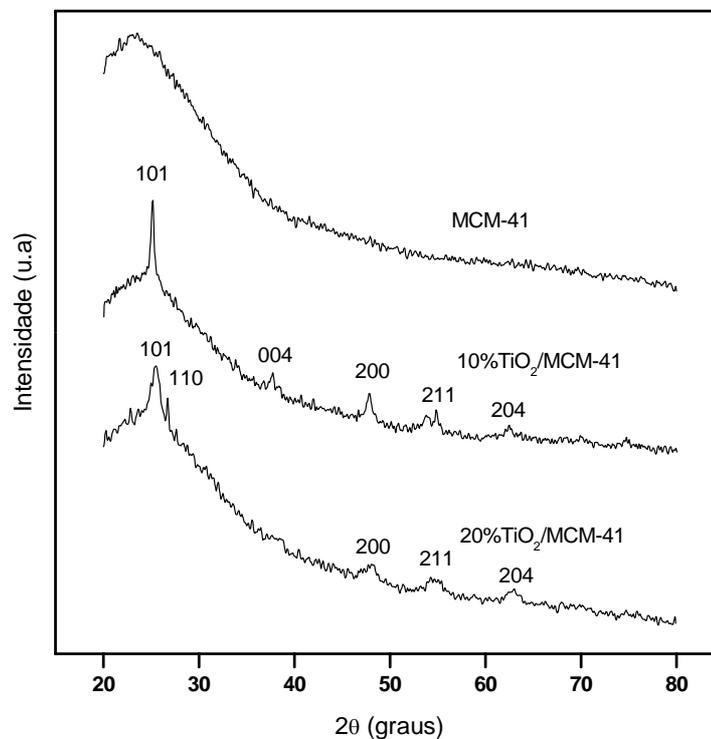


Figura 17: Difratoogramas das peneiras moleculares MCM-41 antes e após impregnação com 10 e 20% de TiO_2 .

Após impregnação e recalcinação a 450°C , observa-se a formação de TiO_2 anatásio em 10% TiO_2 /MCM-41 e 20% TiO_2 /MCM-41, evidenciada pela reflexão (1 0 1), em $2\theta \approx 25,5^\circ$. O

tratamento térmico aplicado foi eficaz na formação do anatásio, porém baixa cristalinidade foi observada nos materiais impregnados. Um pico em $2\theta \approx 27^\circ$ revela a formação da fase rutilio na peneira molecular 20%TiO₂/MCM-41.

As FIGURAS 18 e 19 mostram os difratogramas dos materiais substituídos. As peneiras moleculares mesoporosas com cromo antes da impregnação, Cr-MCM-41(50) e Cr-MCM-41(100) mostram padrões de reflexão semelhantes à MCM-41 pura. Observa-se somente reflexão da sílica amorfa, e nenhuma evidência de formação de óxidos de cromo, como Cr₂O₃ ou *clusters* de CrO_x nas paredes das peneiras moleculares. Isto indica que o íon metálico se encontra incorporado na rede da MCM-41, ou ligado na superfície amorfa.

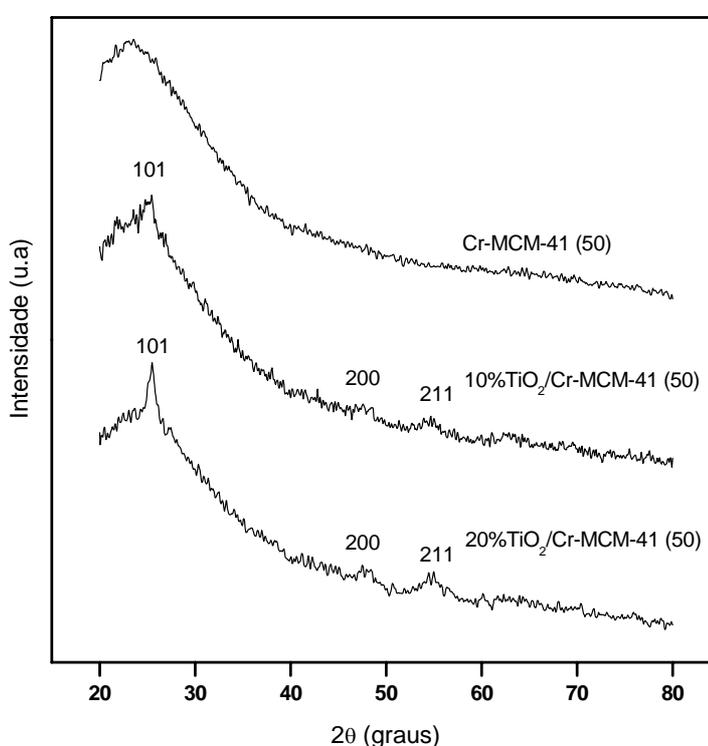


Figura 18: Difratogramas das peneiras moleculares Cr-MCM-41 com Si/Cr=50 antes e após impregnação com 10 e 20% de TiO₂.

Após impregnação por TiO₂ e recalcinação a 450 °C, as reflexões típicas da fase anatásio surgem em 10%TiO₂/Cr-MCM-41(50) e 20%TiO₂/Cr-MCM-41(50) mostradas na FIGURA 18, e também em 10%TiO₂/Cr-MCM-41(100) e 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100), colocadas nas FIGURA 19. Em todas estas amostras a baixa cristalinidade do TiO₂ é evidente o que sugere que o óxido estaria altamente disperso, formando pequenos cristalitos. Para nossos objetivos, este resultado pode ser um fator positivo, já que o TiO₂ estaria em contato íntimo com o cromo nas peneiras moleculares, favorecendo a fotoatividade na região visível. Isto não ocorreria se o dióxido de titânio não estivesse bem disperso nos materiais formando grãos.

Como o ruído dos difratogramas é considerável, não podemos concluir se houve formação de óxidos de cromo após o procedimento de impregnação recalcinação em 10%TiO₂/Cr-MCM-41(50), 20%TiO₂/Cr-MCM-41(50), 10%TiO₂/Cr-MCM-41(100) e 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100).

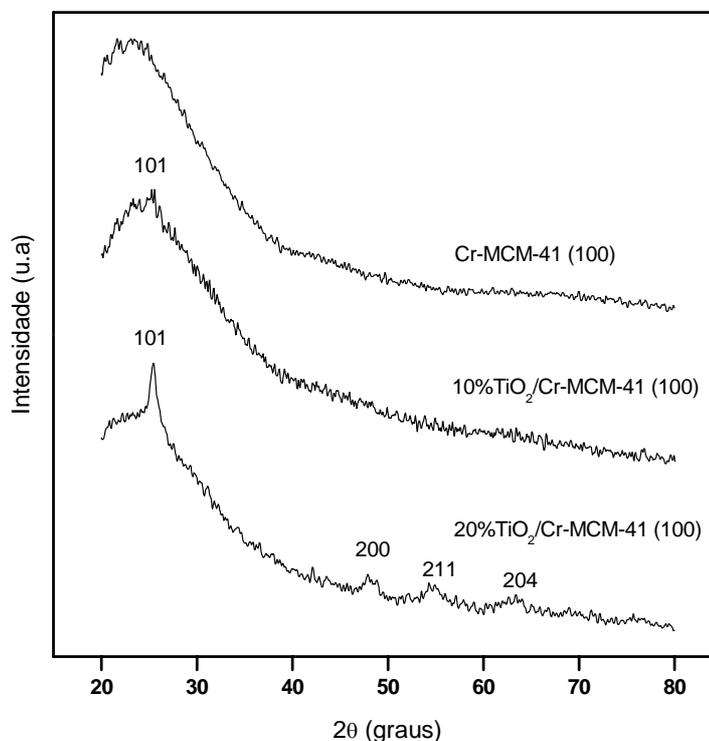


Figura 19: Difratogramas das peneiras moleculares Cr-MCM-41 com Si/Cr=100 antes e após impregnação com 10 e 20% de TiO₂.

2.1.4 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na Região UV-Visível.

Como a técnica de difração de raios – X de pó não permitiu se avaliar a presença de cromo nas peneiras moleculares sintetizadas, com o objetivo de se verificar os estados de oxidação do cromo nas MCM-41 deste trabalho, fez-se uso da técnica DRS na região UV-Visível. Aqui estamos interessados nas transições eletrônicas originadas da excitação dos elétrons da camada de valência. Estas transições originam bandas específicas no espectro DRS-UV-Vis e podem ser previstas e comparadas para a identificação de espécies presentes na amostra.

Os espectros UV-Vis por refletância difusa dos catalisadores após calcinação, medidos na faixa de 200-800 nm, são mostrados nas FIGURAS 20, 21 e 22. Observa-se na FIGURA 20 que os materiais nos quais foram incorporados íons cromo, exibem uma absorção na região do visível e também no UV, enquanto que naqueles em que não se tentou a substituição isomórfica, tal como TiO₂/MCM-41, não se observa qualquer absorção no visível. A absorção para os materiais com cromo inicia-se em aproximadamente 600 nm, reduzindo a energia de

band gap para $\sim 2,0$ eV, valor bem inferior ao da energia de separação do TiO_2 (3,2 eV). A relação entre o comprimento de onda de absorção λ_g e a energia de *band gap* é dada pela seguinte equação (GRATZEL, 1988):

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

Estes resultados mostram que os fotocatalisadores com cromo e TiO_2 têm grande potencial para as aplicações fotoquímicas utilizando a luz visível, um dos principais objetivos deste trabalho.

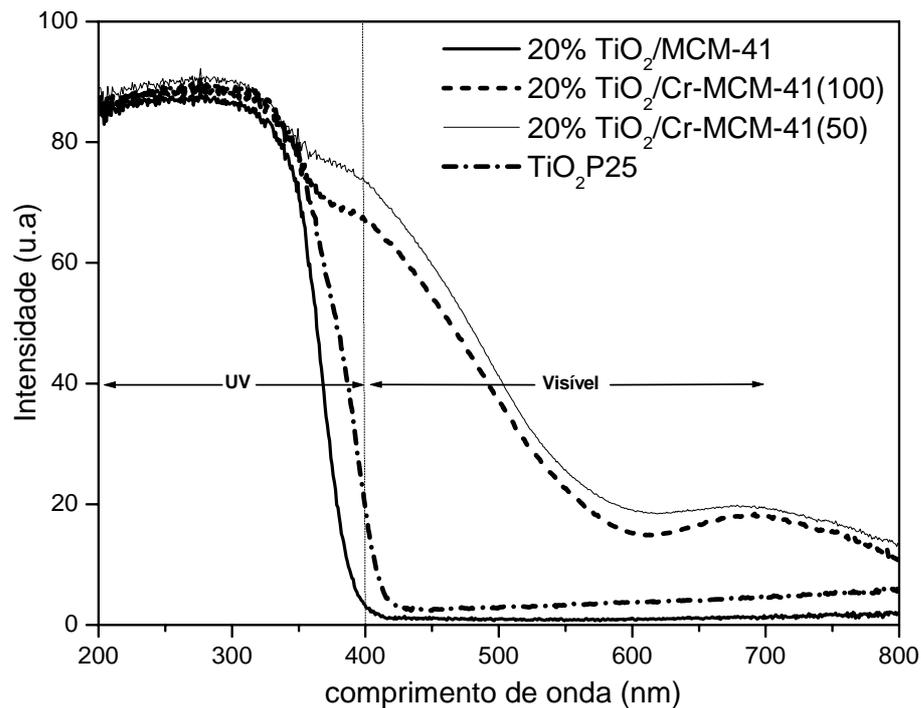


Figura 20: Espectro eletrônico obtido pela técnica de DRS-UV-Vis das peneiras moleculares impregnadas com 20% de TiO_2 .

Os espectros de DRS-UV-Vis das amostras calcinadas Cr-MCM-41(50) e Cr-MCM-41(100) (FIGURAS 21 e 22) são dominados por duas bandas intensas com máximos próximos em 275 e em 390 nm. Estas bandas são usualmente atribuídas a uma transferência de carga $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Cr}^{6+}(3d^0)$ de espécies cromato, indicando que o cromo é oxidado a Cr(VI) após calcinação (SANTAMARIA-GONZÁLEZ, 2000). A existência de Cr(VI) pôde ser comprovada visualmente, pela mudança de cor dos catalisadores de verde para amarelo, após a calcinação. Estas transições indicam que o cromo possivelmente se encontra em coordenação tetraédrica. A banda característica do Cr(VI) em policromatos próxima a 440 nm, não é observada (SANTAMARIA-GONZÁLEZ, 2000). Este resultado indica que o Cr(VI) está presente na Cr-MCM-41, tanto em $\text{Si/Cr}=100$ como em $\text{Si/Cr}=50$,

predominantemente, como espécie monocromato (CrO_4^{2-}), e não como altos cromatos, concordando com os resultados obtidos por 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 banda. Uma banda de absorção em ~ 350 nm, presente nos espectros dos materiais impregnados com isopropóxido de titânio, comprova a formação de TiO_2 anatásio, com Ti^{4+} em coordenação octaédrica (CAMLOR *et al.*, 1992). A coincidência de bandas, entre o TiO_2 e espécies cromato, revela que a absorção ocorrida na faixa de 370 – 500 nm é exibida pela heterojunção de titânia com o cromo e que para comprimentos de onda acima de 500 nm, a absorção é dada pela presença de cromo.

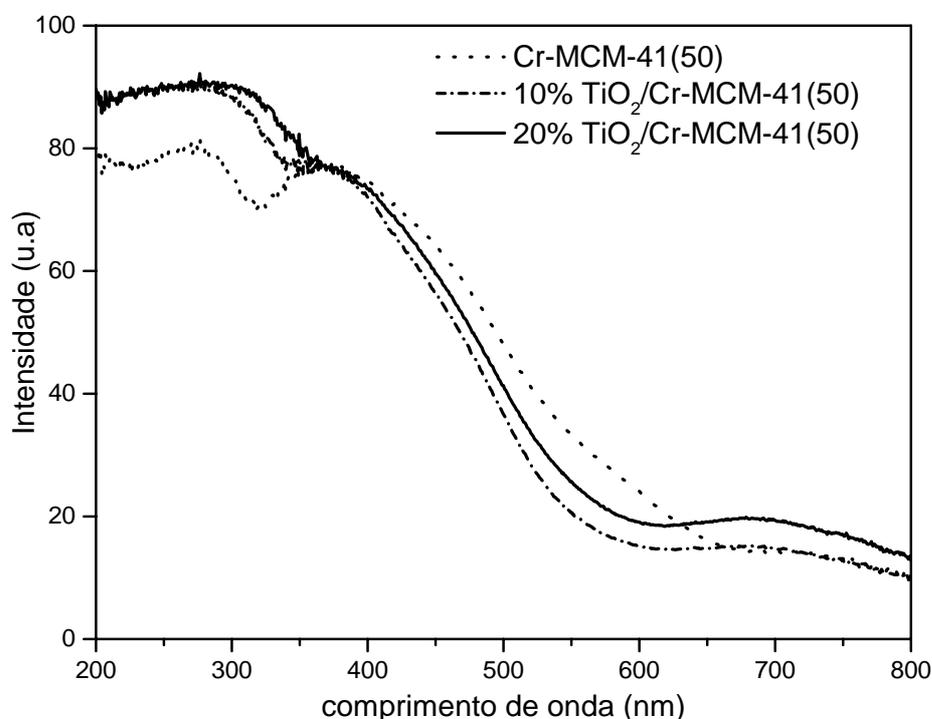


Figura 21: Espectro eletrônico obtido pela técnica de DRS-UV-Vis das peneiras moleculares Si/Cr=50 com e sem TiO_2 .

Observa-se bandas de absorção em alguns materiais em torno de 700 nm, na região do vermelho do espectro eletromagnético. Esta observação está relacionada com uma transição ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ proveniente de Cr^{3+} em coordenação octaédrica, e reforça o que já foi previsto na literatura sobre a coexistência de três espécies em materiais do tipo Cr-MCM-41: Cr^{3+} na rede, Cr^{3+} fora da rede e Cr^{6+} fora da rede (ZHU *et al.*, 1999). Pode-se observar através das FIGURAS 21 e 22 que, em amostras sem TiO_2 , esta absorção é muito fraca ou até ausente, como na Cr-MCM-41(100) em virtude da menor quantidade de cromo (Si/Cr=100). A impregnação com TiO_2 faz surgir esta transição a 690 nm. Ainda, o aumento da quantidade

de TiO_2 impregnado eleva a absorção em 690 nm, o que sugere que o titânio tem o poder de reduzir espécies Cr^{6+} com alguma facilidade. A mesma tendência é observada nas amostras com razão $\text{Si}/\text{Cr}=50$.

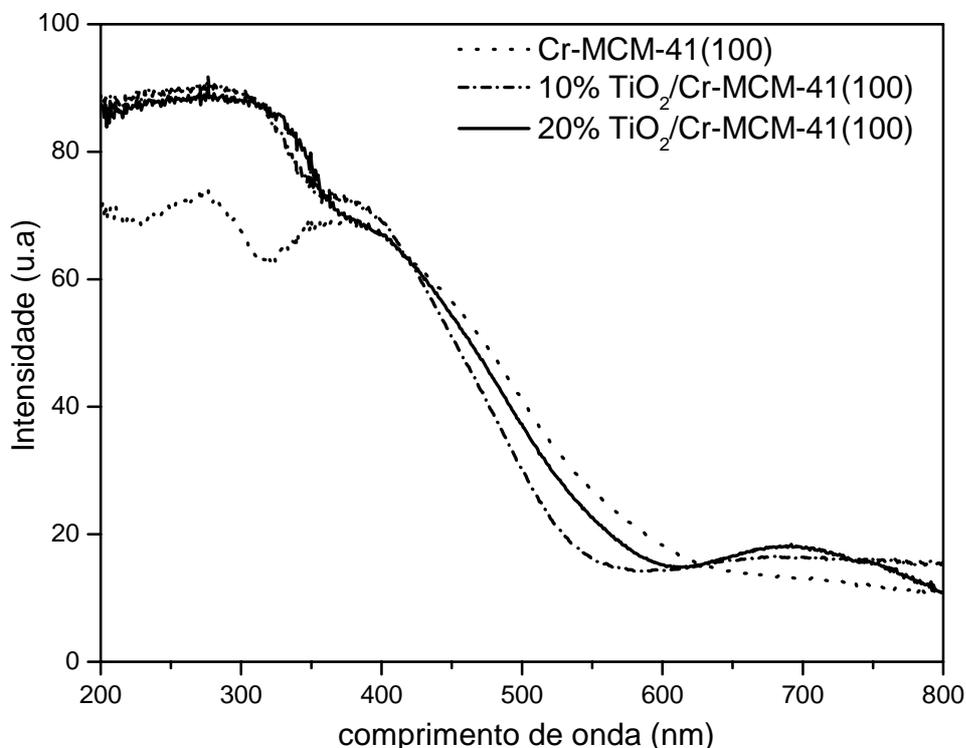


Figura 22: Espectro eletrônico obtido pela técnica de DRS-UV-Vis das peneiras moleculares $\text{Si}/\text{Cr}=100$ com e sem TiO_2 .

2.1.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise estrutural das peneiras moleculares sintetizadas depende de uma conjunção de informações, obtidas por meio de técnicas espectroscópicas ou não-espectroscópicas. Aqui, aplicou-se a técnica de FTIR, que baseia-se na absorção de radiação no infravermelho em frequências de ressonância correspondentes a modos de vibração e rotação que causem variação do momento dipolar das moléculas, sendo estes responsáveis pelo aparecimento de bandas características de grupos presentes nas moléculas em estudo.

Nas FIGURAS 23 e 24 são apresentados os espectros no infravermelho, obtidos para as peneiras moleculares calcinadas com e sem Cr, e das amostras impregnadas com TiO_2 , respectivamente. Na TABELA 5, são mostrados os números de ondas dos máximos de absorção da radiação infravermelha e a correspondência com os modos vibracionais dos grupos presentes na estrutura dos compostos investigados.

Tabela 5: Número de onda correspondente às absorções na região do infravermelho e as respectivas atribuições neste trabalho.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Referência
903	$\nu\text{Cr}=\text{O}$ ou $\text{Cr}-\text{O}$	VUURMAN <i>et al.</i> , (1993)
960	$\nu\text{Si}-\text{OH}$ ou $\nu_{\text{as}}\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$	SCHWARZ <i>et al.</i> , (1995) e CORMA <i>et al.</i> , (1994)
463	$\nu_{\text{s}}\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	ALBA <i>et al.</i> , (1996)
804	$\delta\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	ALBA <i>et al.</i> , (1996)
1000–1300	$\nu_{\text{as}}\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	ALBA <i>et al.</i> , (1996)

Na FIGURA 23, são apresentados os espectros dos materiais antes da impregnação, observa-se uma banda em 903 cm^{-1} para em Cr-MCM-41(50), diminuindo em Cr-MCM-41(100) e ausente em MCM-41. O incremento desta banda com o aumento do teor de cromo nas amostras está relacionado com a vibração $\text{Cr}=\text{O}$ ou $\text{Cr}-\text{O}$ de espécies Cr(VI) em amostras desidratadas (VUURMAN *et al.*, 1993), confirmando a formação do íon cromato.

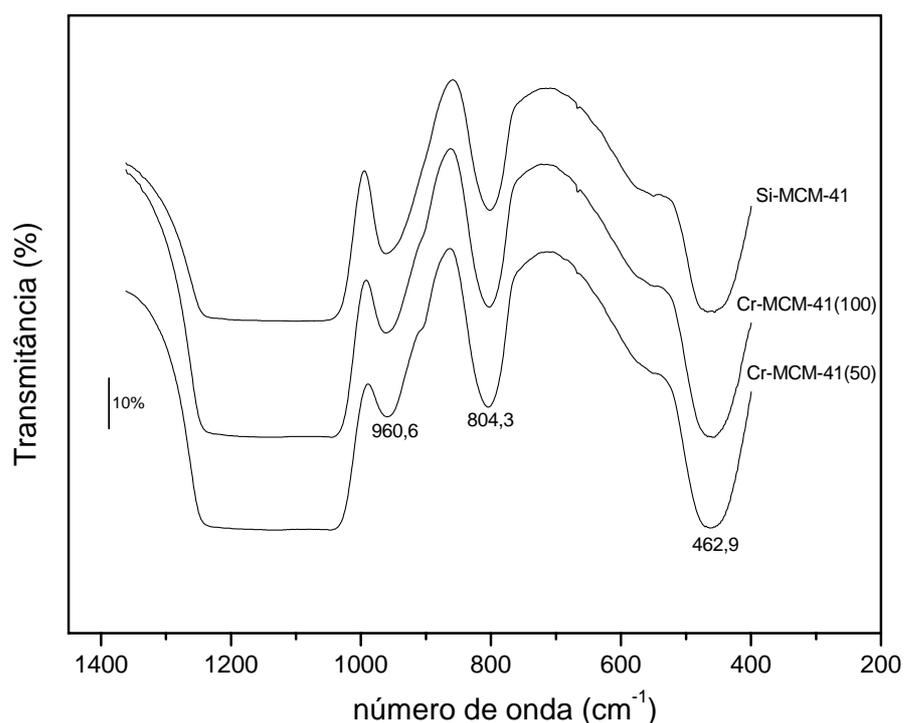


Figura 23: Espectro vibracional dos materiais sintetizados e calcinados com Si/Cr=50, 100 e ∞ .

Em todas as amostras analisadas (ver FIGURA 23) observa-se uma banda próxima a 960 cm^{-1} . Esta banda, está associada à vibração Si–O em grupos silanóis ($\nu\text{Si}-\text{OH}$) e já foi relatada em outros trabalhos relacionados à MCM-41 (SCHWARZ *et al.*, 1995). Nota-se que a intensidade desta banda mostra dependência com a quantidade de Cr adicionada. Sua intensidade relativa é máxima na peneira MCM-41 e diminui com o incremento do teor de

chromo. Isto justifica alguns estudos que indicam que o cromo se encontra ancorado na superfície das peneiras moleculares através da perda de grupos OH por uma reação de esterificação, deixando duas ligações O=Cr(VI) fora da rede, ou seja, com cromo em sítios defeituosos. A reação de esterificação foi verificada por um pico exotérmico em Análise Térmica Derivada (ATD) a 250 °C (CHAPUS, 1994). Em outro estudo, onde a investigação foi feita por ^{29}Si MAS-RMN, observou-se uma diminuição no sinal Q_3 em -100 ppm, atribuído a grupos silanóis em Cr-MCM-41, quando comparado à MCM-41 pura (SAKTHIVEL *et al.*, 2002). Estas observações vão ao encontro a 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 (ROGER *et al.*, 1998). A banda em 960 cm^{-1} , em outro trabalho, foi associada à presença de cromo na rede da CrS-1, uma peneira molecular microporosa. No entanto, esta interpretação aqui é polêmica já que a mesma banda está presente na MCM-41 pura (CHAPUS, 1994).

As bandas em 463 e 804 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento simétrico Si–O–Si ($\nu_s\text{Si–O–Si}$) e deformação angular de Si–O–Si ($\delta\text{Si–O–Si}$), respectivamente, provenientes de tetraedros SiO_4 . Estas mesmas bandas foram descritas por Alba *et al.* (1996) em MCM-41 puras e com incorporação de titânio. Uma banda bastante larga, na faixa de $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ é encontrada em todos os materiais e é atribuída ao estiramento assimétrico de grupos Si–O–Si ($\nu_{as}\text{Si–O–Si}$) (ALBA *et al.*, 1996). Todas estas três últimas bandas descrevem aumentam de intensidade com a adição de cromo. Esta observação indica que nos referidos materiais pode estar ocorrendo à incorporação isomórfica do cromo, haja vista que as novas ligações Si–O–Si estão sendo formadas pela perda de grupos silanóis após a calcinação, devido à mudança de oxidação e coordenação do cromo.

Duas bandas, uma em 620 cm^{-1} e outra em 570 cm^{-1} , encontradas em peneiras moleculares contendo cromo, utilizadas na degradação de eosina sob luz visível, foram relacionadas à formação de óxido de cromo fora da rede (AWATE *et al.*, 2005). Estas mesmas bandas, no entanto, não são encontradas em nossos materiais, o que indica que a ocorrência citada aqui não se repete.

Nos espectros referentes às amostras impregnadas (FIGURA 24), observaram-se as mesmas bandas encontradas nos espectros dos suportes, porém, há um aumento de intensidade nas bandas centradas em 962 , 460 e 800 cm^{-1} com o aumento do teor de TiO_2 impregnado.

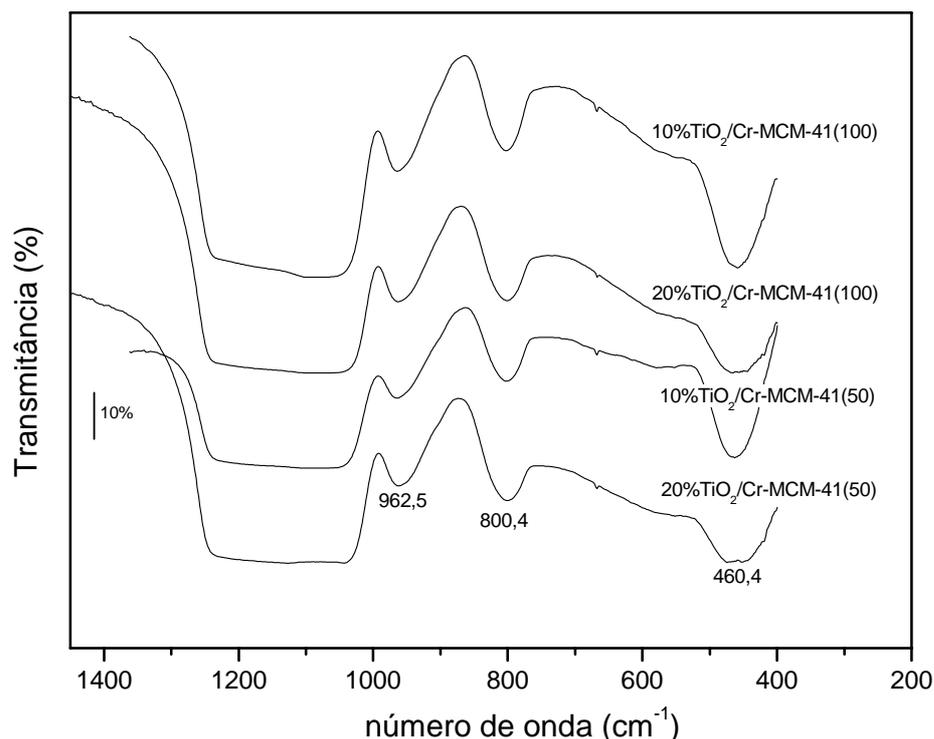


Figura 24: Espectro vibracional de Cr-MCM(50) e Cr-MCM(100) após impregnação com 10 e 20% de TiO_2 .

As ligações Ti–O no anatásio não apresentam estiramento ou deformação angular e, portanto, o TiO_2 não absorve na região do infravermelho. 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 sugerido por Davydov *et al.* (2001). Neste caso, além da formação do anatásio, ligações Si–O–Ti poderão estar sendo formadas na superfície do material à custa da diminuição de grupos silanóis remanescentes da reação com o cromo. A banda em 962 cm^{-1} já foi associada ao estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Ti})$, apesar de também estar presente em amostras sem titânio (CORMA *et al.*, 1994; ALBA *et al.*, 1996). O efeito da impregnação revelou uma outra informação: aquela banda em 903 cm^{-1} encontrada nas amostras não impregnadas está ausente ou é muito fraca nos espectros da FIGURA 24. Isto pode estar relacionado à quebra de ligações Cr=O de cromo hexavalente que estariam sendo rompidas devido à formação de uma nova ligação Ti–O–Cr.

2.1.6 Espectroscopia Raman

No nível molecular, a radiação pode interagir com a matéria por processos de absorção ou de espalhamento, sendo que este último pode ser elástico ou inelástico. O espalhamento elástico de fótons pela matéria é chamado de espalhamento Rayleigh, enquanto o espalhamento

inelástico, relatado pela primeira vez em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Vankata Raman, é chamado de espalhamento Raman. Assim como a espectroscopia de absorção (ou emissão) no infravermelho, a espectroscopia Raman fornece informações sobre níveis de energia vibracionais e a estrutura molecular. Como os processos físicos envolvidos em cada uma dessas duas técnicas são diferentes, com regras de seleção diferentes, as informações fornecidas por elas não são as mesmas, mas complementares (FARIA *et al.* 1997). No efeito Raman, a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, diferentemente do infravermelho, onde se considera o momento dipolar intrínseco, ou melhor, a variação deste momento com a incidência da radiação na região infravermelha.

Os espectros Raman das amostras calcinadas antes e após a impregnação por 10 e 20% TiO₂ estão representados nas FIGURAS 25 e 26.

Na amostra com maior razão Si/Cr, nota-se que antes da impregnação com TiO₂ o espectro Raman é silencioso, observando-se apenas uma elevação da linha base entre 100 – 600 cm⁻¹ a qual pode ser atribuída a efeitos de fluorescência, muito comum em espectroscopia Raman. Este resultado leva a concluir que a presença de espécies policromatos, já relatada em estudos anteriores para materiais análogos, é inexistente nestas amostras (WECKHUYSSEN *et al.*, 1997). Após a impregnação, começa-se a observar uma banda em 149 cm⁻¹, cuja intensidade aumenta com o teor de titânia impregnado. Além desta, outra banda em 636 cm⁻¹ surge no espectro da peneira molecular 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100). Ambas já foram descritas por Went *et al.*, (1990) sendo atribuídas como vibrações de grupos Ti–O de partículas de anatásio.

No espectro Raman da amostra com menor razão Si/Cr (FIGURA 27), nota-se que antes da impregnação o espectro Raman apresenta duas bandas em 1141 e 902 cm⁻¹, que não apareceram no espectro da Cr-MCM-41(100) (FIGURA 26).

Relata-se que estas bandas estão associadas à vibração de ligações Cr–O de grupos policromatos e de cromato hidratado, respectivamente (WECKHUYSSEN *et al.*, 1997). Após a impregnação, surgem as bandas características de partículas de anatásio já comentadas, porém, aquelas bandas de policromatos e cromatos diminuem de intensidade ou desaparecem. Este fato pode ser relacionado à diminuição destes grupos pela interação com TiO₂ superficial, também observado em resultados obtidos neste trabalho. Esta informação reforça a conclusão de que o titânio está em contato com o cromo da peneira molecular, fato que incrementaria o poder de transferência de carga entre estas duas espécies durante o enlace fotocatalítico.

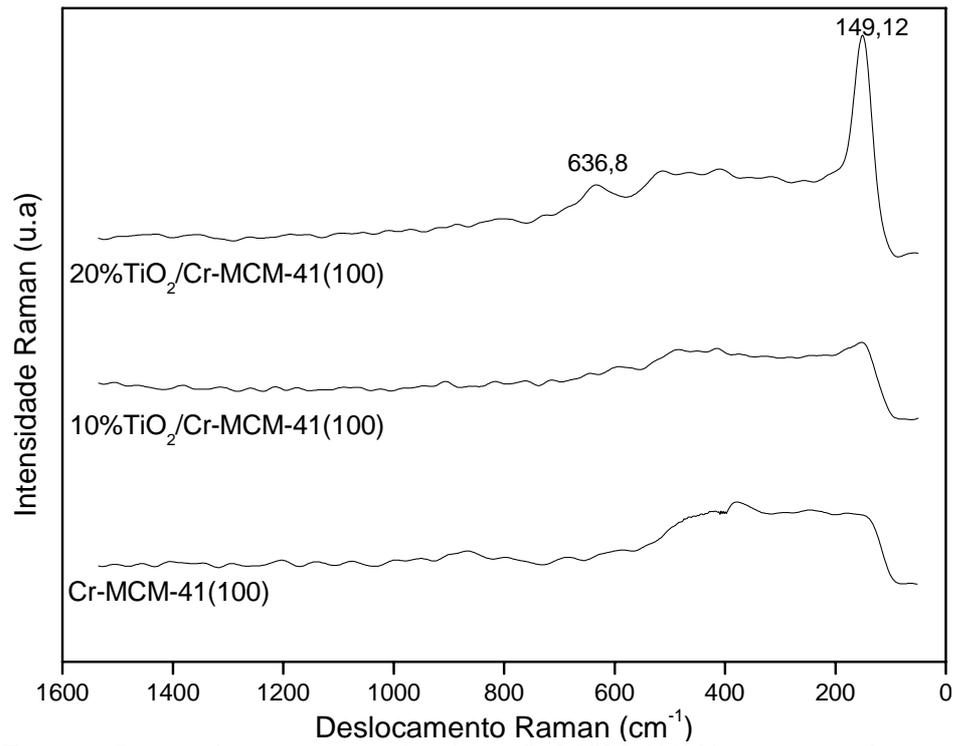


Figura 25: Espectro Raman das peneiras moleculares Cr-MCM-41(100) antes e após a impregnação com TiO₂ nos teores de 10 e 20%.

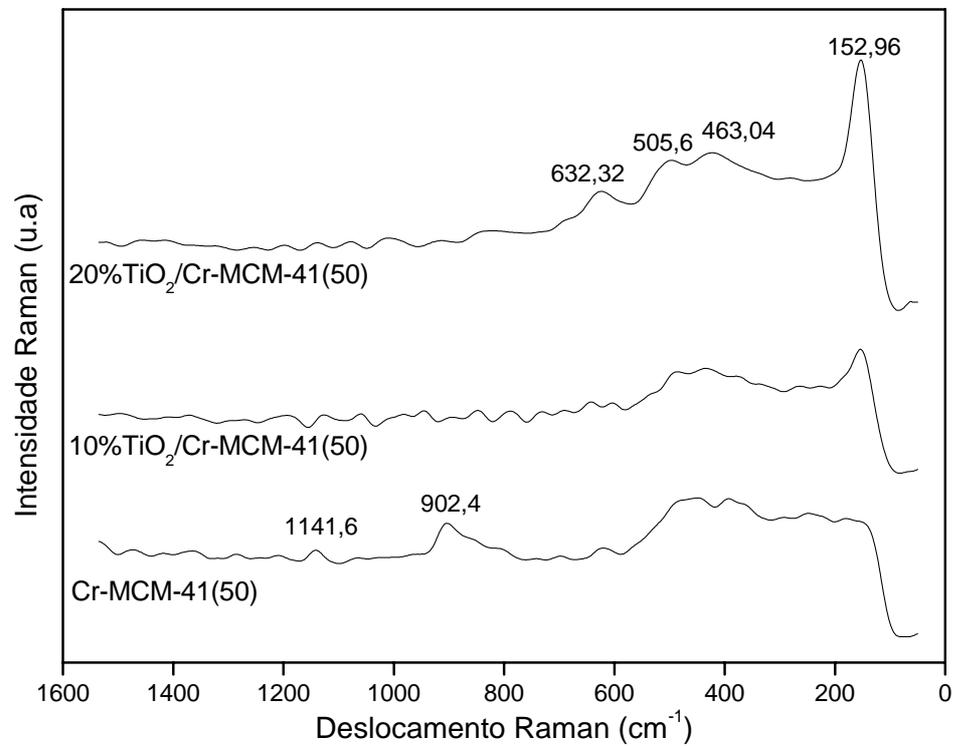


Figura 26: Espectro Raman das peneiras moleculares Cr-MCM-41(50) antes e após a impregnação com TiO₂ nos teores de 10 e 20%.

2.1.7 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é bastante utilizada na catálise para investigar espécies paramagnéticas. Através desta técnica, é possível obter informações estruturais importantes; além da existência da espécie com spin desemparelhado, podem ser conhecidos o tipo de coordenação, vizinhança e estado de oxidação.

Os níveis de energia do spin do elétron num campo magnético B são:

$$E_{m_s} = g_e \mu_B B m_s \quad m_s = \pm 1/2$$

Onde μ_B é o magnéton de Bohr e $g_e = 2,0023$ (Constante de Landé). Esta equação mostra que a energia de um elétron $\alpha (m_s = +1/2)$ aumenta e a energia de um elétron $\beta (m_s = -1/2)$ diminui quando o campo aumenta. A separação entre os níveis é

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha$$

Quando a amostra é exposta à radiação eletromagnética de frequência ν perpendicular ao campo magnético, ocorre quando a condição de ressonância for atingida, ou seja, quando a energia da radiação incidente for igual a ΔE :

$$h\nu = g_e \mu_B B$$

A radiação eletromagnética usada está localizada na região da Banda-X das microondas e, tratando-se, portanto de uma técnica espectroscópica de microondas.

Experimentalmente, o afastamento de g em relação ao valor $g_e = 2,0023$ dá informações auxiliares na identificação da amostra, já que cada radical ou complexo induz uma corrente eletrônica específica.

O resultado de RPE das amostras calcinadas, obtido na temperatura do nitrogênio líquido, está mostrado na FIGURA 27. Foram estudadas as peneiras moleculares substituídas por cromo nas duas razões molares (Si/Cr=50 e 100), bem como as mesmas amostras após impregnação com 20% de TiO_2 .

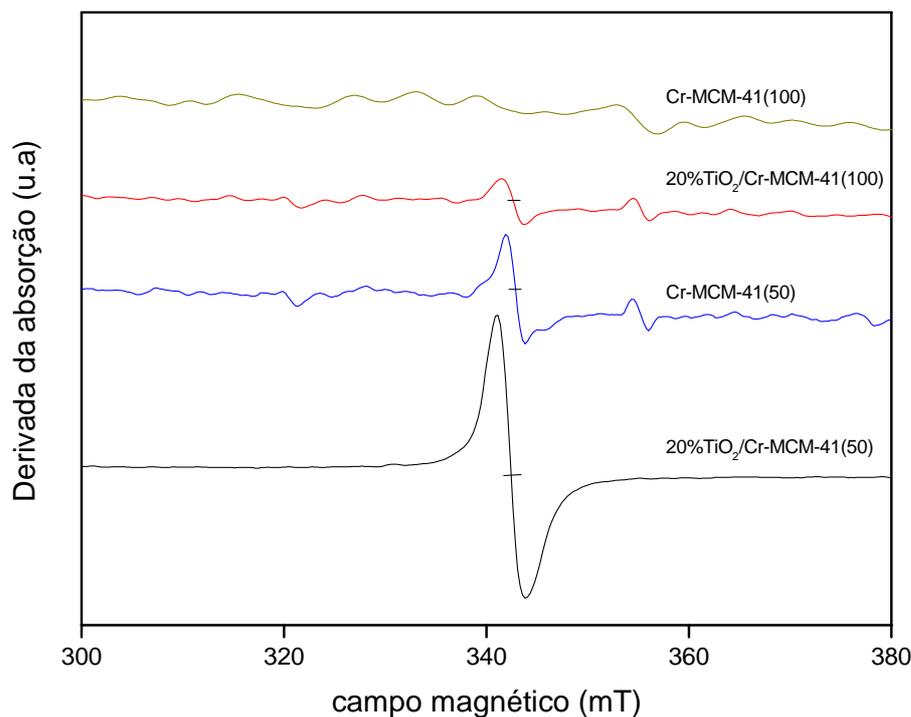
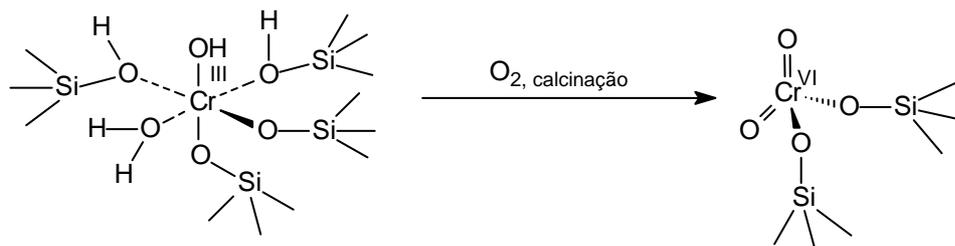


Figura 27: Espectro de RPE das amostras calcinadas antes e após impregnação com TiO_2 .

A amostra Cr-MCM-(100) não absorve as microondas enquanto que as demais apresentam sinal no RPE.

O cromo possui três estados de oxidação com spins desemparelhados: Cr^{3+} ($3d^3, ^4F_{3/2}$), Cr^{5+} ($3d^1, ^2D_{3/2}$) e Cr^{1+} ($3d^5, ^6S_{5/2}$), todos ativos no RPE. Das três espécies paramagnéticas, Cr^{3+} é a mais estável. O Cr^{3+} na Cr-MCM-41 não tende a assumir a coordenação tetraédrica necessária para a substituição isomórfica no silicato. Essa afirmação é baseada no alto valor da Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC) do Cr^{3+} octaédrico (224 kJ.mol^{-1}) em relação ao tetraédrico (67 kJ.mol^{-1}). Desta forma, um íon d^3 , como o Cr^{3+} , tem forte preferência pela coordenação octaédrica. O Cr^{3+} em meio básico (como realizado aqui) tende a formar polímeros octaédricos e dificilmente assumiria coordenação tetraédrica em tais condições (WECKHUYSSEN e SCHOONHEYDT, 1994).

Durante e depois da síntese hidrotérmica, o Cr está presente na Cr-MCM-41 como Cr^{3+} em coordenação pseudo-octaédrica com o oxigênio, verificado através de estudos de RPE (WECKHUYSSEN e SCHOONHEYDT, 1994). Após a calcinação, o Cr^{3+} na Cr-MCM-41 é oxidado a Cr^{6+} diamagnético, passando a ter coordenação tetraédrica, deixando duas ligações com oxigênio para fora da rede. Isto foi claramente observado pela mudança de coloração de verde para amarelo após a calcinação, em virtude do cromo ancorar na estrutura da peneira molecular como espécies monocromato, como já discutido no estudo de DRS–UV–Vis.



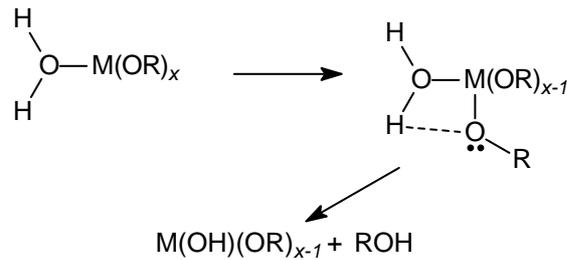
Esquema 3: Mudança de coordenação do cromo durante a calcinação e formação de sítios defeituosos.

Na FIGURA 30, observa-se a ausência de absorção na Cr-MCM-41(100), enquanto que para 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100), Cr-MCM-41(50) e 20%TiO₂/Cr-MCM-41(50) mostram uma absorção em aproximadamente 350 mT, o que corresponde a uma constante $g \approx 1,98$. Este sinal está relacionado com a formação de Cr³⁺ em posição octaédrica ou com a formação de óxido de cromo ocluso nos canais na rede (MAMBRIM *et al.*, 1993). Como foi excluída a existência de óxido de cromo por DRX, DRS–UV–Vis e FTIR, parece que neste caso há ocorrência de cromo reduzido, de alguma forma ligado à rede das peneiras moleculares.

No caso da Cr-MCM-41(100), não foi observado sinal a $g \approx 1,98$, o que pode ser atribuído à menor quantidade de cromo empregada na síntese, o que colaborou para a oxidação a Cr(IV) em toda extensão do material. Ao contrário, uma certa quantidade de Cr(III) não oxidável continuou na Cr-MCM-41(50) mesmo após a calcinação. Pode ter ocorrido também decomposição de CrO₃ a Cr₂O₃ e O₂, muito comum em materiais silicatados (MCDANIEL, 1985).

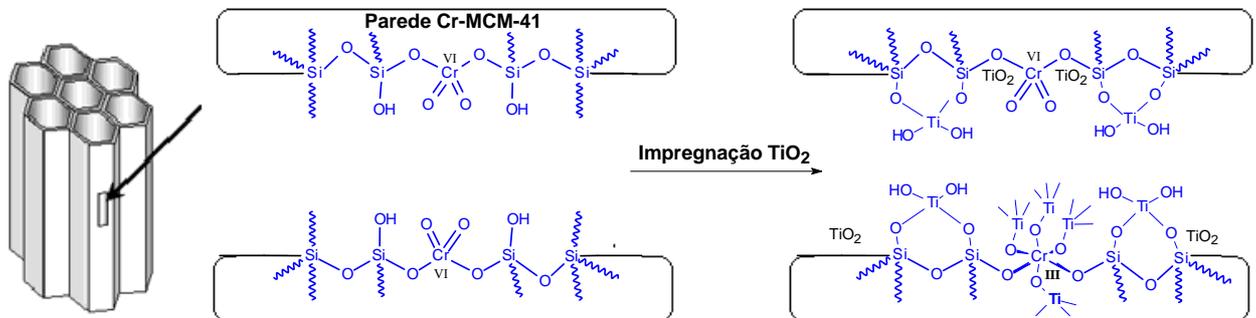
A observação mais importante neste estudo, é a extensiva redução de íons Cr(IV) após impregnação por TiO₂. No material onde não havia Cr (III), (Cr-MCM-41(100)), foi observado um sinal em $g \approx 1,98$ após impregnação com 20% de TiO₂ e na Cr-MCM-41(50) ocorre um incremento na intensidade do mesmo sinal depois de efetuado o mesmo procedimento. Já é sabido que Cr⁶⁺ e Cr⁵⁺ são bons aceitadores de elétrons e possuem uma grande facilidade de se reduzir (WECKHUYSSEN e SCHOONHEYDT, 1994). Estas observações estão de acordo com que foi discutido com as informações do DRS–UV–Vis deste trabalho. A chave da questão é como o dióxido de titânio está participando deste processo.

Os alcóxidos metálicos, tal como o isopropóxido de titânio, sofrem hidrólise segundo o ESQUEMA 4:



Esquema 4: Hidrólise de alcoóxidos metálicos via ligação de hidrogênio.

No caso do titânio, o produto final da hidrólise é o $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (ácido metatitânico). Após calcinação, o hidróxido de titânio é transformado em TiO_2 , e segundo a nossa sugestão mecanística para a redução do $\text{Cr}(\text{VI})$ ancorado na superfície, a formação do TiO_2 ocorre à custa da redução do cromo na superfície da Cr-MCM-41 , segundo o ESQUEMA 5:



Esquema 5: Proposta do mecanismo de redução do Cr após impregnação com TiO_2 .

Este resultado mostra que o titânio está em contato íntimo com o Cr, o que aumentaria a atividade fotocatalítica do material na região do visível. Em contrapartida, a formação de Cr^{3+} já foi relatada ser deletéria à atividade fotocatalítica, apesar de o mecanismo de desativação ainda não ser muito claro (DAVYDOV *et al*, 2001).

2.1.8 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 $\text{Cr}(\text{VI})$, não sendo observada nenhuma outra absorção. Neste estudo, verificou-se a possibilidade de lixiviação de cromo, antes a após a impregnação por TiO_2 nos teores teóricos de 10 e 20%. A FIGURA 28 abaixo representa o teor comparativo de cromo lixiviado nas amostras testadas, obtido somando-se os dois máximos de absorbância e dividindo pela massa do material.

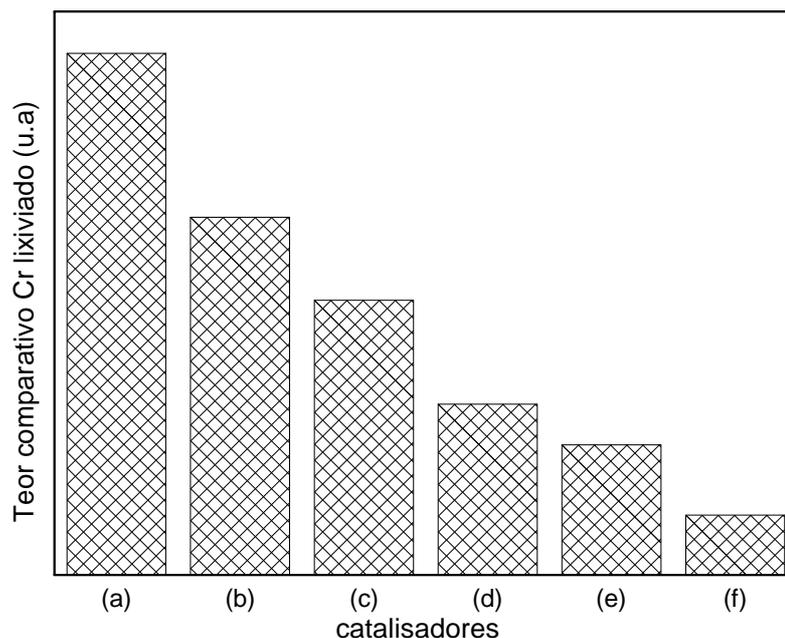


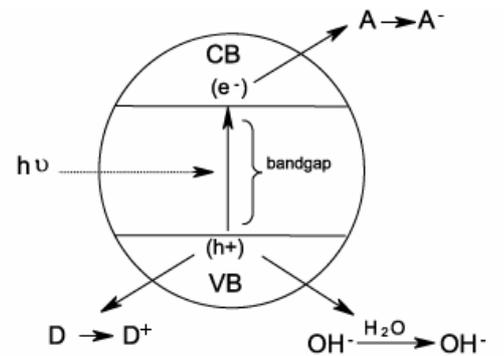
Figura 28: Resultado dos testes de lixiviação, onde são mostrados os teores relativos de cromo lixiviado nas amostras (a): Cr-MCM-41(50), (b): 10%TiO₂/Cr-MCM-41(50), (c): 20%TiO₂/Cr-MCM-41(50), (d): Cr-MCM-41(100), (e): 10%TiO₂/Cr-MCM-41(100) e (f): 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100).

Em todas as medidas, as absorvâncias 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 ligam-se 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 TiO₂ 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. Reddy *et al.* (2004) chegaram a esta mesma conclusão, porém, através da utilização da técnica de Redução a Temperatura Programada (TPR) em atmosfera de hidrogênio. No trabalho citado, 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 Cr⁶⁺ → Cr³⁺. Após a impregnação com 25% de TiO₂, um novo pico de redução foi verificado, devido à passagem Cr⁶⁺ → Cr⁵⁺. Esta nova transição de redução foi considerada como consequência de uma

possível interação entre o cromo e TiO_2 (Cr–O–Ti), crucial para um bom desempenho fotocatalítico.

III AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Os experimentos de fotodegradação, utilizando os catalisadores sintetizados serão abordados nos itens procedentes, bem como os resultados da atividade fotocatalítica nas regiões UV e Visível.



1 PARTE EXPERIMENTAL

1.1 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA EM MEIO AQUOSO

A atividade fotocatalítica do catalisador foi avaliada em meio aquoso, utilizando azul de metileno (AM) como composto teste. Os testes foram executados utilizando-se 200,2 mg do material 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100), suspenso na solução aquosa contida num béquer, com agitação constante, em pH neutro. A suspensão foi iluminada por uma lâmpada halógena de 50W da Philips, simulando a luz visível, cuja 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. A análise foi efetuada pela retirada de alíquotas em intervalos de 15 min, seguida de filtração dos sólidos em suspensão e medida de absorvância da solução, em 644 nm. A concentração do AM foi obtida através de uma curva de calibração com absorção no mesmo comprimento de onda.

Para efeito de comparação, uma suspensão de TiO₂ foi testada sob as mesmas condições acima.

1.2 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA EM MEIO GASOSO

1.2.2 Aparelhagem Utilizada nos Experimentos de Fotocatálise

Um fotorreator tubular, tipo PFR, foi desenhado e construído exclusivamente para os testes fotocatalíticos deste trabalho. Este reator é constituído por paredes de aço inox, medindo 103,5mm de comprimento, com diâmetro interno de 25,8mm e volume útil de 41,0mL. O reator cujo desenho está apresentado esquematicamente na FIGURA 29, apresenta ainda, uma estrangulamento interno na região mediana.

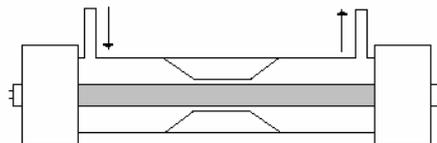


Figura 29: Desenho do fotorreator utilizado nos experimentos.

A lâmpada (negra ou luz do dia) era inserida na região central do cilindro. O espaço em forma de anel formado entre a lâmpada e a estrangulação era preenchido com os catalisadores a

serem testados. O afluente e efluente gasoso tinham acesso através de uma entrada e de uma saída em cada extremidade do reator.

Os espaços vazios do reator foram preenchidos com pérolas de vidro, e cerca de 200 mg de catalisador foram acomodados sobre lã de vidro colocado na estrangulamento supracitado, formando um “filme sólido” sobre a lâmpada. O estrangulamento fez com que o catalisador ficasse distribuído o mais próximo da superfície da fonte de luz, com objetivo de otimizar o aproveitamento dos fótons oriundos da lâmpada.

O esquema básico do sistema utilizado para a fotodegradação está mostrado na FIGURA 30. Ele consiste em um sistema aberto, onde ar sintético ($O_2 = 20 \pm 0,5\%$ e $H_2O < 3$ ppm da White Martins) foi usado como gás de arraste pra o transporte de certo teor de contaminante sulfurado. A pressão do gás de arraste foi ajustada a $0,5 \text{ kgf/cm}^2$ na entrada do sistema, utilizando um controlador de pressão Bel Air FRA-1200. O gás de arraste se dividiu em dois ramos: um, onde somente passava o ar puro, foi utilizado como diluente do contaminante, e depois se encontra com o gás contaminado. No outro ramo, o gás foi forçado a passar através de um frasco saturador (borbulhador), mergulhado num banho de água a temperatura controlada, contendo tiofeno líquido (Fluka, $\geq 98,0\%$). A temperatura do saturador foi ajustada em $10 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando-se um banho ultratermostatizado da Quimis. As vazões de ambos os ramos foram controladas por válvulas manuais, e a vazão total foi medida através de um rotâmetro Cole Parmer, cuja escala foi calibrada medindo-se as vazões de uma mistura tiofeno+ar sintético calculadas com um “bolhômetro”. O coeficiente de correlação desta curva foi superior a 0,99.

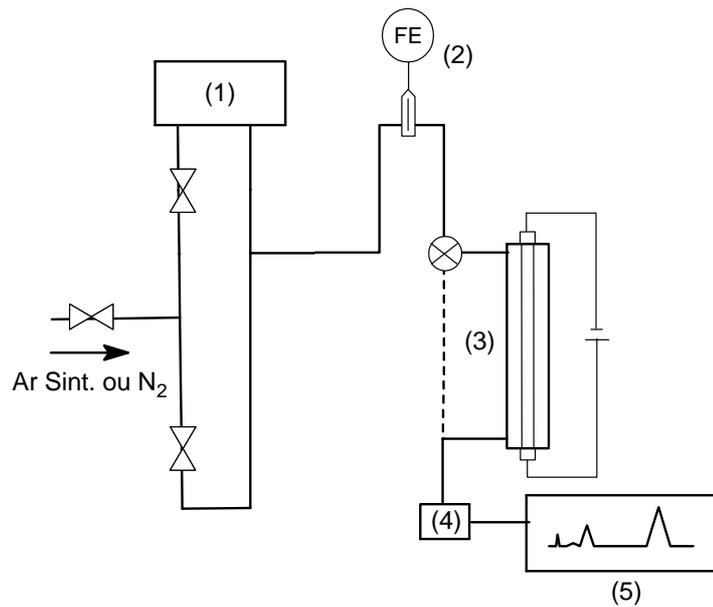


Figura 30: Esquema básico do arranjo experimental utilizado nos testes fotocatalíticos: (1) saturador ultratermostatzado contendo tiofeno líquido; (2) rotâmetro; (3) fotorreator; (4) válvula injeção de 6 vias termostatzada; (5) CG-FID em linha.

1.2.3 Fonte de Irradiação

Para os testes fotocatalíticos na região do ultravioleta foi utilizada uma lâmpada de luz negra de 4W (Luxor® BLB) com um máximo de intensidade em 365 nm. Para os testes na região do visível utilizou-se uma lâmpada luz do dia de 4W (Ning®), cujo espectro de emissão se encontra principalmente na região do visível (400 – 600 nm). A intensidade luminosa emitida por estas lâmpadas na região do visível e no ultravioleta foi medida utilizando-se um radiômetro Solar Light CO., modelo PMA 2100, utilizando detectores sensíveis à região do espectro UV ou visível. Os resultados encontram-se na TABELA 6. A temperatura máxima atingida na superfície das lâmpadas em fluxo de ar sintético foi medida utilizando um termopar da Therma® com mostrador digital, e os resultados também estão mostrados na mesma tabela.

Tabela 6: Intensidades luminosas e temperaturas das lâmpadas utilizadas nos testes fotocatalíticos, obtidas na superfície e no centro da fonte luminosa.

	Luz Negra	Luz do Dia
Intensidade luminosa no UV	2,24 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	0,62 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
Intensidade luminosa no visível	0,05 W/m^2	26,85 W/m^2
Percentagem de irradiação UV	30,11%	0,023%
Percentagem de irradiação visível	69,89%	99,97%
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	58	51

1.2.4 Experimentos de fotodegradação: Cromatografia em Fase Gasosa

A fotodegradação do contaminante foi monitorada através de cromatografia em fase gasosa acoplada ao Detector de Ionização em Chama (CG-DIC). As condições cromatográficas foram:

- Cromatógrafo em fase gasosa da Shimadzu modelo GC-17A
- Temperatura do injetor: 200 °C
- Temperatura do detector: 230 °C
- Gás de arraste: He (pressão = 110 kPa)
- Coluna capilar J&W BD-1 megabore de sílica fundida (30m x 0.25 mm x 0,25 µm)
- Detector: DIC
- Injeção automática com volume fixo, utilizando uma válvula de 6 vias.
- Válvula de injeção termostaticada a 100 °C
- Injeção em modo “split” na razão 1:10
- *Range* do sinal: 10⁰
- Programação de temperatura: 85 °C (1min) → (10°C/min⁻¹) → 200 °C (2min)
- Tempo de análise: 20 min

Neste estudo, a quantificação do tiofeno em fase gasosa durante os testes fotocatalíticos foi feita utilizando-se uma curva de calibração, preparada através da saturação de uma corrente de ar sintético com tiofeno, numa temperatura controlada, num arranjo experimental semelhante ao sistema descrito acima, excetuando a presença do reator no arranjo experimental. Através do ajuste da temperatura do banho, foi possível variar a pressão parcial do tiofeno na corrente gasosa. A pressão pode ser calculada através da equação de Antoine:

$$\log(P_V) = A - B/(C + T)^*, \text{ onde:}$$

P_V = pressão de vapor de tiofeno (mmHg)

T = temperatura do banho (°C)

$A = 6,95926$

$B = 1246,02$

$C = 221,35$

(* Equação válida para temperaturas entre -12 e 108 °C, A, B e C são constantes empíricas válidas aqui, somente para o tiofeno).

O ajuste da concentração do tiofeno na corrente gasosa foi realizada variando-se a vazão no ramo da diluição (v_2) e mantendo-se a vazão no ramo do saturador (v_1) constante, numa mesma temperatura no banho do saturador. O cálculo da concentração, em ppmv (parte por milhão em volume ou mL.m⁻³), foi feito através da expressão abaixo, admitindo que o tiofeno em fase gasosa se comporte como um gás ideal.

$$ppmv = \frac{P_v \cdot T_{amb}}{P_{atm} \cdot T_{sat}} \cdot \left(\frac{v_1}{v_2} \right) \cdot 10^{-6}$$

Onde,

T_{sat} = temperatura do saturador (K)

T_{amb} = temperatura absoluta nas condições da medida (K)

P_{atm} = pressão absoluta nas condições da medida (mmHg)

A mistura tiofeno+ar sintético fluiu até a entrada do cromatógrafo, onde foi instalada uma válvula de injeção de 6 vias automatizada e controlada eletronicamente através do software do cromatógrafo. Para evitar a adsorção de tiofeno nas paredes metálicas, a válvula injetora foi aquecida a 100 °C durante todas as análises, utilizando-se um controlador de temperatura VICI Velco Instruments Co. Inc. A curva de calibração da concentração do tiofeno em função da área integrada sob a curva do cromatograma, cujo tempo de retenção (t_r) para a programação especificada foi de 2,38 min, está representada na FIGURA 31.

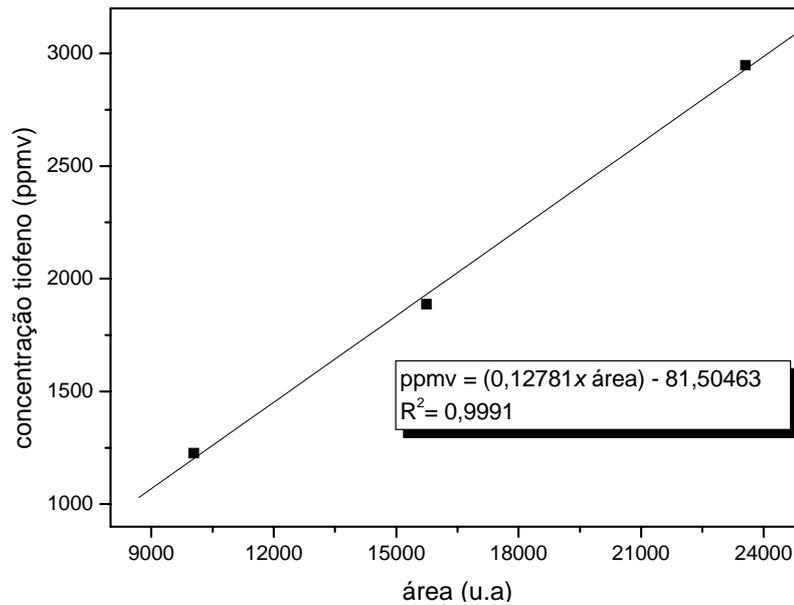


Figura 31: Construção da curva de calibração para o tiofeno gasoso utilizando a equação de Antoine.

Antes dos testes fotocatalíticos para o ajuste da concentração inicial, foram realizados *by pass* da mistura tiofeno+gás e a concentração foi calculada utilizando a curva de calibração acima. A concentração de entrada testada nos experimentos não ultrapassou 500 ppmv, variando de ± 100 ppmv entre os diferentes testes. Este controle foi realizado pela manutenção da vazão total em torno de $115 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e da temperatura do banho no saturador em $10 \text{ }^\circ\text{C}$, durante todos os estudos de fotodegradação.

Nos testes fotocatalíticos, a mistura foi forçada a passar através do fotorreator na ausência de iluminação até que o equilíbrio gás-sólido fosse estabelecido. O processo de equilíbrio no escuro proporciona uma indicação qualitativa da afinidade de adsorção entre o catalisador e o composto teste. Após o equilíbrio ter sido estabelecido (regime estacionário), indicado pela concentração idêntica de tiofeno na entrada e saída do reator, a lâmpada foi acionada. As taxas de conversão foram monitoradas medindo-se a concentração do tiofeno no efluente da saída do reator, empregando a mesma metodologia utilizada na construção da curva de calibração, através do acionamento automático da válvula injetora, em intervalos programados de 20 minutos.

2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

2.2 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA EM FASE AQUOSA

A atividade fotocatalítica dos catalisadores propostos em luz visível foram testadas 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, ($C_{16}H_{19}N_3S$), 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 $12,2 \mu\text{mol.L}^{-1}$, calculada através de uma curva de calibração.

Através da FIGURA 32, 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 TiO_2 P25 a conversão não ultrapassa os 34%.

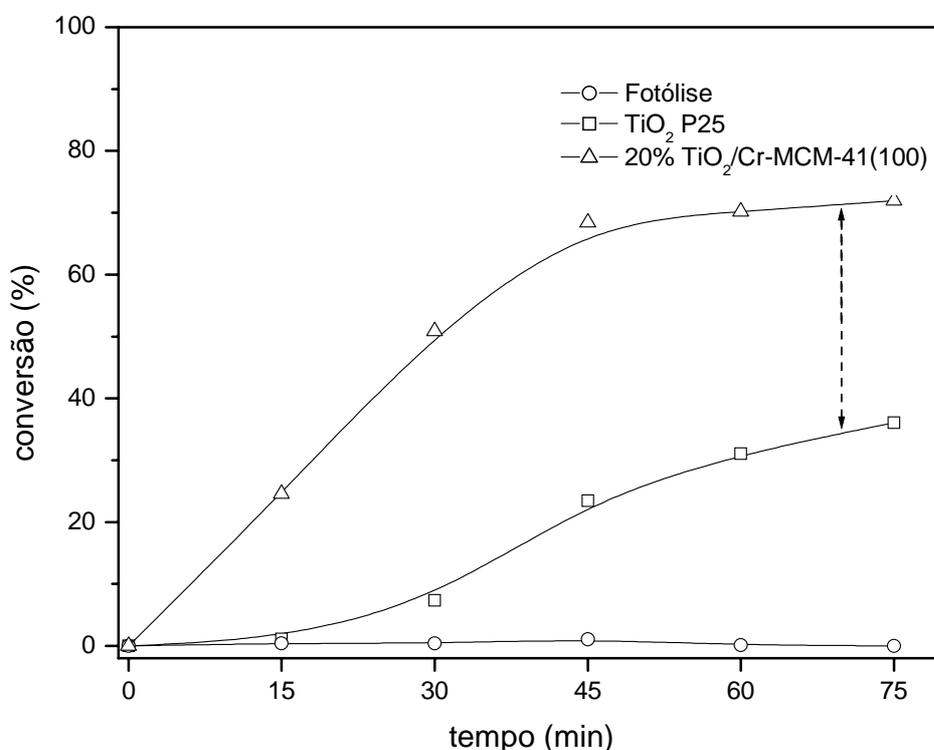
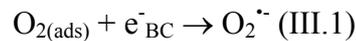


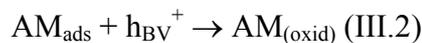
Figura 32: Mudança de concentração do AM em função do tempo de irradiação. Condições: $C_0 = 12,2 \mu\text{mol.L}^{-1}$; $m [20\% \text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}(100)] = 200,2 \text{ mg}$; $m \text{TiO}_2 = 200,8 \text{ mg}$; $V = 225 \text{ mL}$.

A degradação do AM na presença do TiO₂ 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 μW/cm²), responsável pela ativação do TiO₂.

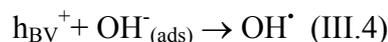
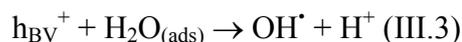
A diferença obtida nos sistemas contendo o TiO₂ anatásio e o catalisador proposto para a luz visível é explicada principalmente pela presença do Cr. A sugestão é que o fenômeno de formação do par elétron/lacuna no TiO₂ na peneira molecular ocorra via Cr⁶⁺, pela transição eletrônica causada pela absorção de luz visível: Cr⁶⁺=O²⁻ → (Cr⁵⁺— O⁻)*. O cromo hexavalente é reduzido fotoquimicamente a cromo pentavalente, e neste processo de excitação, o Cr(VI) pode doar um elétron para o TiO₂ circunvizinho. Neste caso, pode ocorrer a redução do O₂ adsorvido para formar radical superóxido:



No caminho de desexcitação, espécies O⁻ do estado ativado (Cr⁵⁺— O⁻)* podem retirar um elétron do TiO₂, ocorrendo a formação da lacuna neste último, e o cromo é re-oxidado a Cr⁶⁺. A partir daí, o processo fotocatalítico segue o caminho proposto para o TiO₂ não-dopado. A degradação do AM pode se processar diretamente na lacuna:



ou indiretamente via radical OH[•], altamente oxidante, gerado pela oxidação da água ou hidroxilas, na lacuna (HOFFMANN *et al.*, 1995):



Numerosos pesquisadores têm mostrado que a cinética de degradação de compostos orgânicos na interface semicondutor/solução pode ser descrita pelo mecanismo L-H (MATTHEWS, 1990). A taxa da reação, para uma espécie, é descrita como se segue:

$$-R_r = \frac{d[A]}{dt} = kI^n \frac{KC_r}{1 + KC_r}$$

Como a intensidade de luz foi constante durante o experimento:

$$-R_r = \frac{d[A]}{dt} = k' \frac{KC_r}{1 + KC_r}$$

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 ($31,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$), o termo KC é negligenciável e a cinética de oxidação se aproxima de uma reação de primeira ordem:

$$-R_r = \frac{d[A]}{dt} = k'KC_r$$

Integrando a equação acima, temos a seguinte expressão:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = tk'K = k_{ap}t$$

A função linearizada acima fornece o valor da constante da reação de primeira ordem aparente (k_{ap}) através da regressão linear, demonstrada na FIGURA 33.

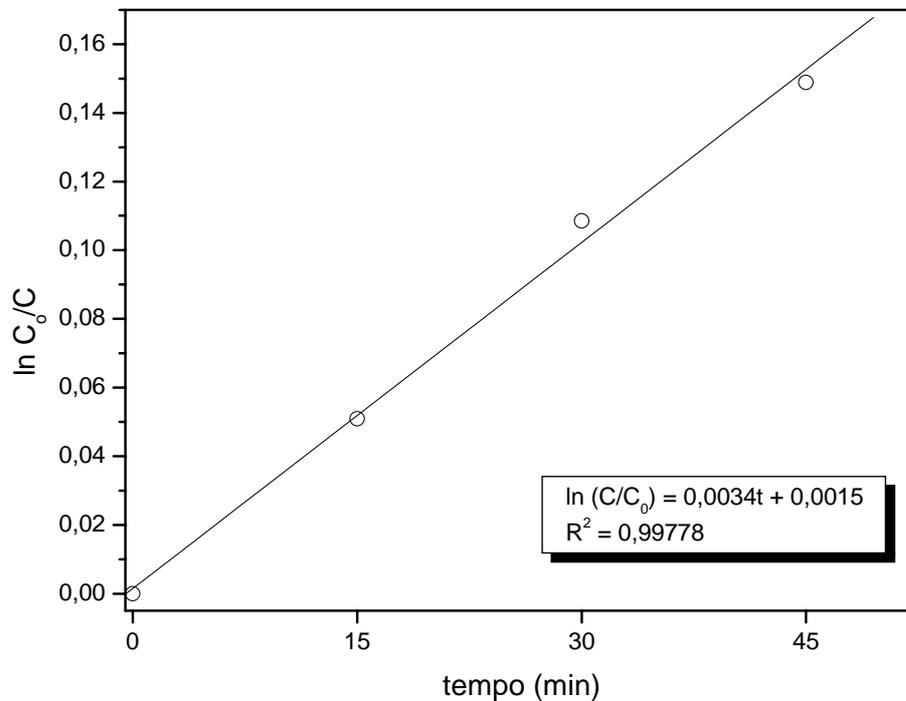


Figura 33: Relação linear $\ln C_0/C=f(t)$ da reação de pseudoprimeira ordem. Condições: $C_0= 12,2 \mu\text{mol.L}^{-1}$; $m [20\%\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}(100)]= 200,2 \text{ mg}$; $V=225 \text{ mL}$.

O valor de k_{ap} obtido foi $0,0034 \text{ min}^{-1}$. Este valor é semelhante ao encontrado por Yang *et al.* (2005) num teste fotocatalítico de degradação de corantes azo com polioxotungstato combinado com anatásio ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$), irradiado por luz visível. 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.

Como destacado, a proposta da utilização destas peneiras moleculares em fotocatalise, utilizando luz visível, é bastante animadora. No entanto, deve-se considerar que para testes

em fase aquosa tem-se a problemática de uma possível lixiviação de íons cromo hexavalente, bastante tóxicos. Desta forma, ocorreria uma troca de contaminação não desejada. Contudo, como é escasso os estudos sobre a concentração de cromo disponibilizado à solução, nada pode-se concluir sobre esta problemática neste momento.

2.3 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA EM FASE GASOSA

2.3.1 Escolha do Composto Teste

Os compostos orgânicos voláteis sulfurados (COVS) estão entre os principais contaminantes ambientais, sendo caracterizados por sua alta toxicidade, potencial de corrosão e baixos valores de poder de percepção humana de odor. O odor do metanotiol (CH_3SH) é percebido em concentrações de 0,9 – 8,5 ppbv. Para o dimetil sulfeto (CH_3SCH_3), seu mau cheiro é notado entre 0,6 – 40 ppbv e para o dimetil dissulfeto (CH_3SSCH_3) a percepção humana está compreendida entre 0,1 – 3,6 ppbv (SMET, 1998). Outro problema já comentado na Revisão Bibliográfica é a aplicação de alguns compostos desta classe como agentes químicos de guerra. Até recentemente, compostos como o gás mostarda [sulfeto de bis(2-cloroetil)], foram largamente empregados em momentos de crises políticas ou diplomáticas. No entanto, a produção, comercialização e aplicação destes compostos estão proibidas por tratados internacionais e o estoque remanescente deverá ser destruído em poucos anos. Neste campo, os Estados Unidos e a Rússia são os países que detêm os maiores estoques destes compostos e, por isso, são os mais interessados na busca de técnicas eficazes e ambientalmente seguras para a sua destruição. (VORONTSOV *et al.*, 2001; DEMEESTERE *et al.*, 2005; KOSLOV *et al.*, 2003)

Para o controle de compostos sulfurados, existem várias tecnologias convencionais bem estabelecidas, que incluem a adsorção por carvão ativado, a biofiltração, a oxidação térmica e a prevenção da formação destes compostos. Cada uma destas técnicas tem uma série de vantagens e desvantagens e diferentes formas de aplicação (BONNIN *et al.*, 1990). A destruição de compostos orgânicos tóxicos em fase gasosa usando a oxidação fotocatalítica tem surgido nos últimos anos como alternativa, por apresentar algumas vantagens em relação às técnicas convencionais citadas na Revisão Bibliográfica. Em primeiro lugar, a destruição é efetuada a temperatura e pressão ambiente e não é necessário à adição de um oxidante. Outra vantagem é que o produto final não é tóxico, comparado com o composto original. (CHIRON *et al.*, 2000; NOGUEIRA e GUIMARÃES, 1998; PARRA *et al.*, 2000).

A técnica de fotocatalise para a destruição de compostos sulfurados foi e é empregada utilizando o sistema TiO_2/UV . No entanto, os dados da literatura mostram que a utilização deste sistema mostrou-se ainda problemático, principalmente, devido a baixas taxas de conversão, desativação do catalisador pela deposição de subprodutos na superfície do sólido, e ainda, por ser relativamente cara, já que utiliza uma fonte de irradiação não muito comum: luz ultravioleta (VORONTSOV *et al.*,2001).

Para os testes fotocatalíticos em fase gasosa, escolheu-se como modelo o tiofeno ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$), um composto aromático da classe dos tíois (FIGURA 34b). Seus derivados são muito encontrados no óleo essencial do alho (*Allium sativum L.*), que lhe confere odor desagradável. Geralmente, é empregado como solvente na indústria de tintas e vernizes. É encontrado naturalmente como contaminação do petróleo.

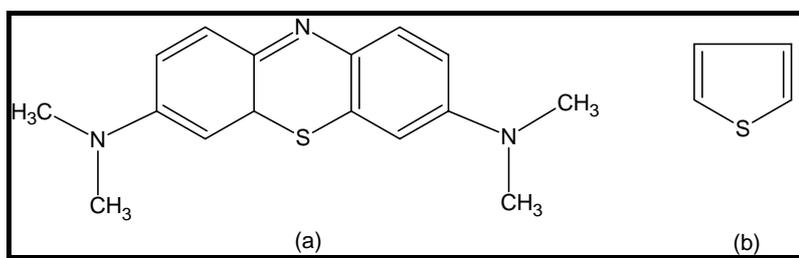


Figura 34: Estruturas dos compostos utilizados como modelo para os testes fotocatalíticos: fase aquosa (a) azul de metileno; fase gasosa (b) tiofeno.

2.3.2 Efeito de Adsorção

Antes do acionamento das lâmpadas UV ou visível, observou-se um forte efeito de adsorção do tiofeno gasoso na superfície das peneiras moleculares sintetizadas. A concentração de entrada (valor em torno de 500 ppmv) inicialmente diminuiu razoavelmente, restabelecendo-se o valor inicial em aproximadamente 3 horas nos diferentes testes. Comparando o tempo de equilíbrio de adsorção quando utilizou-se TiO_2 P25, observou-se que este tempo de adsorção para as peneiras moleculares foi três vezes maior. Este resultado já era esperado, uma vez que é bem conhecido que a superfície de materiais mesoporosos da família M41S é hidrofóbica, ou seja, apolar. Esta propriedade foi comprovada por estudos de isoterma de adsorção-dessorção de solventes polares e apolares. A isoterma de adsorção-dessorção de H_2O revelou um perfil do tipo V, indicando fraca interação adsorvente-adsorvato (CORMA, 1997).

Outra característica dos materiais mesoporosos que propicia o aumento da adsorção é a sua alta área específica. A alta área específica do fotocatalisador sintetizado neste trabalho foi apresentada na TABELA 4 da seção 2.1.2 do capítulo 2.

O processo de pré-adsorção nos processos fotocatalíticos já é bem estabelecido, uma vez que devido à recombinação do par e/h^+ fotogerado se desenvolver em nanossegundos, a transferência do elétron na superfície do catalisador só é possível se doadores ou receptores estão pré-adsorvidos. Em suspensões aquosas, grupos hidroxila e moléculas de água podem trapear as lacunas, formando radicais hidroxila adsorvidos na superfície. Alguns estudos sugerem que a etapa inicial da decomposição oxidativa é a oxidação da molécula orgânica por radicais OH^\bullet . Dessa forma, a capacidade de adsorção de uma molécula orgânica na superfície do fotocatalisador é um importante fator na cinética de fotodecomposição.

Em fase gasosa, no entanto, o próprio composto orgânico pode reagir diretamente com a lacuna, uma vez que moléculas de água não são as espécies predominantes em contato com o catalisador, como é o caso de testes efetuados em fase aquosa. O potencial de oxidação da lacuna é termodinamicamente favorável para a decomposição de vários compostos orgânicos. Muitos pesquisadores têm assumido que a cinética de oxidação de vários compostos orgânicos apresenta como etapa primária a adsorção e oxidação direta do substrato (FOX e DULAY, 1993, ALBERICI *et al.*, 2001). Segundo Stanford *et al.* (1994), a transformação fotocatalítica de 4-clorofenol não envolve exclusivamente a oxidação via radical OH^\bullet , sendo que a transferência direta de elétrons também pode contribuir significativamente para o desaparecimento deste composto. Vorontsov *et al.* (2001) sugeriram, que a destruição do DMS em fase gasosa pode se desenvolver pela adsorção em sítios de Ti(IV) e posteriormente por uma reação com a lacuna fotogerada. Como consequência, tem-se aceito que a adsorção preliminar do composto orgânico é um pré-requisito para o incremento nas taxas de fotodegradação (ALBERICI e JARDIM, 1997).

Outro fator importante durante os testes fotocatalíticos é o aquecimento do meio reacional. Como a temperatura do reator não foi controlada, a lâmpada empregada foi responsável diretamente por estabelecer a temperatura do meio reacional. A temperatura máxima da superfície das lâmpadas “Luz Negra” e “Luz do Dia” foram monitoradas por 2 horas, quando se estabeleceu um valor constante. Para a lâmpada Luz Negra (UV), a temperatura máxima atingida foi de 58 °C, enquanto que a lâmpada Luz do Dia estabilizou em 51 °C, de acordo com TABELA 6. O efeito da temperatura nos testes fotocatalíticos em muitos trabalhos mostrou-se desprezível. O efeito termocatalítico é pequeno quando está presente uma fonte de irradiação (KATSUNA *et al.* 1993). No entanto, trabalhos demonstraram alguma dependência entre a atividade fotocatalítica e a temperatura. Vorontsov *et al.* (1999) estudaram a oxidação

fotocatalítica da acetona, utilizando o sistema TiO_2/UV , em temperaturas entre 40 e 140 °C. A velocidade de oxidação foi significativamente mais alta a 80 °C que a 40 °C numa faixa de concentração entre 25 e 3000 ppmv.

Sanchez *et al.* (1999) realizaram ensaios em reator tubular a temperaturas constantes entre 60 e 100 °C. A 60 °C, a conversão de TCE é maior que a 100 °C, mas a porcentagem de mineralização é mais alta a 100 °C. Este resultado parece indicar que existem duas etapas: um primeiro passo, de conversão de TCE a subprodutos, a qual é favorecido a menor temperatura, e um segundo passo, de oxidação dos subprodutos a CO_2 e HCl, resultado do aumento da temperatura.

Neste trabalho, não se pôde inferir sobre o efeito do aumento da temperatura no fotorreator. Este efeito deverá ser melhor discutido em trabalhos posteriores.

2.3.4 Atividade Fotocatalítica em Fase Gasosa sob Luz UV

Neste estudo, os testes de degradação do tiofeno foram efetuados utilizando condições semelhantes, verificando-se a fotoatividade dos materiais sintetizados, bem como do TiO_2 P25, porém, alternando-se o tipo de fonte luminosa. Esta variação tinha como objetivo correlacionar o comprimento de onda do fóton proveniente da fonte de irradiação, com o *band gap* dos materiais e assim, inferir sobre a atividade na região do visível ou ultravioleta.

Num primeiro momento, utilizou-se lâmpada de luz negra, para simular a região do ultravioleta. Esta lâmpada emite fótons com comprimento de onda na região de 300 – 425 nm, com um pico primário em 365 nm. Para estes testes de fotodegradação do tiofeno com lâmpada de luz negra, foram escolhidas as seguintes condições operacionais para os experimentos (TABELA 7):

Tabela 7: Condições operacionais escolhidas para a fotodegradação do tiofeno em fase gasosa, utilizando a lâmpada de luz negra.

Oxigênio (%v/v)	20 ± 0,5%
[H ₂ O]	<3ppm
Vazão de alimentação (v)	115 mL.min ⁻¹
Concentração de Tiofeno	~500 ppmv
Massa de Catalisador	~200 mg
Porcentagem de irradiação UV	30,11%
Porcentagem de irradiação visível	69,89%

Nas FIGURAS 35, 36, 37 e 38 são apresentados os resultados de fotoatividade dos materiais sob luz negra, em diferentes comparações. Na FIGURA 35, são comparadas as atividades dos materiais com Si/Cr=100. Verificou-se a fotodegradação total do tiofeno após 80 min de

irradiação (estado estacionário) para a peneira molecular 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100). Na mesma figura, nota-se que o TiO₂ P25 degradou, aproximadamente, 60% do tiofeno, revelando que um dos materiais sintetizados possui atividade fotocatalítica superior ao fotocatalisador tradicional. De imediato, pode-se inferir que a área específica pode ser o fator responsável por esta maior fotoatividade, devido à maior acessibilidade dos sítios ativos.

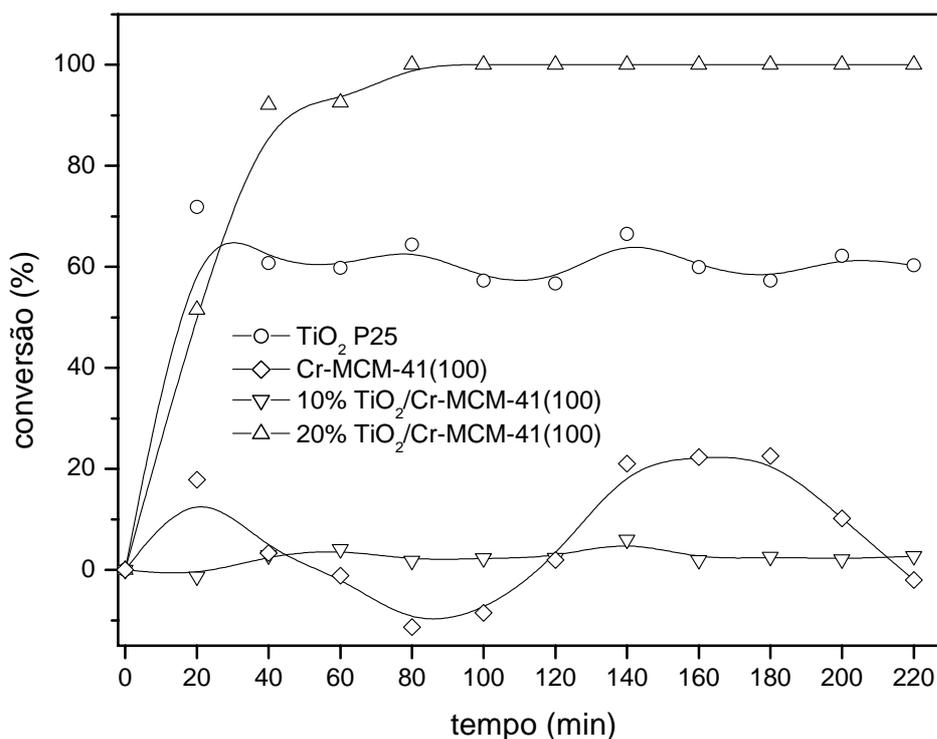


Figura 35: Fotodegradação do tiofeno em função do tempo de irradiação UV nos catalisadores da série Si/Cr=100 e TiO₂ P25.

Nota-se também, que as peneiras moleculares com 10 e 0% de TiO₂ não exibiram atividade apreciável, mostrando que o teor de titânia também é um fator preponderante no bom desempenho do fotocatalisador na região do UV. Deve-se ressaltar que, os resultados obtidos mostraram uma maior eficiência fotocatalítica das peneiras moleculares sob luz UV em relação ao TiO₂ comercial, já que utilizou-se a mesma massa de material, sendo que as peneiras moleculares impregnadas com 10 e 20% de TiO₂ apresentaram massa de anatásio (na forma de TiO₂) 10 e 5 menores que o TiO₂ P25, respectivamente.

Na FIGURA 36, são apresentadas as atividades fotocatalíticas das peneiras moleculares da série Si/Cr=50. Nota-se que a peneira molecular 20%TiO₂/Cr-MCM-41(50) possuiu menor poder de conversão sob radiação UV, do que a peneira 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100) e TiO₂ P25. Os resultados de fisissorção de N₂ revelaram que houve uma drástica diminuição na área específica com o aumento do teor de cromo. Logo, a menor atividade da peneira 20%TiO₂/Cr-

MCM-41(50) poderia estar associada à diminuição da disponibilidade de sítios ativos de TiO_2 pela diminuição da dispersão desta espécie na superfície do suporte. Assim como mostrado na FIGURA 35, os materiais com teores de titânia abaixo de 10% exibiram pouca atividade na região do UV.

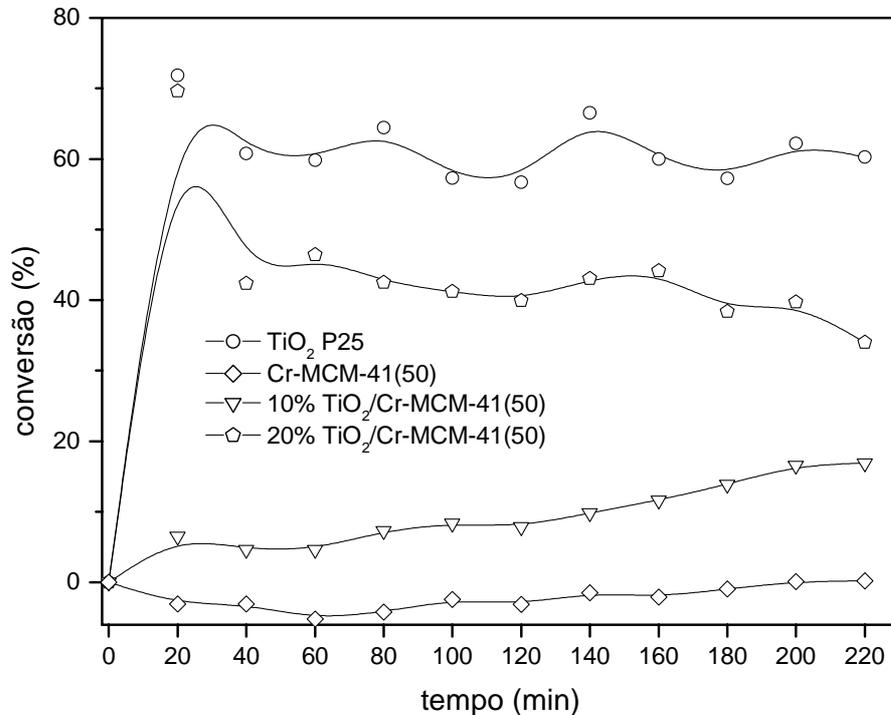


Figura 36: Fotodegradação do tiofeno em função do tempo de irradiação UV nos catalisadores da série Si/Cr=50 e TiO_2 P25.

Para avaliar o efeito do cromo na atividade fotocatalítica dos materiais, testou-se também uma peneira molecular suportada com 20% de TiO_2 , porém sem a adição de cromo, ou seja, Si/Cr= ∞ . Esta peneira molecular foi designada por 20% TiO_2 /MCM-41.

A FIGURA 37 compara a atividade fotocatalítica dos três suportes impregnados com 20% de TiO_2 , bem como o TiO_2 P25, frente à irradiação UV. Nota-se que a peneira molecular com menor razão Si/Cr, foi a que menos fotodegradou o tiofeno. A quantidade de cromo pode não influenciar diretamente na conversão do tiofeno, já que o TiO_2 seria o único responsável pela atividade fotocatalítica no UV. Um estudo de dispersão do anatásio nos poderia revelar a verdadeira correlação entre fotoatividade e o tipo de catalisador. Provavelmente, há uma influência direta do cromo na dispersão do TiO_2 na superfície da Cr-MCM-41, e por isso, deverá existir um teor de cromo ideal para este efeito.

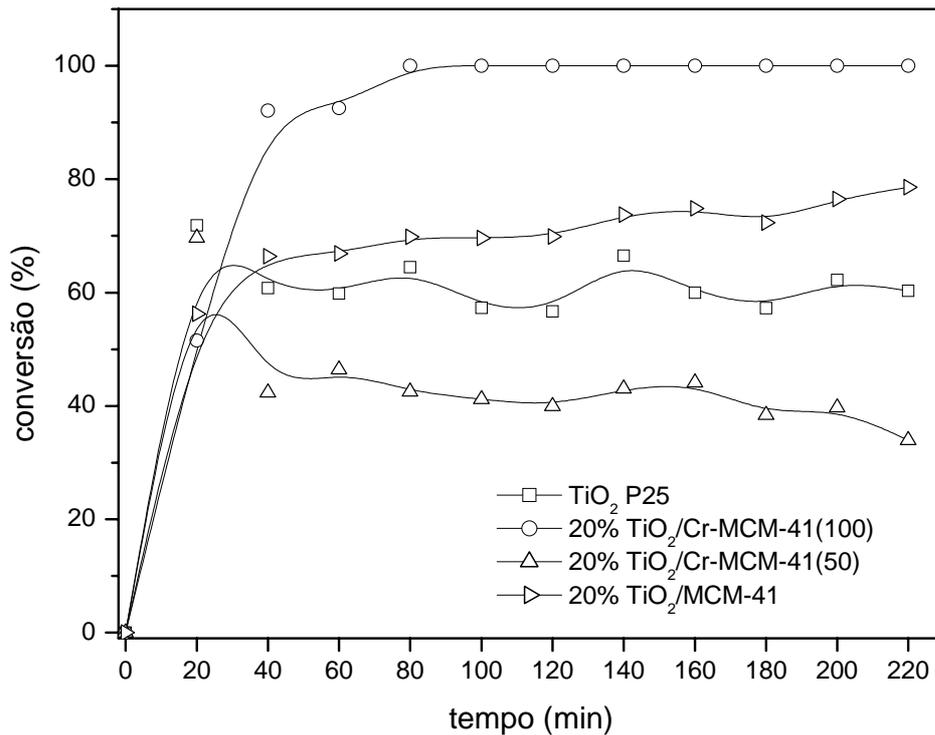


Figura 37: Comparação de fotodegradação do tiofeno sob diferentes suportes com 20% de TiO₂ em massa e TiO₂ P25 irradiados por luz UV.

Na FIGURA 38, observa-se que a atividade do fotocatalisador 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100) começa a diminuir após aproximadamente 5 horas de teste sob luz UV. Esta desativação na presença de COVS já foi descrita na literatura, porém, ainda são escassos os estudos sobre os mecanismos de fotodegradação que levam à desativação dos fotocatalisadores, quando são utilizados estes compostos. Alguns trabalhos concluíram que a fotooxidação de compostos sulfurados pode levar à mineralização com formação de íons sulfatos, que se deposita de forma reversível sobre a superfície do catalisador, bloqueando os sítios ativos temporariamente.

Canela *et al.* (1998) verificaram a presença de SO₄²⁻ no estudo de fotodegradação do H₂S, em amostras de TiO₂ após a iluminação por lâmpada UV, utilizando FTIR. A desativação para concentrações de H₂S acima de 600 ppmv foi atribuída à crescente deposição de sulfato nos sítios ativos de TiO₂. Em outro estudo, Koslov *et al.* (2003) detectaram por FTIR a presença de carboxilatos, carbonatos e sulfatos na superfície do TiO₂ após iluminação UV na oxidação fotocatalítica do dietil sulfeto. Estes produtos de oxidação se acumularam na superfície do material e ocasionaram a desativação do catalisador.

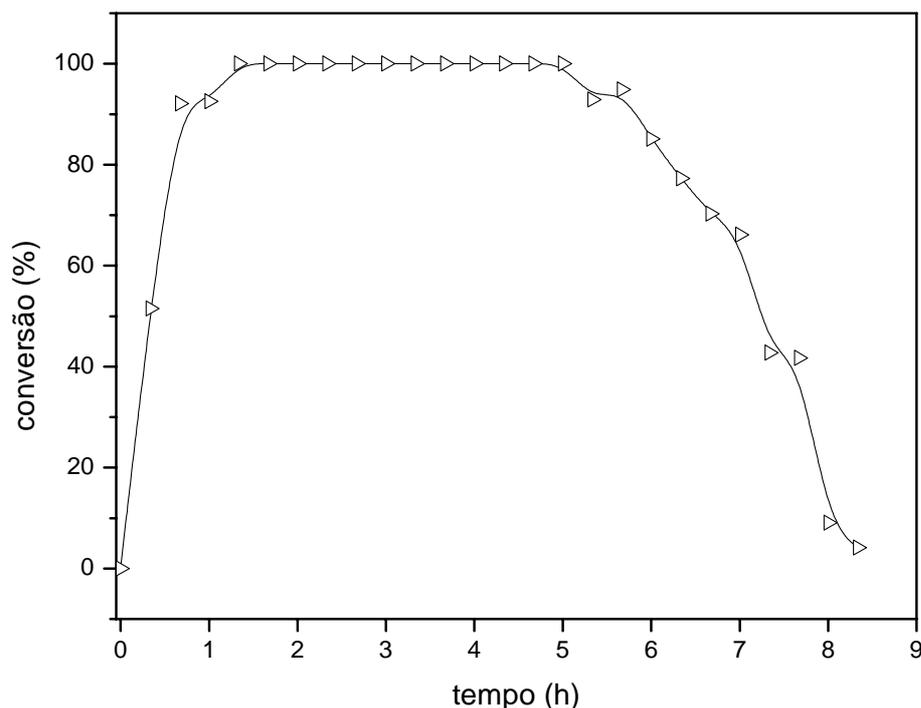
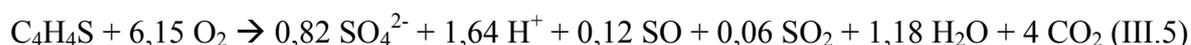


Figura 38: Desativação do fotocatalisador 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100). Condições: lâmpada UV; C₀≅ 500 ppmv; massa catalisador = 230 mg; ν = 115 mL.min⁻¹, ar sintético (O₂ = 20 ± 0,5% e H₂O <3 ppm).

A equação geral de fotodegradação do tiofeno para um sistema TiO₂/UV, proposta por Canela *et al.* (1999), está representada abaixo (III.5). A estequiometria da reação foi calculada para um balanço de massa (em torno de 88%) do efluente gasoso, utilizando espectrometria de massas e análise turbidimétrica de sulfato através da lavagem do reator com água deionizada. O baixo balanço de massa foi atribuído à formação de SO não quantificado, porém identificados pela técnica citada. No entanto, no trabalho não são detectados produtos semi-voláteis no efluente gasoso e não foram feitos estudos dos compostos orgânicos não voláteis adsorvidos na superfície do catalisador, o que poderia revelar uma outra estequiometria para a reação.



Observamos pela equação proposta por Canela *et al.* (1999), que a fotodegradação do tiofeno produz íons sulfato. Para verificar a formação de espécies não voláteis (tal como íons sulfato) adsorvidos nos fotocatalisadores empregados neste trabalho, após os testes fotocatalíticos, tanto no UV como no visível, os sólidos foram submetidos à análise por FTIR (ver ANEXOS G – J). Os resultados mostraram, no entanto, que não houve nenhuma alteração na superfície dos materiais depois de efetuados os testes. Resultados semelhantes foram obtidos por Peral e Ollis (1997). No trabalho destes pesquisadores, observou-se uma destruição de 10% de metil

sulfeto mediante processo TiO_2/UV , sem detectar compostos de enxofre sobre o TiO_2 , o qual se atribui à formação de SO_2 e SO_3 , ou a formação de outro mercaptano.

Alguns poucos trabalhos investigaram a formação dos produtos e subprodutos de oxidação, sugerindo possíveis mecanismos de destruição de COVS. Através dos subprodutos formados, fez-se uma correlação com a desativação dos fotocatalisadores empregados. Vorontsov *et al.* (2001) propuseram 4 caminhos possíveis para a fotooxidação do dietil sulfeto pelo sistema TiO_2/UV . O primeiro, e mais aceito pelos pesquisadores, foi a quebra da ligação C–S. Através desta rota, observou-se a formação de etanol e etileno, além de dissulfetos. A desativação do fotocatalisador foi atribuída ao etanol, em virtude da forte adsorção e competição pelos sítios ativos do TiO_2 . Observa-se, portanto, que a desativação não deve ser atribuída somente à deposição de espécies não-voláteis na superfície dos catalisadores, tal como sulfato, podendo ocorrer também pela competição com subprodutos semi-voláteis e voláteis. O segundo caminho de destruição do dietil sulfeto envolveu a oxidação do enxofre, com formação de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SOCH}_2\text{CH}_3$ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Estes dois compostos possuem baixa pressão de vapor e foram identificados após extração da superfície do TiO_2 . As duas últimas rotas envolveram a oxidação do carbono alfa e beta, originando $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCOCH}_2$ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, respectivamente, sendo este último encontrado na superfície. No mesmo trabalho, verificou-se pequena formação de CO_2 e SO_2 . A rota principal do trabalho citado, ou seja, via oxidação na lacuna, é a mais aceita, pois COVS não são atacados por sítios Ti^{3+} (elétrons) e sim por sítios O^- (lacunas). Esta conclusão foi feita por Panayotov e Yates (2003), onde se verificou que a transferência de elétrons pela banda de condução é preferencial em moléculas eletrofílicas, como apresentado na FIGURA 39.

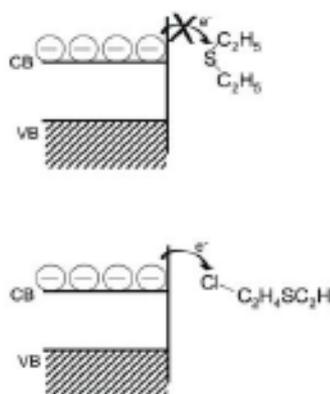


Figura 39: Ataque seletivo de elétrons por centros mais eletronegativos. A figura representa a transferência de carga preferencial através de moléculas com grupos cloro (PANAYOTOV e YATES, 2003).

Em outro trabalho de Vorontsov *et al.* (2003), os subprodutos da fotooxidação do dietil sulfeto oriundos do sistema TiO_2/UV foram quantificados. Através de extrato orgânico da superfície do fotocatalisador, obtido após os testes fotocatalíticos, verificou-se a presença dos seguintes compostos voláteis: 28% de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SSCH}_2\text{CH}_3$ e 21% de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SSSCH}_2\text{CH}_3$, e não voláteis: 35 % de $\text{C}_2\text{H}_5\text{S(O)C}_2\text{H}_5$, 39% de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ e 4,6% de H_2SO_4 . A pequena percentagem de sulfato encontrada na superfície denotou a baixa mineralização do dietil sulfeto.

A desativação do fotocatalisador observada no presente trabalho poderia então, estar associada à formação e deposição de compostos voláteis e semi-voláteis, que obviamente não puderam ser identificados no espectro de FTIR dos materiais. Um reforço a este raciocínio, foi a detecção de picos no cromatograma (FIGURA 40) durante os testes fotocatalíticos de fotodegradação do tiofeno. Os picos estão correlacionados à formação de subprodutos orgânicos voláteis ou semi-voláteis de oxidação (não identificados), que de forma direta poderiam estar competindo pelos sítios ativos e causando uma gradual diminuição na atividade fotocatalítica.

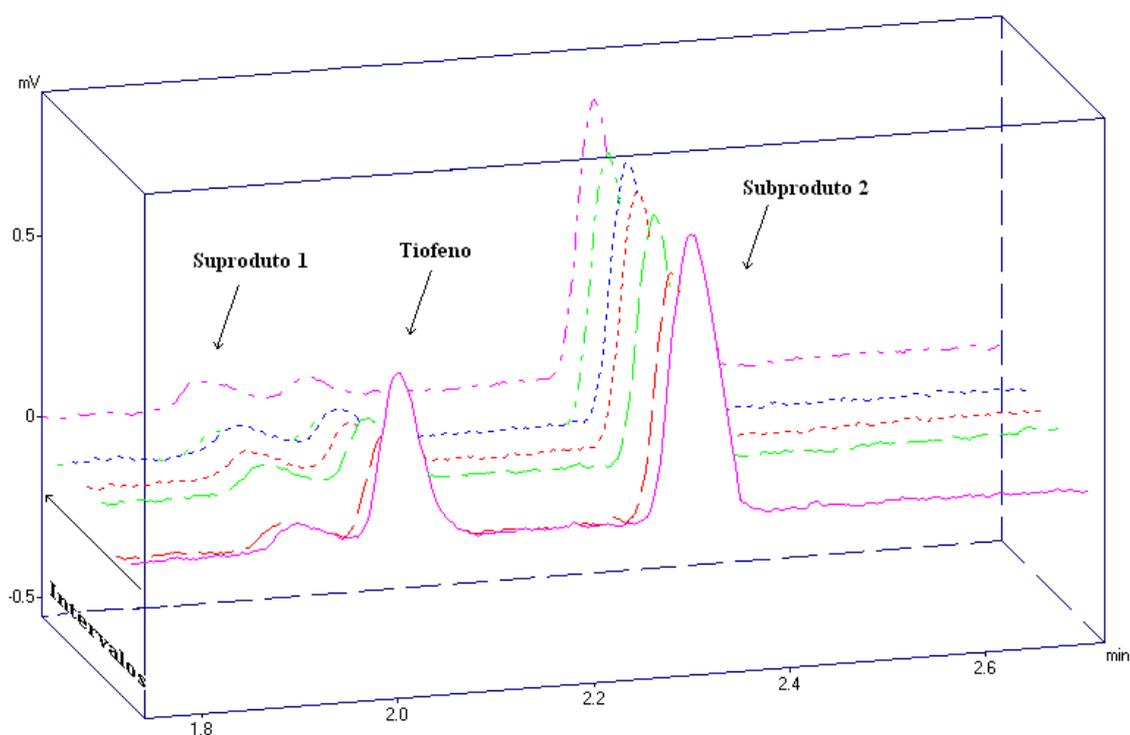


Figura 40: Formação de subprodutos não qualificados no efluente gasoso, durante a fotodegradação do tiofeno, utilizando os materiais sintetizados e irradiados por luz UV. Evolução em intervalos de 20 minutos.

2.3.5 Efeito da água e oxigênio

Em todos os testes de fotodegradação do tiofeno neste trabalho, o arraste do tiofeno foi feito com ar sintético. Este gás apresentava especificações, cuja concentração de água não ultrapassa 3 ppm. Logo, a umidade relativa manteve-se baixa e constante durante os testes.

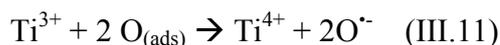
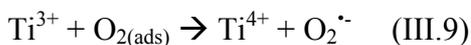
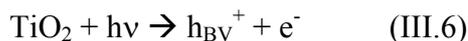
É bem estabelecido na literatura que uma prévia hidroxilação de fotocatalisadores (tal como TiO_2) na presença de O_2 produz íon radical superóxido (O_2^-) adsorvido e radicais OH^\bullet na superfície. Estes radicais são considerados os oxidantes primários em fotocatalise heterogênea.

Diferentemente de reações em fase aquosa, em que moléculas d'água são sempre as espécies predominantes em contato com o catalisador, a concentração de vapor de água presente em reatores em fase gasosa pode variar consideravelmente (o que não é nosso caso), o que pode afetar o desempenho do sistema.

De acordo com a equação estequiométrica para degradação em meio gasoso (III.5) proposta por Canela *et al.* (1999), a presença de O_2 é fundamental para a fotomineralização do tiofeno. Além disso, com já descrito, o oxigênio molecular é um eficiente seqüestrador de elétrons na banda de condução, evitando desta forma o processo de recombinação e^-/h_{BV}^+ .

Stafford *et al.* (1993) investigaram a degradação fotocatalítica de 4-clorofenol em sistema gás/sólido e observaram a fotooxidação total na ausência de água e íons hidroxila. Eles sugeriram que a reação poder ser mediada através da interação direta entre o composto orgânico e as lacunas fotogeradas e/ou por reações com oxigênio em suas formas molecular ou espécies radicais derivadas.

No mecanismo proposto por Peral e Ollis (1992), centros Ti^{4+} capturam os elétrons da banda de condução e os íons Ti^{3+} formados são responsáveis pela fotoadsorção de oxigênio. O O_2 adsorvido pode capturar elétrons para produzir o radical O_2^- e/ou O^\bullet . Concomitantemente, as lacunas fotogeradas são trapeadas por íons hidroxila ou moléculas de água adsorvidas na superfície. As equações III.6 e III.7 representam as etapas iniciais da reação. Tem sido sugerido que o processo de fotooxidação sobre o TiO_2 não ocorre exclusivamente mediante radicais OH^\bullet gerados através das reações entre as lacunas e os íons hidroxila da superfície e que o O_2 além de ser um ótimo oxidante, não compete com os compostos orgânicos por sítios de adsorção de TiO_2 .



Neste estudo, experimentos foram efetuados na presença e ausência de O_2 , como mostrado na FIGURA 41. Os resultados comprovaram que na ausência de oxigênio, utilizando N_2 como gás de arraste, a degradação do tiofeno promovida por 20% $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-(100)}$ é insignificante. A conversão do tiofeno é de aproximadamente 20% neste caso, enquanto que na presença de oxigênio houve conversão total. Estes resultados estão de acordo com Canela *et al.* (1999) e reafirmam a hipótese que a ausência de O_2 dificulta a formação de radicais, tão importantes no processo, devido à alta taxa de recombinação e^-/h_{BV}^+ .

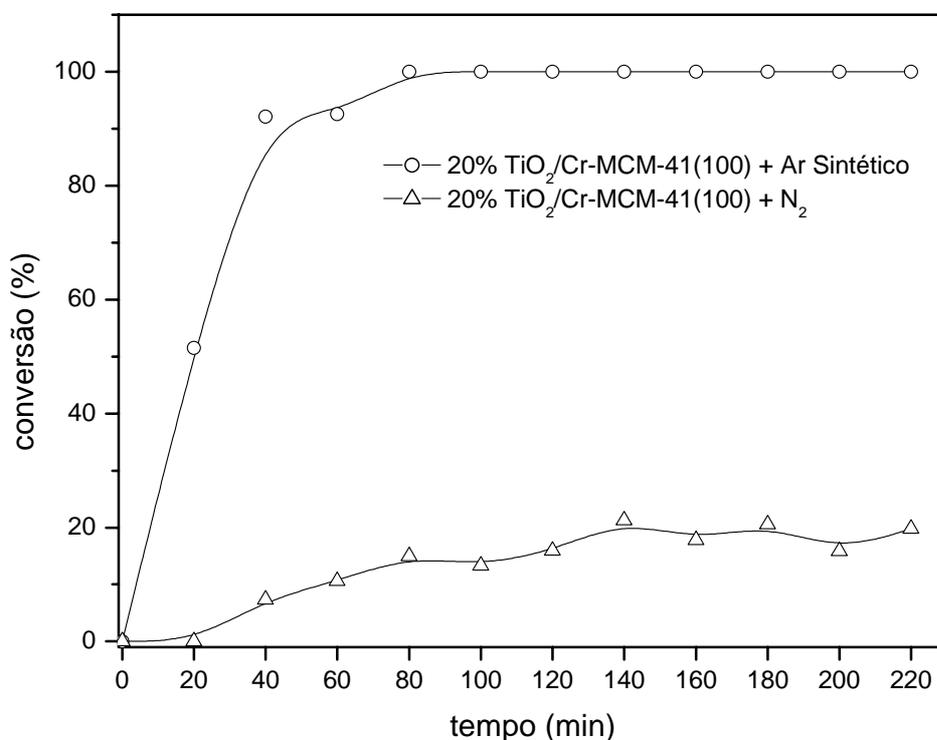


Figura 41: Fotodegradação do tiofeno na ausência e na presença de O_2 ($20 \pm 0,5\%$). Fotocatalisador: 20% $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41(100)}$; lâmpada luz negra; $C_0 \cong 500$ ppmv; massa catalisadores $\cong 200$ mg; $v = 115$ mL.min⁻¹ e $\text{H}_2\text{O} < 3$ ppm.

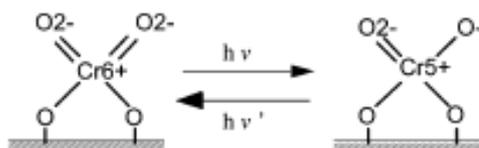
2.3.6 Atividade Fotocatalítica em Fase Gasosa sob Luz Visível

Depois de efetuados os testes com a lâmpada de luz negra, foram executados testes fotocatalíticos de degradação do tiofeno com lâmpadas tipo luz do dia de 8W, com objetivo de simular o espectro solar. Esta lâmpada possui uma pequena percentagem de fótons com comprimento de onda menor que 400 nm (0,023%), sendo que a maior parte dos fótons pertence à região do visível (99,97%). As condições dos testes procedentes são apresentadas na TABELA 8:

Tabela 8: Condições operacionais escolhidas para a fotodegradação do tiofeno em fase gasosa, utilizando a lâmpada luz do dia.

Oxigênio (%v/v)	20 ± 0,5%
[H ₂ O]	<3ppm
Vazão de alimetação (v)	115 mL.min ⁻¹
Concentração de Tiofeno	~500 ppmv
Massa do Catalisador	~200 mg
Percentagem de irradiação UV	0,023%
Percentagem de irradiação visível	99,97%

São apresentados na FIGURA 42, os resultados dos testes fotocatalíticos de degradação do tiofeno em fase gasosa, para as peneiras moleculares Si/Cr=50 quando irradiados pela luz visível. Nesta figura, nota-se que a peneira molecular 20%TiO₂/Cr-MCM-41(50) apresentou uma atividade fotocatalítica em torno de 40%, após 140 min de testes (estado estacionário). Nas mesmas condições, o TiO₂ degradou 20% do tiofeno. Este resultado mostra a potencialidade do material na utilização em estudos de fotodegradação sob luz solar. A proposta de ativação destes catalisadores com fótons de luz de comprimentos de onda maior que 400 nm, discutida na Revisão Bibliográfica deste trabalho, está representada esquematicamente na FIGURA 11. O cromo hexavalente desempenha o papel de intermediário da formação do par lacuna/elétron no TiO₂, devido à absorção de luz visível, de acordo com o ESQUEMA 6:



Esquema 6: Formação de um estado excitado pela transferência de carga em cromatos, sob radiação de luz visível (YAMASHITA e ANPO, 2003).

No processo de decaimento, representado pelo esquema acima, O[•] de espécies cromato fotoexcitadas podem retirar um elétron do TiO₂ circunvizinho, deixando uma lacuna oxidante

na banda de valência. A presença de cromo nas peneiras moleculares, como Cr(VI) em contato com o TiO_2 , resulta num bom sinergismo, que favorece a formação do par lacuna/elétron sob irradiação de luz visível.

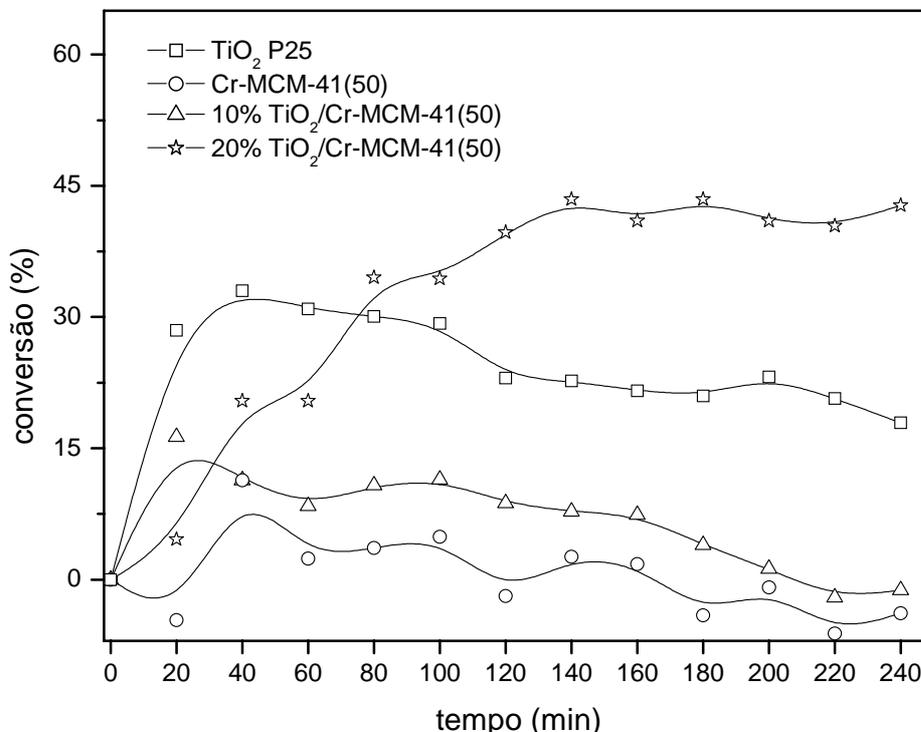


Figura 42: Fotodegradação do tiofeno em função do tempo de irradiação visível nos catalisadores da série Si/Cr=50 e TiO_2 P25.

A partir da FIGURA 43, observa-se que as peneiras moleculares com maior razão Si/Cr apresentaram pouca atividade no visível, revelando que o teor de cromo pode ser o fator determinante da fotoatividade, quando se utiliza luz com comprimento de onda maior que 400 nm. Neste contexto, Sun *et al.* (2005) investigaram a relação entre a concentração de Cr^{6+} em peneiras moleculares MCM-41 impregnadas por TiO_2 e a atividade fotocatalítica frente a luz visível. Os pesquisadores variaram a relação Si/Cr na síntese, entre valores de 5 a 320. No estudo de degradação em fase aquosa de 4-clorofenol, utilizando os materiais sintetizados, a atividade do $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}$ aumenta com o decréscimo da razão Si/Cr, obtendo-se um máximo de atividade para a razão Si/Cr=20. No entanto, a atividade fotocatalítica decresce dramaticamente com o aumento da incorporação de Cr, ou seja, para valores de Si/Cr<20. Neste mesmo estudo, verificou-se que a velocidade inicial de degradação do 4-clorofenol aumenta com as razões Si/Cr de ∞ a 20, e começa a diminuir com Si/Cr de 10 e 5. Nestas últimas duas amostras, mostrou-se por DRS–UV–Vis que nelas a espécie predominante é o Cr^{3+} , que é diretamente responsável pelo aumento da recombinação lacuna/elétron, ou seja, pela desativação do catalisador. Dessa forma, concluiu-se que a concentração de Cr^{6+} é mais

crítica na determinação da atividade destes materiais. Estudos de TPR, indicaram que a interação Cr-TiO₂ é crucial para o bom desempenho fotocatalítico no visível, fato só possível devido ao cromo e titânio estarem dispersos na estrutura da MCM-41. Para todos os materiais houve uma gradual desativação em relação ao tempo de exposição à luz visível, que foi relacionada à progressiva redução de espécies Cr⁶⁺ a Cr³⁺ e Cr²⁺.

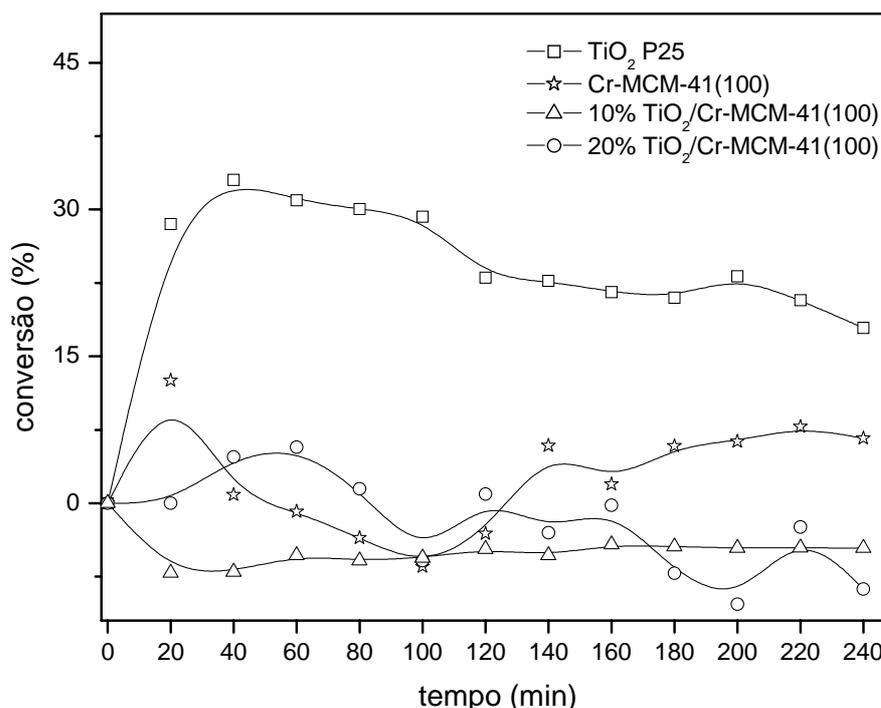


Figura 43: Fotodegradação do tiofeno em função do tempo de irradiação visível nos catalisadores da série Si/Cr=100 e TiO₂ P25.

Na FIGURA 44 é realizada uma comparação de atividade fotocatalítica entre as MCM-41 com razões Si/Cr =100, 50 e ∞ após impregnados com 20% de TiO₂, além do TiO₂ P25. Observa-se que não foi somente a área específica que determinou a atividade fotocatalítica sob luz visível, haja vista, que a peneira molecular sem cromo não apresentou uma boa eficiência de fotodegradação do tiofeno, e, no entanto, é aquela com maior área específica. Como foi concluído, existe um teor de cromo ótimo que deve ser empregado na síntese destas peneiras moleculares, de forma a não destruir a estrutura mesoporosa e, ao mesmo tempo, ter a melhor interação Cr-TiO₂. Esta interação nos materiais sintetizados foi demonstrada, a partir das técnicas espectroscópicas aplicadas deste trabalho, como resultado de uma boa dispersão de titânio e cromo na estrutura da MCM-41.

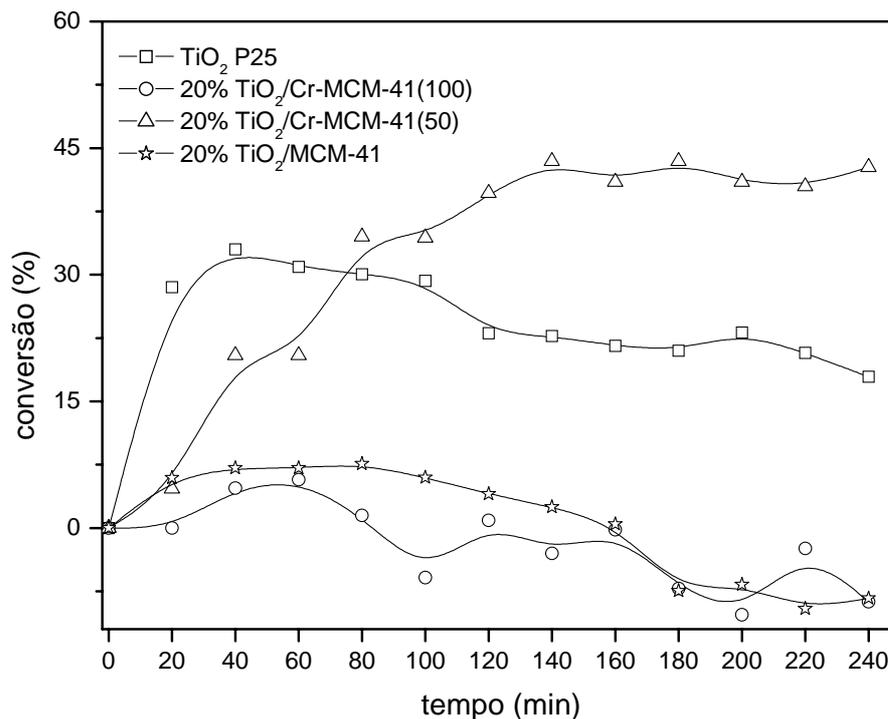


Figura 44: Comparação de fotodegradação do tiofeno sob diferentes suportes com 20% de TiO₂ em massa e TiO₂ P25 irradiados por luz visível.

Finalmente, na FIGURA 45 são correlacionados os catalisadores mais ativos no UV e visível, bem como a atividade do TiO₂ comercial na oxidação do tiofeno em fase gasosa. Observa-se que a peneira molecular 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100) é mais ativa na região do UV do que o TiO₂, devido aos efeitos da dispersão de TiO₂ mássico na superfície da peneira molecular substituída, e menor obstrução de sítios pelo Cr. A peneira molecular 20%TiO₂/Cr-MCM-41(50) foi a que exibiu melhor conversão do tiofeno sob luz visível, tendo aproximadamente 20% menos de conversão que o TiO₂ P25, porém este último testado sob luz UV. Desta forma, peneiras moleculares substituídas por cromo e impregnadas com TiO₂ podem ser uma alternativa no melhor aproveitamento de luz solar, em estudos de fotodegradação de compostos poluentes em fase gasosa.

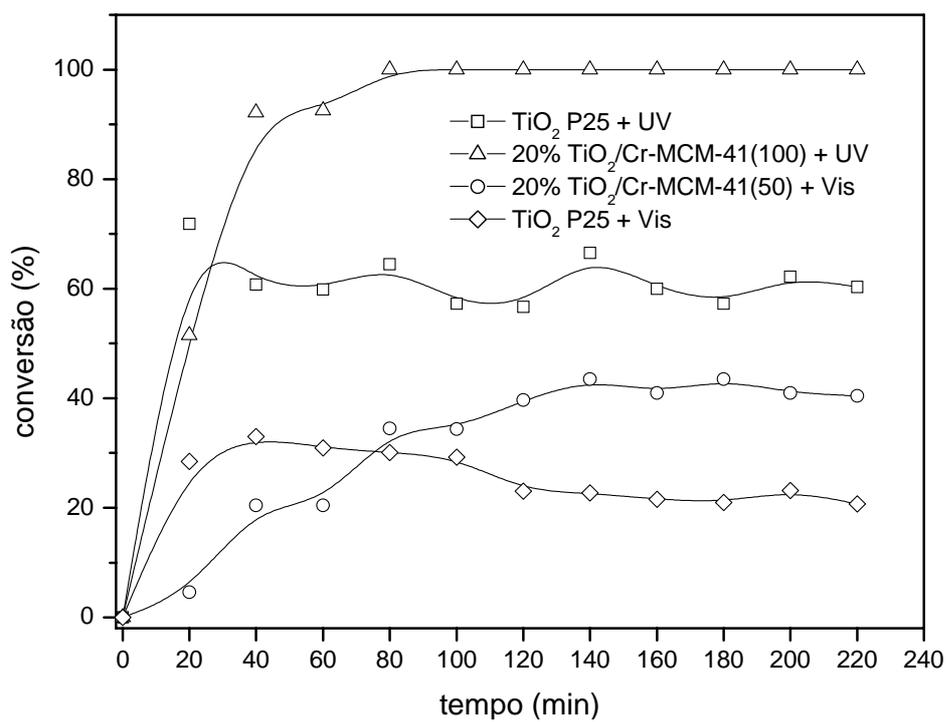
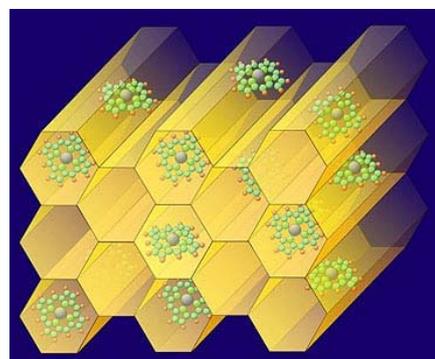


Figura 45: Comparação de fotodegradação do tiofeno entre os fotocatalisadores de maior atividade no UV e visível e TiO₂ P25.

IV CONSIDERAÇÕES FINAIS

Finalmente, as conclusões obtidas e sugestões para futuros trabalhos relacionados a este tema são descritos nos parágrafos procedentes, bem como todas as referências bibliográficas utilizadas no trabalho.



1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho foi desenvolvido em três etapas: síntese, caracterização e testes fotocatalíticos. A estratégia adotada para a síntese dos materiais tinha como proposta obter fotocatalisadores ativos na região do visível. As informações obtidas durante a caracterização foram correlacionadas à atividade dos catalisadores e comparadas às propriedades do catalisador comercial (TiO₂ P25), fazendo-se a ligação entre as várias etapas.

Os resultados obtidos através da fisissorção de N₂ evidenciaram a formação da estrutura mesoporosa típica do MCM-41, tanto para os materiais com adição de cromo como nos materiais silicatados puros. Ainda por esta técnica, observou-se a formação de poros maiores nas peneiras moleculares substituídas (Si/Cr=100), como consequência de uma desorganização da estrutura hexagonal, devido à dificuldade do cromo ocupar sítios do silício na MCM-41. Estes defeitos ocasionados pela presença de cromo foram comprovados por DRS-UV-Vis e FTIR. Por estas técnicas, observou-se que o cromo está ancorado na peneira molecular em sítios defeituosos como espécies monocromatos, através de uma reação de esterificação. Após a síntese dos suportes, a formação de TiO₂ mássico nas peneiras moleculares obtida pela impregnação com isopropóxido de titânio foi confirmada por análises de DRX e Raman, com evidências de uma boa dispersão do óxido na superfície da MCM-41. Com efeito, os testes fotocatalíticos foram favorecidos pelo maior contato Cr-TiO₂. As análises de RPE revelaram a formação de Cr³⁺ depois da impregnação e formação do TiO₂, o que resultou em uma proposta de formação desta espécie.

Os resultados de DRS-UV-Vis revelaram que a proposta de utilização dos fotocatalisadores substituídos por cromo e suportados com TiO₂ para testes era viável. Por estes resultados notou-se um deslocamento da energia do *gap* para aproximadamente 2,0 eV devido a heterojunção metal-semicondutor, favorecendo a utilização destes fotocatalisadores na região do visível.

Após a caracterização dos materiais, os fotocatalisadores foram testados, em escala de bancada, na degradação de compostos poluentes. Inicialmente, realizou-se um teste de viabilidade em meio aquoso, utilizando azul de metileno com o composto teste. Neste estudo, conclui-se que os fotocatalisadores propostos possuíam atividade na região do visível, já que houve conversão de 70% do AM quando se utilizou a peneira molecular 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100) iluminadas por lâmpadas halógenas, enquanto que com o TiO₂ P25 houve uma diminuição de 35% na concentração do composto teste, sob as mesmas condições.

Como a proposta era a utilização dos fotocatalisadores em fase gasosa, o tiofeno, um composto da classe dos COVS foi degradado num reator tubular, utilizando lâmpadas UV e visível. Nos testes sob irradiação UV, verificou-se a fotooxidação total do tiofeno para a peneira molecular 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100) e notou-se que a peneira molecular com menor razão Si/Cr, foi a que menos fotodegradou o tiofeno. A relevância na degradação foi atribuída à dispersão do TiO₂ numa maior área específica do suporte. Durante os testes fotocatalíticos na região do UV observou-se a presença de subprodutos de oxidação no cromatograma os quais, poderiam estar desativando os catalisadores.

Os testes fotocatalíticos na região do visível resultaram nas seguintes conclusões: a peneira molecular 20%TiO₂/Cr-MCM-41(50) converteu tiofeno em torno de 40%. Nas mesmas condições, o TiO₂ degradou 20% do tiofeno. Para a região do visível notou-se que a concentração de Cr⁶⁺ é mais crítica na determinação da atividade destes materiais, e é limitada pela maior interação Cr-TiO₂. Os resultados obtidos nesta última fase levaram a concluir que a finalidade principal do trabalho foi atingida, já que o catalisador proposto apresentou uma taxa de degradação significativa na região do visível.

Como conclusão geral, a utilização de peneiras moleculares substituídas por cromo e impregnadas com TiO₂ podem ser uma alternativa no melhor aproveitamento de luz solar, em estudos de fotodegradação de compostos poluentes em fase gasosa. Desta forma, o presente trabalho apresentou pontos inovadores na área de fotocatalise, principalmente no tocante a preocupação de se utilizar fontes de energia renováveis e baratas.

2 PERSPECTIVAS FUTURAS

Diante dos resultados obtidos e da escassez de trabalhos nesta área, aliada a demanda por novos materiais para serem aplicados na fotocatalise heterogênea, muitas são as perspectivas para continuidade deste trabalho. Como sugestões são enumeradas abaixo as seguintes propostas:

- ✓ Realizar estudos de dispersão (XPS) para verificar o nível de interação $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ nas peneiras moleculares substituídas, e correlacionar com a atividade fotocatalítica.
- ✓ Estudar o nível de lixiviação de cromo nas peneiras moleculares, para inferir sobre o risco ambiental. Neste caso, isto só é válido em testes em fase aquosa.
- ✓ Testar os materiais em outras reações utilizando compostos diferentes.
- ✓ Modelar os dados de degradação e validar a equação de L-H.
- ✓ Variar parâmetros importantes em testes fotocatalíticos, tais como umidade relativa, vazão (tempo de residência) e concentração de entrada do composto modelo.
- ✓ Verificar e monitorar a formação de subprodutos por técnicas espectroscópicas.
- ✓ Construir fotoreatores com maior autonomia de funcionamento e em escala maior do que a utilizada neste trabalho, verificando a possibilidade de utilizá-lo suportado nas paredes do reator.
- ✓ Testar os materiais sob luz visível na produção de hidrogênio para células combustíveis.

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBA, M. D.; LUAN, Z.H.; KLINOWSKI, J. *Titanosilicate Mesoporous Molecular Sieve MCM-41: Synthesis and characterization*. **J. Phys. Chem. A** . v.100 (6), p. 2178-2182. 1996.

ALBERICI, R.M. **Destrução de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea**. Campinas, 112 f. Tese de Doutorado (Instituto de Química). Universidade Estadual de Campinas. 1996.

ALBERICI, R.M.; CANELA, M. C.; EBERLIN M.N.; JARDIM, W. F. *Catalyst Deactivation in the Gas-Phase Destruction of Nitrogen-containing Organic Compounds Using TiO₂/UV-VIS*. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 30, p. 389-397. 2001.

ALBERICI, R.M.; JARDIM, W.F. *Photocatalytic Destruction of VOCs in the Gas-Phase Using Titanium Dioxide*. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 335 p. 1-19. 1997.

ANPO, M.; TAKEUCHI, M. *The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation*. **J. Catal.** v. 216, p. 505-516. 2003.

AWATE, S.V.; JACOB, N.E.; DESHPANDE S. S.; GAYDHANKAR, T. R.; BELHEKAR, A. A. *Synthesis, characterization and photo catalytic degradation of aqueous eosin over Cr containing Ti/MCM-41 and SiO₂-TiO₂ catalysts using visible light*. **J. Mol. Catal. A: Chem.** v. 226, p. 149-154. 2005.

BADAMALI, S.K.; P. SELVAM. **In: Recent Trends in Catalysis**, eds. V.Murugesan, B. Arabindoo and M. Palanichamy. v. p. 550. 1999.

BARRER, RM.; MACLEOD. *Activation of Montmorillonite by Ion Exchange and Sorption Complexes of Tetra-alkyl Ammonium Montmorillonites* **Trans. Farad. Soc.** v.51 (9), p 1290. 1955.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J.B.; SCHLENKER, J. L. *A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates*. **J. Am. Chem. Soc.** v. 114, p. 10834. 1992.

BEHERNS, P. *Mesoporous Inorganic Solids*. **Adv Mater.** v.5, p.127. 1993.

BELHEKAR, A A.; AWATE, S.V.;ANAND, R. *Photocatalytic activity of titânia modified mesoporous silica for pollution control*. **Catal. Commun.** v. 3, p 453-458. 2002.

BIZ, S.; OCCELLI, M.L. *Synthesis and characterization of mesostructured materials*. **Catal. Rev. Sci. Eng.**, v.40 (3), p. 329 - 407. 1998.

BLASCO, T.; CORMA, A.; NAVARO, M.T.; PARIENTE, J.P. *Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Ti-MCM-41 Structures* **J. Catal.** v. 156, p. 65-74. 1995

BONNIN, C.; LABORTE, A.; PAILLARD H. *Odor Nuisances Created by Sludge Treatment: Problems and Solutions*. **Water Sci. Technol.**, v. 22, p. 65-74. 1990.

BOUSSELHAM, E. et al. **Chem. Mater**, v. 9, p.1716. 1997.

BUCHER, G.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A. *A novel pathway for synthesis of submicrometer-size solid core/mesoporous shell silica spheres*. **Adv. Mater.** v. 10 (13), p. 1036. 1998.

- CAMBLOR, 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.* **Chem. Commun.** v. 8, p. 589-590. 1992.
- CANELA, M.C.; ALBERICI, R. M.; SOFIA, R. C. R.; EBERLIN, M. N.; JARDIM, W. F. *Destruction of Malodorous Compounds Using Heterogeneous Photocatalysis.* **Environ. Sci. Technol.**, v. 33, p. 2788-2792. 1999.
- CANELA, M.C.; ALBERICI, R.M.; JARDIM, W.F. *Gas Phase Destruction of H₂S using TiO₂/UV-Vis.* **J. Photochem. Photob.: Chem.**, v. 112 p. 73-80.1997.
- CARDONA, A.I.; et al. In: Actas SECAT'99, Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Eds: G. Blanco y C. Mira. Univ. Cádiz, 1999.
- CHAPUS, T.; TUEL, A.; TAARIT, Y, B.; NACCACHE C. *Synthesis and Characterization of a Chromium Silicalite-1 Zeolites.* v.14 (5), p. 349-355. 1994.
- CHATTERJEE, S.; SARKAR, S.; BHATTACHARYA. *Photodegradation of phenol by visible-light in the presence of colloidal Fe₂O₃.* **J. Photochem. Photobiol. A** . v. 81 (3), p. 199-203. 1994.
- CHEN, C. Y.; et al. *Studies on Mesoporous Materials II. Synthesis Mechanism of MCM-41.* **Microporous Mater.** v. 2, p. 27. 1993.
- CHEN, J. D.; HAANEPEN, M. J.; VAN HOOFF, J. H. C.; SHELDON, R. A. In: "Stud. Surf. Sci. Catal." (J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, and W.H. Oldrich, ds.) v. 84, p. 973. Elsevier, Amsterdam, 1995.
- CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E. *Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-Art.* **Wat. Res.**, v.34 (2), p. 366-377. 2000.
- CHO, C.H.; KWAK, J.H.; RYOO, R.; AHN, W.S.; JUNG, K.Y.; PARK, S.B. in: H. Chon, S.K. Ihm, Y.S. Uh (Eds.), *Progress in Zeolite and Mesoporous Materials*, Elsevier, Amsterdam, p. 1617. 1997.
- CORMA, A.; NAVARRO, M.T.; PARIENTE, J.P. *Synthesis Of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM-41 and its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons* **J. Chem. Soc., Chem. Commun**, v. 21, p.147-148. 1994.
- COX, P.A. **The Electronic Structure and Chemistry of Solids**; Ed.; Oxford Univ. Press, Oxford, 1987.
- DAI, Q.; HE, N.Y.; WENG, K.P. *Enhanced Photocatalytic Activity Of Titanium Dioxide Supported On Hexagonal Mesoporous Silica At Lower Coverage.* **J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.** v. 35 (1-2), p. 11-21. 1999.
- DAS, T. K.; CHAUDHARI, K.; NANDANAN, E.; CHANDWADKAR, A. J.; SUDALAI, A.; RAVINDRANATHAN, T.; SIVASANKER, S. *Cr-MCM-41-Catalyzed Selective Oxidation of Alkylarenes with TBHP.* **Tetrahedron Lett.** v. 38(20), p. 3631-3634. 1997.
- DAVIS, E.M.; SALDARRIAGA, C.; MONTES, C.; GARCEST, J.; CROWALR, C. *A molecular-sieve with 18-membered rings.* **Nature**, v. 331 (6158), p. 698 - 699. 1998.
- DAVIS, M.E.; MONTES, C.; GARCÉS, J. *Synthesis of VPI-5. Zeolite Synthesis*, Occelli, H.; Robson, H. Ed. American Chemical Society, Los Angeles, 291, 1989.

- DAVYDOV, L.; REDDY, E. P.; FRANCE P.; SMIRNIOTIS, P. G. *Transition-Metal-Substituted Titania-Loaded MCM-41 as Photocatalysts for the Degradation of Aqueous Organics in Visible Light*. **J. Catal.**, v. 203, p. 157–167. 2001.
- DEMEESTRE, K.; DEWULF, J.; DE WITTE B.; VAN LANGENHOVE, H. *Titanium Dioxide Mediated Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Gaseous Dimethyl Sulfide: Parameter Study and Reaction Pathways*. **Appl. Catal., B** v. 60, p. 95-108. 2005.
- DIBBLE, L.A.; RAUPP, G.B. *Kinetics of Gas-Solid Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene by Near UV Illuminated Titanium Dioxide*. **Catal. Lett.**, v. 4, p. 345-354. 1990.
- DUBOIS, M.; GULIK, K.T.; CABANE, B. *Growth of Silica Polymer in a Lamellar Mesophase*. **Langmuir**, v. 261, p.1299. 1993.
- ELLIS, A.B.; et al. **General Chemistry, A Materials Science Companion**; Ed.; American Chemical Society, Washington DC; 1993.
- ESTERMANN, M.; MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C.; MERROUCHE, A.; KESSLER, H. *A Synthetic Gallophosphate Molecular-Sieve With a 20-Tetrahedral-Atom Pore Opening*. **Nature**. v. 352, p. 320. 1991.
- FARIA, D. L. A. DE.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. *Uma Demonstração sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman*. **Quim. Nova** 319-323, 20(3), 1997.
- FOX, M. A.; DULAY, M. T. *Heterogeneous Photocatalysis*. **Chem Rev.** v 93, p342-357. 1993.
- FUJII, H.; OHTAKI, M.; EGUCHI, K. *Synthesis and photocatalytic activity of lamellar titanium oxide formed by surfactant bilayer templating*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120 (27). p. 6832-6833. 1998.
- FUJISHIMA, HONDA, K. *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. **Nature**. v. 238, p.37. 1972.
- GINZBURG, B. et al. *Identification of Oligosulfide Odorous Compounds and Their Source in the Lake of Galilee*. **Wat. Res.**, v. 32 (6), p. 1789-1800. 1998.
- GONTIER, S.; TUEL, A. *Synthesis and Characterization of Ti-containing Mesoporous Silicas*. **Zeolites**. v. 15, p. 601-610. 1995.
- GRATZEL, M. *Heterogeneous Photochemical electron Transfer*; CRC Press: Baton Rouge, FL, 1988.
- GREGG, S.J.; SING, K. S. W. *Adsorption, Surface and Porosity*. 2^a Ed., Academic Press, London. 1982.
- GROENEVELD, C.; WITTGEN, P. P. M. M.; VANKERSBERGEN, A.M.; MESTROM, P.L. M.; NUIJTEN, C.E.; SCHUIT, G. C. A. *Hydrogenation of Olefins and Polymerization of Ethene Over Chromium Oxide-Silica Catalysts .1. Preparation and Structure of the Catalyst*. **J. Catal.** v. 59, p. 153. 1979.
- GRUN, M, LAUER, I, UNGER, KK. *The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41*. **Adv Mater.** v. 9 (3), p. 254. 1997.
- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.Y.; BAHNEMANN, D.W. *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. **Chem. Rev.** v. 95, p. 69-96.1995.

HOFFMANN, R. **Solids and Surfaces**, Ed.; VCH Publishers; 1988.

HOGAN, J. P. **J. Polym. Sci.** v. 8, p. 2637. 1970.

HUANG, A.; CAO, L. X.; CHEN, J.; SPIESS, F. J.; SUIB, S. L.; OBEE, T. N.; HAY, S. O.; FREIHAUT, J. D.; *Photocatalytic degradation of triethylamine on titanium oxide thin films.* **J. Catal.** v. 188(1), p. 40-47. 1999.

HWANG, Y.; MATSUO, T.; HANAKI, K.; SUZUKI, N. *Identification and Quantification of Sulfur and Nitrogen Containing Odorous Compounds in Wastewater.* **Wat. Res.**, v. 29 (2), p. 711-718. 1995.

IRELAND, J.C.; KLOSTERMANN, P.; RICE, E.W. *Inactivation of Escherichia-Coli by Titanium-Dioxide Photocatalytic Oxidation.* **Appl Environ Microb.** v. 59 (5), p. 1668-1670. 1993.

IRELAND, J.C.; KLOSTERMANN, P.; RICE, E.W. *Inactivation of Escherichia-Coli by Titanium-Dioxide Photocatalytic Oxidation.* **Appl Environ Microb.** v. 59 (5), p. 1668-1670. 1993.

JUNGES, U.; et al. *MCM-41 as Support for small Platinum Particles: A catalyst for Low-Temperature Carbon Monoxide Oxidation.* **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** p. 2283. 1995.

KATO, S.; HIRANO, Y.; IWATA, M.; SANO, T.; TAKEUCHI, K.; MATSUZAWA, S. *Photocatalytic Degradation of Gaseous Sulfur Compounds by Silver-Deposited Titanium Dioxide.* **Appl. Catal., B.** v. 57, p. 109-115. 2005.

KATSUNA et al. *Heterogeneous photochemical reactions between volatile chlorinated hydrocarbons (trichloroethene and tetrachloroethene) and titanium dioxide.* **Atmos. Environ.** 1993.

KHAIRUTDINOV, R. F. *Physical chemistry of nanocrystalline semiconductors* **Colloidal J.** v. 59, p. 535-548. 1997.

KOYANO, K.A.; TATSUMI, T. *Synthesis of titanium-containing MCM-41* **Microporous Mater**, v. 10 (4-6), p. 259. 1997.

KOZLOV, D.V.; VORONTSOV, A.V.; SMIRNIOTIS, P. G.; SAVINOV, E.N. *Gas-phase photocatalytic oxidation of diethyl sulfide over TiO₂: kinetic investigations and catalyst deactivation.* **Appl. Catal., B.** v. 42 p. 77-87. 2003.

KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W.J.; VARTULI, J.C.; BECK, J.S. *Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism.* **Nature**, v. 359 (6397), p. 710-712. 1992.

KU, Y.; MA, CHI-MING, YUNG-SHUEN SHEN. *Decomposition of gaseous trichloroethylene in a photoreactor with TiO₂-coated nonwoven fiber textile.* **Appl. Catal B.** v. 34, p. 181-190. 2001.

KUO, W.S.; HO, P.H. *Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water.* **Chemosphere.** v. 45(1), p.77-83. 2001.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas.** Ed.; Edgard Blucher. 3^a ed. 563 p., São Paulo, Brasil; 2000.

LEWIS, N.S.; ROSENBLUTH, M.L.; **Photocatalysis, Fundamentals and Applications**; N. Serpone, E. Pelizzetti, cap. 3 e 4, Eds.; John Wiley, New York, 1989.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J.T.J. *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results.* **Chem. Rev.** v. 95, p. 735-758. 1995.

- MAMBRIM, J. S. T.; et al. *Synthesis and Characterization of Chromium Silicalite*. **Chem. Mater.** v. 5, p. 166-173. 1993.
- MARTÍNEZ, A. I.; ACOSTA, D. R.; LOPEZ, A. A. *Effect of deposition methods on the properties of photocatalytic TiO₂ thin films prepared by spray pyrolysis and magnetron sputtering*. **J. Phys. Condens. Matter.** v.16., p. 2335-2344. 2004.
- MATTHEWS, R.W. *Environment: photochemical and photocatalytic process. Degradation of organic Compounds*. In: Photochemical conversion and storage of solar energy. Kluwer Academic Publishers Netherlands, p. 427-449. 1991.
- MATTHEWS, R.W. *Purification of Water with near-UV Illuminated-Suspensions of Titanium dioxide*. **Water Res.**, v. 24, p. 653-660. 1990.
- MCDANIEL, M. P. *Supported Chromium Catalysts for Ethylene Polymerization*. **Adv. Catal.** v. 33, p. 47. 1985.
- MCDANIEL, M. P. *The State of Cr(VI) on the Phillips Polymerization Catalyst .4. Saturation Coverage*. **J. Catal.** v. 76, p. 37. 1982.
- NOGUEIRA, R.F.P.; GUIMARÃES, J.R. *Processos Oxidativos Avançados: uma alternativa para o tratamento de efluentes*. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 3 (3-4) p. 97-100. 1998.
- NOGUEIRA,.; JARDIM, W. F. *A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental*. **Quim. Nova.** v. 21(1), p. 69-72. 1998.
- OLIVEIRA, A. C.; RANGEL M. C.; FIERRO, J. L. G.; REYES, P.; OPORTUS, M. *Efeito do Cromo nas Propriedades Catalíticas da MCM-41*. **Quim. Nova.** v. 28 (1), p. 37-41. 2005.
- PAL, B.; SHARON, M. *Photocatalytic degradation of salicylic acid by colloidal Fe₂O₃ particles* **J. Chem. Technol. Biotechnol.** v.73 (3), p. 269 - 273.1998.
- PANAYOTOV, D.; YATES, J.T., *Electron exchange on TiO₂-SiO₂ photocatalysts during O-2 and organic molecule adsorption - the role of adsorbate electrophilicity* **Chem. Phys. Lett.** v. 381, p. 154-162. 2003.
- PARRA, S. SARRIA, V.; MALATO, S.; PERINGER, P.; PULGARIN C. *Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon*. **Appl. Catal. B.** v. 27 p. 153-168. 2000.
- PERAL, J.; OLLIS, D.F. *TiO₂ Photocatalyst Deactivation by Gas-Phase Oxidation of Heteroatom Organics*. **J. Molec. Catal. A: Chem.**, v. 115 p. 347-354. 1997.
- PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. *Photoassisted Heterogeneous Catalysis - The Degradation of Trichloroethylene in Water*. **J. Catal.** v. 82 (2), p. 404-417. 1983.
- REDDY, A.P.; DAVYDOV, L.; SMIRNIOTIS, P.G. *Synthesis, characterization and photocatalytic activity of titania loaded Cd-MCM-41*. **Catal. Lett.** v.79, p.1-4. 2002.
- REDDY, A.P.; SUN, B.; SMIRNIOTIS, P.G. *Transition Metal Modified TiO₂-Loaded MCM-41 Catalysts for Visible and UV-Light Driven Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants*. **J. Phys. Chem. B.** v.108, p.17198-17205. 2004.
- 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.** v. 165, p. 51-58. 2004.

- ROGER, A.; WALLAU, M.; ARENDS I. W. C. E.; SCHUCHARDT, U. *Heterogeneous Catalysts for Liquid-Phase Oxidations: Philosophers' Stones or Trojan Horses?* **Acc. Chem. Res.** v. 31, p. 485-493. 1998.
- ROUQUEROL, D.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER K. K. *Recommendations for the characterization of Porous Solids.* **Pure Appl. Chem.** v.66, p.1739. 1994.
- SAKTHIVEL A.; SELVAM P. *Mesoporous (Cr)MCM-41: A Mild and Efficient Heterogeneous Catalyst for Selective Oxidation of Cyclohexane.* **J. Catal.** v. 211, p. 134-143. 2002
- SAKTHIVEL, A.; BADAMALI, SK.; SELVAM, P. *Catalytic oxidation of alkylaromatics over mesoporous (Cr)MCM-41.* **Catal. Lett.** v. 80 (1-2), p. 73-76. 2002.
- SAKTHIVEL, A.; DAPURKAR, S.E.; SELVAM,P. *Mesoporous (Cr)MCM-41 and (Cr)MCM-48 molecular sieves: promising heterogeneous catalysts for liquid phase oxidation reactions.* **Catal. Lett.** v. 77(1-3). 2001.
- SÁNCHEZ, B.; CARDONA, A. I.; ROMERO, M.; AVILA, P.; BAHAMONDE, A. *Influence of Temperature on Gas-Phase Photo-Assisted Mineralization of TCE Using Tubular And Monolithic Catalysts.* **Catal. Today** ,v. 54, p. 369-377. 1999.
- SANTAMARIA-GONZÁLEZ, J. *Catalytic behaviour of chromium supported mesoporous MCM-41 silica in the oxidative dehydrogenation of propane.* **Catal. Lett.** v. 64, p. 209-214. 2000.
- SAYARI, A. *Periodic Mesoporous Materials: Synthesis, Characterization and Potencial Applications.* **Stud. Surf. Sci. Catal.** v. 102, p.1-46. 1996.
- SCHWARZ, S.; CORBIN, D. R.; VEGA, A. J. In *Materials Research Society Symposium Proceedings*; Lobo, R. F., Beck, J. S., Suib, S. L., Corbin, D. R., Davis, M. E., Iton, L. E., Zones, S. I., Eds.; Materials Research Society: Pittsburgh, PA, 1996; Vol. 431, p 137.
- SERPONE, N.; LAWLESS, D.; DISDIER, J.; HERRMANN, J. M. *Spectroscopic, photoconductivity, and photocatalytic studies of TiO₂ colloids - naked and with the lattice doped with Cr³⁺, Fe³⁺, and V⁵⁺ cations* **Langmuir.**, v.10 (3), p. 643 - 652. 1994.
- 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.** v. 57 (4), p. 603-619. 1985.
- SMART, L.; MOORE, Y. E. A. **Química del estado Sólido: Una introducción**; Ed.; Wesley, Iberoamericana, Wilmington, USA; 1995.
- SMET, E.; LENS, P.; VAN LANGENHOVE, H. *Treatment of Waste Gases Contaminated with Odorous Sulfur Compounds.* **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.**, v. 28 (1), p. 89-117. 1998.
- STANFORD, U.; GRAY, K. A.; KAMAT, P. V. *Radiolytic an TiO₂-assited Photocatalytic Degradation of 4-chlorophenol. A Comparative Study.* **J. Phys. Chem.** v. 98, p. 6343-6351. 1994.
- STORCK, S.; BRETINGER, H.; MAIER, W. F. *Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis.* **Appl. Catal., A.** v. 174, p. 137-46. 1998.
- SUBRAHMANYAM, C.H.; LOUIS, B.; RAINONE, F.; VISWANATHAN, B.; RENKEN, A.; VARADARAJAN, T. K. *Catalytic oxidation of toluene with molecular oxygen over Cr-substituted mesoporous materials.* **Appl. Catal., A.** v. 241. p. 205-215. 2003.

SUZUKI, K.; STOH, S.; YOSHIDA, T. *Photocatalytic Deodorization on TiO₂ Coated Honeycomb Ceramics*. **Denki Kagaku**, v. 59 (6), p.521-523. 1991.

TAKEUCHI, M.; YAMASHITA, H.; MATSUOKA M.; ANPO M.; HIRAO T.; ITOH N.; IWAMOTO, N. *Photocatalytic decomposition of NO under visible light irradiation on the Cr-ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst*. **Catal. Lett.** v. 67, p. 135-137. 2000.

VARTULI, J.C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; MCCULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W. *Effect of surfactant silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular-sieves - inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications*. **Chem. Mater**, v.6 (12), p. 2317 - 2326. 1994.

VORONTSOV, A V.; SAVINOV, E. N.; LION, C.; SMIRNIOTIS, P. G. *TiO₂ reactivation in photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide in a coil reactor*. **Appl. Catal B.** v. 44, p. 25-40. 2003.

VORONTSOV, A V.; SAVINOV, E. V.; DAVYDOV, L.; SMIRNIOTIS, P. G. *Photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide over TiO₂*. **Appl. Catal B.** v. 32, p. 11-24. 2001.

VORONTSOV, A.V.; SAVINOV, E.N.; KURKIN, Y E.N. *Study of TiO₂ Deactivation During Gaseous Acetone Photocatalytic Oxidation*. **J. Catal.** v. 186(2), p. 318-324. 1999.

VUURMAN, M. A.; WACHS, I. E.; STUFKENS D. J. *Characterization of Chromium-Oxide Supported On Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, and SiO₂ Under Dehydrated Conditions*. **J. Mol. Catal. A: Chem.** v. 80 (2), p. 209-227. 1993.

WANG, J.; UMA, S.; KLABUNDE, K.J. *Visible light photocatalytic activities of transition metal oxide/silica aerogels*. **Microporous Mesoporous Mater.** v. 75. p. 143-147. 2004.

WECKHUYSSEN, B. M.; SCHOONHEYDT, R.A. *Chemistry and spectroscopy of chromium in zeolites*. **Studies in Surface Science and Catalysis.** v. 84, p. 965-972. 1994.

WECKHUYSSEN, M. B.; WACHS, I. E.; SCHOONHEYDT, R. A. *Surface Chemistry and Spectroscopy of Chromium in Inorganic Oxides*. **Chem. Rev.**, v. 96, p. 3327-3349. 1996.

WENT, GT.; OYAMA, S.T.; BELL, A.T. J. *Laser Raman-Spectroscopy of Supported Vanadium-Oxide Catalysts*. **Phys. Chem.** 1990. 94. 4240.

XIE, Y.; YUAN, C. *Photocatalysis of neodymium ion modified TiO₂ sol under visible light irradiation*. **Short communication. Applied Surface Science.** v. 221, p. 17-24. 2004.

XU Y, M.; LANGFORD, C, H. *Enhanced photoactivity of a titanium(iv) oxide-supported on zsm5 and zeolite-a at low-coverage*. **J. Phy. Chem.** v. 99 (29), p. 11501-11507. 1995.

YAMASHITA, H.; ANPO, M. *Local structures and photocatalytic reactivities of the titanium oxide and chromium oxide species incorporated within micro- and mesoporous zeolite materials: XAFS and photoluminescence studies*. **Current Opinion in Solid State and Materials Science.** v. 7, p. 471-481. 2003.

YANAGISAWA, T.; SHIMIZU, T.; KURODA, K.; KATO, C. *The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and their Conversion to Microporous Materials*. **Bull. Chem. Soc. Japan.** v.63, p. 988. 1990.

YANG, Y.; WU, Q.Y.; GUO, Y. H.; HU, C. W.; WANG, E. *Efficient degradation of dye pollutants on nanoporous polyoxotungstate–anatásio composite under visible-light irradiation.* **J. Mol. Catal. A: Chem.** v. 225, p. 203-212. 2005.

YING, J. Y.; MEHNERT, C.P.; WONG, M.S. *Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials.* **Angew. Chem., Inter.** Ed. 38. p. 56. 1999.

YUAN, Z. Y.; WANG, J. Z.; ZHANG, Z. L.; CHEN, T. H.; LI, H. X. *Vanadium- and chromium-containing Mesoporous MCM-41 Molecular Sieves with Hierarchical Structure.* **Microporous Mater.** v. 43, p. 227-236. 2001.

ZAHN, J. A.; HATFIELD, J. L.; DO, Y. S.; DISPIRITO, A. A.; LAIRD, D. A.; PFEIFFER, R. L. *Characterization of Volatile Organic Emissions and Wastes from a Swine Production Facility.* **J. Environ. Qual.**, v. 26, p. 1687-1696. 1997.

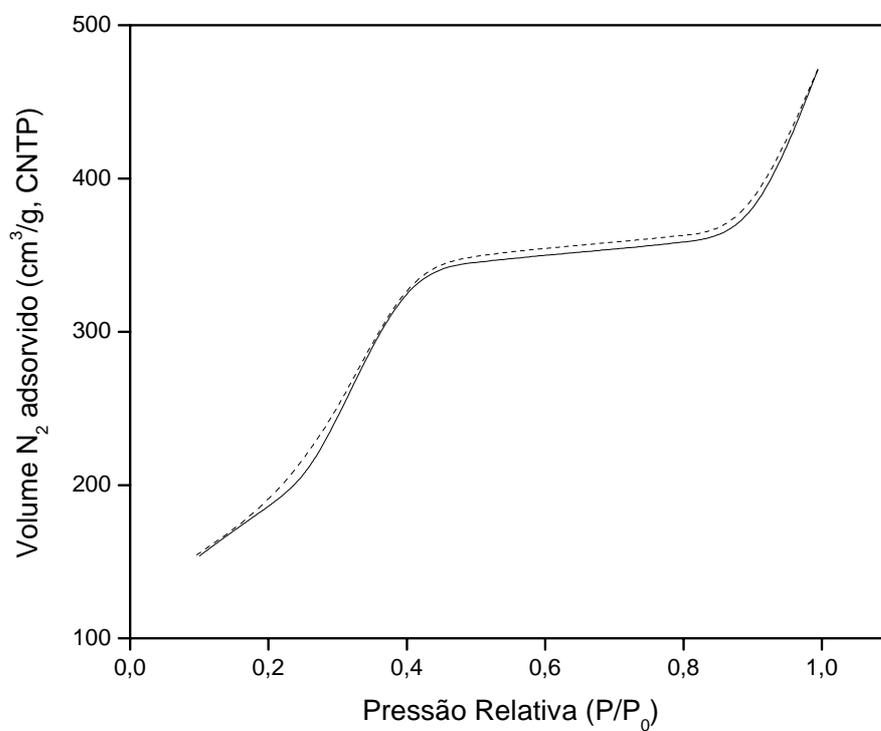
ZECCHINA, A.; GARRONE, E.; GHIOTTI, G.; MORTERRA, C.; BORELLO, E. *Chemistry of Silica Supported Chromium Ions Characterization of Samples.* **J. Phys. Chem.** v. 79, p. 966-972. 1975.

ZHU, Z.; CHANG, Z.; KEVAN, L. *Synthesis and Characterization of Mesoporous Chromium-Containing Silica Tube Molecular Sieves CrMCM-41.* **J. Phys. Chem. B.** v. 103, p. 2680-2688. 1999.

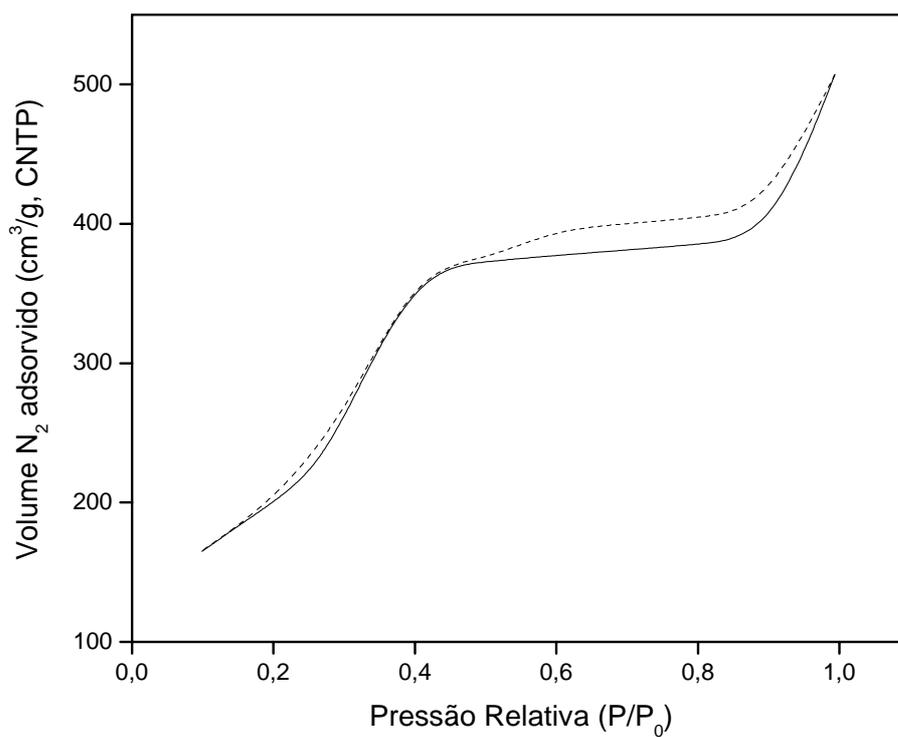
ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. *Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO₂.* **Quim. Nova.** v. 21(3), p. 319-325. 1998.

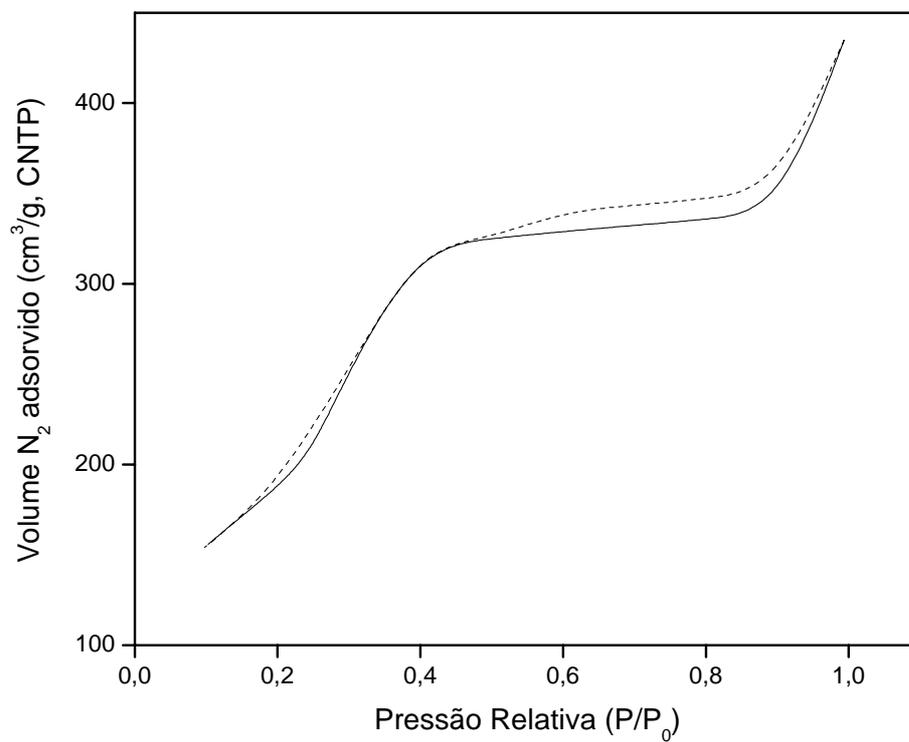
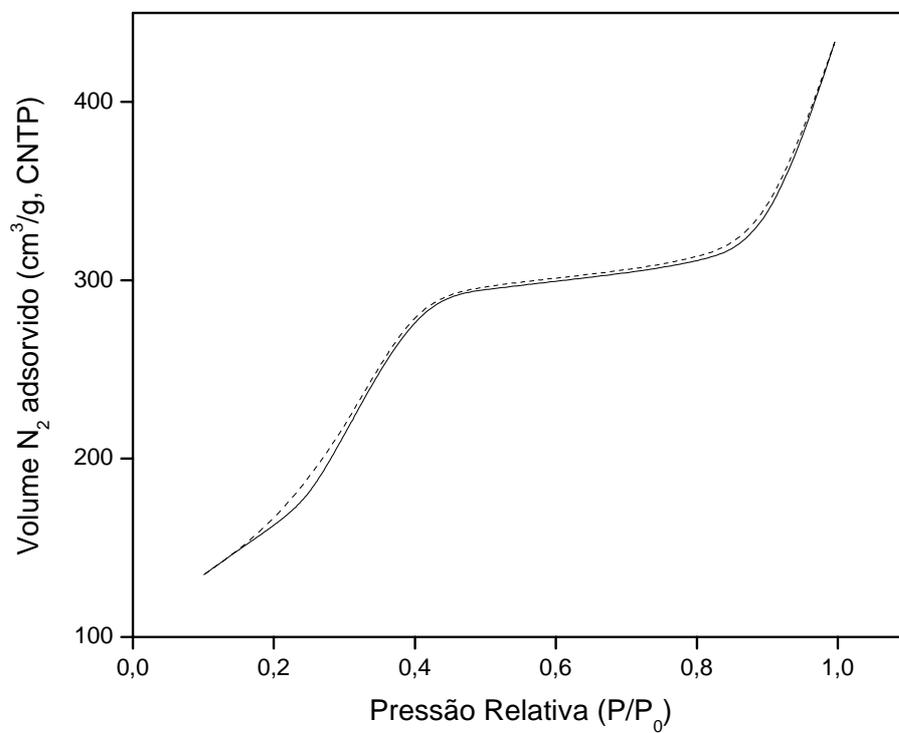
4 ANEXOS

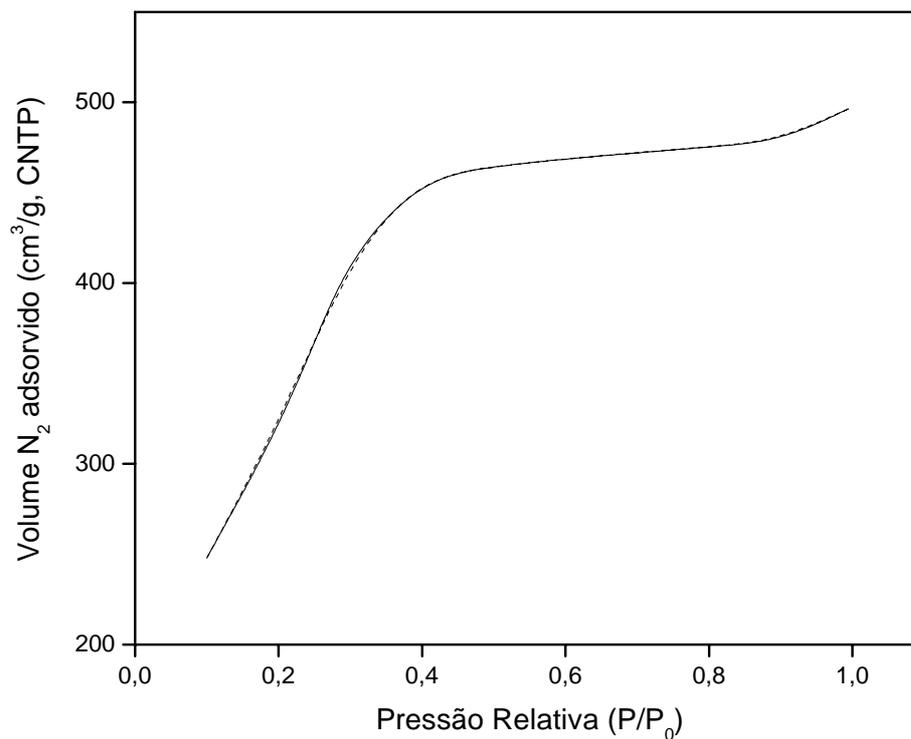
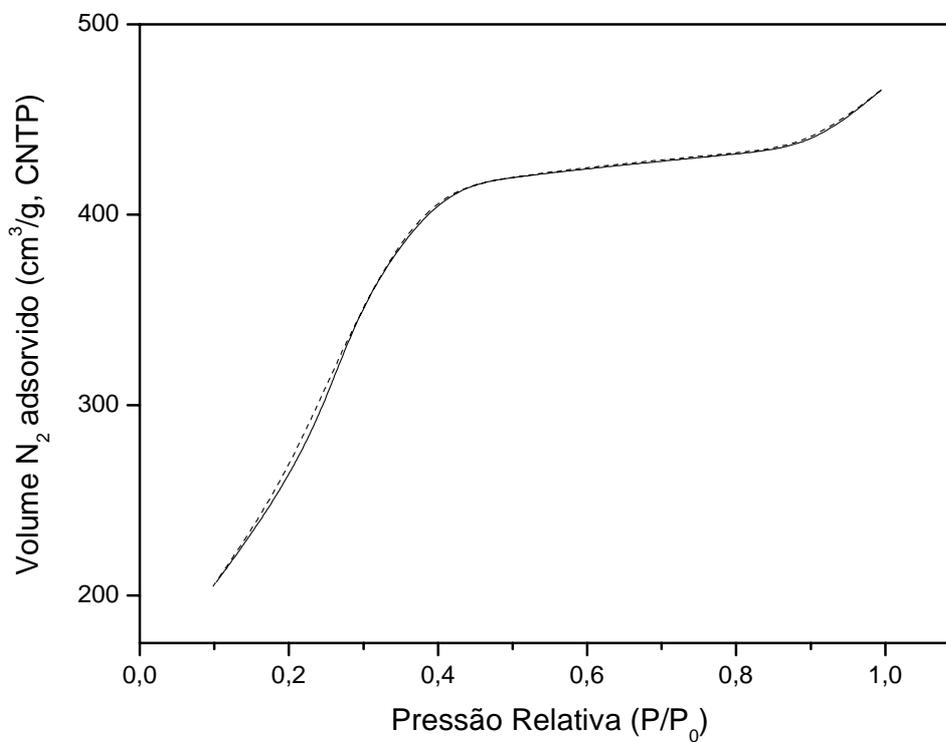
ANEXO A – Isoterma adsorção-dessorção de N₂ para Cr-MCM-41(50).

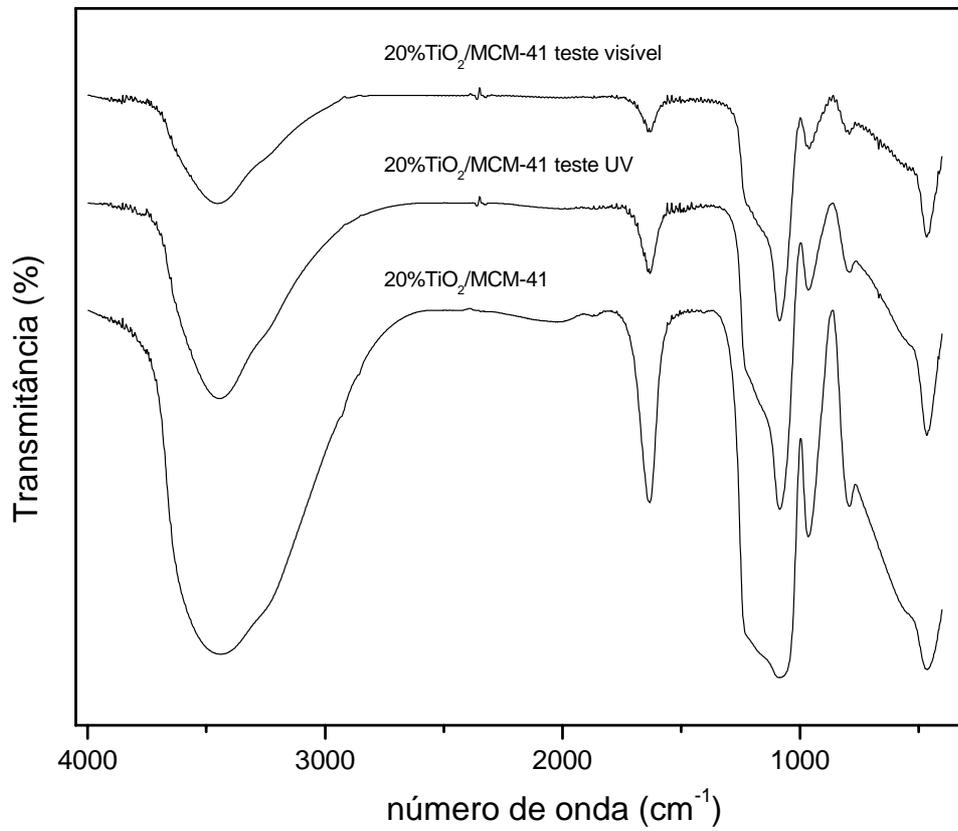
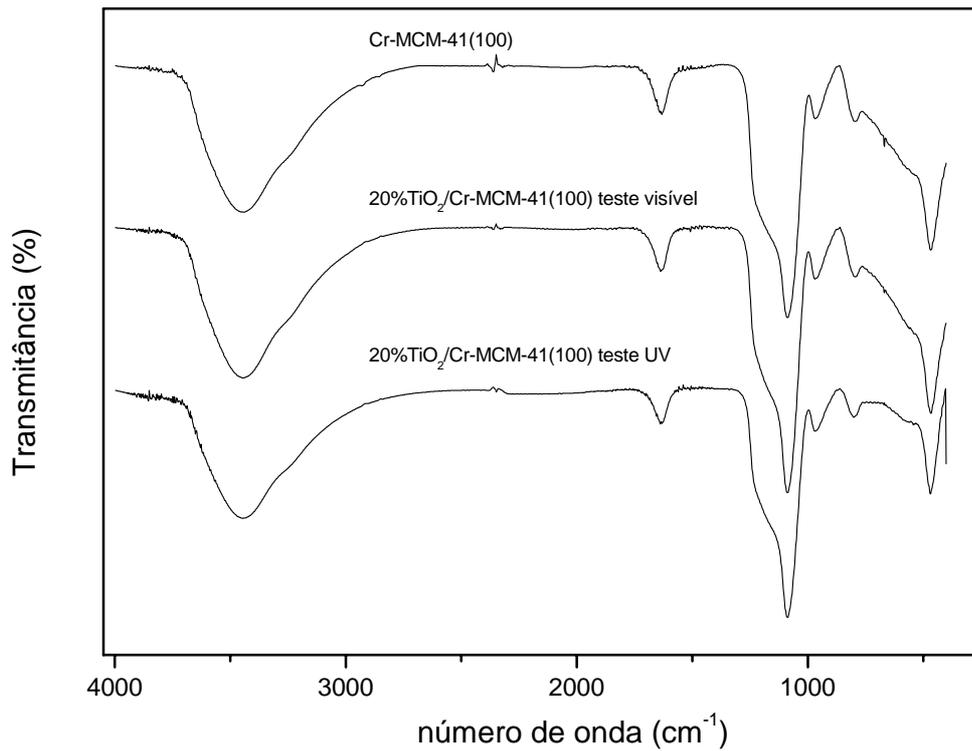


ANEXO B – Isoterma adsorção-dessorção de N₂ para Cr-MCM-41(100).

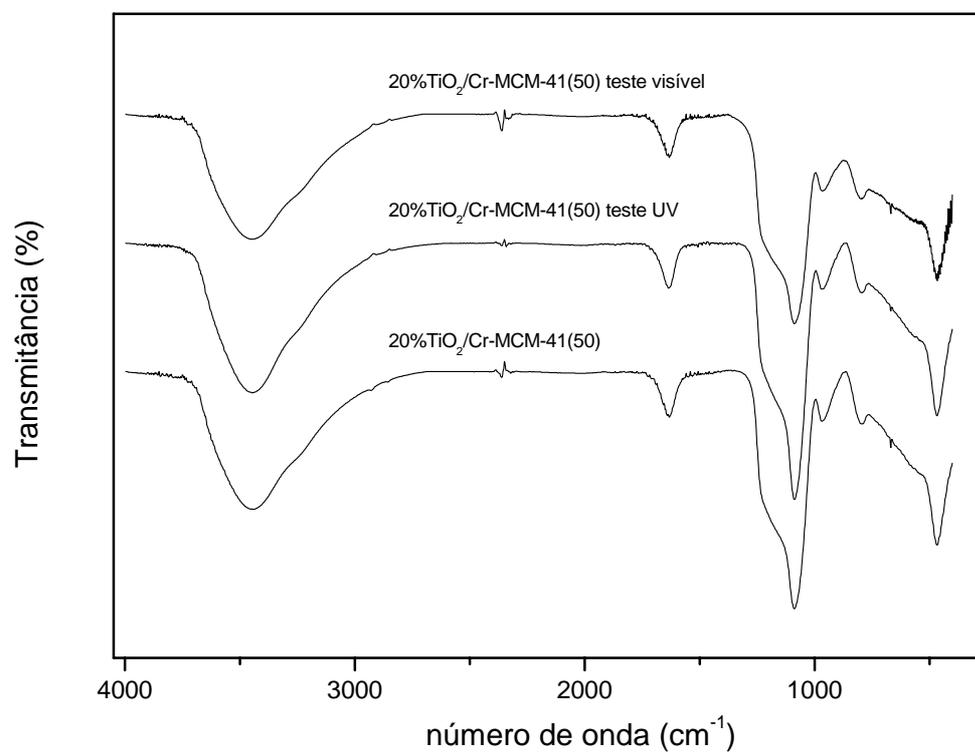


ANEXO C – Isoterma adsorção-dessorção de N₂ para 10%TiO₂/Cr-MCM-41(100).ANEXO D – Isoterma adsorção-dessorção de N₂ para 10%TiO₂/Cr-MCM-41(50).

ANEXO E – Isoterma adsorção-dessorção de N₂ para MCM-41.ANEXO F – Isoterma adsorção-dessorção de N₂ para 10%TiO₂/MCM-41.

ANEXO G – Espectro FTIR das Amostras 20%TiO₂/MCM-41 após os Testes Fotocatalíticos.ANEXO H – Espectro FTIR das Amostras 20%TiO₂/MCM-41(100) após os Testes Fotocatalíticos.

ANEXO I – Espectro FTIR das Amostras 20%TiO₂/MCM-41(50) após os Testes Fotocatalíticos.



ANEXO J – Espectro FTIR das Amostras TiO₂ após os Testes Fotocatalíticos.

