

FUNCIONALIZAÇÃO DO SILICATO LAMELAR PARA APERFEIÇOAMENTO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS

Mayara M. Teixeira¹; Jayne S. Martins¹; Ana C. S. Alcântara¹

¹ Departamento de Química (DEQUI), Universidade Federal de Maranhão (UFMA), São Luís - MA, Brasil.

Palavras-Chave: Filossilicato, Adsorção, Fotocatálise.

Introdução

A presença de poluentes orgânicos nos recursos hídricos tornou-se um grande problema ambiental, uma vez que afeta diretamente o meio ambiente e a saúde do homem (Baaloudj, O. *et al.* 2021). E para solucionar este problema, a fotocatalise apresenta vantagens uma vez que remove completamente ou reduz a presença de contaminantes orgânicos em sistemas aquáticos. Além de ser uma tecnologia energeticamente favorável, uma vez que os materiais podem ser fotoativados por luz visível, visando o uso da energia solar como fonte de ativação (Trench, A. B. *et al.*, 2020).

Para que o processo de fotocatalise seja viável e aplicado industrialmente, é necessário que seja de baixo custo e ecologicamente correto. Assim, o silicato lamelar magadiíta é promissor, pois é um mineral que foi descoberto no Lago Magadi e que também pode ser obtido de forma sintética por meio de reagentes químicos puros e de baixo custo (Krysiak, Y. *et al.*, 2021). O mineral magadiíta apresenta alta estabilidade térmica e química, sendo de baixo custo e ecológico, além de apresentar grupos silanóis na superfície que podem interagir com diferentes estruturas, e possui propriedade de intercalação de diferentes espécies neutras e catiônicas em solução (Krysiak, Y. *et al.*, 2021). Diante disso, vem sendo aplicado na área da catálise e como material adsorvente para tratamento de efluentes (Santos, T. G. *et al.*, 2023). Assim, a funcionalização do silicato lamelar magadiíta com um semicondutor é de grande interesse para a remoção de contaminantes orgânicos em meios aquáticos.

Neste contexto, o semicondutor ortofosfato de prata (Ag_3PO_4) tem despertado especial interesse devido à alta eficiência fotocatalítica sob irradiação de luz visível (Geng, T. A. O.; Zhang, S.; Chen, Y. A. O. 2020). Essa característica é proveniente do valor de *band gap* estreito em torno de 2,36 eV, que confere a vantagem de absorver a luz solar na faixa visível (Geng, T. A. O.; Zhang, S.; Chen, Y. A. O. 2020). Assim, como forma de otimizar e melhorar o processo oxidativo avançado para degradação de poluentes orgânicos este trabalho tem como objetivo funcionalizar o silicato lamelar com o semicondutor Ag_3PO_4 para aprimorar as propriedades de remoção do poluente Rodamina B, no intuito de obter um material de baixo custo e ecologicamente correto para aplicação na descontaminação de águas residuais.

Material e Métodos

Para a funcionalização do mineral magadiíta foi realizado uma dispersão do mineral em água destilada no banho ultrassônico por 30 min. Após, foi gotejado solução contendo íons de Ag^+ (0,12 mol/L). A mistura foi aquecida a 30 °C e foi gotejado uma solução contendo íons PO_4^{3-} (0,02 mol/L) na mesma temperatura. O precipitado obtido foi mantido em agitação magnética por 120 min mantendo a temperatura a 30 °C. Então foi lavado com água destilada e seco a 60 °C por 12 h. O produto obtido foi denominado $Ag_3PO_4/Na-MAG$.

O material foi caracterizado por difração de raios X (DRX) em um equipamento da marca Bruker (modelo D8 Advance) equipado com tubo de radiação $K\alpha$ do Cu de $\lambda = 1,5416$ Å; tensão de 40 kV; corrente de 40 mA e intervalo de 5°- 70°. O espectro de infravermelho foi registrado por um espectrômetro Ram II da Bruker, modelo Vertex 70. A amostra foi analisada em pastilha de KBr nos seguintes parâmetros: faixa de trabalho de 2000 a 400 cm^{-1} ; número de varreduras de 60 e resolução de 2 cm^{-1} .

Para a análise da atividade fotocatalítica o material funcionalizado foi avaliado usando o corante rodamina B (RhB) como poluente modelo em dispersões aquosas. Então, 10 mg do fotocatalisador foi disperso em 50 mL de RhB (10^{-5} mol.L⁻¹) no banho ultrassônico por 5 min no escuro. Em seguida, foi realizado o teste de equilíbrio de adsorção/dessorção entre o poluente e o fotocatalisador em contínua agitação no escuro por 60 min e em determinados intervalos de tempo alíquotas foram analisadas. O processo de fotocatalise foi realizado com lâmpada de vapor de mercúrio (marca Empalux, 125 W) e em tempos predeterminados alíquotas foram retiradas, centrifugadas e analisadas com um espectrofotômetro digital UV-Vis com Scan (Kasuki, IL-593) com o monitoramento do poluente no comprimento de onda de 553 nm para o corante RhB.

Resultados e Discussão

As técnicas de difração de raios X e espectroscopia de infravermelho mostraram que houve a modificação do silicato lamelar magadiíta com o semicondutor Ag_3PO_4 . A Figura 1a mostra os picos de difração correspondentes ao semicondutor com estrutura cubica e grupo espacial $P-43n$ de acordo com a ficha JCPDS No. 6-505. Além disso, pode-se observar que a técnica de DRX não mostrou picos de difração correspondentes ao silicato lamelar, diante disso, foi necessário realizar a medida de espectroscopia de infravermelho para observar as vibrações correspondentes aos átomos de silício e oxigênio presentes na estrutura da magadiíta.

A Figura 1b mostra bandas características tanto do semicondutor quanto do silicato lamelar. Assim, a banda em 3570 cm^{-1} corresponde as vibrações de OH presentes na superfície da magadiíta (Júnior, A. J. S. F. *et al*, 2021). Em 1300 cm^{-1} tem-se a vibração atribuída ao alongamento assimétrico da ligação Si-O-Si, e em 950 cm^{-1} correspondente ao estiramento simétrico da ligação Si-O⁻ (Júnior, A. J. S. F. *et al*, 2021). Enquanto que as bandas de vibração em 815 e 786 cm^{-1} correspondem ao alongamento da ligação Si-O-Si e as bandas em 620 e 575 cm^{-1} é atribuído ao estiramento isolado e duplo presente na ligação Si-O-Si da estrutura da magadiíta (Júnior, A. J. S. F. *et al*, 2021). Para o semicondutor Ag_3PO_4 é observado as vibrações em 946 e 545 cm^{-1} que está relacionado ao alongamento simétrico e assimétrico das vibrações

de flexão do grupo O=P-O (Hamrouni *et al*, 2020). Além disso, o material funcionalizado apresentou deslocamento das bandas para maiores valores de número de onda, isso nos fornece indícios da interação entre ambos os materiais.

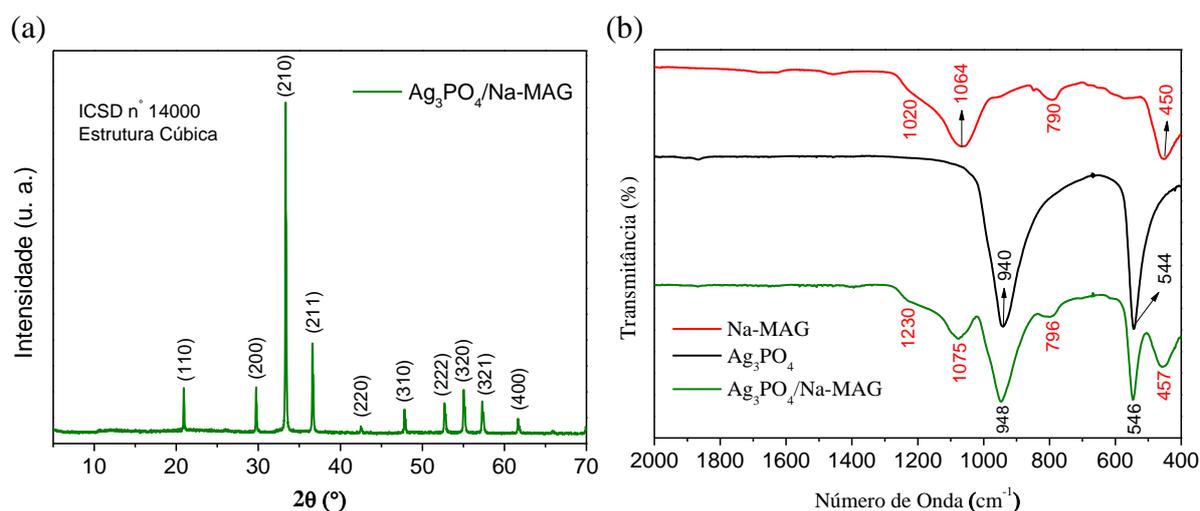


Figura 1 – (a) Padrão de DRX da amostra $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Na-MAG}$; (b) Espectro de infravermelho para Na-MAG, Ag_3PO_4 e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Na-MAG}$.

Uma vez que foi comprovado por DRX e espectroscopia de infravermelho o sucesso da funcionalização do silicato lamelar Na-MAG com o semicondutor Ag_3PO_4 . Então, o material foi submetido ao processo de adsorção e fotocatalise usando o corante RhB como contaminante (Figura 2). No processo de adsorção foi visto que ambos os materiais não apresentaram adsorção significativa do contaminante RhB, mesmo após 60 min de contato (Figura 2a). Então, ambos os materiais foram ativados com luz visível, no qual pode-se observar que as amostras apresentaram comportamento fotocatalítico (Figura 2b). Após o tempo de 60 min, o silicato lamelar apresentou um total de remoção de 16,76% e após a funcionalização tem-se um aumento da porcentagem de remoção para 61%, sendo três vezes mais eficiente. Pode-se notar que após a modificação do silicato lamelar com o semicondutor, houve a inserção de sítios ativos que atuaram no processo de fotodegradação do contaminante. Assim, foi observado uma alta porcentagem de remoção do contaminante após 60 min. Destarte, o material funcionalizado $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Na-MAG}$ é promissor para ser empregado na remediação ambiental, além de apresentar vantagens devido ao seu baixo custo.

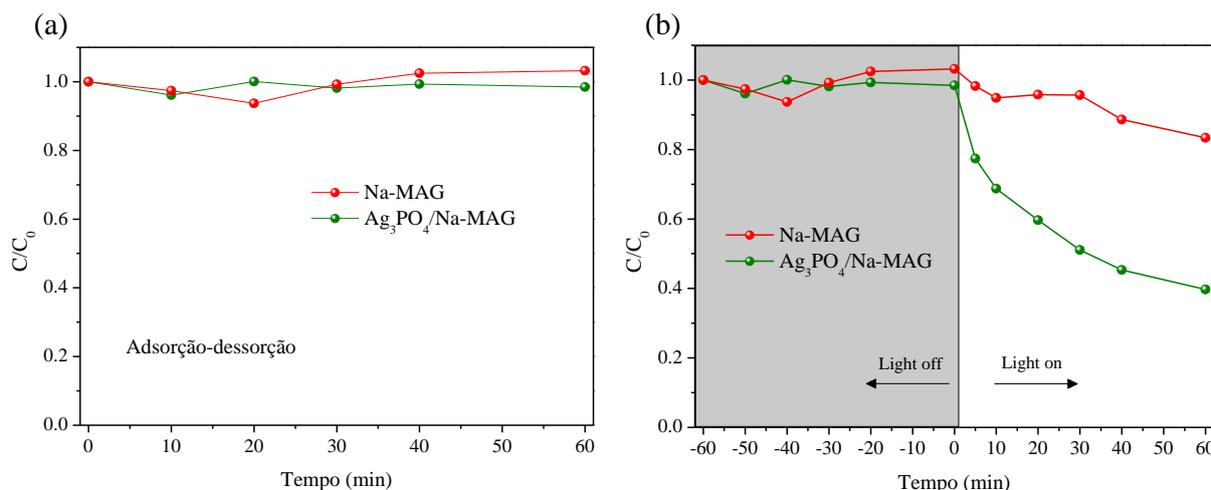


Figura 2 – (a) Teste de adsorção e dessorção e (b) Teste de fotocatalise para Na-MAG e $Ag_3PO_4/Na-MAG$.

Conclusões

As propriedades do silicato lamelar magadiíta foram aprimoradas por meio da funcionalização com o semicondutor Ag_3PO_4 . As técnicas de DRX e Infravermelho confirmaram o sucesso da modificação do silicato lamelar, uma vez que pode-se notar os planos de difração do semicondutor e as bandas de vibração de ambos materiais (Ag_3PO_4 e Na-MAG). O teste de adsorção e fotocatalise foram realizados considerando uma massa de 10 mg para 50 mL de solução de rodamina B, na qual pode-se notar que o material funcionalizado é promissor para a remoção do corante. Após 60 min de ativação, o $Ag_3PO_4/Na-MAG$ apresentou uma eficiência de remoção três vezes maior que mineral. A melhor resposta fotocatalítica está relacionada com a inserção de sítios ativos no silicato lamelar que foram eficientes para o processo de remoção do contaminante rodamina B. Destarte, o mineral funcionalizado mostrou ser interessante para futuras aplicações na remediação ambiental, além de apresentar vantagens pelo seu baixo custo.

Agradecimentos

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Tecnológico - FAPEMA

Referências

Baaloudj, O.; Assadi, I.; Nasrallah, N.; El Jery, A.; Khezami, L.; Assadi, A. A. Simultaneous removal of antibiotics and inactivation of antibiotic-resistant bacteria by photocatalysis: A review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 42, p. 102089, 2021.

Geng, T. A. O.; Zhang, S.; Chen, Y. A. O. Study on the synthesis and photocatalysis of Ag_3PO_4 polyhedral microcrystals. *Bulletin of Materials Science* **2020**, 43 (1).

Hamrouni, A.; Azzouzi, H.; Rayes, A.; Palmisano, L.; Ceccato, R.; Parrino, F. Enhanced Solar Light Photocatalytic Activity of Ag Doped $TiO_2-Ag_3PO_4$. *Composites. Nanomaterials (Basel)*, 10 (4), 2020.



Júnior, A. J. S. F.; Sodré, W. C.; Soares, B. E. C. F.; Bezerra, C. W. B.; Rojas, A.; Carvajal, J. P.; Alcântara, A. C.S. In situ Assembling of Layered Double Hydroxide to Magadiite Layered Silicate with Enhanced Photocatalytic and Recycling Performance. **Applied Surface Science**, 569, 151007, 2021.

Krysiak, Y.; Maslyk, M.; Silva, B. N.; Plana-Ruiz, S.; Moura, H. M.; Munsignatti, E. O.; Vaiss, V. S.; Kolb, U.; Tremel, W.; Palatinus, L.; Leitão, A. A.; Marler, B.; Pastore, H. O. The Elusive Structure of Magadiite, Solved by 3D Electron Diffraction and Model Building. **Chemistry of Materials**, 33, 3207-3219, 2021.

Santos, T. G.; Assis, G. C.; Silva, A. O. S.; Meneghetti, S. M. P. Progress in Development of Magadiite to Produce Multifunctional Lamellar Materials. **Applied Materials and Interfaces**, 15, 43234-43250, 2023.

Trench, A. B.; Machado, T. R.; Gouveia, A. F.; Foggi, C. C.; Teodoro, V.; Montes, I. S.; Teixeira, M. M.; Trindade, L. G.; Jacomaci, N.; Perrin, A.; Perrin, C.; Aquino, J. M.; Andrés, J.; Longo, E. Rational Design of W-Doped Ag_3PO_4 as an Efficient Antibacterial Agent and Photocatalyst for Organic Pollutant Degradation. **ACS Omega**, v. 5, p. 23808-23821, 2020.