

Área: Sustentabilidade | **Tema:** Temas Emergentes em Sustentabilidade

**ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO NA REMOÇÃO DO
CORANTE RODAMINA-B SOB LUZ SOLAR E ARTIFICIAL**

**PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF GRAPHIC CARBON NITRIDE IN THE REMOVAL OF
RHODAMINE-B DYE UNDER SUNLIGHT AND ARTIFICIAL**

Luiza Callage Da Silva, Fernanda Caroline Drumm, Jordana Georgin, Patrícia Grassi, Juliane Facco De
Oliveira e Sergio Luiz Jahn

RESUMO

Neste trabalho, o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) foi preparado através do tratamento térmico da ureia e utilizado como fotocatalisador na remoção do corante Rodamina-B (RB). A estrutura grafítica do material foi confirmada através da técnica de difração de raios-X (DRX), assim como suas propriedades de absorção de luz visível foram confirmadas através da técnica de espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis. Os ensaios fotocatalíticos com o g-C₃N₄ foram realizados em lâmpada de Xenon (300W) e sob luz solar. A degradação do corante RB após 60 minutos de reação foi de 95% na lâmpada e 80 % na luz solar. Assim o g-C₃N₄ demonstrou ser um bom fotocatalisador podendo ser aplicado sob diferentes formas de radiação na remoção de poluentes orgânicos em soluções aquosas.

Palavras-Chave: Fotocatálise, g-C₃N₄, ureia, luz solar, Rodamina-B

ABSTRACT

In this work, graphite carbon nitride (g-C₃N₄) was prepared by thermal treatment of urea and used as a photocatalyst in the removal of Rhodamine-B (RB) dye. The graphite structure of the material was confirmed by the X-ray diffraction (XRD) technique, as well as its visible light absorption properties were confirmed by the UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy technique. The photocatalytic tests with g-C₃N₄ were performed in Xenon lamp (300W) and under sunlight. The degradation of the RB dye after 60 minutes of reaction was 95% in the lamp and 80% in sunlight. Thus, g-C₃N₄ has been shown to be a good photocatalyst and can be applied under different forms of radiation in the removal of organic pollutants in aqueous solutions.

Keywords: Photocatalytic, g-C₃N₄, urea, sunlight, Rhodamine-B

Eixo Temático: Sustentabilidade

ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO NA REMOÇÃO DO CORANTE RODAMINA-B SOB LUZ SOLAR E ARTIFICIAL

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF GRAPHIC CARBON NITRIDE IN THE REMOVAL OF RHODAMINE-B DYE UNDER SUNLIGHT AND ARTIFICIAL

RESUMO

Neste trabalho, o nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) foi preparado através do tratamento térmico da ureia e utilizado como fotocatalisador na remoção do corante Rodamina-B (RB). A estrutura grafítica do material foi confirmada através da técnica de difração de raios-X (DRX), assim como suas propriedades de absorção de luz visível foram confirmadas através da técnica de espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis. Os ensaios fotocatalíticos com o $g-C_3N_4$ foram realizados em lâmpada de Xenon (300W) e sob luz solar. A degradação do corante RB após 60 minutos de reação foi de 95% na lâmpada e 80 % na luz solar. Assim o $g-C_3N_4$ demonstrou ser um bom fotocatalisador podendo ser aplicado sob diferentes formas de radiação na remoção de poluentes orgânicos em soluções aquosas.

Palavras-chave: Fotocatálise, $g-C_3N_4$, ureia, luz solar, Rodamina-B.

ABSTRACT

In this work, graphite carbon nitride ($g-C_3N_4$) was prepared by thermal treatment of urea and used as a photocatalyst in the removal of Rhodamine-B (RB) dye. The graphite structure of the material was confirmed by the X-ray diffraction (XRD) technique, as well as its visible light absorption properties were confirmed by the UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy technique. The photocatalytic tests with $g-C_3N_4$ were performed in Xenon lamp (300W) and under sunlight. The degradation of the RB dye after 60 minutes of reaction was 95% in the lamp and 80% in sunlight. Thus, $g-C_3N_4$ has been shown to be a good photocatalyst and can be applied under different forms of radiation in the removal of organic pollutants in aqueous solutions.

Keywords: Photocatalytic, $g-C_3N_4$, urea, sunlight, Rhodamine-B.

1 INTRODUÇÃO

A maioria dos corantes sintéticos são tóxicos, não biodegradáveis e resistentes à degradação direta pela luz solar, e por isso são considerados poluentes recalcitrantes (AYODHYA et al., 2016). Dessa forma, águas residuais contendo esse tipo de poluente, se tornam de difícil tratamento (MAUČEC, 2017).

A fotocatalise tem se mostrado uma tecnologia bastante promissora, devido à sua capacidade de degradar diferentes tipos de contaminantes em fase aquosa, sem a necessidade de adição de agentes oxidantes auxiliares (ZHANG, 2018). Nessa técnica a ativação do catalisador, geralmente um semicondutor, decorre da incidência de luz solar ou artificial (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Os fótons presentes nestas radiações, com energia suficiente para fazer com que os elétrons saiam da banda de valência para a banda de condução do material, são responsáveis pela formação dos radicais altamente oxidantes com elevada capacidade de degradação de contaminantes orgânicos.

O nitreto de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) é um polímero semicondutor, isento de metal, com grande potencial para aplicações como fotocatalisador. Diferente dos fotocatalisadores convencionais, como TiO_2 e ZnO , que são ativos somente na presença de radiação ultravioleta, o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ apresenta *band gap* intermediário, de aproximadamente 2,7 eV, apresentando boa atividade catalítica quando ativado pela radiação visível (JIANG, L. et al., 2017; TATEISHI et al., 2017). O $g\text{-C}_3\text{N}_4$ pode ser facilmente produzido por polimerização térmica ou por pirólise de precursores ricos em nitrogênio e carbono como a melamina, dicianidamida, ureia entre outros.

No presente trabalho o nitreto de carbono grafítico foi obtido através do tratamento térmico da ureia e sua atividade fotocatalítica foi avaliada na degradação do corante Rodamina-B ativado pela irradiação artificial e luz solar.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

O $g\text{-C}_3\text{N}_4$ foi preparado através de tratamento térmico da ureia em um forno mufla. Em procedimento típico, 10 g de ureia foram adicionadas em cadinho de porcelana, seco a 80° C por um período de 2 horas. Na sequência o cadinho foi fechado e colocado em forno mufla e aquecido até 550 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/minuto, e mantido nesta temperatura por 3:30 horas. O sólido formado (Figura 1) foi lavado com solução de ácido nítrico (0,1 mol/L) e água deionizada. Após o material foi seco em temperatura de 80° C por 24 horas.

A caracterização do material foi realizada através da técnica de difração de raios-X (DRX), usando um difratômetro Rigaku Miniflex 300, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), fonte de energia com 30 kV e 10 mA, com passo de 0,03° (em 2 θ) e tempo de aquisição de 0,5s. As propriedades de absorção de luz foram determinadas através da técnica de espectroscopia de reflectância difusa usando BaSO_4 como padrão, em um espectrofotômetro UV-vis (Shimadzu UV 2450), com as varreduras feitas de 200 a 800 nm no modo absorbância. Para determinação da energia de *band gap* o método de Tauc foi utilizada plotando o gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/m}$ versus a energia da luz incidente ($h\nu$). Onde α é o coeficiente de absorção, m é igual 2 para gap indireto. Os valores de *band gap* foram obtidos extrapolando para zero de $(\alpha h\nu)^{1/m}$ uma reta tangente do gráfico, o valor do *band gap* é aproximadamente o valor no qual a reta intercepta o eixo $h\nu$.

Figura 1- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ obtido através do tratamento térmico da ureia



Fonte: Autores

2.2 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

Para realização dos experimentos fotocatalíticos, utilizou-se o corante Rodamina-B como poluente modelo ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$, massa molecular: 479,02 g/mol). Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em um reator de Quartzo, onde eram adicionados 200 ml da solução do corante (10 mg L^{-1}), e $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de massa de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, com um sistema de circulação de água para manter uma temperatura constante de 20°C na solução. A radiação foi fornecida por uma lâmpada de 300 W Xe, revestida com um tubo de quartzo. A suspensão foi agitada magneticamente no escuro, durante 30 min para atingir o equilíbrio de adsorção entre o corante e o $g\text{-C}_3\text{N}_4$, e após a lâmpada era ligada dando início a reação.

Quantidades fixas de solução foram retiradas, em intervalos de tempo pré determinados, centrifugadas para remover o fotocatalisador, e em seguida procedia-se as medidas de absorbância, no comprimento de onda de 608 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-visível (SP1105, BEL Photonics) para determinar a quantidade de corante degradado.

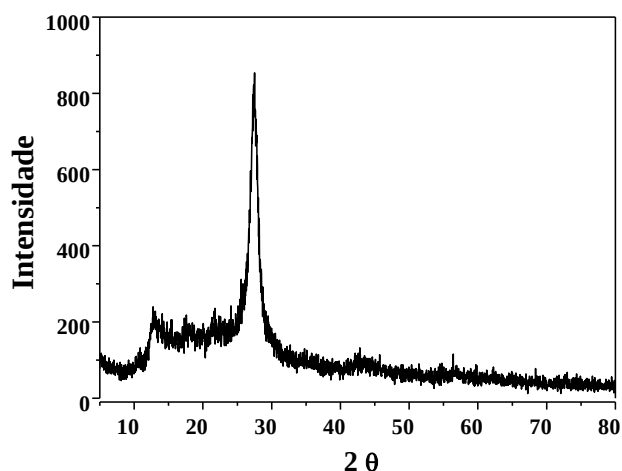
Além do experimento feito com a lâmpada também foram realizados testes ativando o fotocatalisador com luz solar na cidade de Santa Maria – RS ($29^\circ 41' 03'' \text{S}$ e $53^\circ 48' 25'' \text{W}$) entre às 11:00 -12:00 horas do dia 8 de maio de 2018. Para comprovar a eficiência fotocatalítica do $g\text{-C}_3\text{N}_4$, foi realizado um ensaio em branco, na ausência do fotocatalisador, afim de analisar a degradação do corante somente pela luz (Fotólise).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO

A Figura 2 apresenta o DRX do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ preparado com ureia. A formação da fase hexagonal do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ foi confirmada pois os picos do material conferem com os da carta padrão JCPDS nº 87-1526, característica para o nitreto de carbono gráfico. O pico de maior intensidade, em $27,5^\circ$ correspondente ao plano de reflexão (002), é atribuído a sobreposição entre as camadas dos sistemas aromáticos, típico de materiais relacionados ao grafeno. O pico de difração a $13,1^\circ$ correspondente ao plano (001), é referente ao empacotamento estrutural no plano das unidades tri-s-triazina. Os resultados verificados condizem com os demais trabalhos encontrados na literatura (PAPAILIAS, et al., 2015; WANG et al., 2018).

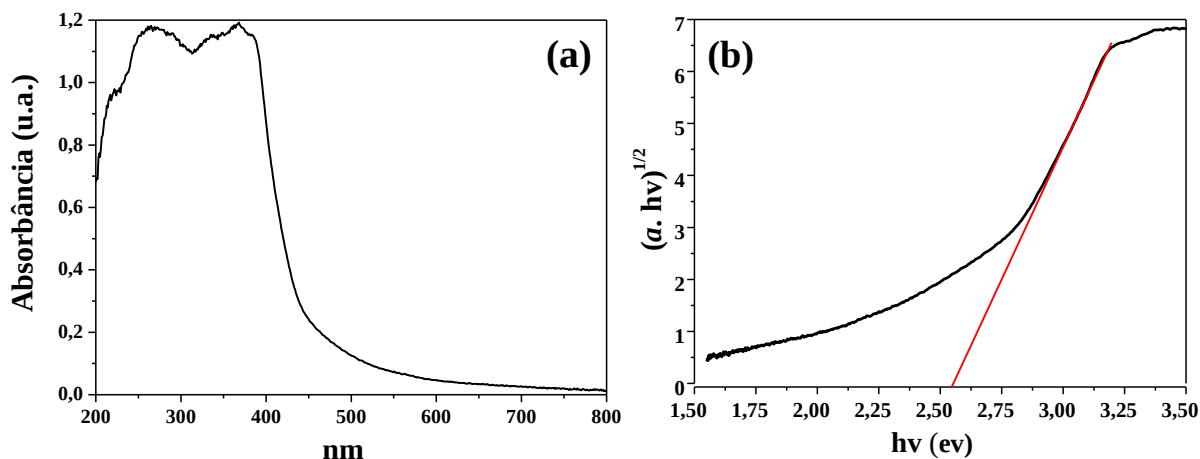
Figura 2- Difratometria de raio-X do g-C₃N₄



Fonte: Autores

Uma característica importante dos materiais fotocatalíticos, é a energia de *band gap*, parâmetro que indica a quantidade de energia necessária em forma de luz a ser absorvida pelo semicondutor para que ocorra a excitação eletrônica. Como mostra a Figura 3(a), o g-C₃N₄ pode absorver luz visível com comprimentos de onda menor que 460 nm, e seu valor de *band gap* foi estimado em 2,55 eV, conforme apresenta a figura 3(b), resultado que confere com obtido por outros autores (PAPAILIAS, et al., 2015; WANG et al., 2018).

Figura 3- (a) Espectro de absorção de luz no g-C₃N₄ e (b) determinação do *band gap* pelo método de Tauc.



Fonte: Autores

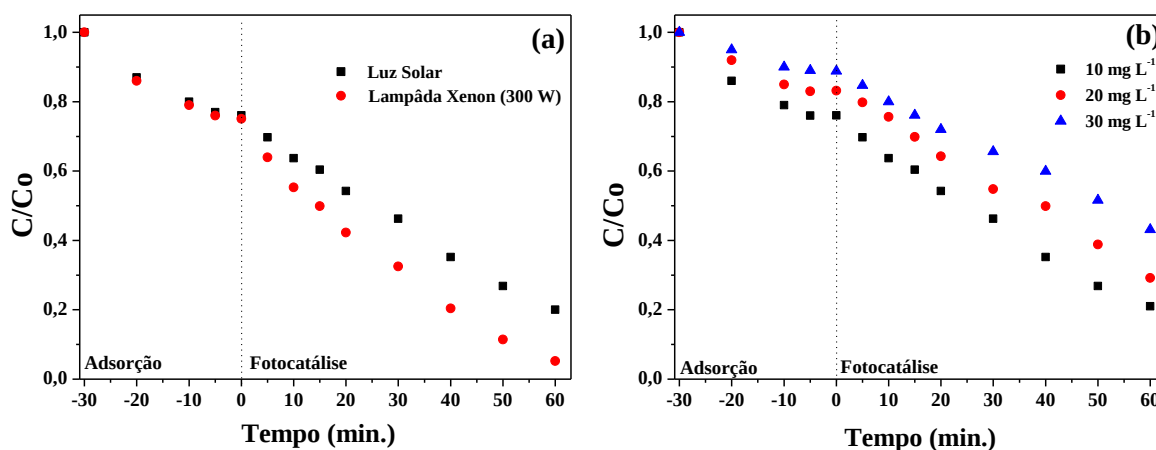
3.2 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

A Figura 4 apresenta os resultados de remoção do corante Rodamina-B com o fotocatalisador g-C₃N₄ com iluminação artificial (lâmpada de Xenon 300W) e com luz solar (intensidade de radiação de 1980 Kj/m², de acordo com o INMET). É importante ressaltar que a concentração do corante não foi alterada significativamente na ausência do fotocatalisador, pois somente 3% foi degradado, mostrando a boa estabilidade fotoquímica do corante sob irradiação.

A adsorção do corante foi monitorada por 30 min, tempo suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção, no qual 24% da cor foi removida, considerando uma concentração inicial do corante de 10 mg L^{-1} . Quanto a atividade fotocatalítica pode-se verificar que o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ foi mais efetivo quando irradiado pela irradiação com lâmpada de Xenon do que a com a radiação solar. Para um tempo de reação de 60 minutos a irradiação com a lâmpada propiciou conversão de 95% do corante RB, contra 80% de remoção com a irradiação com luz solar.

O desempenho fotocatalítico do $\text{g-C}_3\text{N}_4$, ativado com radiação solar, foi avaliado empregando diferentes concentrações do corante RB. A Figura 4 mostra a remoção da cor para as concentrações de 10, 20 e 30 mg L^{-1} do corante, onde é possível verificar que a remoção da cor por adsorção foi de 24, 16 e 11%, respectivamente, que corresponde a uma capacidade de adsorção de 4,8; 6,4 e $6,6 \text{ mg.g}^{-1}$ e após 60 minutos de reação a eficiência de remoção foi de 80, 70 e 56 %. Desta forma $\text{g-C}_3\text{N}_4$ se mostrou um eficiente fotocatalisador podendo ser utilizado tanto sob iluminação artificial como natural na degradação do corante RB.

Figura 4- (a) Remoção da cor com ativação do catalisador por lâmpada de Xenon e luz solar e (b) Remoção da cor em diferentes concentrações de corante com ativação por luz solar



Fonte: Autores

3 CONCLUSÃO

O nitreto de carbono grafítico foi obtido de forma simples, e apresentou uma boa atividade fotocatalítica tanto na lâmpada de Xenon como na luz solar, removendo 95% e 80 % respectivamente. A boa atividade pode ser atribuída ao baixo valor de *band gap* do material (2,55 eV), indicando que a ativação deste é na faixa do comprimento de onda da luz visível, sendo esta a principal radiação presente na lâmpada de Xenon assim como na radiação solar. A quantidade de fotocatalisador utilizada neste trabalho foi de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, sendo suficiente para uma considerável remoção da cor mesmo em diferentes concentrações do corante. Devido a forma simples de obtenção, o uso de um precursor barato (ureia) e os bons resultados apresentados, o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ pode ser considerado um material com potencial para ser aplicado em tratamento de efluentes contendo baixas concentrações de corante sob luz solar.

REFERÊNCIAS

- AYODHYA, D. et al. Photocatalytic degradation of dye pollutants under solar, visible and UV lights using green synthesised CuS nanoparticles. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 11, n. 6, p. 418-432, 2016.
- JIANG, L. et al. Doping of graphitic carbon nitride for photocatalysis: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 217, p. 388–406, 2017.
- MAUČEC, D. et al. Titania versus zinc oxide nanoparticles on mesoporous silica supports as photocatalysts for removal of dyes from wastewater at neutral pH. **Catalysis Today**, v. 310, p. 32-41, 2017.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.
- PAPAILIAS, I. et al. Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄. **Applied Surface Science**, v. 358 p. 278–286, 2015.
- TATEISHI, I. et al. Z-scheme photocatalytic activity of g-C₃N₄/ tetrahedral Ag₃PO₄ hybrids under visible light. **Materials Letters**, v. 201, p. 66-69, 2017.
- WANG, F. et al. Photocatalytic degradation of fluoroquinolone antibiotics using orderedmesoporous g-C₃N₄ under simulated sunlight irradiation: Kinetics, mechanism, and antibacterial activity elimination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 227 p. 114–122, 2018.
- ZHANG, C. et al. In situ growth of cube-like AgCl on montmorillonite as an efficient photocatalyst for dye (Acid Red 18) degradation. **Applied Surface Science**, v. 456, p. 577-585, 2018.