

Síntese de heteroestruturas de alginato/g-C₃N₄ para fotodegradação de Rodamina B

Synthesis and photodegradation of Rhodamine B by alginate/g-C₃N₄ heterostructures

RESUMO

Adriana Patricia Rodríguez-Pérez
adriana.2019@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Lizîe Daniela Tentler Prola
lizieprola@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Marcus Vinicius de Liz
marcusliz@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Nos últimos anos, a poluição ambiental tornou-se o foco da atenção mundial, especialmente no tratamento de água. Considerando a importância de manter nossos recursos hídricos, a vida aquática, a saúde humana e a eficiência de remoção limitada dos processos convencionais, o desenvolvimento de tecnologias é crucial. Nesse contexto, a fotocatalise heterogênea é uma alternativa devido à sua alta eficiência na degradação de contaminantes como neste caso o corante Rodamina B. Recentemente, o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) atraiu a atenção como um catalisador livre de metais devido às suas características de condutividade eletrônica, absorção de luz visível, *band gap* adequada e baixo custo. Entretanto, o g-C₃N₄ possui uma rápida recombinação dos elétrons/lacuna além de baixa recuperação. Desta forma, fotocatalisadores heteroestruturados em forma de esferas entre o biopolímero (alginato)/g-C₃N₄ foram sintetizados via carbonização a fim de melhorar a transferência de carga, reciclabilidade e aumentar o espectro de absorção de luz. Resultados preliminares após considerar a interferência da adsorção e fotólise apresentam que o material sintetizado promove percentagens de degradação consideráveis e recuperabilidade final dos fotocatalisadores.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise. Materiais carbonados. Fotocatalisadores.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

In recent years, environmental pollution has become the focus of worldwide attention, especially in water treatment. Considering the importance of maintaining our water resources, aquatic life, human health and the limited removal efficiency of conventional processes, the development of new technologies is crucial. In this context, heterogeneous photocatalysis is an alternative due to its high efficiency in the contaminant's degradation such as the rhodamine B dye. Recently, graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) has attracted attention as a metal-free catalyst due to its characteristics of electronic conductivity, visible light absorption, adequate band gap and low cost. However, the g-C₃N₄ pristine has a fast electron-hole recombination and low recovery. In this way, heterostructure photocatalyst like alginate beads as matrix to g-C₃N₄ was synthesized via carbonization to improve the charge transfer, recyclability and increase the light absorption spectrum. Preliminary results after considering the adsorption and photolysis interference show that the synthesized material promotes considerable degradation and photocatalysts recoverability.

KEYWORDS: Photocatalysis. Carbonaceous materials. Photocatalysts.



INTRODUÇÃO

No relatório mundial das Nações Unidas sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos (2017) intitulado “Águas residuais: o recurso inexplorado”, aproximadamente 80% do fluxo de águas residuais é descarregado no ecossistema sem nenhum tratamento, contaminando assim uma grande parte dos corpos hídricos. A liberação de poluentes resulta em uma deterioração da qualidade da água e um efeito nocivo sobre os organismos aquáticos vivos, além de ter a potencialidade de causar doenças como: cólera e esquistossomose na população (WWAP - UNITED NATIONS WORLD WATER ASSESSMENT PROGRAMME, 2017).

Devido à limitação de processos convencionais de tratamento, alguns contaminantes não são eficientemente removidos. Em vista dessa problemática, surgem os processos oxidativos avançados - POAs (*Advanced Oxidation Process - AOPs*), os quais representam um grupo de técnicas promissoras para este fim. Os POAs baseiam-se na geração *in situ* de radicais oxidativos, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), os quais têm a potencialidade de levar os poluentes até a mineralização (CO_2 e H_2O), embora, algumas vezes produtos e intermediários podem ser gerados (RIBEIRO et al., 2015).

Um dos diferentes tratamentos dos POAs é a fotocatalise heterogênea, a qual é baseada em um catalisador sólido, o qual sob a incidência de radiação absorve fótons para formar pares elétron/lacuna, os quais têm a potencialidade de degradar compostos alvo mediante reações de redução e oxidação (redox) no meio. Nesta técnica, um dos focos principais é o desenvolvimento de fotocatalisadores, os quais são materiais, geralmente semicondutores, projetados para diversas aplicações, entre essas, o tratamento de água (RIBEIRO et al., 2015).

Em geral, os semicondutores são materiais sensíveis à radiação devido à sua estrutura eletrônica, com uma banda de valência (BV) preenchida de elétrons, e uma banda de condução (BC) vazia, separadas por uma banda proibida (inglês: *band gap*) (GE et al., 2019). O dióxido de titânio (TiO_2) apesar de ser o fotocatalisador mais utilizado, apresenta problemas como: *band gap* maior comparada com outros semicondutores, recombinação, resposta sob radiação ultravioleta (UV), dificuldade de recuperação por encontrar-se em suspensão no meio. Devido a essas razões, estudos são direcionados para síntese de novos compostos que reduzam o *band gap* a fim de melhorar a condutividade, recuperação e/ou reutilização do fotocatalisador, além de estender sua resposta na região da luz visível (MAMBA; MISHRA, 2016).

Compostos poliméricos que contém grupos nitrogenados em sua estrutura, como o nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), composto gerado a partir da carbonização de precursores como uréia, apresentam comportamento de um semicondutor devido à sua estrutura nitrogenada π -conjugada. (DARKWAH; AO, 2018). O $\text{g-C}_3\text{N}_4$ é um composto livre de metais que apresenta estabilidade frente ao calor, soluções ácidas e alcalinas fortes, menor *band gap* (entre 2,7 eV a 3,5 eV) comparada à fotocatalisadores usados amplamente como o dióxido de titânio (3 – 3,2 eV) e abrange a radiação visível (até 477 nm) (MAMBA; MISHRA, 2016). Para aumentar o espectro de absorção usa-se materiais poliméricos, os quais além de melhorar a transferência de carga, têm como vantagem ser biodegradáveis, o que pode ajudar na disposição final das heteroestruturas formadas (XU et al., 2018).

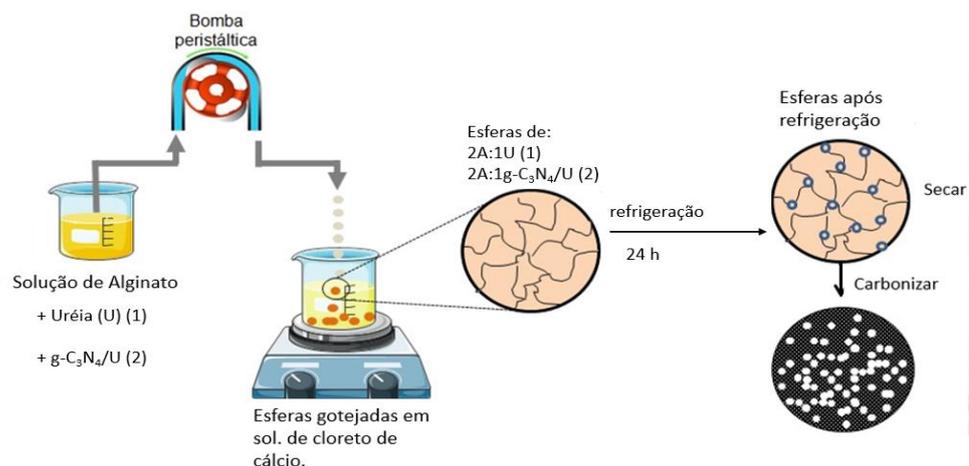
Polissacarídeos como o alginato, composto biodegradável, não tóxico, de baixo custo, biocompatível, não imunogênico, com propriedades de gelificação podem ser reticulados e carbonizados junto com o nitreto de carbono grafítico, a fim de ser usados na síntese de nanoestruturas fotocataliticamente ativas, principalmente na aplicação em processos de tratamento de poluentes, como neste caso o corante Rodamina B (RhB). A RhB é um corante orgânico catiônico, fluorescente, solúvel em água e álcoois que apresenta carcinogenicidade, neurotoxicidade, toxicidade reprodutiva e de desenvolvimento tanto para os seres humanos quanto para os animais. Portanto, levando em conta a natureza perigosa e os efeitos nocivos, diferentes técnicas devem ser desenvolvidas para degradar essa molécula (JAIN et al., 2007. KUMAR; KARTHIKEYAN; LEE, 2018).

Desta forma, neste projeto é proposto desenvolver estratégias na síntese de fotocatalisadores baseadas em compostos livre de metal como o nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$), e modificar sua estrutura utilizando o polímero alginato, composto abundante e de fácil degradação, a fim de ampliar o espectro de absorção na região visível, bem como favorecer sua recuperação e/ou reutilização. O desenvolvimento desses fotocatalisadores de baixo custo, de origem natural, e que conseguem atuar sob radiação visível, propõe a alternativa de desenvolver aplicações em larga escala para controle de poluição, usando fontes de energia renováveis como luz solar.

MATERIAL E MÉTODOS

A síntese das heteroestruturas em forma de esferas do polímero alginato (A) e $g-C_3N_4$ formado a partir do precursor Uréia (U), e $g-C_3N_4/U$ (nitrato de carbono grafítico a partir da uréia) é apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Síntese heteroestruturas Alginato/ $g-C_3N_4$



Fonte: Adaptado de Prola L et al. (2020).

Baseado no procedimento geral mencionado na Figura 1, desenvolveu-se os fotocatalisadores heteroestruturados Alginato/Uréia e Alginato/Nitrato de carbono grafítico a partir da uréia, na proporção 2:1, denotados como 2A:1U (1) e 2A:1 $g-C_3N_4/U$ (2) respectivamente. De acordo com Zhang et al. (2016), 1 g de alginato foi dissolvido em 40 mL de água tipo 2 obtida pelo processo de osmose inversa (H_2O_{OSM}) a 35 °C sob agitação magnética por 2 horas, a solução foi deixada

no ultrassom por 20 minutos. Adicionou-se 0,5 g de ureia e na outra solução 0,5 g de carbono grafítico a partir da ureia (2A:1U e 2A:1g-C₃N₄/U) e deixada 17 horas para completa mistura. Com ajuda de uma bomba peristáltica se realizou o gotejamento em uma solução de 100 mL de cloreto de cálcio (CaCl₂) 2 %. Após o gotejamento, as esferas foram deixadas em refrigeração por 24 horas.

Após refrigeração as esferas de alginato e precursor ureia (2A:1U) e alginato com nitreto de carbono grafítico a partir da ureia (2A:1g-C₃N₄/U), foram secadas na estufa, e carbonizadas em mufla a 550 °C, por 4 horas, e 2 horas respectivamente com taxa de aquecimento de 13 °C min⁻¹, em atmosfera deficiente em oxigênio em um cadinho fechado, porque de acordo com a literatura, o precursor precisa ficar em contato com o gás nitrogênio gerado no interior do cadinho mencionado.

Para comparar o desempenho fotocatalítico dos materiais, avaliou-se a degradação por incidência de luz (fotólise), interferência dos adsorventes (adsorção) e sua atividade fotocatalítica (fotocatálise), em 300 mL de solução de corante Rodamina B (RhB) na concentração de 10 ppm em um tempo reacional de 60 minutos, diluindo-se 10 vezes, quando for necessário. Para a análise foi utilizado um equipamento de espectrofotometria no ultravioleta-visível (UV-Vis) (marca VARIAN, modelo Cary 50 Bio), com comprimento de onda (λ) de 550 nm.

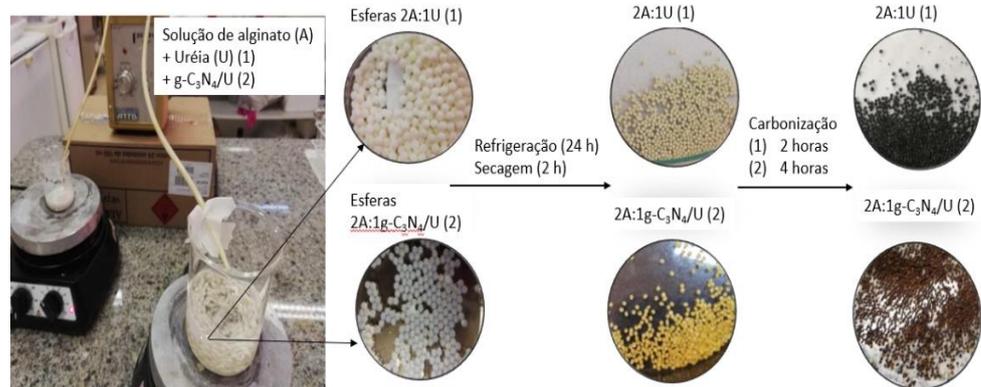
Na fotólise foram realizados testes de degradação da solução de corante RhB (300 mL; 10 ppm), com radiação visível e ultravioleta A (UVA) sem uso de fotocatalisador (branco) ao longo de 60 minutos. Para a avaliação da fotólise visível, como fonte de radiação foram utilizadas duas lâmpadas LED (50 W, λ =380-800 nm) a 5 cm de distância de um reator pyrex com agitação magnética, e para a determinação da fotólise UVA, como fonte de radiação usou-se uma lâmpada de mercúrio de alta pressão (125 W) desprovida do bulbo original, adaptada um bulbo de vidro para filtrar a radiação UVA, submersa em um reator fotoquímico convencional de bancada, equipado com refrigeração por fluxo de água e agitação magnética. Em ambos procedimentos, uma alíquota de 2 mL foi retirada a cada 15 minutos para análise, sendo filtrada através de membrana de fibra de vidro (45 μ m; GF - glass fiber).

Antes da reação de fotocatalise, as suspensões de catalisador (30 mg) e solução de corante RhB foram deixadas em agitação no escuro durante 15 minutos nos diferentes reatores (300 mL volume útil) a fim de atingir o equilíbrio adsorção/dessorção. Em seguida, a fonte de irradiação foi ligada (visível ou UVA), onde alíquotas de 2 mL foram retiradas nos períodos de 5, 10, 15, 30, 45, e 60 minutos e filtradas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a metodologia proposta (Figura 1) foram sintetizadas as heteroestruturas a partir da mistura do alginato com ureia (2A:1U) e alginato com carbono grafítico a partir da ureia (2A:1g-C₃N₄/U), tendo-se como resultado o apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Resultados síntese heteroestruturas Alginato/g-C₃N₄



*Heteroestruturas alginato/g-C₃N₄: 2A:1U (alginato/uréia na proporção 2:1 em g/g); 2A:1g-C₃N₄/U (alginato/ nitreto de carbono grafitico a partir da uréia na proporção 2:1 em g/g).

Fonte: Autoria própria (2020).

A degradação de um corante pode ocorrer pela incidência de luz, sem o uso de fotocatalisadores, ou pela interferência do material (adsorção). Por esse motivo, os resultados de fotólise e adsorção são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Fotólise e adsorção dos materiais

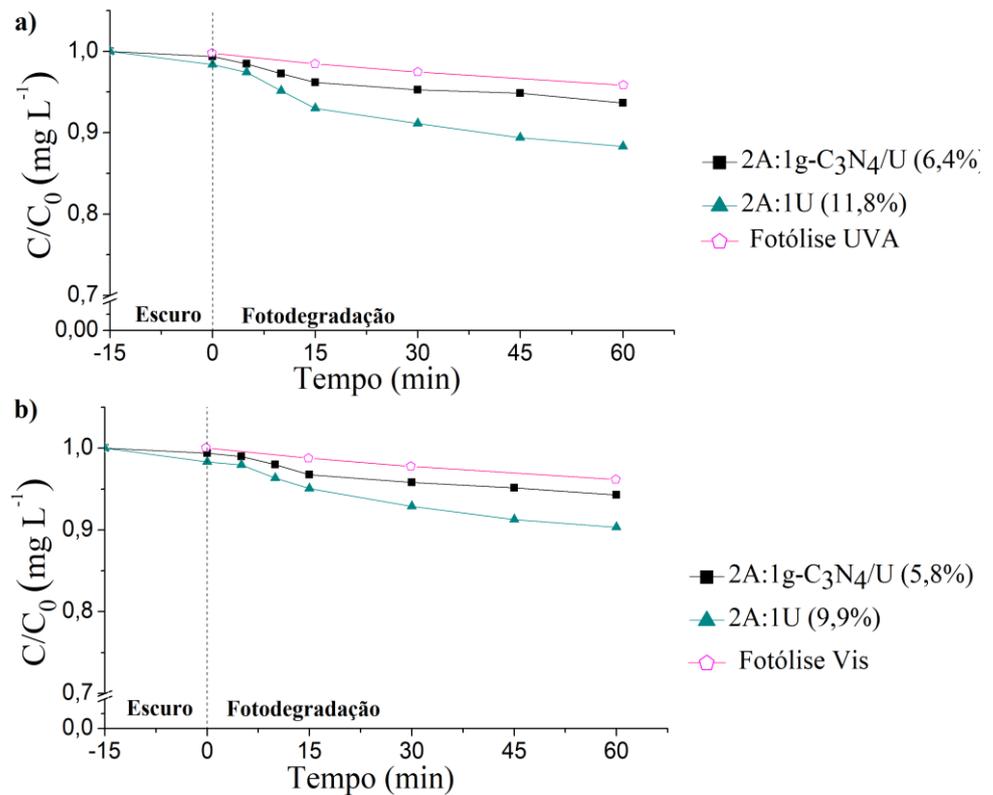
Tempo (min)	Fotólise		Adsorção	
	Visível	UVA	2A:1U	2A:1g-C ₃ N ₄ /T
0	0,19	0,1899	19,03	19,03
15	0,1882	0,1866	18,72	18,93
30	0,1852	0,1831	18,62	18,82
45	0,1836	0,1823	18,43	18,7
60	0,1825	0,1816	18,32	18,65

Fonte: Autoria própria (2020).

Como pode ser observado na Tabela 1 a RhB não sofreu alteração na absorbância durante sua exposição à fonte de radiação (Visível e UVA), demonstrando que a degradação não ocorre pela fotólise. Os resultados da adsorção mostram que a porcentagem de remoção do corante RhB obtida para todos os materiais foi mínima em 60 minutos de reação. Podendo-se observar que os materiais sintetizados possuem baixa adsorção, portanto, os testes de fotocatalise foram realizados no escuro durante 15 minutos para estabelecer o equilíbrio de adsorção/dessorção entre eles e a solução aquosa a ser degradada.

A fotodegradação na região visível (Figura 3 a) e na região UVA (Figura 3 b) deve-se à presença dos materiais, dado que nem na fotólise (branco) nem na adsorção se teve mudança nas concentrações do corante RhB.

Figura 3. Fotodegradação sob radiação a) Visível e a) UVA das heteroestruturas Alginato/g-C₃N₄



*Heteroestruturas alginato/g-C₃N₄: 2A:1U (alginato/uréia na proporção 2:1 em g/g); 2A:1g-C₃N₄/U (alginato/ nitreto de carbono grafítico a partir da uréia na proporção 2:1 em g/g). Fotólise UVA (lâmpada de alta pressão de mercúrio), fotólise visível (lâmpada LED).
 Fonte: Autoria própria, 2020

A Figura 3 a) mostra as diferentes eficiências de degradação do corante, com alginato com uréia (2A:1U) apresentando maior remoção (11,8 %) do que o alginato com nitreto de carbono grafítico a partir da uréia (2A: 1g-C₃N₄/U) com uma percentagem de 6,4 %, melhorando assim a eficiência de absorção na região visível em relação aos fotocatalisadores avaliados na região UVA apresentados na Figura 3 b). Demonstrando assim, o efeito sinérgico de se ter uma matriz carbonada junto ao precursor de nitreto de carbono grafítico, neste caso a uréia.

De acordo com a literatura, os compostos carbonáceos (como polímeros) junto com o nitreto de carbono grafítico aceleram a transferência de elétrons da superfície de um fotocatalisador para a interface líquido-sólido devido à capacidade de transporte de elétrons de carbono, melhorando assim sua atividade fotocatalítica. A fusão de dois sistemas conjugados π não apenas estabiliza o híbrido, mas também aprimora a utilização de espectros solares, estendendo a absorção óptica à região de comprimento de onda mais longo. O acoplamento com vários materiais ricos em carbono induz efeitos sinérgicos, como a capacidade de aproveitar a luz visível e melhorar a separação de elétrons/lacuna.

CONCLUSÕES

Os materiais nanoestruturados de carbono possuem propriedades únicas, como estabilidade química, boa condutividade e alta área superficial, por isso o nitreto de carbono grafítico é um composto apropriado para usar-se no processo da fotocatalise heterogenea para degradar micropoluentes como corantes, neste caso o corante elegido foi a Rodamina B, devido a sua estabilidade na presença de luz. As redes π conjugadas geradas mobilizam a aceitação, o transporte e o armazenamento de elétrons e, assim, atrasam o processo de recombinação de pares de elétrons/lacuna fotogenerados no $g-C_3N_4$.

Em resumo, uma vez que existem poucos relatos descritos na literatura sobre diferentes tipos de radiação luminosa, a lâmpada LED pode ser usada como fonte de radiação para luz visível, que têm como vantagem ser uma fonte inesgotável e de baixo custo, pois os resultados mostraram boa degradação do corante nas heteroestruturas testadas (WEN et al., 2017). Em seguida, estudos comparativos permitiram verificar o uso promissor de materiais carbonados de alginato como suporte para fotocatalisadores de $g-C_3N_4$. Porém, é necessário avaliar o efeito das diferentes dosagens do material na avaliação do desempenho da fotodegradação, além de realizar as caracterizações dos materiais sintetizados, a fim de entender sua estrutura, propor mecanismo de degradação, para elucidar novas propostas para melhorar a eficiência de degradação na região visível.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, PAEC OEA/GCUB, CNPq, PPGCTA, GPTEC e UTFPR, pelo suporte financeiro e disponibilidade de recursos para desenvolver esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

DARKWAH, W. K.; OSWALD, K. A. Photocatalytic Applications of Heterostructure Graphitic Carbon Nitride: Pollutant Degradation, Hydrogen Gas Production (water splitting), and CO₂ Reduction. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, n. 1, 2019.

JAIN, R.; MATHUR, M.; SIKARWAR, S.; MITTAL, A. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 4, p. 956–964, 2007.

KUMAR, S.; KARTHIKEYAN, S.; LEE, A. $g-C_3N_4$ -Based Nanomaterials for Visible Light-Driven Photocatalysis. **Catalysts**, v. 8, p. 74, 2018.

MAMBA, G.; MISHRA, A. K. Graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, p. 347–377, 2016. Elsevier B.V.

PROLA, L. et al. Synthesis, Characterization, and Synergic Photocatalytic Activity of Amorphous TiO₂/Chitosan Carbon Microspheres. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. xx, n. xx, p. xx, 2020.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, 2015. Elsevier Ltd.

WEN J, Xie J, Chen X, Li X. (2017), A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. **Applied Surface Science** 2017;391:72–123.

WWAP-United Nations World Water Assessment Programme. **The United Nations World Water Development Report 2017: Wastewater, The Untapped Resource**. Paris, UNESCO: 2017.

XU, B.; AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; et al. Graphitic carbon nitride based nanocomposites for the photocatalysis of organic contaminants under visible irradiation: Progress, limitations and future directions. **Science of the Total Environment**, 15. ago. 2018. Elsevier B.V.

ZHANG, X.; WU, Y.; XIAO, G.; et al. Simultaneous photocatalytic and microbial degradation of dye-containing wastewater by a novel g-C₃N₄-P₂₅ / photosynthetic bacteria composite. **PLOS ONE**, v. 12(3): e01, p. 1–16, 2017.