

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE FOTOCATALISADORES COM HETEROJUNÇÃO BASEADA EM g-C₃N₄/KNbO₃ E g-C₃N₄/Nb₂O₅ NA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE RODAMINA B

Vitor M. L. Brito¹, Ramon K. Ferreira¹, Vinícius T. Medeiros¹, Eric V. V. Belo¹, Yago C. F. L. Leite¹,
Patrícia T. S. da Luz¹, Oscar J. C. Fernandez¹, Demetrios P. Morilla²

¹ Instituto Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil, 66093-020.

² Instituto Federal de Alagoas, Maceió, Alagoas, Brasil, 57020-600.

vitormiguellimabrito@gmail.com

Palavras-Chave: Fotocatálise heterogênea, rodamina B, luz visível.

Introdução

Atualmente, muitos problemas ambientais se agravam à medida do crescimento populacional, somado com as necessidades do desenvolvimento social e econômico, que acabam impactando a sociedade contemporânea, como a contaminação de corpos hídricos por compostos orgânicos provenientes de efluentes urbanos, industriais e agrícolas¹. Como resultado de uma crescente conscientização desses problemas, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental. Dentre as diversas metodologias para o tratamento desses contaminantes, destaca-se a fotocatálise heterogênea, que promove a oxirredução da substância orgânica², resultando, idealmente, em dióxido de carbono e água³.

A Rodamina B (RhB) é um corante muito utilizado em processos industriais, como na indústria têxtil, na fabricação de papéis, tintas, dentre outros. A RhB é um corante catiônico, e apresenta uma absorção em 554 nm no espectro de absorção na região do UV/Vis. Apresenta uma cor rosa característica⁴. Devido à sua natureza, é considerado nocivo se ingerido por seres humanos ou animais; em contato com a pele, olhos e trato respiratório pode causar irritação. Pesquisas demonstraram que a RhB tem carcinogenicidade, toxicidade reprodutiva e de desenvolvimento, neurotoxicidade e toxicidade crônica tanto para os seres humanos, quanto para os animais⁵.

Dentre as diversas metodologias para tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos, destaca-se a fotocatálise heterogênea, uma das tecnologias dos processos oxidativos avançados. A fotocatálise é um processo que reage à intensidade luminosa, e consiste na utilização de um material semicondutor para promover a degradação via oxidação e redução de variadas substâncias orgânicas. O fotocatalisador se caracteriza pela absorção de um fóton de energia, promovendo sua excitação eletrônica e consequentemente a formação de pares de cargas positivas (lacunas) e negativas (elétrons), as quais promoverão a oxirredução da substância orgânica⁶. Dentre os fotocatalisadores mais utilizados, destaca-se os nitretos de carbono e perovskitas à base de nióbio.

Os nitretos de carbono possuem inúmeros alótropos, no entanto, o nitreto de carbono grafítico é considerado o alótropo mais estável. Uma das vantagens de se utilizar catalisadores como nitreto de carbono grafítico é devido a sua alta estabilidade química, ativação da região visível do espectro e síntese de baixo custo. A obtenção dos nitretos de carbono se dá através da volatilização direta de precursores contendo carbono e nitrogênio previamente ligados entre si, como dicianodiamida, melamina, uréia e tiouréia⁶.

Catalisadores com estruturas perovskitas à base de nióbio apresentam boa atividade catalítica ($A.Nb.O_3$, $A = Na, K, Ag, Cu$), uma vez que, apresentam valores de energia de band gap em cerca de 3,08 eV e 3,14 eV. Entre as diversas aplicações do óxido de nióbio, os niobatos, óxidos de nióbio com óxidos de outros metais, têm apresentado um enorme potencial de aplicação em fotocatálise. Devido às suas propriedades físicas relevantes, muitas aplicações destes materiais têm sido apontadas, tais como, capacitores sólidos eletrolíticos, catálise heterogênea, fotossensores e outros, tornando-se evidente a aplicação dos niobatos⁷.

Deste modo, o objetivo geral deste trabalho é sintetizar a heterojunção do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e o KNbO_3 ($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{KNbO}_3$), pelos métodos de impregnação, calcinação e hidrotérmico, respectivamente, visando a análise de suas atividades fotocatalíticas no corante Rodamina B em presença de luz visível.

Material e Métodos

Os ensaios experimentais e a síntese dos materiais foram realizados no Laboratório do Grupo de Pesquisa em Química, no Laboratório de Fotocatálise e no Laboratório de Saneamento do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará (IFPA), Campus Belém.

O $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (CN) foi preparado pelo método da polimerização térmica⁶. Aproximadamente 10 g de melamina foram colocados em um cadiño semiaberto e calcinado a 550 °C por 2 horas (CN-1). Também foi realizada a síntese utilizando ureia (CN-2), com calcinação em etapas de 100 °C por 0,5 hora até 500 °C por 1 hora. Outro método de obtenção do CN foi pela formação de um complexo molecular (CN-3)⁸. Para este, utilizou-se uma razão equimolar de melamina e ácido cianúrico, sendo homogeneizados em um almofariz por 0,5 hora. Em seguida, foram submetidos a agitação em água destilada por um período de 6 horas. Após remover o sobrenadante, o material foi levado para secagem a 70 °C e calcinado a 500 °C por 3 horas. Para a síntese do KNbO_3 (KNO)⁹, 50 mmol de Nb_2O_5 (GO) foram misturados com 1 mol de KOH em uma autoclave de teflon e mantidos a uma agitação constante durante 0,5 hora. Em seguida, levou-se o material para a estufa a 200 °C por 14 horas. Após o processo de filtração e lavagem para reduzir o caráter alcalino, o material foi seco a 80 °C por 1 hora e, por fim, calcinado por 1 hora a 300 °C. As diferentes razões mássicas de KNO/CN e GO/CN foram realizadas pelo método de impregnação por calor⁹. Inicialmente, 1,0 g de CN-1 foi adicionado em 50 mL de metanol e levado ao banho ultrassônico por 0,5 hora. Após esse tempo, o KNO foi introduzido e o sistema permaneceu em agitação até a evaporação do metanol em uma capela de exaustão, sendo, em seguida, calcinado por 1 hora a 300 °C. Os materiais obtidos foram identificados de acordo com a quantidade de KNO e GO, sendo 1KNO/CN-1* (10 mg), 3KNO/CN-1* (30 mg) e 5KNO/CN-1* (50 mg). O mesmo procedimento foi realizado com 0,5 g de CN-1 e CN-2, obtendo 3KNO/CN-1 (15 mg), 5KNO/CN-1 (25 mg), 3KNO/CN-2 (15 mg) e 3GO/CN-2 (15 mg).

As caracterizações de Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia por Transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas no Laboratório de Geociências da Universidade Federal do Pará e a Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS) no laboratório de microscopia do IFPA. O desempenho fotocatalítico foi avaliado utilizando um sistema fechado com dois refletores LED 150 W e o progresso de fotodegradação foi monitorado através da medida de absorbância em um espectrofotômetro DR3900, com uma curva de calibração preparada para RhB. Para cada teste,

utilizou-se 50 mg do material e 100 mL de RhB 10 ppm. O cálculo para a eficiência photocatalítica está representado na Equação 1. Avaliou-se, também, o reuso dos materiais após o primeiro teste, com o objetivo de verificar sua estabilidade.

$$Eficiência Fotocatalítica [\%] = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) 100 \quad (1)$$

Onde:

C_0 – Concentração inicial.

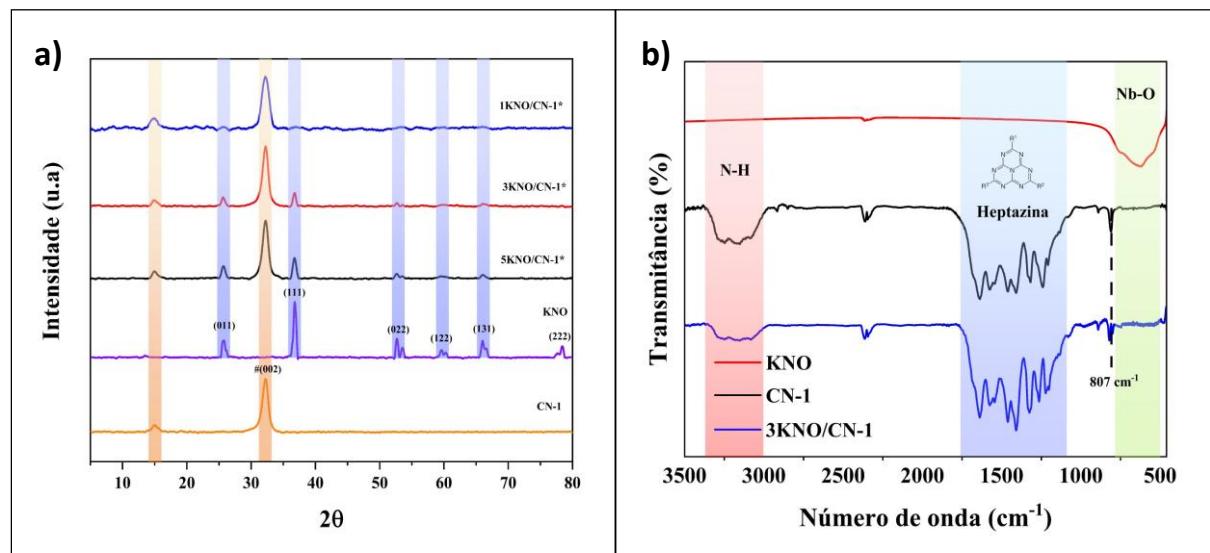
C_f – Concentração final.

Resultados e Discussão

A natureza cristalina do CN, KNO e KNO/CN foram examinadas por análise de DRX exibido na Figura 1a. O CN-1 exibiu dois picos distintos que podem ser associados aos planos (100) e (002), característicos de unidades de heptazina⁸ e empilhamento do sistema aromático conjugado¹⁰, respectivamente. Para o KNO, os picos de difração com maior intensidade são equivalentes aos planos (011), (111), (022), (122), (131) e (222), característicos da fase ortorrômbica do material (JCPDS 01-071-0946). As heterojunções exibem, com efeito, os picos correspondentes das amostras caracterizadas, validando a formação de uma heteroestrutura. A adição de KNO ao CN altera a estrutura da amostra, de modo que, é possível constatar, com os sinais da intensidade dos picos no difratograma, a presença da estrutura ortorrômbica do KNO e do empilhamento aromático do CN.

Os espectros de FT-IR, Figura 1b, foram usados para validar os grupos funcionais dos photocatalisadores. Para o KNO, há vibrações em torno de 620 cm⁻¹, podendo ser atribuído às ligações entre Nb e O. No caso do CN-1, é possível verificar um pico largo em 3000 cm⁻¹ e 3380 cm⁻¹ o que corresponde ao alongamento do grupo de ligações entre N e H. Os “heteroanéis” de C e N exibem bandas de absorção característica entre 1250 cm⁻¹ e 1650 cm⁻¹. Ademais, a banda em 807 cm⁻¹ é atribuída às vibrações da heptazina. A amostra 3KNO/CN-1 apresentou um espectro semelhante às de CN e KNO, no entanto, devido à baixa concentração de KNO, as bandas características do CN são expressivamente dominantes^{8, 9, 11}.

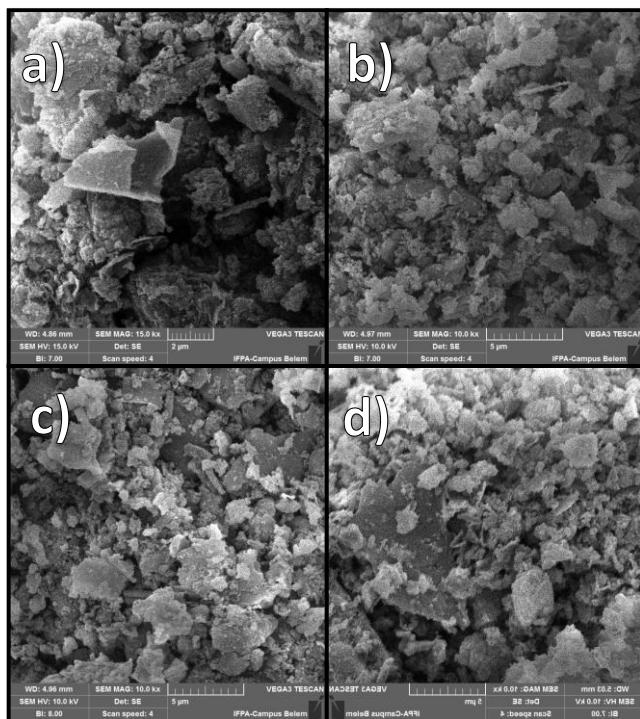
Figura 1 - Análises de DRX a) e FT-IR b)



Fonte: Autores, 2025.

A Figuras 2a representa uma estrutura em camadas irregulares empilhadas em bloco. Além dessas camadas irregulares, é possível verificar vazios na superfície do material, o que aumenta a superfície de contato na amostra, melhorando a interação com o KNO e é favorável à absorção de luz. As Figuras 1b, 1c e 1d representam a morfologia dos materiais com heterojunção, revelando ainda alguns vazios em sua morfologia, mas preenchidos pela amostra de KNO. No entanto, com o baixo teor, a morfologia do CN-1 é predominante. O EDS revelou picos característicos para N, C, O, Nb e K (Tabela 1).

Figura 2 - Análise de MEV do CN-1 a), 1KNO/CN-1* b), 3KNO/CN-1* c) e 5KNO/CN-1* d).



Fonte: Autores, 2025.

Tabela 1 - Porcentagem dos elementos presente na superfície das amostras.

Amostra	K (wt%)	Nb (wt%)	O (wt%)	C (wt%)	N (wt%)
CN-1			2,63	36,38	60,99
1KNO/CN-1*	0,13	0,77	1,64	43,81	53,64
3KNO/ CN-1*	0,7	2,79	2,45	47,78	46,29
5KNO/ CN-1*	0,59	2,52	3,27	44,16	49,46

Fonte: Autores, 2025.

Com base nos dados apresentados na Tabela 2, observa-se que as heterojunções exibiram desempenho photocatalítico superior em relação aos photocatalisadores individuais, com exceção do material 5KNO/CN-1, cuja eficiência foi inferior à esperada. Dentre os materiais avaliados, destacam-se o 1KNO/CN-1*, 3KNO/CN-1* e 5KNO/CN-1*, os quais promoveram a fotodegradação do corante RhB em 98,55%, 95,36% e 96,75%, respectivamente, após 1 hora de atividade luminosa. O 3KNO/CN-2 mostrou-se eficiente em 92,70% (1 hora de reação),

apresentando uma boa atividade quando comparada com a eficiência da heterojunção com GO, que apresentou um resultado inferior às demais, no entanto, levemente superior ao 3KNO/CN-1 que obteve 83,60%.

Tabela 2 – Resultado da eficiência fotocatalítica de cada fotocatalisador.

FOTOCATALISADORES	EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA	
	1 (h)	2 (h)
CN-1	73,49%	97,17%
CN-2	70,2%	99,9%
CN-3	70,8%	97,26%
KNO	6,25%	7,25%
3GO/CN-2	75,5%	98,25
3KNO/CN-2	92,7%	99,45%
3KNO/CN-1	83,6%	97,2%
5KNO/CN-1	48,62%	86%
1KNO/CN-1*	98,55%	98,58%
3KNO/CN-1*	95,36%	99,58%
5KNO/CN-1*	96,75%	97,7%

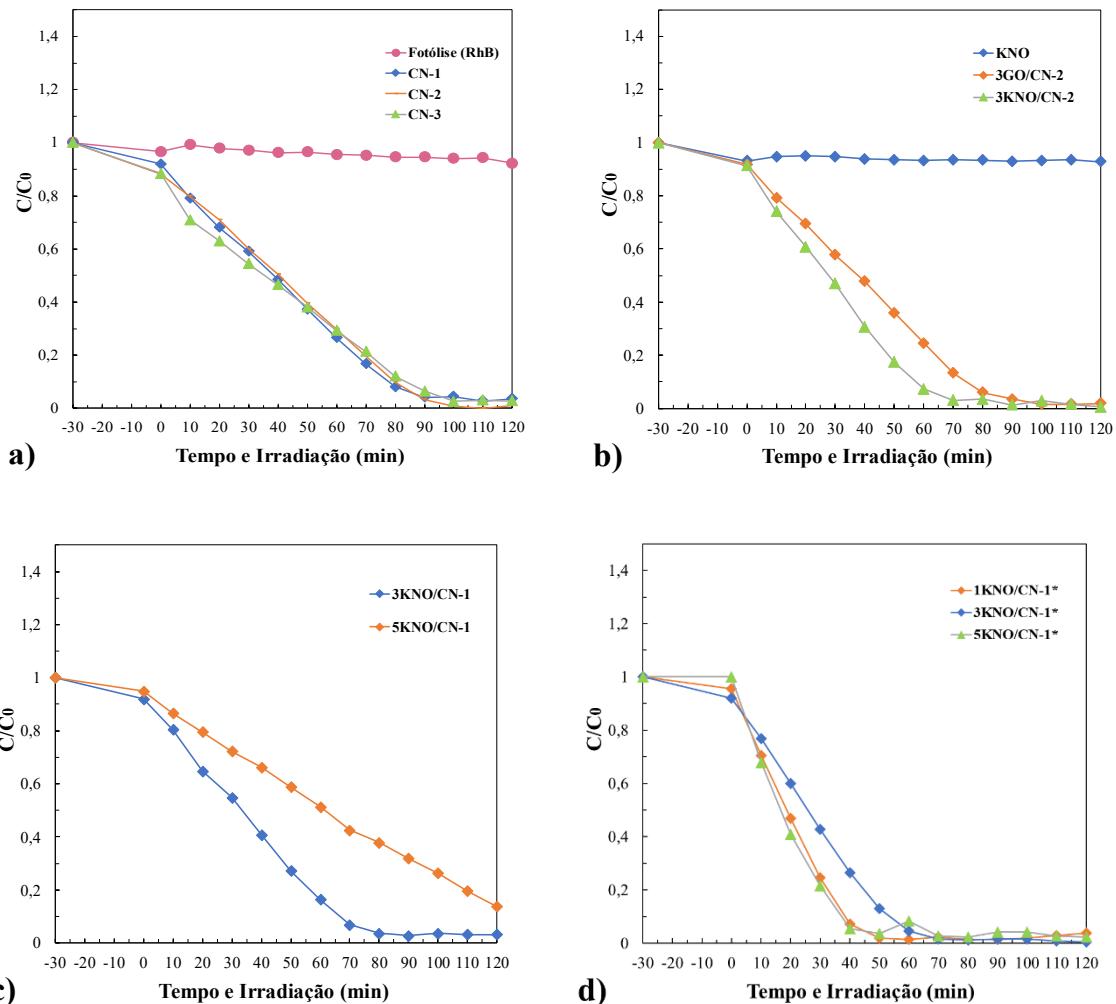
Fonte: Autores, 2025.

O desempenho de degradação fotocatalítica dos materiais sintetizados foi avaliado durante o tempo de reação – a cada 10 minutos com a luz acesa e após 0,5 hora com a luz apagada para que o sistema obtivesse o equilíbrio de dessorção-adsorção –, conforme demonstrado nas Figura 3a-d. Inicialmente, observa-se na Figura 3a que os materiais CN-1, CN-2 e CN-3 apresentaram desempenho fotocatalítico superior à fotólise direta do corante, a qual não promoveu degradação significativa da RhB ao longo de 2 (duas) horas de irradiação. Na Figura 3b, o material KNO isolado apresentou atividade fotocatalítica nula, confirmando sua limitação como fotocatalisador único na luz visível.

A Figura 3c apresenta os resultados das amostras 3KNO/CN-1 e 5KNO/CN-1, nas quais o aumento na razão de KNO de 3% para 5% levou a uma queda na eficiência fotocatalítica. O material 3KNO/CN-1 promoveu degradação total do corante em 2 horas, enquanto a amostra com maior proporção de KNO apresentou desempenho reduzido.

A Figura 3d representa os melhores desempenhos (1KNO/CN-1*, 3KNO/CN-1* e 5KNO/CN-1*), nos quais se observa degradação acentuada da RhB para todas as proporções avaliadas, sendo possível fotodegradar a RhB em metade do tempo de reação para o 1KNO/CN-1* e 5KNO/CN-1*.

Figura 3 -Desempenho do CN a), KNO isolado e com CN-2 b), KNO com CN-1 c) e KNO com CN-1* d).



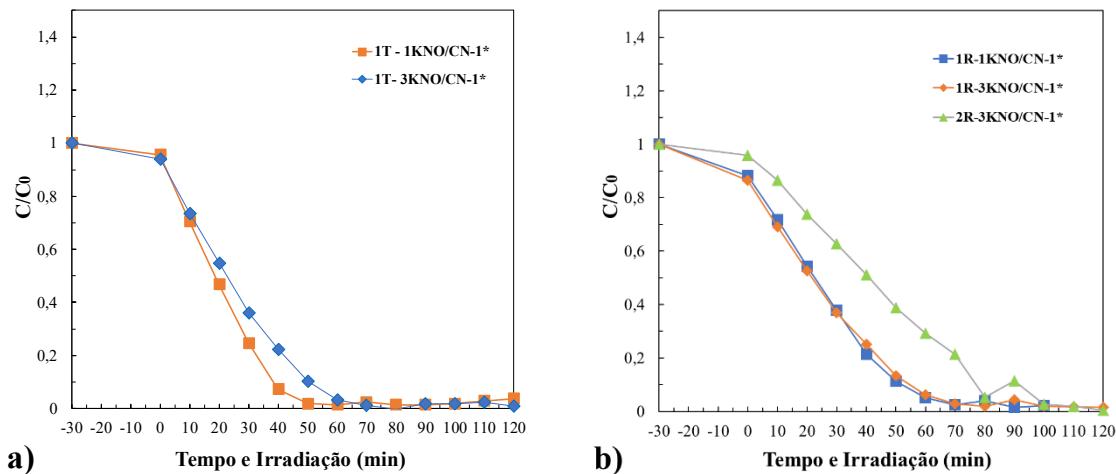
Fonte: Autores, 2025.

Os testes de reuso foram realizados com os photocatalisadores 3KNO/CN-1* e 1KNO/CN-1*, na condição padrão dos ensaios photocatalíticos estabelecidos. De acordo com as análises, pode-se constatar que, após o primeiro teste (1T), representado na Figura 4a, os photocatalisadores ainda permanecem ativos, após o primeiro (1R) e segundo reuso (2R), conforme a Figura 4b.

O primeiro reuso do 3KNO/CN-1* evidenciou uma eficiência semelhante com o primeiro teste, tendo uma diferença de 2% na degradação em 1 hora. O segundo reuso apresentou uma queda na eficiência em 1 hora com uma diferença de 23%, comparado com o primeiro reuso. No entanto, em 2 horas de reação, ainda apresenta êxito na degradação.

O primeiro reuso do 1KNO/CN-1 apresenta uma eficiência semelhante com o primeiro teste, em 1 hora de reação, com uma diferença de 4%. Além disso, não apresentou nenhum outro declínio em relação à eficiência no restante do tempo.

Figura 4 - Desempenho do 1KNO/CN-1* e 3KNO/CN-1* a) e reuso b).



Fonte: Autores, 2025.

Conclusões

A síntese do $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{KNbO}_3$ pelo método da impregnação por calor, mostrou-se eficiente na obtenção do material pretendido, tal como o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ pela calcinação e o KNbO_3 pela síntese hidrotermal. Pode-se constatar que a fotodegradação ocorreu mais rapidamente no sistema em que consiste o photocatalisador heteroestruturado.

As análises de DRX comprovaram que todos os photocatalisadores apresentam boa cristalinidade, sendo os principais picos de difração correspondentes à forma cristalina do KNO e do CN. A adição de KNO afeta significativamente a estrutura do CN, visto que é possível a formação de picos característicos do material. Os resultados da espectroscopia de FTIR permitiram identificar grupos funcionais característicos dos materiais, validando, assim, a obtenção de um material composto por outros dois. Na análise de MEV-EDS, foi obtido photocatalisadores com morfologias bem irregulares, sendo característico do CN, e em blocos, que corresponde ao KNO. As análises de EDS comprovaram a composição de elementos que correspondem aos materiais utilizados, como o Nb, K, O, C e N. Confirmando a presença destes elementos na superfície da heteroestrutura.

Entre os fatores que contribuíram para o êxito no processo photocatalítico no corante RhB, pode-se destacar o tempo de degradação, sendo possível fotodegradar em até 98,55% com 1 hora de exposição a luz visível com o KNO/CN, sendo os outros photocatalisadores pouco eficientes no mesmo intervalo de irradiação. Dessa forma, com os materiais sintetizados, foi possível fotodegradar o corante RhB, tornando-os bastante promissores na utilização do tratamento de contaminantes em corpos hídricos.

Ademais, para trabalhos futuros, recomenda-se aplicar estes materiais na fotodegradação de outros corantes sintéticos, fármacos e poluentes orgânicos que são persistentes e de difícil tratamento convencional nos corpos hídricos, além de avaliar as diferentes condições de síntese e desempenho photocatalítico.

Agradecimentos

À FAPESPA pelo apoio financeiro e ao IFPA pela estrutura fornecida.

Referências

- [1] MENDONÇA, V. R. Síntese e propriedades fotocatalíticas de heteroestruturas TiO₂/SnO₂. p.1, Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos. 2014.
- [2] NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1997.
- [3] CORDEIRO, D. S. Estudos de aspectos do comportamento fotoquímico e eletroquímico de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Orientador(a): Paola Corio. 2006. 104 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- [4] POSTAI, D. L. et al. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. **Alexandria Eng. J.**, vol. 55, no. 2, pp. 1713–1723, 2016.
- [5] QI, Ping; LIN, Zhihao, LI, Jiaxu. Development of a rapid, simple and sensitive HPLC-FLD method for determination of rhodamine B in chili-containing products. **Revista Química Alimentar**, Guangzhou, v. 164, n. 5, abr./mai. 2014.
- [6] MEDEIROS, T. P. V. **NITRETO DE CARBONO: ESTUDO DE DIFERENTES ROTAS SÍNTÉTICAS, OBTENÇÃO DE MATERIAIS HETEROESTRUTURADOS COM NIÓBIO, CARACTERIZAÇÃO, APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS E NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. 2017. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.
- [7] NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. “Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects,” **Progress in Materials Science**, vol. 80, pp. 1–37, 2016.
- [8] FATTAHIMOGHADDAM, H. et al. Efficient Photodegradation of Rhodamine B and Tetracycline over Robust and Green g-C₃N₄ Nanostructures: Supramolecular Design. **Journal of Hazardous Materials**. v. 403, 2021.
- [9] SHI, W; SHU, K; HUANG, Xi; REN, H; LI, M; CHEN, F; GUO, A, F. Enhancement of visible-light photocatalytic degradation performance over nitrogen-deficient g-C₃N₄/KNbO₃ heterojunction photocatalyst. **J Chem Technol Biotechnol**, v. 95, n. 2020, p. 1476-1486, 07 fev. 2020.
- [10] WANG, K. et al. 0D/2D Z-Scheme Heterojunctions of Bismuth Tantalate Quantum Dots/Ultrathin g-C₃N₄ Nanosheets for Highly Efficient Visible Light Photocatalytic Degradation of Antibiotics. **ACS Materiais Aplicados e Interfaces**, vol. 9, p. 12, 2017.
- [11] NAVCEED, A. B. et al. TiO₂/g-C₃N₄ Binary Composite as an Efficient Photocatalyst for Biodiesel Production from Jatropha Oil and Dye Degradation. **ACS Omega**, vol. 8, n. 9, 2022.