

APLICAÇÃO DA HETEROJUNÇÃO g-C₃N₄/CeO₂/ZnO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE AZUL DE METILENO

Jhonatan N. Macedo¹; Ryan B. D. M. Sousa¹; Cáritas De J.S. Mendonça¹; Alan S. De menezes⁴
Rafaely N. Lima¹

¹ Núcleo de combustíveis catalise e ambiental (NCCA)-Departamento de Química (DEQUI)-Universidade Federal do Maranhão (UFMA). ² Central multiusuária de pesquisa em materiais e biosistemas (CEMATBIO) - Departamento de Física (DEFIS) - Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

Palavras-Chave: Fotocatálise heterogênea, poluentes emergentes, descontaminação

Introdução

A poluição ambiental causada por poluentes emergentes, como os corantes sintéticos, tem se tornado uma preocupação global. Entre esses, o azul de metileno, amplamente utilizado nas indústrias têxtil, de papel e química, é encontrado frequentemente em efluentes industriais, afetando negativamente os ecossistemas aquáticos e a qualidade da água (Park et al., 2019). Esse corante reduz a penetração de luz solar nos corpos d'água, prejudicando a fotossíntese e favorecendo a eutrofização, o que resulta na degradação dos ecossistemas. A remoção eficaz desses poluentes das águas residuais é crucial para a preservação ambiental e a saúde pública (Silva et al., 2020).

Os processos oxidativos avançados (POAs) se destacam como métodos eficazes para a degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes, como corantes. A fotocatálise heterogênea tem recebido atenção por utilizar luz solar ou artificial para ativar catalisadores sem necessidade de condições extremas de temperatura ou pressão (Liu et al., 2021). Materiais semicondutores, como g-C₃N₄, CeO₂ e ZnO, são amplamente investigados por suas propriedades fotocatalíticas, que incluem alta estabilidade, baixo custo e eficiência na geração de espécies reativas de oxigênio (ROS), responsáveis pela degradação de poluentes orgânicos (Wang et al., 2016).

O nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) destaca-se como fotocatalisador devido à sua capacidade de gerar pares elétron-buraco fotoinduzidos, que promovem reações redox para formar ROS altamente reativas, como radicais hidroxila, eficazes na degradação de compostos orgânicos (Song et al., 2018). Vários estudos demonstram a eficácia do g-C₃N₄ na fotodegradação de corantes sob luz visível, superando catalisadores tradicionais como o TiO₂ (Suag et al., 2023). Contudo, a rápida recombinação dos pares elétron-buraco limita a eficiência fotocatalítica do material (Song et al., 2018).

Para superar essa limitação, a combinação de g-C₃N₄ com outros semicondutores, como CeO₂ e ZnO, formando heterojunções, é uma abordagem promissora. As heterojunções melhoram a separação de cargas e reduzem a recombinação dos pares elétron-buraco, aumentando a eficiência na fotodegradação de poluentes (Singh et al., 2022).

O CeO₂ é amplamente reconhecido por sua capacidade de armazenar e liberar oxigênio, sendo um excelente agente para a separação de cargas em fotocatálise. Quando combinado com g-C₃N₄, o CeO₂ facilita a migração de elétrons e buracos, aumentando a produção de ROS (Jia et al., 2018). Já o ZnO, conhecido por sua capacidade de absorção de luz UV, é eficaz na geração de espécies reativas sob irradiação (Gua et al., 2017). A combinação desses materiais na forma

de heterojunção g-C₃N₄/CeO₂/ZnO apresenta maior eficiência fotocatalítica em comparação com os materiais isolados (Singh et al., 2022).

Além de melhorar a eficiência, as heterojunções ampliam o espectro de luz absorvida, permitindo que a fotodegradação ocorra sob uma gama mais ampla de comprimentos de onda, incluindo a luz visível (Zhang et al., 2020). Isso é vantajoso em aplicações práticas, onde a utilização de luz solar pode reduzir os custos operacionais e aumentar a sustentabilidade do processo. Estudos recentes mostram que heterojunções como g-C₃N₄/CeO₂/ZnO alcançam taxas de degradação de corantes superiores às de catalisadores tradicionais, reforçando seu potencial na remediação ambiental (Singh et al., 2022).

Diante disso, a presente pesquisa visou avaliar o potencial fotocatalítico da heterojunção g-C₃N₄/CeO₂/ZnO na degradação do azul de metileno, para contribuir no desenvolvimento de tecnologias de tratamento de efluentes e oferece uma solução sustentável para a eliminação de poluentes em águas residuais. A proposta justifica-se pela necessidade de aprimorar métodos de fotocatalise heterogênea, explorando a sinergia entre diferentes materiais semicondutores para maximizar a eficiência na degradação de poluentes.

Material e Métodos

Reagentes

A ureia utilizada foi adquirida da Sigma-Aldrich, com 99-100% de pureza. O óxido de cério (CeO₂) foi obtido da Atina, com 99,95% de pureza, enquanto o óxido de zinco (ZnO) foi adquirido da Sigma-Aldrich, com 99% de pureza. Álcool etílico, ACS Científica, 99,5% de pureza. Azul de metileno, obtido da Neon, P.A.

Síntese do g-C₃N₄

A síntese do nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) seguiu o procedimento descrito por Suhag et al. (2023), que envolve a calcinação de 10 g de ureia a 550 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, por 3 horas.

Obtenção da Heterojunção (g-C₃N₄/CeO₂/ZnO)

A síntese da heterojunção g-C₃N₄/CeO₂/ZnO baseou-se em metodologias relatadas por Singh et al. (2022) e Li et al. (2021). As quantidades dos precursores g-C₃N₄, CeO₂ e ZnO foram medidas e dispersas em etanol (50 mL) com sonicação por 30 minutos. Após isso, as misturas foram combinadas e submetidas a mais 30 minutos de sonicação. A mistura final foi agitada por 3 horas e, em seguida, o solvente foi removido por rotaevaporação. O pó resultante passou por tratamento térmico a 350 °C por 1 hora, com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. A heterojunção que apresentou melhor atividade fotocatalítica foi obtida na proporção de 90% g-C₃N₄, 8% CeO₂ e 2% ZnO.

Caracterização dos fotocatalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizando pastilhas de KBr na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com um espectrômetro FTIR-Prestige-21, da Shimadzu. Os padrões de difração de raios X foram obtidos com um difratômetro BRUKER D8 Advance, operado a 40 kV e 150 mA, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) e velocidade de varredura de 0,02°/min, para um intervalo de 2 θ de 5 a 80°.

Testes fotocatalíticos

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em uma caixa fotocatalítica com uma lâmpada de tungstênio de 300 W (Osram ULTRA-VITALUX 230V.E27/ES). As massas dos catalisadores foram medidas e adicionadas a frascos contendo soluções de azul de metileno. As

amostras foram submetidas a um banho de ultrassom por 30 minutos para atingir o equilíbrio de dessorção/adsorção. Após o equilíbrio, retirou-se 3 mL de cada frasco reacional, que foram transferidos para tubos Falcon. O restante da mistura foi levado à caixa fotocatalítica e agitado por 1 hora. Ao final do período de exposição à luz, mais 3 mL foram retirados dos frascos, centrifugados e filtrados. As absorvâncias foram medidas por espectroscopia UV-vis, utilizando o pico característico do fármaco em 265 nm.

A degradação do azul de metileno foi calculada pela equação 1:

$$\%D = \frac{X-Y}{X} \cdot 100 \quad \text{Equação 1.}$$

Onde X representa a média das absorvâncias após o equilíbrio de dessorção/adsorção e Y as absorvâncias após a exposição à luz.

Resultados e Discussão

Difração de raio X da heterojunção g-C₃N₄/CeO₂/ZnO e dos óxidos CeO₂ e ZnO

A análise por difração de raios X (DRX) dos óxidos CeO₂ e ZnO, quando observados isoladamente, mostrou picos intensos e bem definidos, indicativos de uma alta cristalinidade. Para o óxido de cério (CeO₂), os picos identificados em 2θ estavam alinhados com os valores da ficha de indexação 01-081-0792, pertencente ao sistema cristalino cúbico. Já no caso do óxido de zinco (ZnO), os picos correspondentes estavam de acordo com a ficha de indexação 01-079-0206, associada a uma estrutura hexagonal (ICDD 2004). Na heteroestrutura formada, o padrão de difração apresentou algumas alterações, como a redução na intensidade dos picos de CeO₂ e ZnO, um fenômeno que pode ser atribuído à natureza amorfa do g-C₃N₄, que está presente em maior quantidade.

Discussão da morfologia da heterojunção e dos seus percussores obtidas a partir do MEV

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornecem uma análise mais detalhada da morfologia desses materiais. No caso do g-C₃N₄, observa-se uma estrutura em camadas, com uma organização lamelar que favorece a adsorção de moléculas e a captura de luz, melhorando o desempenho catalítico. Essa morfologia é amplamente discutida na literatura como sendo benéfica para processos fotocatalíticos, uma vez que promove a separação eficaz dos portadores de carga. Estudos como o de Liang et al. (2022) destacam que a estrutura lamelar contribui para a difusão de moléculas e para a geração de elétrons excitados.

Já para o óxido de cério, as micrografias revelam uma morfologia predominantemente esférica, com algumas estruturas que remetem a formas tetraédricas irregulares. Essas características indicam um processo de cristalização que não ocorreu de maneira uniforme, gerando uma superfície com áreas de maior reatividade. Segundo Zhao et al. (2020), as partículas esféricas de CeO₂ estão associadas a uma elevada capacidade de armazenar oxigênio e promover vacâncias de oxigênio, propriedades cruciais para suas funções redox. A presença de tetraedros irregulares aponta para a existência de defeitos estruturais que podem aumentar a interação com espécies reativas.

As micrografias do ZnO revelam aglomerados aciculares de diferentes tamanhos, cuja forma alongada é conhecida por melhorar a cristalização do material. Essa morfologia tem sido descrita como fundamental para a separação de cargas e absorção de luz ultravioleta, características essenciais para otimizar a atividade fotocatalítica. De acordo com Kumar et al. (2022), as estruturas aciculares ajudam a reduzir a taxa de recombinação de pares elétron-buraco, aumentando a eficiência do processo fotocatalítico.

A heteroestrutura formada entre g-C₃N₄, CeO₂ e ZnO apresenta uma combinação interessante das morfologias individuais, com o g-C₃N₄ recobrindo parcialmente as

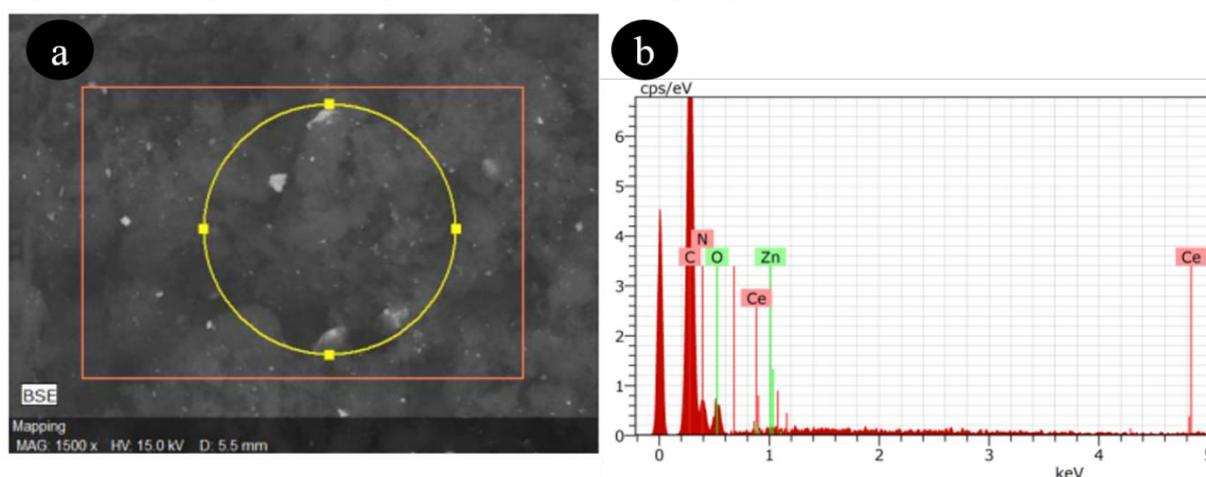
nanopartículas de CeO_2 e ZnO . Esse recobrimento cria interfaces entre os materiais, o que é crucial para a transferência eficiente de carga entre eles, minimizando a recombinação de elétrons e aumentando a atividade fotocatalítica. De acordo com Dong et al. (2023), a formação de interfaces entre o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e os óxidos metálicos melhora a separação de cargas, prolongando a vida útil dos portadores de carga excitados.

Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Os dados obtidos por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) confirmaram a presença dos elementos constituintes da heteroestrutura $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CeO}_2/\text{ZnO}$, sendo detectados o carbono (C), o nitrogênio (N), o oxigênio (O), o cério (Ce) e zinco (Zn).

Estudos como os de Zhou et al. (2020) e Wei et al. (2022) apontam a importância dessa técnica na confirmação das fases presentes e na correlação entre a composição elementar e as propriedades funcionais dos materiais.

A imagem de micrografia e o espectro obtido pelo EDS são apresentados na figura 1. Figura 1. Micrografia do campo analisado (a) e composição dos elementos (b).



As elevadas concentrações de carbono e nitrogênio são devidas à matriz de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, enquanto os elementos Ce e Zn confirmam a presença dos óxidos de cério e zinco. A técnica de EDS se mostrou eficaz na validação da composição esperada e na demonstração de uma distribuição homogênea dos elementos na amostra.

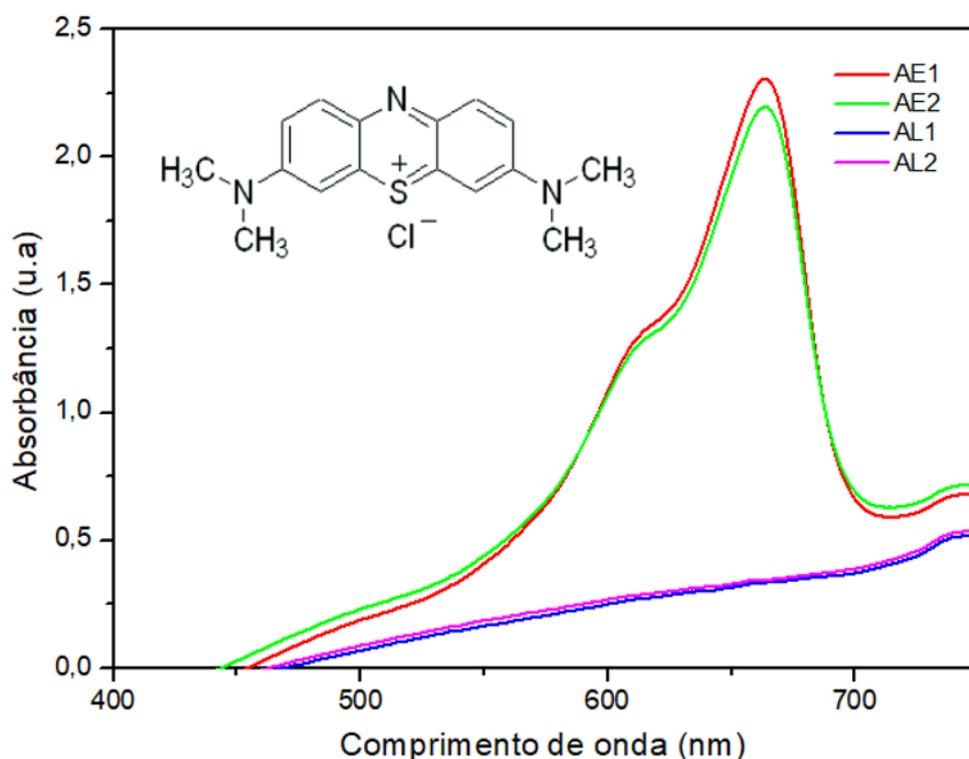
Fotodegradação de Azul de Metileno com $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CeO}_2/\text{ZnO}$

O presente estudo investigou a eficiência da fotodegradação do corante azul de metileno usando o nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) e suas heterojunções com óxidos metálicos, particularmente CeO_2 e ZnO . Após busca na literatura, e a descoberta de que o corante azul de metileno tinha melhor atividade fotocatalítica em meio básico, foi realizada a fotólise direta do corante ($20 \mu\text{mol/L}$) sem catalisador, em pH 9, resultando em uma baixa eficiência de degradação de 24,9%, conforme observado nas medições de absorvância no espectro UV-vis. Esses resultados indicam que, na ausência de um catalisador, a luz sozinha é insuficiente para promover a fotodegradação significativa do azul de metileno.

Quando o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ foi utilizado como catalisador sob pH 9 e com uma carga catalítica de 200 mg/L e concentração de congaminante $20 \mu\text{mol/L}$, a degradação foi de 78%, graças à capacidade do material de gerar espécies reativas de oxigênio sob irradiação. Essas espécies, como os radicais hidroxila, são altamente eficazes na quebra das moléculas do corante. Zhang et al. (2020) explicam que o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ gera elétrons e buracos que participam de reações redox, facilitando a fotodegradação de poluentes.

Utilizando a heterojunção g-C₃N₄/CeO₂/ZnO em pH 9 e com uma carga de 200 mg/L e concentração de contaminante 20 μ.mol/L, a eficiência aumentou para 83%, resultado superior a outros métodos fotocatalíticos documentados, como o uso de TiO₂ dopado com metais, que alcança cerca de 70% de eficiência sob condições semelhantes. A figura 2 - Espectro UV-vis da Condição Otimizada mostra a eficiência da fotodegradação sob as condições ideais do estudo, validando o papel da heterojunção como catalisador eficiente.

Figura 2. Espectro de UV-Vis empregando fotocatalisador g-C₃N₄/CeO₂/ZnO após 1 h de reação.



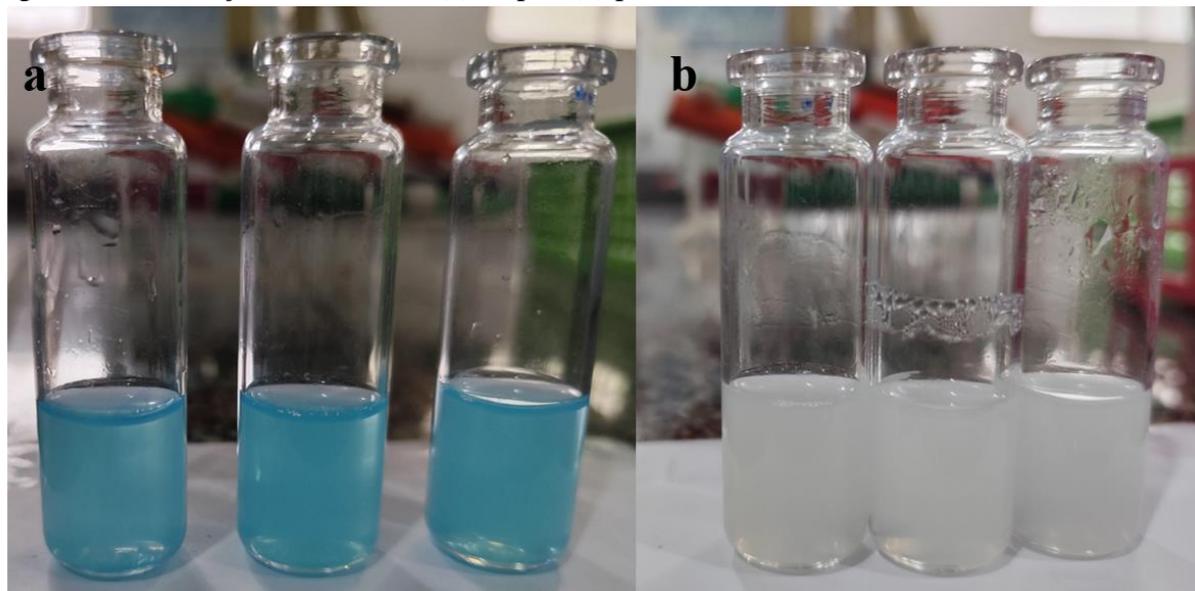
A combinação de g-C₃N₄ com CeO₂ e ZnO resulta em uma separação mais eficiente de pares elétron-buraco, reduzindo a recombinação e aumentando a produção de radicais livres. Estudos, como os de Liu et al. (2021), corroboram esses achados, mostrando que heterojunções entre diferentes semicondutores otimizam a migração de cargas e, conseqüentemente, melhoram a fotodegradação.

O aumento da carga catalítica para 300 mg/L, entretanto, reduziu a eficiência para 70%. Esse fenômeno, conhecido como sombreamento, ocorre quando há excesso de catalisador, bloqueando a passagem da luz e limitando a geração de espécies reativas. Além disso, o aumento da concentração do catalisador pode aumentar a recombinação de pares elétron-buraco, o que também contribui para a queda na eficiência. Li et al. (2019) discutem esse efeito em detalhes, ressaltando a importância de otimizar a quantidade de catalisador utilizado.

Além disso, a redução da concentração do corante para 10 μ.mol/L resultou em uma degradação de 56%, um valor menor que os obtidos em concentrações mais altas. Esse resultado sugere que a disponibilidade de moléculas de corante também afeta a eficiência global do processo. Silva et al. (2020) relataram que, com menos moléculas de corante, a interação com as espécies reativas geradas é limitada, reduzindo a eficácia da fotodegradação.

A figura 3 evidencia a diminuição significativa da cor do azul de metileno após o tratamento fotocatalítico, confirmando visualmente o sucesso da degradação.

Figura 3. Diminuição da cor antes (a) e após (b) processo fotocatalítico



Conclusões

Os resultados apresentados confirmam a eficácia da heterojunção g-C₃N₄/CeO₂/ZnO como fotocatalisador na degradação do corante azul de metileno sob condições otimizadas de pH e carga catalítica. A combinação desses três materiais proporcionou uma separação eficiente dos pares elétron-buraco, minimizando a recombinação e aumentando a produção de espécies reativas de oxigênio (ROS), cruciais para o processo de fotodegradação. Dentre as reações testadas, a que obteve maior eficiência envolveu a heterojunção em uma proporção de 90% g-C₃N₄, 8% CeO₂ e 2% ZnO sob pH 9 e carga catalítica de 200 mg/Le concentração de contaminante 20 μ.mol/L, alcançando uma degradação de 83%. Este estudo ressalta a importância de se otimizar condições reacionais para maximizar a eficiência do processo fotocatalítico.

Agradecimentos

A FAPEMA, pela bolsa; Do CNPq, pelo apoio financeiro do projeto de pesquisa 403991/2023-4; Ao NCCA, onde desenvolvo meu trabalho, a CAMQ-UFMA e a CeMatBio-UFMA pelas análises realizadas.

Referências

- GRIFFITH, M. A.; OLIVER, J. D.; CAMPOS, R. M. Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light: A comparative study. **Journal of Environmental Science**, v. 28, p. 567-574, 2019.
- GUO, Y.; HU, Z.; WANG, W. Enhanced photocatalytic activity of g-C₃N₄/ZnO composites for degradation of methylene blue under visible light. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 1071-1079, 2017.
- INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (ICDD). Ficha de indexação do óxido de cério (CeO₂) 01-081-0792, 2004.
- INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (ICDD). Ficha de indexação do óxido de zinco (ZnO) 01-079-0206, 2004.
- INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (ICDD). Ficha de indexação do nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) 87-1526, 2015.
- JIA, Y.; HU, X.; YANG, Y. Photocatalytic activity of CeO₂/TiO₂ composite catalyst for methylene blue degradation under visible light. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 87, p. 24-29, 2018.
- KIM, H. J.; LIM, M. H.; CHO, S. H. Comparative study of the photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO and TiO₂ under visible light. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 35, p. 1234-1242, 2018.
- KUMAR, S.; CHOUDHARY, V.; SINGH, R. Photocatalytic behavior of ZnO nanostructures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 279, p. 124-135, 2022.



- LI, F.; CHEN, Y.; LU, S. Mechanistic insights into the photocatalytic degradation of methylene blue by TiO₂ under UV-visible light irradiation. **Environmental Science & Technology**, v. 53, p. 12172-12180, 2019.
- LI, X.; WANG, J.; QIN, Y. Photocatalytic degradation of methylene blue using TiO₂ doped with transition metals under UV-visible light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 377, p. 78-84, 2019.
- LI, Y. et al. Facile synthesis of g-C₃N₄/CeO₂/ZnO heterojunction with enhanced photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 403, p. 112876, 2021.
- LIANG, R.; ZHANG, S.; ZHOU, Y. Morphological influence of g-C₃N₄ on charge transfer. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 126, n. 18, p. 3548-3560, 2022.
- LIU, J.; PENG, T.; LI, L. Heterojunction photocatalysts: A review on its design and development. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 68, p. 2304-2317, 2021.
- PARK, S.; LEE, J.; KWON, O. Visible light-driven photocatalytic degradation of methylene blue by g-C₃N₄/Ag₃PO₄ composite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 67, p. 89-95, 2019.
- SILVA, M. J.; GOMES, A. R.; SOUZA, P. B. Impactos ambientais de corantes em ambientes aquáticos e tecnologias de remoção: uma revisão. **Revista Brasileira de Engenharia Ambiental**, v. 24, p. 453-466, 2020.
- SINGH, S. et al. Sonication-assisted synthesis of g-C₃N₄/CeO₂/ZnO nanocomposites for enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 139, p. 106320, 2022.
- SONG, W.; ZHOU, Y.; YANG, Y. Photocatalytic degradation of methylene blue using g-C₃N₄ modified with silver nanoparticles under visible light. **Applied Surface Science**, v. 462, p. 317-324, 2018.
- SUHAG, R. et al. A novel approach for the synthesis of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) with enhanced surface area for photocatalytic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 937, p. 168226, 2023.
- WANG, H.; ZHOU, L.; CHEN, J. Study on the influence of different catalyst loading amounts on the photocatalytic performance of TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 183, p. 374-382, 2016.
- WANG, Y.; et al. Synthesis and photocatalytic performance of g-C₃N₄/CeO₂/ZnO composites. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 11, p. 4872-4881, 2018.
- WEI, H.; FENG, X.; ZHANG, L. Advanced techniques for structural and elemental analysis in photocatalytic materials. **Catalysis Reviews**, v. 64, n. 2, p. 234-258, 2022.
- ZHANG, X.; LI, Y.; WANG, H. Enhanced photocatalytic performance of g-C₃N₄ by doping and composite formation: A review. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, p. 2130-2147, 2020.
- ZHANG, Y.; WANG, S.; LI, X. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based materials for photocatalytic water splitting. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 273, p. 119020, 2020.
- ZHAO, X.; LI, Z.; WANG, M. Structural defects in cerium oxide and their impact on redox properties. **Nature Catalysis**, v. 3, n. 2, p. 101-107, 2020.
- ZHOU, X.; ZHANG, T.; YANG, H. Integration of SEM and EDS for comprehensive characterization of nanomaterials. **Materials Science and Engineering B**, v. 261, p. 114723, 2020.