

## FOTODEGRADAÇÃO SOB LUZ VISÍVEL DO PESTICIDA LINURON EMPREGANDO HETEROJUNTOR DE NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO SUPOSTADO EM ÓXIDO DE TITÂNIO

Maria Eduarda F. Martins; Camila de J. F. Borges; Cáritas de J. S. Mendonça; Rafaely N. Lima  
*Núcleo de Catálise, Combustíveis e Ambiental-(NCCA), Departamento de Química-(DEQUI), Universidade Federal do Maranhão-(UFMA).*

**Palavras-Chave:** Catálise Heterogênea; Semicondutores; Pesticidas Organoclorados.

### Introdução

A poluição ambiental por compostos orgânicos e organometálicos é um problema crescente, impulsionado pela expansão agrícola, urbanização e industrialização. Entre os diversos contaminantes, o Linuron, um herbicida do grupo químico feniluréia que atua como inibidor da fotossíntese, tem ganhado destaque devido à sua alta toxicidade e persistência em ambientes aquáticos. A presença contínua desse pesticida em águas superficiais e subterrâneas por longos períodos após a aplicação representa um risco significativo para a saúde pública e para os ecossistemas. [1,2,3,4]

A ineficácia dos métodos convencionais de tratamento de águas residuais em degradar compostos como o Linuron realça a necessidade urgente de desenvolver novas tecnologias. Nesse contexto, a fotocatalise heterogênea empregando semicondutores tem mostrado resultados promissores na degradação desses poluentes devido a sua capacidade de operar em pressão e temperatura ambiente, não utilizar catalisadores caros e, principalmente, pela possibilidade de utilizar luz visível. Dentre os semicondutores inorgânicos, o óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é amplamente estudado devido à sua boa estabilidade química, não toxicidade e baixo custo. No entanto, a limitação de sua atividade fotocatalítica à região UV e a rápida recombinação de pares de elétrons/buraco ( $e^-/h^+$ ) reduzem sua eficiência. [4,5]

O nitreto de carbono grafítico ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) é um semicondutor livre de metais que se destaca por sua boa estabilidade química e por ser facilmente sintetizado. Com um band gap estreito de 2,7 eV, apresenta excelentes propriedades fotocatalíticas na região da luz visível. Suportar o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  na superfície do  $\text{TiO}_2$ , têm aumentado sua atividade fotocatalítica, resultando em uma maior eficiência na degradação de poluentes. [6]

Com o intuito de estudar a remediação de poluentes do meio ambiente, o presente trabalho propõe a aplicação de heterojunções a base de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e nitreto de carbono grafítico ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) ativados sob luz visível para a fotodegradação do pesticida Linuron. Até o momento, a capacidade catalítica e a eficiência dessas heterojunções de  $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$  na degradação do Linuron não foram estudadas. Portanto, há uma necessidade de desenvolver catalisadores que sejam livres de metais tóxicos, feitos a partir de materiais abundantes e de baixo custo, e que apresentem alta atividade fotocatalítica sob condições de iluminação similares à luz solar. Materiais que cumpram esses requisitos podem oferecer soluções mais sustentáveis e eficazes para a remediação desse pesticida no meio ambiente.

### Material e Métodos

**Reagentes:** Óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ , Pur. >99.0%, Sigma-Aldrich), ureia ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ , Sigma-Aldrich), álcool etílico absoluto ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , Pur. 99,5%, ACS científica) foram empregados para preparar o composto de  $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ . O poluente utilizado neste estudo foi o Linuron (Afon®<sup>®</sup>, 450g/L, Villa Verde Agro). O hidróxido de sódio (NaOH, ISOFAR), ácido clorídrico (HCl, Synth) foram utilizados para alteração do pH. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (Milli-Q).

**Síntese do TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:** a síntese do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi realizada aquecendo 10 g de ureia a 550°C por 3 horas, resultando em um pó amarelo fino. O compósito TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi sintetizado por impregnação via úmida. Nesta etapa, as quantidades adequadas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e TiO<sub>2</sub> foram dispersas em etanol, sonicadas e posteriormente misturadas, sendo agitadas por 24 horas à temperatura ambiente. O material resultante foi submetido a rotaevaporação e secagem, seguido de tratamento térmico a 180°C para completa secagem. Foram preparados diferentes compósitos contendo 1%, 3% e 5% de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em relação ao peso de TiO<sub>2</sub>.

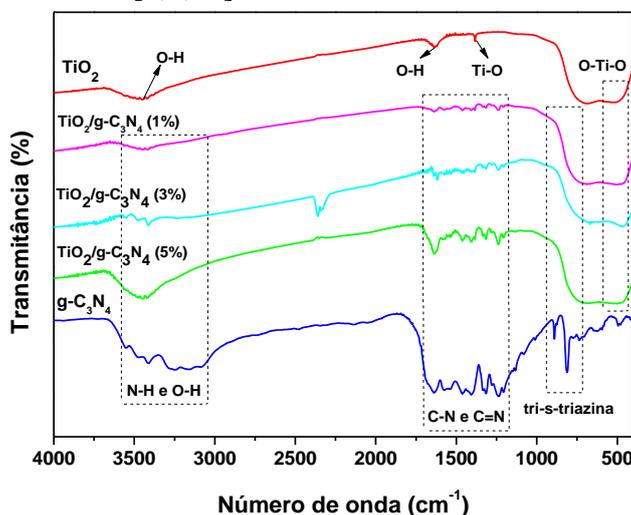
**Caracterização dos fotocatalisadores:** os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos com um espectrofotômetro de infravermelho (SHIMADZU, Modelo: IR-Prestige-21). A análise foi realizada em modo de transmitância, com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, 40 varreduras e uma faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>. Os espectros obtidos foram analisados para caracterização dos fotocatalisadores.

**Avaliação da atividade fotocatalítica:** a fotodegradação do Linuron sob luz visível foi realizada em um fotoreator com lâmpada ultra-vitalux de 300 W. Antes de iniciar a fotodegradação, as suspensões catalíticas foram mantidas em banho ultrassônico para estabilizar o equilíbrio de adsorção/dessorção entre o catalisador e o pesticida. Durante o experimento, amostras foram coletadas em intervalos regulares, centrifugadas e filtradas, sendo a degradação do Linuron analisada por um espectrofotômetro UV-Vis (SHIMADZU, Modelo:UV-1800).

**Planejamento experimental do tipo Taguchi:** as influências das condições reacionais foram avaliadas utilizando o método experimental Taguchi, que permitiu otimizar os parâmetros experimentais de forma eficiente. Foram selecionados quatro parâmetros principais: concentração do pesticida, carga catalítica, % em peso de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em relação ao TiO<sub>2</sub>, e pH. O planejamento experimental foi realizado em nove condições reacionais e em duplicata.

## Resultados e Discussão

O FTIR foi empregado para analisar a composição e a estrutura das amostras sintetizadas. A Figura 1 revela as três principais bandas do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: os estiramentos na faixa de 3549-3076 cm<sup>-1</sup> sugerem a presença de ligações N-H, as bandas registradas entre 1641-1238 cm<sup>-1</sup> correspondem às vibrações das insaturações dos anéis heterocíclicos e as bandas na faixa de 899-810 cm<sup>-1</sup> é atribuída para as vibrações do anel tri-s-triazina [7,8,9,10]. O espectro do TiO<sub>2</sub> mostra as bandas características das vibrações dos estiramentos O-Ti-O e Ti-O em 514 cm<sup>-1</sup> e 1386 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Além disso, os picos encontrados em cerca de 1631 cm<sup>-1</sup> e 3454 cm<sup>-1</sup> pertencem às vibrações de dobra e estiramento de O-H, indicando a presença de água adsorvida na superfície do TiO<sub>2</sub> [7,8,11].



**Figura 1** – Espectros FTIR do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (-), TiO<sub>2</sub> (-), TiO<sub>2</sub>/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (1%) (-), TiO<sub>2</sub>/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (3%) (-) e TiO<sub>2</sub>/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5%) (-).

Os picos característicos do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e TiO<sub>2</sub> são preservados nos compósitos TiO<sub>2</sub>/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 1, 3 e 5%, indicando a eficácia na obtenção dos compostos híbridos. Observa-se que a intensidade das bandas de absorção entre 1641-1238 cm<sup>-1</sup> pertencentes ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reduziu gradativamente devido a diminuição na porcentagem de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no compósito. Em comparação com o espectro do TiO<sub>2</sub>, o pico de vibração do estiramento em 1386 cm<sup>-1</sup> se sobrepõe aos picos do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nos três compósitos. Observou-se um pequeno desvio ao comparar com o TiO<sub>2</sub> na região de 1631 cm<sup>-1</sup> devido a hidroxila ter sido observada nos espectros. Os resultados demonstram a formação dos compósitos de TiO<sub>2</sub>/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> devido a conexão interfacial entre seus componentes.

A fim de avaliar as condições reacionais mais influentes para o processo catalítico, foi aplicado o Método Taguchi (L9). Foram realizados experimentos em duplicata usando diferentes concentrações do substrato (30µmol/L, 40µmol/L e 50µmol/L), pH (5,7 e 9), cargas catalíticas (200 g/L, 300 g/L e 400 g/L) e percentuais do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (1%, 3% e 5%).

O pH foi o fator com maior influência na eficiência de degradação do Linuron, como evidenciado pelo elevado valor F de 10,72 e o valor p < 0,05, indicando uma forte significância estatística. As Figuras 2, 3 e 4 mostram que o pH neutro (próximo a 7) foi a condição mais favorável para a degradação do pesticida. Em pH ácido, a eficiência de degradação foi limitada devido à baixa concentração de íons OH<sup>-</sup>, que são cruciais para a formação de radicais hidroxila. Além disso, em ambientes ácidos, íons Cl<sup>-</sup> podem competir pelos sítios ativos do catalisador, reduzindo ainda mais a eficiência do processo. Em pH alcalino, a repulsão entre a superfície carregada negativamente do fotocatalisador e os ânions hidroxila impede a formação eficaz de espécies reativas. Portanto, o controle preciso do pH é essencial para otimizar o processo de fotodegradação, com melhores resultados obtidos em condições neutras. [12,13]

O percentual de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no fotocatalisador foi um fator significativamente influente no processo de degradação do Linuron, com um valor F de 7,90 e um valor p de 0,01, demonstrando uma forte influência estatística. A Figura 2 mostra que o aumento do percentual de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> resulta em uma maior eficiência de degradação. Essa tendência pode ser explicada pela heterojunção formada entre o TiO<sub>2</sub> e o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, que permite a separação de pares elétron-buraco (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>). A presença de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> melhora a absorção da luz visível e contribui para a redução da recombinação das cargas geradas, resultando em uma maior formação de radicais livres como •OH, aumentando a degradação do poluente. No entanto, a partir de um determinado percentual de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a eficiência de degradação começa a diminuir. [14]

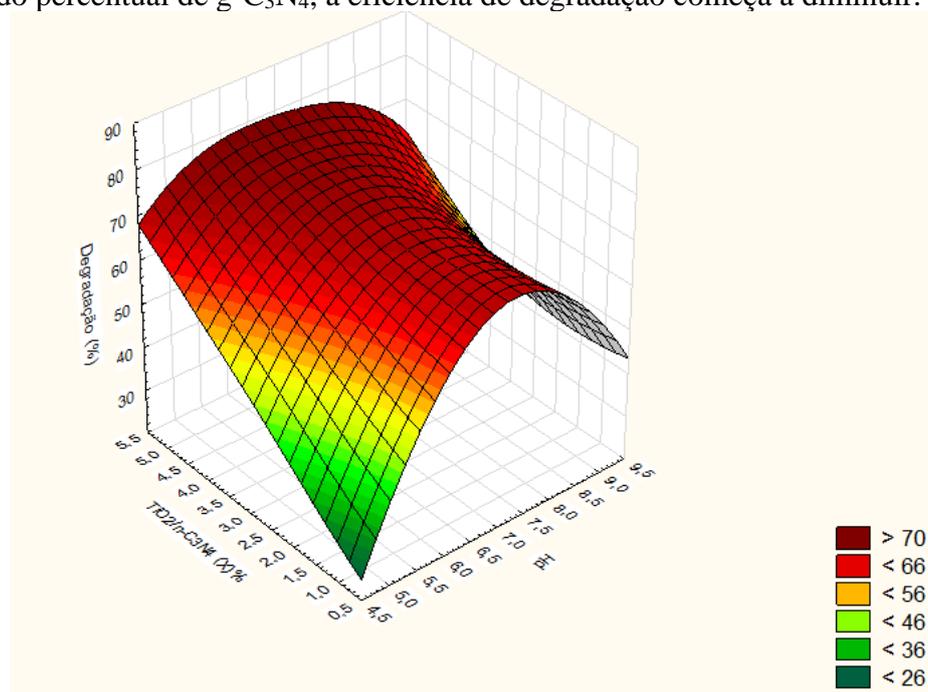
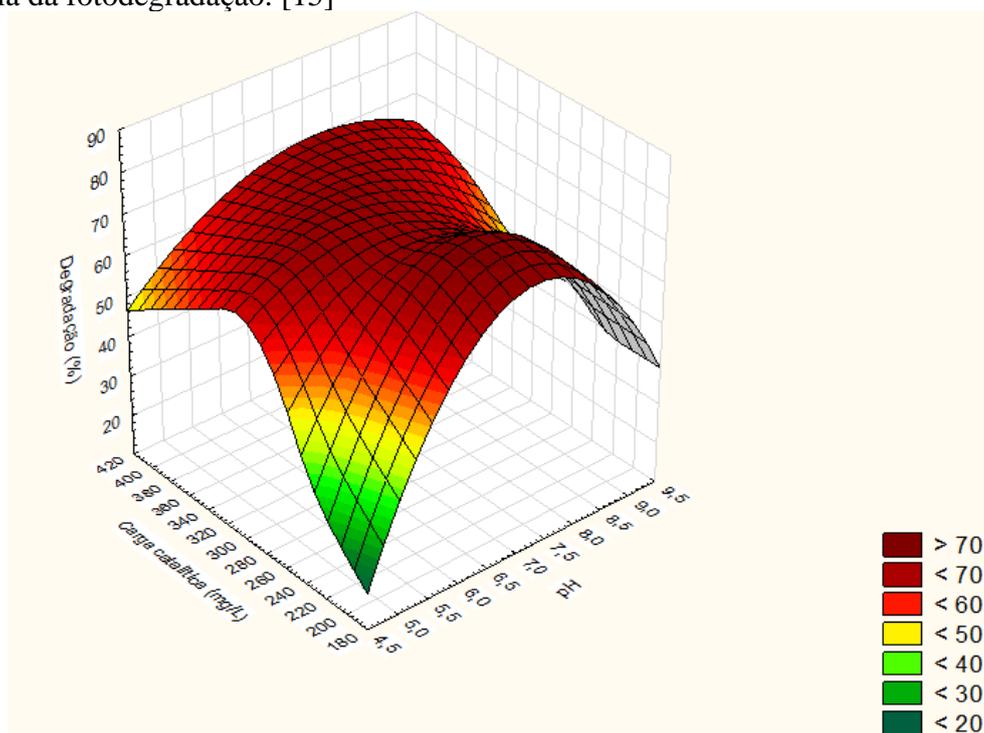


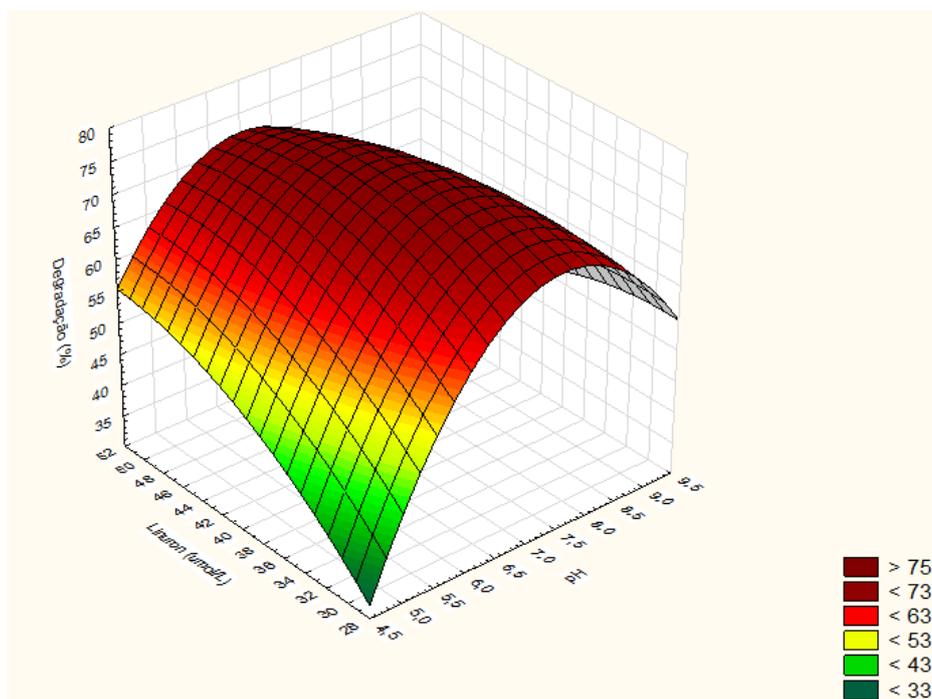
Figura 2- Superfície de resposta da degradação em relação ao pH e ao percentual de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

A carga catalítica demonstrou uma influência moderada no processo de fotocatalise, com um valor F de 2,19. No entanto, o valor p de 0,16, maior que o nível de significância padrão de 0,05, sugere que a carga catalítica não é um fator estatisticamente significativo dentro do intervalo testado. A Figura 3 revela que, inicialmente, o aumento da carga catalítica leva a um aumento na eficiência de degradação, o que pode ser atribuído à maior disponibilidade de sítios ativos no fotocatalisador, aumentando a geração de espécies reativas como os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Contudo, a eficiência de degradação não cresce indefinidamente. Quando a carga catalítica atinge um determinado nível, há uma redução na eficiência, causada pela opacidade da suspensão aquosa. Com uma carga excessiva de catalisador, a passagem de luz é bloqueada, reduzindo a excitação do material e a subsequente geração de espécies reativas, prejudicando a eficiência da fotodegradação. [15]



**Figura 3-** Superfície de resposta da degradação em relação ao pH e à carga catalítica do  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

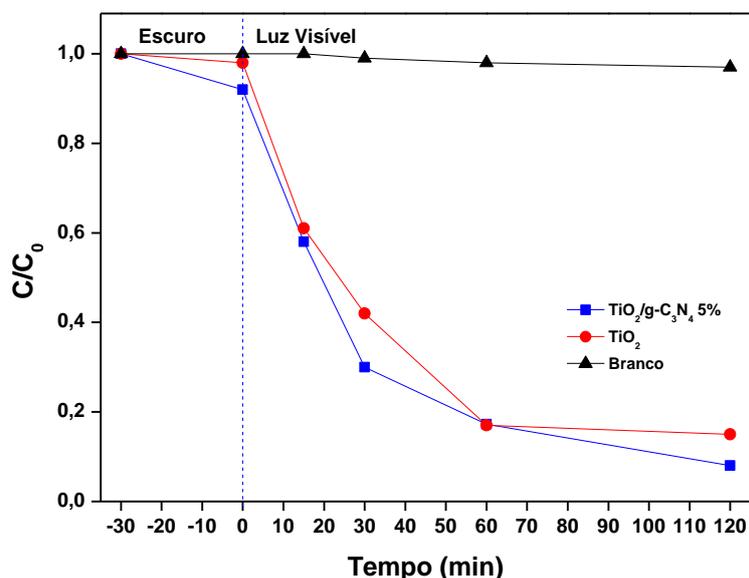
A concentração do Linuron foi o fator menos influente na fotodegradação, como indicado pelo valor F de 0,67. Embora a Figura 4 mostre que a eficiência de degradação inicialmente aumenta com o aumento da concentração do substrato, essa tendência atinge um ponto máximo antes de começar a declinar. Isso pode ser explicado pela saturação dos sítios ativos do fotocatalisador, o que limita a formação de radicais hidroxila, essenciais para a degradação do Linuron [4]. Apesar desse comportamento visível no gráfico, a análise estatística indica que a concentração do substrato não tem uma influência significativa sobre a eficiência de degradação. Portanto, embora a concentração do substrato tenha um efeito perceptível, ela não pode ser considerada um fator crítico na variação dos resultados experimentais.



**Figura 4-** Superfície de resposta da degradação em relação ao pH e à concentração inicial do Linuron.

A Figura 5 apresenta a cinética de degradação do Linuron em diferentes tempos de reação, comparando o desempenho do  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (5%) com o  $\text{TiO}_2$  puro sob condição otimizada. Nos primeiros 30 minutos de adsorção, antes da exposição à luz visível, a concentração do Linuron permaneceu inalterada, indicando que a adsorção não desempenha um papel significativo na degradação. Após o início da irradiação com luz visível, a degradação do Linuron ocorreu de maneira mais eficiente com o  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (5%), mostrando uma queda significativa na concentração já nos primeiros 15 minutos.

Ao longo dos 120 minutos, o  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (5%) atingiu 92% de remoção do Linuron ( $40\mu\text{mol/L}$ ), em comparação com os 85% do  $\text{TiO}_2$  puro. Essa eficiência foi otimizada após processamento dos dados obtidos pelo planejamento experimental, onde anteriormente a melhor condição de reação alcançou 76% de degradação. Demonstrando a eficiência do planejamento em otimizar a reação de degradação do Linuron.



**Figura 5-** Comparação da degradação fotocatalítica sob luz visível do  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  5% e  $\text{TiO}_2$  puro.

Experimentos adicionais foram realizados com uma concentração mais alta de Linuron (50 ppm), mantendo a alta eficiência do  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (5%) com 95% de degradação, e 83% com  $\text{TiO}_2$  puro. Esses resultados são semelhantes aos obtidos com 40 ppm, confirmando que a variação na concentração de substrato não afeta significativamente a eficiência de degradação.

Além disso, ao aumentar o percentual de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  de 5% para 10%, a eficiência de degradação caiu para 89%, confirmando que a proporção de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  tem influência direta na fotodegradação. Esses dados validam o planejamento experimental, indicando que o percentual ideal de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  para a máxima eficiência é 5%, enquanto aumentos além desse valor resultam em uma diminuição no desempenho do processo.

## Conclusões

Os compósitos de  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  sintetizados em diferentes percentuais de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  foram preparados com sucesso pelo método de impregnação via úmida. A partir dos experimentos realizados e dos dados obtidos, é possível concluir que o fotocatalisador  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (5%) apresenta alta eficiência na fotodegradação do pesticida Linuron sob luz visível. O pH do meio se mostrou o fator mais influente, com degradação máxima em condições próximas ao neutro. A proporção de 5% de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  no catalisador revelou-se ideal para a formação de heterojunções, proporcionando uma melhor separação de cargas e maior formação de espécies reativas, como os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), essenciais para a degradação do poluente. O sistema mostrou-se robusto mesmo com o aumento na concentração de Linuron para 50 ppm, mantendo uma alta eficiência de degradação. Por outro lado, o aumento do percentual de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  para 10% reduziu a eficiência, confirmando que a proporção ideal para esse sistema é 5%. Dessa forma, este estudo mostrou a eficiência da heterojunção  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  como fotocatalisador para a remediação do Linuron em sistemas aquosos.

## Agradecimentos

Agradecemos à UFMA, ao Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental-NCCA e ao CNPq (Projeto:403991/2023-4) pelo apoio estrutural e financeiro para o desenvolvimento dessa pesquisa.

## Referências

- [1] EJETA, Shibiru Yadeta; IMAE, Toyoko. Photodegradation of pollutant pesticide by oxidized graphitic carbon nitride catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 404, p. 112955, 2021.
- [2] HAYATI, Farzan et al. Photocatalytic decontamination of phenol and petrochemical wastewater through  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  decorated on reduced graphene oxide nanocomposite: influential operating factors, mechanism, and electrical energy consumption. **RSC advances**, v. 8, n. 70, p. 40035-40053, 2018.
- [3] JABBAR, Zaid H.; GRAIMED, Bassim H. Recent developments in industrial organic degradation via semiconductor heterojunctions and the parameters affecting the photocatalytic process: A review study. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 102671, 2022.
- [4] BACHIR, D. Hadj et al. Influence of Operational Parameters on Photocatalytic Degradation of Linuron in Aqueous  $\text{TiO}_2$  Pillared Montmorillonite Suspension. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 16, n. 3, p. 673-685, 2021.
- [5] GÜNDOĞMUŞ, Pelin; PARK, Jongee; ÖZTÜRK, Abdullah. Preparation and photocatalytic activity of  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  heterojunctions under solar light illumination. **Ceramics International**, v. 46, n. 13, p. 21431-21438, 2020.
- [6] ZHANG, Guanghui et al. An ingenious strategy of preparing  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  heterojunction photocatalyst: In situ growth of  $\text{TiO}_2$  nanocrystals on  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanosheets via impregnation-calcination method. **Applied Surface Science**, v. 433, p. 963-974, 2018.
- [7] TONG, Zhenwei et al. Biomimetic fabrication of  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  nanosheets with enhanced photocatalytic activity toward organic pollutant degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 117-125, 2015.



- [8] HAO, Ruirui et al. In situ hydrothermal synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction photocatalysts with high specific surface area for Rhodamine B degradation. **Applied Surface Science**, v. 411, p. 400-410, 2017.
- [9] HAO, Ruirui et al. Template-free preparation of macro/mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 47-58, 2016.
- [10] LV, Xiaowei et al. A new strategy of preparing uniform graphitic carbon nitride films for photoelectrochemical application. **Carbon**, v. 117, p. 343-350, 2017.
- [11] SHI, Xiaowei et al. In situ nitrogen-doped hollow-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalysts with efficient charge separation boosting water reduction under visible light. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 20, p. 9671-9681, 2017.
- [12] ZOUAGHI, Razika et al. Photocatalytic degradation of monolinuron and linuron in an aqueous suspension of titanium dioxide under simulated solar irradiation. **Revue des sciences de l'eau**, v. 20, n. 2, p. 163-172, 2007.
- [13] RAO, Y. F.; CHU, Wei. Degradation of linuron by UV, ozonation, and UV/O<sub>3</sub> processes—Effect of anions and reaction mechanism. **Journal of hazardous materials**, v. 180, n. 1-3, p. 514-523, 2010.
- [14] YAN, S. C. et al. Organic–inorganic composite photocatalyst of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TaON with improved visible light photocatalytic activities. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 6, p. 1488-1491, 2010.
- [15] LOPES, Janile Quaresma et al. Aplicação do dióxido de titânio como fotocatalisador na degradação do diuron: avaliação das variáveis operacionais e estudo mecanístico. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 26, p. 61-68, 2021.