

SINTESE SONOQUÍMICA DE HETEROESTRUTURAS $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$: AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE FOTOCATALÍTICA PARA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS

Gelson T. S. T. da Silva^{1,2*}; Kele T. G. Carvalho², Osmando F. Lopes³; Caue Ribeiro²

¹Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos-UFSCar; ²Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA)-Embrapa Instrumentação; ³Instituto de Química de São Carlos-IQSC, Universidade de São Paulo-USP.

*gelsonttavares@gmail.com

Classificação: Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio.

Resumo

As heteroestruturas de $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foram preparadas com sucesso por um método sonoquímico baseado na heteroagregação por indução através da diferença das cargas superficiais dos dois materiais. Sob irradiação visível, as heteroestruturas de $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresentaram maior atividade na fotooxidação do fármaco amilorida (AML) e do corante rodamina B (RhB), em comparação com as fases puras de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e Nb_2O_5 . A melhora da atividade fotocatalítica das heteroestruturas pode ser atribuída à efetiva formação de heterojunções entre os semicondutores $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e Nb_2O_5 , causando a migração dos elétrons e buracos fotogerados, aumentando seu tempo de vida, o que pode ser confirmado pela fotoluminescência resolvida no tempo, na qual a heteroestrutura 3CN:1Nb apresentou um tempo de recombinação do par de elétrons/buraco maior que o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro. Em resumo, a combinação de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ com Nb_2O_5 para produzir uma heteroestrutura de tipo II é uma boa estratégia para superar desafios importantes na fotocatalise.

Palavras-chave: Nitreto de carbono grafitico; Método sonoquímico; Heterojunções; Fotooxidação; Tratamento de água.

SONOCHEMICAL SYNTHESIS OF $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ HETEROSTRUCTURES: EVALUATION OF PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE FOR DEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS

Abstract

In this study, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ heterostructures were successfully prepared by a sonochemical method based on surface charge-induced heteroaggregation. Under visible irradiation, the heterostructured $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ samples exhibited higher activity in the photooxidation of the drug amiloride (AML) and rhodamine B dye (RhB), compared to the pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and Nb_2O_5 phases. The enhanced photocatalytic activity of the heterostructures could be attributed to the effective formation of heterojunctions between the $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and Nb_2O_5 semiconductors, causing the migration of photogenerated electrons and holes, hence increasing their lifetimes, which can be confirmed by time-resolved photoluminescence, in which the 3CN:1Nb heterostructure showed the longest electron/hole pair lifetime. In summary, the combination of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with Nb_2O_5 to produce a type-II heterostructure is a good strategy to overcome important challenges in photocatalysis.

Keywords: Graphitic carbon nitride; Sonochemical method; Heterojunction; Photooxidation; Water treatment

Publicações relacionadas: Applied Catalysis B: Environmental 216 (2017) 70–79

1 INTRODUÇÃO

A presença de contaminantes orgânicos como pesticidas, produtos farmacêuticos e corantes em rios e lagos, mesmo em baixa concentração pode causar sérios danos à saúde do ser humano e ao meio ambiente (AHMED et al. 2016). Desta forma, existe a necessidade de desenvolver tecnologias de

tratamento eficientes para a remoção destes compostos dessas fontes de água. Os processos oxidativos avançados (POA), como a fotocatalise heterogênea, têm grande destaque para este propósito, especialmente usando semicondutores que podem ser ativados sob irradiação visível. O nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) foi identificado como um semicondutor orgânico que pode ser facilmente obtido por polimerização envolvendo a condensação térmica de precursores ricos em nitrogênio. Grande parte do interesse no uso deste material é devido ao seu valor de band gap ($E_g \sim 2.7$ eV) e sua estrutura de banda adequada para direcionar reações de fotocatalise (LIU et al. 2011). No entanto, o $g-C_3N_4$ exibe uma área de superfície baixa e uma rápida recombinação de pares de elétrons/buracos fotogerados, o que reduz sua atividade fotocatalítica. Uma maneira efetiva de aumentar a fotoatividade é acoplar $g-C_3N_4$ com outro semicondutor por meio de heterojunções de tipo II. Entre os diversos semicondutores conhecidos, atualmente o Nb_2O_5 possui um grande potencial para catalise devido suas propriedades superficiais. No entanto, os métodos normalmente utilizados para obtenção dessas heterojunções não possui um controle de alguns parâmetros fundamentais de síntese como o pH. Sendo assim, o presente trabalho, tem como objetivo a síntese de heteroestruturas entre $g-C_3N_4$ e Nb_2O_5 pelo método sonoquímico.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O $g-C_3N_4$ foi preparado através de uma típica síntese de polimerização térmica da ureia em uma mufla sob atmosfera de oxigênio (LIU et al. 2011). As nanopartículas de Nb_2O_5 foram sintetizadas usando o método de peróxido oxidante (LOPES et al. 2014). Já as heteroestruturas entre os materiais foram preparados utilizando o método sonoquímico baseado na heteroagregação por indução, onde através da diferença de carga superficial dos materiais, ajustado a um determinado pH (SIEDL et al. 2012), as forças eletrostáticas são favorecidas e auxiliam na formação de heterojunções entre o $g-C_3N_4$ e o Nb_2O_5 . Para preparação das heteroestruturas utilizou-se diferentes quantidades dos materiais previamente sintetizados ($g-C_3N_4$ e Nb_2O_5). Os materiais foram dispersos em uma solução aquosa, onde o pH foi ajustado para 3,6 com o auxílio de HNO_3 , pois como pode ser observado na Figura 1, é o pH onde as cargas positivas e negativas apresentam maior atração. Logo após, os materiais foram submetidos ao processo ultrassônico por 2 horas. Por fim, os materiais foram lavados e secos a $50^\circ C$ por 12 h e nomeados de acordo com a quantidade m/m de cada semicondutor na reação.

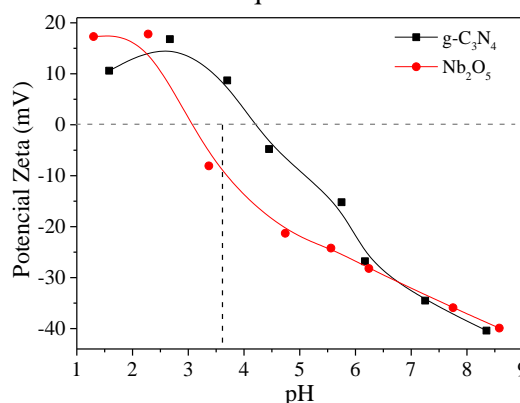


Figura 1- Potencial Zeta do $g-C_3N_4$ e do Nb_2O_5 em diferentes pH.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os padrões de DRX das amostras sintetizadas ($g-C_3N_4$, Nb_2O_5 e das heteroestruturas $g-C_3N_4/Nb_2O_5$) são mostrados na Figura 2(a). O $g-C_3N_4$ puro exibiu dois picos de difração, um em $27,3^\circ$ (002) e outro em $13,4^\circ$ (100), atribuídos ao empilhamento interplanar de sistemas aromáticos e embalagens estruturais entre camadas da fase tetragonal, respectivamente (JCPDS 87-1526) Martha et al. 2013. O padrão de DRX do Nb_2O_5 puro mostrou vários picos de difração que podem ser indexados como a fase ortorrômbica do Nb_2O_5 (JCPDS 28-0317) (LOPES et al. 2014). Os padrões DRX das heteroestruturas $g-C_3N_4/Nb_2O_5$ apresentaram picos de difração correspondentes às fases $g-C_3N_4$ e Nb_2O_5 , indicando que o método de síntese empregado não alterou a estrutura cristalina dos catalisadores. Além disso, observou-se que um aumento na razão m/m entre CN:Nb causou um

aumento gradual na intensidade dos picos característicos de g-C₃N₄, indicando a incorporação desta fase nas heteroestruturas.

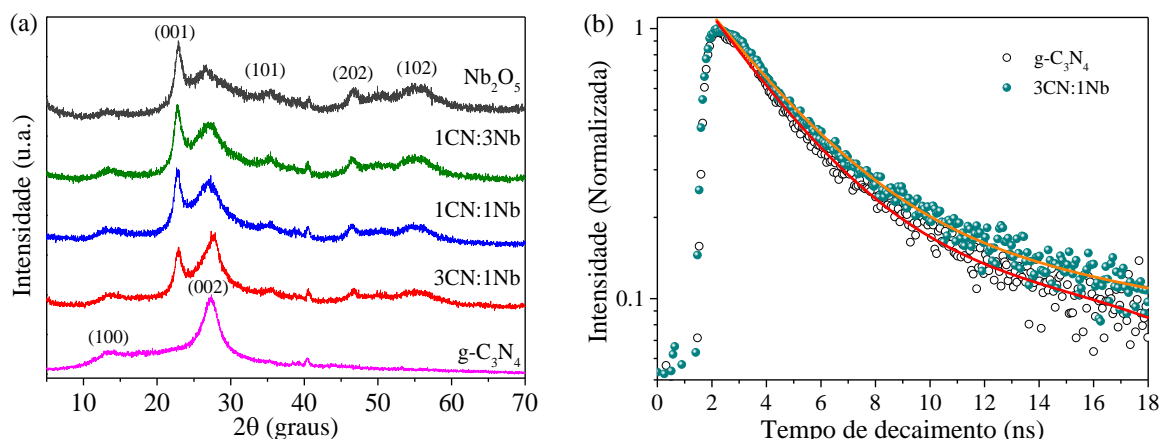


Figura 2- (a) Padrões de difração do g-C₃N₄ e Nb₂O₅ puro e heteroestruturas e (b) Fotoluminescência resolvida no tempo.

Na figura 3 a e b é apresentado a cinética de degradação do corante rodamina B e do fármaco amilorida, ambos os poluentes catalisados pelas amostras sintetizadas sob radiação visível. Como pode ser observado na Figura 3, todas as heteroestruturas preparadas apresentaram uma atividade fotocatalítica para degradação dos poluentes maior do que os semicondutores puros. Uma análise mais quantitativa foi obtida através do cálculo da constante cinética aparente (k_{app}) (Tabela 1), onde pode ser observado que para degradação da rodamina B (Figura 3a), a amostra 3CN:1Nb apresentou uma eficiência 2,2 e 9,4 vezes maior do que o g-C₃N₄ e Nb₂O₅ puros, respectivamente. Já para degradação da amilorida (Figura 3b) pode ser observado que a heteroestrutura 1CN:1Nb apresentou uma eficiência de 6,2 e 4,5 maior do que os puros. Outro fator que pode ser observado é que o aumento da quantidade de CN:Nb resultou em um aumento significativo da atividade fotocatalítica da heteroestrutura, indicando que a superior performance fotocatalítica é provavelmente devido a transferência de carga fotogeradas entre o g-C₃N₄ e Nb₂O₅. Isso pode ser confirmado através da análise de fotoluminescência resolvida no tempo (Figura 2b), onde demonstrou-se que o tempo de decaimento do elétrons fotogeradas na heteroestrutura analisada (3CN:1Nb) é maior do que no g-C₃N₄ puro, como demonstrado na tabela 1, indicando assim, que a heteroestrutura possui uma migração das cargas fotogeradas no g-C₃N₄ para o Nb₂O₅, diminuindo assim a recombinação e aumentando a atividade fotocatalítica do material.

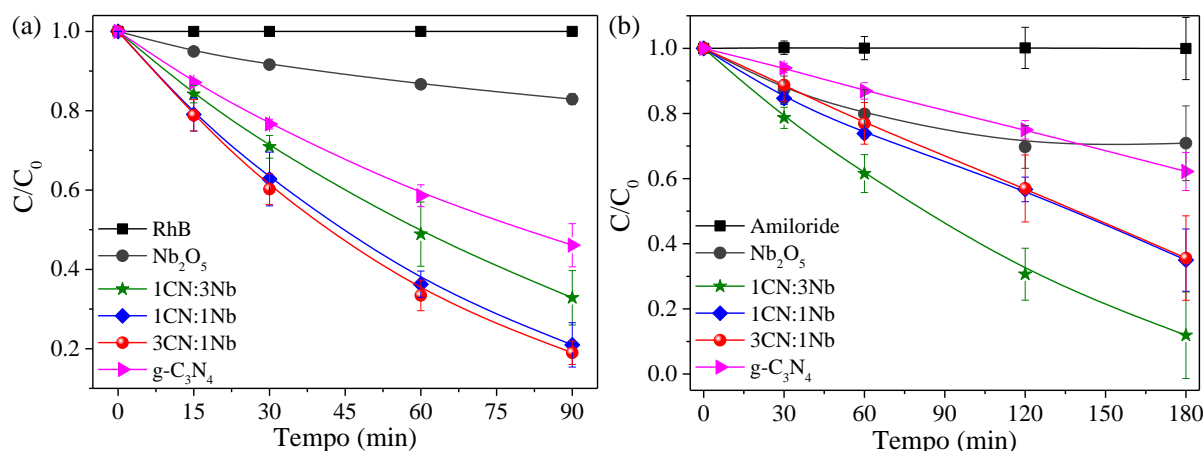


Figura 3- Curva de degradação da rodamina B (a) e da amilorida (b), fotocatalisadas sob radiação visível pela presença dos materiais sintetizados.

Tabela 1- Valores para constante cinética aparente (k_{app}) obtidas através da curva de oxidação da rodamina B e amilorida sob radiação visível na presença dos fotocatalisadores preparados e os tempo de vida dos transportadores de carga foto excitados em g-C₃N₄ e da heteroestrutura 3CN:1Nb.

Fotocatalisadores	Rodamina B		Amilorida		τ_1 [ns]	τ_2 [ns]
	$k_{app} \times 10^3$ (min ⁻¹)	R ²	$k_{app} \times 10^3$ (min ⁻¹)	R ²		
Nb ₂ O ₅	2.6	0.96657	1.8	0,90727	-	-
g-C ₃ N ₄	9.4	0.99919	3.1	0,99383	2,03	14,38
1CN:3Nb	11.4	0.99878	13.7	0,94184	-	-
1CN:1Nb	18.9	0.99828	6.6	0,96503	-	-
3CN:1Nb	20.2	0.99874	6.3	0,98337	2,21	14,64

4 CONCLUSÃO

As heteroestruturas de g-C₃N₄/Nb₂O₅ com diferentes proporções de CN:Nb foram obtidas com sucesso usando um método eficiente e versátil baseado em heteroagregação induzida pela diferença de carga superficial entre os semicondutores, combinada com um tratamento sonoquímico. As heteroestruturas de g-C₃N₄/Nb₂O₅ apresentaram maiores atividades fotocatalíticas para a oxidação de RhB e AML sob radiação visível, do que as fases separadamente. As heteroestruturas 3CN:1Nb e 1CN:3Nb mostraram os maiores desempenhos fotocatalíticos na oxidação de RhB e AML, respectivamente. O aumento das suas atividades fotocatalíticas foi atribuído principalmente ao maior tempo de vida dos pares elétron/buraco fotogerados, devido à migração de portadores de carga entre g-C₃N₄ e Nb₂O₅.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte financeiro dado pela CAPES, FAPESP (13/13888-0, 15/12304-0, 16/09746-3, 13/17639-4), CNPq (402.287/2013-4) e a Embrapa Rede AgroNano.

REFERÊNCIAS

- AHMED, M. B., et al. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 323, p. 274–298, 2016.
- LIU, J.; ZHANG, T.; WANG, Z.; DAWSON, G.; CHEN, W. Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 38, p. 14398, 2011.
- LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, p. 800–808, 2014.
- MARTHA, S.; NASHIM, A.; PARIDA, K. M. Facile synthesis of highly active g-C₃N₄ for efficient hydrogen production under visible light. *Journal of Materials Chemistry A*, n. 26, 2013.
- SIEDL, N.; BAUMANN, S. O.; ELSER, M. J.; DIWALD, O. Particle networks from powder mixtures: Generation of TiO₂-SnO₂ heterojunctions via surface charge-induced heteroaggregation. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 43, p. 22967–22973, 2012.