



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**MARIA ANGELICA FREITAS MATOS**

**EFEITO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE DO NITRETO DE CARBONO (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)  
NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA RODAMINA B**

**FORTALEZA**

**2022**

MARIA ANGELICA FREITAS MATOS

EFEITO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE DO NITRETO DE CARBONO (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) NA  
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA RODAMINA B

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Orientadora: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- M382e Matos, Maria Angelica Freitas.  
Efeito da temperatura de síntese do nitreto de carbono (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) na degradação fotocatalítica da rodamina B / Maria Angelica Freitas Matos. – 2022.  
52 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2022.  
Orientação: Profª. Dra. Elisane Longhinotti.

1. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. 2. Degradação de rodamina B. 3. Fotocatálise. 4. Efeito da temperatura. I. Título.

CDD 540

MARIA ANGELICA FREITAS MATOS

EFEITO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE DO NITRETO DE CARBONO (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) NA  
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA RODAMINA B

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em: 28/09/2022.

BANCA EXAMINADORA

---

Profa. Dra. Elisane Longhinotti (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Antoninho Valentini  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter me dado sabedoria e forças para prosseguir durante esta caminhada.

À minha mãe, Anadir de Freitas, que me educou para perseguir meus objetivos, sempre se esforçando para que eu pudesse me dedicar aos estudos e sempre torcendo pelo meu sucesso.

Aos meus irmãos, pela parceria e mais sincera torcida.

Ao meu companheiro, Lucas Soares, pela parceria e compreensão.

À minha orientadora Dra. profa. Elisane Longhinotti pela paciência e compreensão nos momentos mais desafiadores deste trabalho. Agradeço por sua orientação e puxões de orelha. Sua ajuda foi essencial para a finalização deste trabalho.

Aos amigos do LABMA, laboratório ao qual faço parte, pelo apoio nas etapas decisivas deste projeto, pelos momentos de descontração e diversão e por tornarem o ambiente de pesquisa o melhor possível. Agradeço por ter feito parte deste grupo, o qual os membros ajudam uns aos outros.

Aos meus colegas de pós-graduação de outros laboratórios, especialmente, ao Suesley Rodrigues pelas colaborações e à Andrelane Ribeiro pela amizade e companheirismo durante toda essa jornada.

À minha amiga e colega de laboratório, Jéssica Miranda, a quem eu muito admiro, pela sua amizade, solicitude em ajudar e pelas valiosas contribuições fundamentais para o enriquecimento deste trabalho.

Aos membros da banca de qualificação e defesa por terem contribuído para enriquecer este trabalho.

Aos órgãos de fomento, CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro, muito relevante para a pesquisa científica.

Às técnicas da Central Analítica da UFC, Débora e Nadia, que foram muito prestativas no exercício de suas atribuições.

Enfim, a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para a finalização desta etapa muito importante da minha vida.

## RESUMO

A poluição dos corpos hídricos é um problema de grande relevância, considerando que afeta a saúde humana e agrava a escassez de água. Em particular, a poluição causada pelos corantes traz preocupação devido a estabilidade e toxicidade dessas substâncias. Nesse contexto, a fotocatalise surge como uma tecnologia eficiente para degradar esses compostos orgânicos, convertendo-os em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Assim, neste trabalho foram preparados fotocatalisadores de g- $\text{C}_3\text{N}_4$  (nitreto de carbono) em diferentes temperaturas (350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C e 550 °C), usando ureia como precursor. Os catalisares obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica, medidas de potencial de carga superficial e espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis e a performance destes foi avaliada na fotodegradação da rodamina B sob luz visível e luz UV. Os resultados das caracterizações demonstraram que ocorre polimerização incompleta da ureia nas temperaturas abaixo de 450 °C e evidenciaram um aumento da rede polimérica do g- $\text{C}_3\text{N}_4$  com a elevação da temperatura de síntese. Os ensaios fotocatalíticos indicaram que a eficiência de degradação da rodamina B depende da temperatura de síntese e da fonte de luz empregada. Os materiais calcinados em 400°C e 550 °C apresentaram melhor desempenho fotocatalítico sob luz UV e luz visível, respectivamente. O mecanismo de geração das espécies reativas envolvidas na degradação da rodamina B para os materiais foi investigado, tendo a vacância da banda de valência contribuição majoritária na reação fotocatalítica estudada.

**Palavras-chave:** g- $\text{C}_3\text{N}_4$ ; degradação de rodamina B; fotocatalise; efeito da temperatura.

## ABSTRACT

Pollution of water bodies is a problem of great relevance, considering that it affects human health and exacerbates water scarcity. In particular, pollution caused by dyes is of concern due to the stability and toxicity of these substances. In this context, photocatalysis emerges as an efficient technology to degrade these organic compounds, converting them into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. Thus, in this work, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (carbon nitride) photocatalysts were prepared at different temperatures (350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C and 550 °C), using urea as a precursor. The catalysts obtained were characterized by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, zeta potential measurements and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy and their performance was evaluated in the photodegradation of rhodamine B under visible and UV light. The characterization results demonstrated that incomplete polymerization of urea occurs at temperatures below 450 °C and showed an increase in the polymeric network of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with the increase in the temperature of synthesis. Photocatalytic assays indicated that the degradation efficiency of rhodamine B depends on the synthesis temperature and the light source used. Materials calcined at 400°C and 550°C showed better photocatalytic performance under UV light and visible light, respectively. The generation mechanism of the reactive species involved in the degradation of rhodamine B for the materials was investigated, with the valence band holes having a major contribution in the studied photocatalytic reaction.

**Keywords:** g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; degradation of rhodamine B; photocatalysis; temperature effect.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 – Estrutura da rodamina B .....  | 13 |
| Figura 2 – Mecanismo geral dos sistemas fotocatalíticos .....   | 15 |
| Figura 3 – Valores de <i>bandgap</i> para diferentes semicondutores .....   | 17 |
| Figura 4 – Estrutura do nitreto de carbono grafítico .....  | 17 |
| Figura 5 – Amostras de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> preparadas em diferentes temperaturas .....  | 21 |
| Figura 6 – Esquema de síntese do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , mostrando os possíveis intermediários .....  | 21 |
| Figura 7 – Curva de calibração para a rodamina B em solução aquosa a pH 5,5 .....   | 22 |
| Figura 8 – Micrografia dos materiais sintetizados em diferentes temperaturas, com aumento de 1000 x (a) e 50000 x (b) .....   | 26 |
| Figura 9 – Espectros de absorção na região do infravermelho, obtidos em pastilhas de KBr, dos materiais sintetizados .....  | 28 |
| Figura 10 – Atribuição das bandas de absorção observadas nos espectros de infravermelho para o nitreto de carbono .....   | 29 |
| Figura 11 – Curvas de TGA (a) e primeira derivada (b) obtidas em atmosfera de ar sintético para os materiais sintetizados .....   | 30 |
| Figura 12 – Espectros de absorção, no estado sólido, na região do UV-Vis para os materiais sintetizados .....   | 33 |
| Figura 13 – Gráfico de Tauc para os materiais sintetizados .....  | 34 |
| Figura 14 – Equilíbrio de adsorção-dessorção da rodamina B com os materiais sintetizados. Condições experimentais: 25 mL de rodamina B (10 µmol L <sup>-1</sup> ), 10 mg do fotocatalisador, em pH 5,5 e temperatura 25±2°C ..... | 35 |
| Figura 15 – Atividade fotocatalítica dos materiais na degradação de rodamina B sob luz visível. Condições experimentais: 25 mL de rodamina B (10 µmol L <sup>-1</sup> ), 10 mg do fotocatalisador em pH 5,5 e 25±2°C .....        | 36 |

- Figura 16 – Atividade fotocatalítica dos materiais na degradação de rodamina B sob luz UV. Condições experimentais: 25 mL de rodamina B ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), 10 mg do fotocatalisador em pH 5,5 e  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  37
- Figura 17 – Efeito da adição de álcool terc-butílico na degradação da rodamina B sob luz visível (a) e degradação da rodamina B sem adição de sequestrante (b). Condições experimentais: 25 mL de rodamina B ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ),  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de álcool terc-butílico, 10 mg do fotocatalisador em  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  39
- Figura 18 – Efeito da adição de álcool terc-butílico na degradação da rodamina B sob luz UV (a) e degradação da rodamina B sem adição de sequestrante (b). Condições experimentais: 25 mL de rodamina B ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ),  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de álcool terc-butílico, 10 mg do fotocatalisador em  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  40
- Figura 19 – Efeito da adição de KI na degradação da rodamina B sob luz visível (a) e degradação da rodamina B sem adição de sequestrante (b). Condições experimentais: 25 mL de rodamina B ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ),  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de KI, 10 mg do fotocatalisador em  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  41
- Figura 20 – Efeito da adição de KI na degradação da rodamina B sob luz UV (a) e degradação da rodamina B sem adição de sequestrante (b). Condições experimentais: 25 mL de rodamina B ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ),  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de KI, 10 mg do fotocatalisador em  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  42
- Figura 21 – Efeito da remoção de  $\text{O}_2$  na degradação da rodamina B sob luz visível (a) e degradação da rodamina B na presença de  $\text{O}_2$  (b). Condições experimentais: 25 mL de rodamina B ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), 10 mg do fotocatalisador em  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  44
- Figura 22 – Efeito da remoção de  $\text{O}_2$  na degradação da rodamina B sob luz UV (a) e degradação da rodamina B na presença de  $\text{O}_2$  (b). Condições experimentais: 25 mL de rodamina B ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), 10 mg do fotocatalisador em  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  45
- Figura 23 – Proposta de mecanismo fotocatalítico de degradação da rodamina B, baseados nos resultados obtidos neste trabalho 46

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 – Massa obtida para os diferentes materiais sintetizados .....                                   | 20 |
| Tabela 2 – Medidas de potencial Zeta em suspensão aquosa, para os diferentes materiais sintetizados ..... | 31 |

## SUMÁRIO

|              |   |    |
|--------------|---|----|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO</b> .....   | 13 |
| <b>1.1</b>   | <b>Corantes</b> .....   | 13 |
| <b>1.2</b>   | <b>Rodamina B</b> .....   | 13 |
| <b>1.3</b>   | <b>Processos oxidativos avançados (POA's)</b> .....                         | 14 |
| <b>1.4</b>   | <b>Fotocatálise</b> .....   | 14 |
| <b>1.5</b>   | <b>Nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)</b> .....    | 17 |
| <b>2</b>     | <b>OBJETIVOS</b> .....  | 19 |
| <b>2.1</b>   | <b>Objetivo geral</b> .....   | 19 |
| <b>2.2</b>   | <b>Objetivos específicos</b> .....  | 19 |
| <b>3</b>     | <b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....                                      | 20 |
| <b>3.1</b>   | <b>Reagentes e soluções</b> .....   | 20 |
| <b>3.2</b>   | <b>Síntese dos materiais</b> .....  | 20 |
| <b>3.3</b>   | <b>Quantificação de rodamina B</b> .....                                    | 22 |
| <b>3.4</b>   | <b>Equilíbrio de adsorção-dessorção</b> .....                               | 22 |
| <b>3.5</b>   | <b>Testes fotocatalíticos</b> .....   | 23 |
| <b>3.5.1</b> | <i>Atividade fotocatalítica dos materiais</i> .....                         | 23 |
| <b>3.5.2</b> | <i>Estudo do mecanismo fotocatalítico de degradação da rodamina B</i> ..... | 24 |
| <b>3.6</b>   | <b>Equipamentos</b> .....   | 24 |
| <b>3.6.1</b> | <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....                      | 24 |
| <b>3.6.2</b> | <i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i> .....          | 24 |
| <b>3.6.3</b> | <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> .....                                | 25 |
| <b>3.6.4</b> | <i>Potencial Zeta</i> .....   | 25 |
| <b>3.6.5</b> | <i>Espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível</i> .....  | 25 |
| <b>4</b>     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....   | 26 |
| <b>4.1</b>   | <b>Caracterização dos fotocatalisadores</b> .....                           | 26 |
| <b>4.1.1</b> | <i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....                            | 26 |
| <b>4.1.2</b> | <i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i> .....          | 27 |
| <b>4.1.3</b> | <i>Análise termogravimétrica</i> .....                                      | 30 |
| <b>4.1.4</b> | <i>Potencial Zeta</i> .....   | 31 |
| <b>4.1.5</b> | <i>Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis</i> .....                | 32 |
| <b>4.2</b>   | <b>Equilíbrio de adsorção-dessorção</b> .....                               | 34 |

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>4.3</b> | <b>Atividade fotocatalítica dos materiais sob luz visível .....</b>         | <b>35</b> |
| <b>4.4</b> | <b>Atividade fotocatalítica dos materiais sob luz ultravioleta .....</b>    | <b>36</b> |
| <b>4.5</b> | <b>Estudo do mecanismo fotocatalítico de degradação da rodamina B .....</b> | <b>38</b> |
| <b>5</b>   | <b>CONCLUSÃO .....</b>  | <b>47</b> |
|            | <b>REFERÊNCIAS .....</b>  | <b>48</b> |

# 1 INTRODUÇÃO

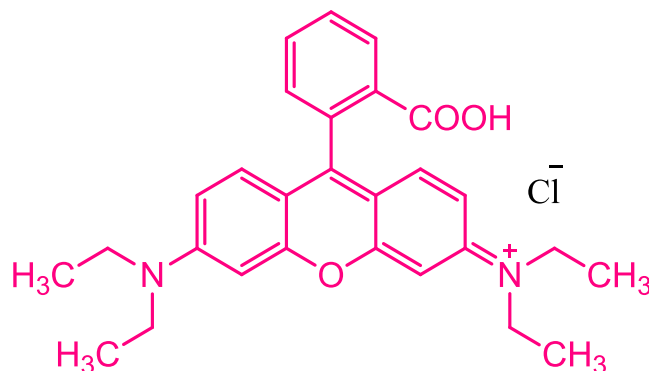
## 1.1 Corantes

O aumento da população tem aumentado a demanda por água, ao mesmo tempo que o desenvolvimento industrial contribui para a contaminação dos recursos hídricos, com inúmeros poluentes sendo lançados em corpos d'água. Dentre os potenciais contaminantes das águas estão os corantes, os quais são produzidos em larga escala e utilizados extensivamente pela indústria (YAGUB *et al.*, 2014). Parte desses compostos são perdidos nos processos de fabricação e aplicação, acarretando na geração de grande quantidade de efluentes (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004). Estima-se que 280 000 toneladas de corantes têxteis sejam lançados em efluentes industriais a cada ano (JIN *et al.*, 2007). O descarte destes no meio ambiente gera preocupação, uma vez que os corantes presentes na água podem absorver e refletir a luz solar, afetando o crescimento das espécies aquáticas e dificultando a fotossíntese (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2018). Além disso, alguns corantes podem ser mutagênicos, cancerígenos e causar danos aos seres humanos, tais como, disfunção dos rins, fígado, cérebro e sistema nervoso central (KADIRVELU *et al.*, 2003). Portanto, a minimização da quantidade de corantes nas águas residuais é de extrema importância na busca pela redução da poluição ambiental.

## 1.2 Rodamina B

O corante rodamina B, Figura 1, é um corante sintético, solúvel em água e pertencente à classe dos corantes xantênicos.

Figura 1 – Estrutura da rodamina B



Fonte: elaborada pela autora.

É amplamente empregado nas indústrias têxteis, de papel, cosméticos, plásticos, entre outras (SUNDARARAJAN *et al.*, 2017). O descarte de rodamina B no ambiente aquático resulta em um efluente com alta toxicidade devido ao caráter carcinogênico deste corante, que pode danificar o sistema nervoso, reprodutivo e respiratório (NUENGMATCHA *et al.*, 2016). Desta forma, a remoção e/ou degradação deste contaminante presente no efluente antes de seu descarte pode contribuir para a minimização dos problemas ambientais.

### 1.3 Processos oxidativos avançados (POA's)

Vários métodos têm sido empregados para purificação de águas, dentre os mais utilizados estão os que envolvem adsorção (YOU *et al.*, 2020), separação por membrana (WANG *et al.*, 2020) e coagulação (ESLAMI *et al.*, 2020). Contudo, esses processos apenas concentram ou transferem os poluentes da fase aquosa para uma fase sólida, sendo necessário um tratamento adicional no resíduo sólido gerado. Por outro lado, os processos oxidativos avançados (POA's) têm a capacidade de degradar os contaminantes presentes na água, convertendo-os em moléculas mais simples e/ou compostos inorgânicos como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (PHAM; BUI; BUI, 2020).

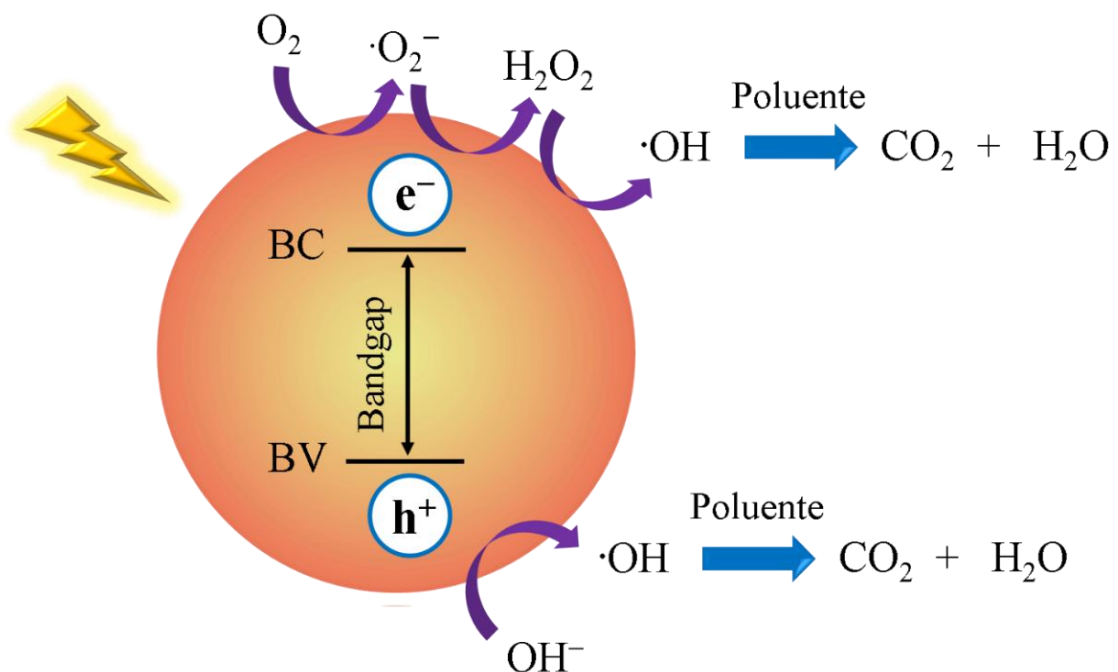
Os POA's são baseados na geração *in situ* de espécies altamente oxidantes e, portanto, capazes de oxidar inúmeros compostos orgânicos (BOLTON *et al.*, 2001). A maioria dos POA's são baseados na produção do radical hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ) que é não seletivo e, devido ao seu alto potencial de redução  $E^\circ = (\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,8 \text{ V}$  (DU *et al.*, 2016), reage rapidamente com uma variedade de compostos orgânicos, com constante de velocidade na faixa de  $10^8 - 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (DENG; ZHAO, 2015). Estão entre os POA's a oxidação eletroquímica (JOHNSON; KUMAR, 2020), os processos de Fenton e tipo-Fenton (SINHA *et al.*, 2022) (CHEN *et al.*, 2021), a fotocatalise (YANG *et al.*, 2020), a ozonação (ZHANG, Ting *et al.*, 2020) e a sonólise (TANAKA; HARADA, 2010). Dentre esses processos, a fotocatalise tem sido amplamente estudada pela comunidade científica, principalmente pela possibilidade da utilização de luz solar, uma fonte de energia renovável, sendo considerada uma tecnologia ambientalmente amigável (WANG, Huijie *et al.*, 2022).

### 1.4 Fotocatalise

A fotocatalise pode ser definida como uma reação química induzida pela absorção de fótons por um material sólido, chamado de fotocatalisador (OHTANI, 2011). Quando esse

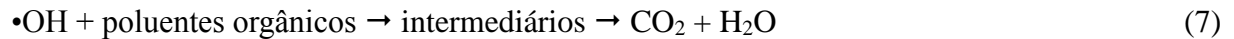
material é exposto à radiação eletromagnética com energia maior ou igual à diferença de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) (do inglês, *bandgap*), elétrons presentes na BV são promovidos para a BC, resultando na produção de pares elétron/vacância ( $e^-/h^+$ ) (Equação 1) (HUNGE, 2018). Uma parte desses portadores de carga migra para a superfície do semiconductor e participa de reações de oxidação e redução com moléculas adsorvidas (HUNGE, 2018). Assim, os elétrons foto gerados podem reduzir moléculas de  $O_2$  dissolvidas em solução para formar radicais superóxidos ( $\cdot O_2^-$ ), enquanto as vacâncias da BV podem reagir com as moléculas de  $H_2O$  ou  $OH^-$  adsorvidas na superfície do material, resultando na geração de radicais hidroxil (Equações 2-4) (BELVER *et al.*, 2018), os quais também podem ser formados a partir dos radicais superóxido produzidos na BC (Equações 5-6) (GUO *et al.*, 2022). O radical hidroxil, por sua vez, degrada os poluentes orgânicos, gerando idealmente  $CO_2$  e  $H_2O$  (Equação 7) (ONG; NG; MOHAMMAD, 2018). No entanto, uma grande quantidade de elétrons se recombinam com as vacâncias, dissipando energia na forma de calor (LEE *et al.*, 2016) ou de fótons (MAHDOUANI *et al.*, 2019) (Equação 8). Esses processos encontram-se ilustrados na Figura 2.

Figura 2 – Mecanismo geral dos sistemas fotocatalíticos



Fonte: elaborada pela autora.





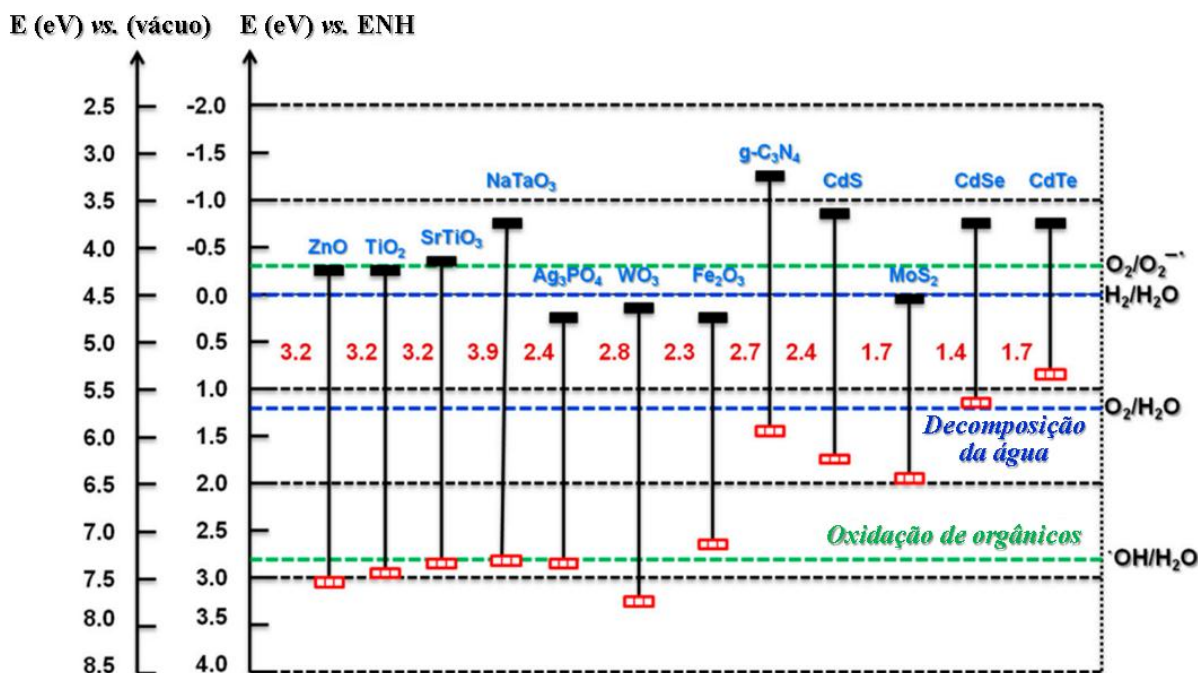
Apesar do radical hidroxil ser a principal esp\u00e9cie reativa atuante nos sistemas fotocatal\u00edticos, estudos recentes t\u00eam apontado a contribui\u00e7\u00e3o majorit\u00e1ria de outras esp\u00e9cies reativas na oxida\u00e7\u00e3o de poluentes, tais como o radical super\u00f3xido (GAO *et al.*, 2022), o oxig\u00eanio singleto (XU *et al.*, 2022) e a vac\u00e2ncia da banda de val\u00eancia (SUN *et al.*, 2022). De fato, o mecanismo reacional depende do meio, do fotocatalisador e do substrato (SCHNEIDER *et al.*, 2020) e, portanto, deve ser estudado detalhadamente para a correta identifica\u00e7\u00e3o das esp\u00e9cies respons\u00e1veis pela degrada\u00e7\u00e3o do substrato de interesse.

In\u00fameros fotocatalisadores tais como TiO<sub>2</sub>, ZnO e CdS t\u00eam sido utilizados em aplica\u00e7\u00f5es diversas, incluindo a degrada\u00e7\u00e3o de poluentes (URIBE-L\u00d3PEZ *et al.*, 2021), a redu\u00e7\u00e3o de CO<sub>2</sub> (OLA; MAROTO-VALER, 2015), a fixa\u00e7\u00e3o de nitrog\u00eanio (WU *et al.*, 2019) e a evolu\u00e7\u00e3o de hidrog\u00eanio (QIU *et al.*, 2020). Entretanto, alguns desses semicondutores apresentam valores altos de *bandgap* (Figura 3) e, por isso, s\u00e3o ativos apenas sob luz ultravioleta, o que representa apenas 5% da radia\u00e7\u00e3o solar. Desse modo, o desenvolvimento de catalisadores ativos sob luz vis\u00edvel, que comp\u00f5e a maior parte do espectro solar (43%) (KUMAR; DEVI, 2011), \u00e9 bastante interessante do ponto de vista da aplica\u00e7\u00e3o desses materiais.

Diante disso, algumas estrat\u00e9gias, incluindo a modifica\u00e7\u00e3o de superf\u00edcie (NOLAN *et al.*, 2016), a dopagem de diferentes elementos (SHIRDEL; BEHNAJADY, 2020) (TANG *et al.*, 2022) e a fabrica\u00e7\u00e3o de comp\u00f3sitos (LI *et al.*, 2014) t\u00eam sido empregadas a fim de tornar esses materiais ativos sob luz vis\u00edvel.

Outra abordagem envolve o desenvolvimento de semicondutores com valores menores de *bandgap* (Figura 3) e, portanto, fotoativos sob luz vis\u00edvel sem a necessidade de modifica\u00e7\u00f5es estruturais adicionais ou dopagens, como \u00e9 o caso da hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (WANG *et al.*, 2016), do fosfato de prata (Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) (ZOU *et al.*, 2022), do tri\u00f3xido de tungst\u00eanio (WO<sub>3</sub>) (ZHAO *et al.*, 2020) e do nitreto de carbono gr\u00e1fico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), um pol\u00edmero n\u00e3o met\u00e1lico, que tem recebido muita aten\u00e7\u00e3o devido \u00e0s suas excelentes propriedades e habilidade para absorver luz vis\u00edvel (LEI *et al.*, 2015).

Figura 3 – Valores de *bandgap* para diferentes semicondutores

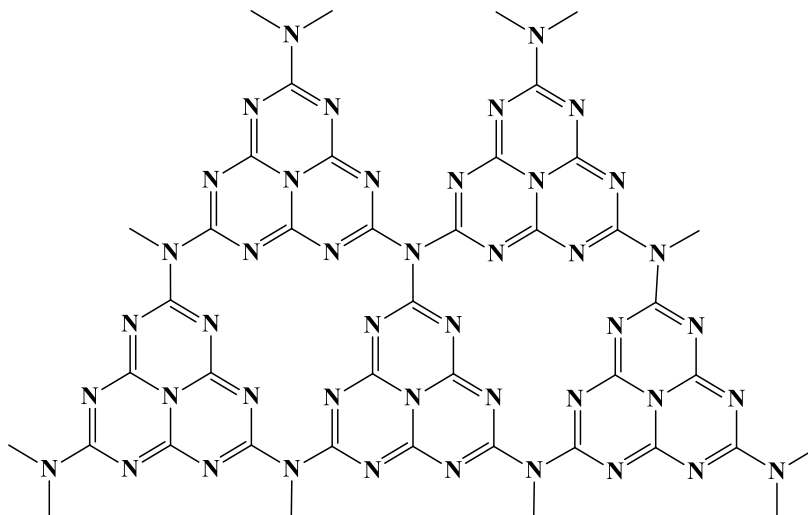


Fonte: Kumar, Karthikeyan e Lee (2018, com adaptações).

### 1.5 Nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

O nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) é um polímero constituído por átomos de carbono e nitrogênio dispostos em uma rede bidimensional similar ao grafeno. Os planos grafíticos são compostos por unidades de tri-s-triazina (heptazina) conectadas por grupos amina (FRONCZAK, 2020), Figura 4.

Figura 4 – Estrutura do nitreto de carbono grafítico



Fonte: elaborada pela autora.

Este fotocatalisador tem baixa toxicidade e excelente estabilidade química e térmica (DONG *et al.*, 2014) (KUMRU; ANTONIETTI, 2020) e possui valor moderado de *bandgap* (2,7 eV), o que o torna eficaz na absorção de luz visível (ISMAEL, 2020). O nitreto de carbono é facilmente sintetizado através da decomposição térmica de precursores ricos em nitrogênio, tais como melamina (WU, Ming *et al.*, 2020) ureia (MAEDA *et al.*, 2018) cianamida (SHIRAIISHI *et al.*, 2015) e tioureia (YUAN *et al.*, 2018). Devido a essas excelentes características, o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tem sido investigado nas mais variadas aplicações, incluindo evolução de hidrogênio (XIE *et al.*, 2021), fotodegradação de corantes (RANI; NAYAK; SAHU, 2022), bem como sua utilização em células solares (KIM *et al.*, 2021), em sistemas de carregamento de droga (*drug delivery*) (ASIF *et al.*, 2021) e como sensor químico (WANG, Haixia *et al.*, 2022).

Alguns estudos mostram que a temperatura de síntese do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, assim como o precursor utilizado, têm grande influência nas propriedades, morfologia e atividade fotocatalítica desses materiais (Paul *et al.*, 2019). Lan e colaboradores (2019), por exemplo, variaram a temperatura de síntese do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 450 até 650 °C, usando melamina como precursor e observaram um incremento na fotodegradação de 2-naftol com o aumento da temperatura de síntese até a temperatura limite de 600 °C. Acima dessa temperatura, a atividade fotocatalítica diminui. Por outro lado, Su *et al.* (2014) observaram aumento da conversão catalítica de CO<sub>2</sub> em carbonatos cíclicos ao diminuir a temperatura de síntese dos materiais (550-480 °C), usando ureia como precursor.

Sendo assim, é evidente que o estudo da temperatura de síntese do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é extremamente relevante, uma vez que essa está diretamente relacionada à performance catalítica e fotocatalítica desse material frente a diferentes aplicações.

Dessa forma, neste trabalho foi investigada a atividade fotocatalítica do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na degradação de rodamina B. A síntese do fotocatalisador foi realizada através da decomposição térmica da ureia em diferentes temperaturas e o processo fotocatalítico foi induzido por ambas as fontes de luz: ultravioleta e visível. Além disso, foi investigada a contribuição de espécies reativas na degradação fotocatalítica do corante empregado, na tentativa de elucidar o mecanismo fotocatalítico envolvido.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito da temperatura de síntese nas propriedades e atividade fotocatalítica do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em diferentes temperaturas;
- Avaliar a ação/relevância da temperatura do tratamento térmico sobre a síntese do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;
- Caracterizar os fotocatalisadores por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), medidas de potencial zeta (Potencial  $\zeta$ ) e espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível;
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais na degradação de rodamina B sob luz UV e visível;
- Estudar o mecanismo fotocatalítico de degradação da rodamina B

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes e soluções

A síntese dos materiais foi realizada a partir de ureia (Reagen, > 99.98%). Os testes fotocatalíticos e de adsorção foram realizados usando solução aquosa de rodamina B (Sigma Aldrich,  $\geq 95\%$ ) na concentração de  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Para o estudo do mecanismo da degradação da rodamina B, foram utilizados álcool terc-butílico (Neon,  $\geq 99\%$ ) e iodeto de potássio (Merck,  $\geq 99\%$ ). Todas as soluções utilizadas foram preparadas em água purificada em sistema Milli-Q (Millipore), com resistividade  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 3.2 Síntese dos materiais

Os fotocatalisadores foram sintetizados pelo método de policondensação térmica, utilizando a ureia como precursor, seguindo metodologia já descrita na literatura, com pequenas alterações (PAUL *et al.*, 2019). Dessa forma, 6 g de ureia foram transferidas para um cadinho de forma alta de 50 mL, o qual foi mantido fechado durante o processo térmico. A ureia foi calcinada nas seguintes temperaturas: 350, 400, 450, 500 e  $550^\circ\text{C}$  durante um período de 3 h, utilizando mufla Quimis, modelo Q318M. Em seguida, os materiais foram macerados e pesados, exibindo uma diminuição na massa obtida com o aumento da temperatura, conforme Tabela 1.

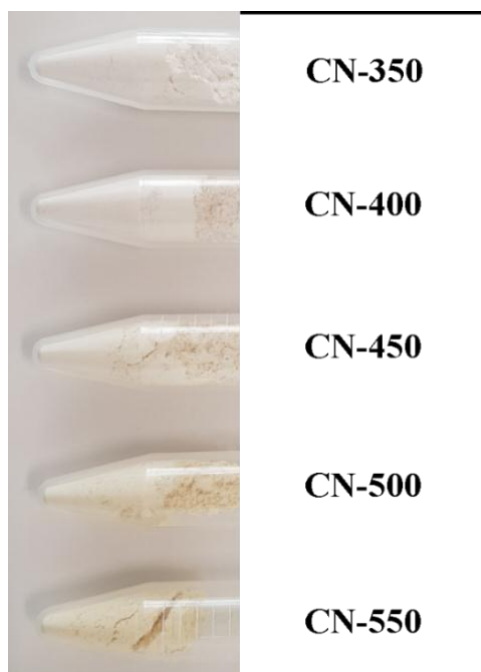
Tabela 1 – Massa obtida para os diferentes materiais sintetizados

| Material | Massa (mg) |
|----------|------------|
| CN-350   | 1656       |
| CN-400   | 549        |
| CN-450   | 350        |
| CN-500   | 302        |
| CN-550   | 251        |

Fonte: elaborada pela autora.

As amostras resultantes apresentaram diferentes colorações (Figura 5) e foram nomeadas como CN-T, em que T representa a temperatura do tratamento térmico (CN-350, CN-400, CN-450, CN-500 e CN-550).

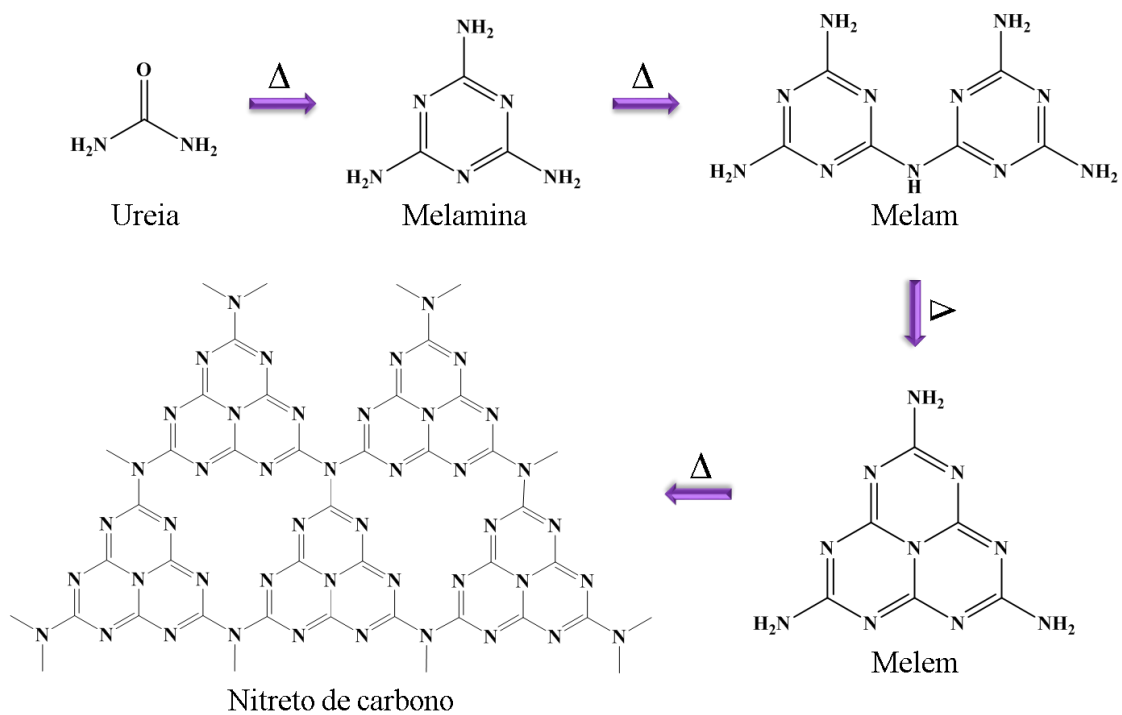
Figura 5 – Amostras de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> preparadas em diferentes temperaturas



Fonte: elaborada pela autora.

A Figura 6 resume as possíveis etapas no procedimento de síntese do nitreto de carbono a partir da ureia (LIU *et al.*, 2011).

Figura 6 – Esquema de síntese do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mostrando os possíveis intermediários



Fonte: Paul *et al.* (2019, com adaptações).

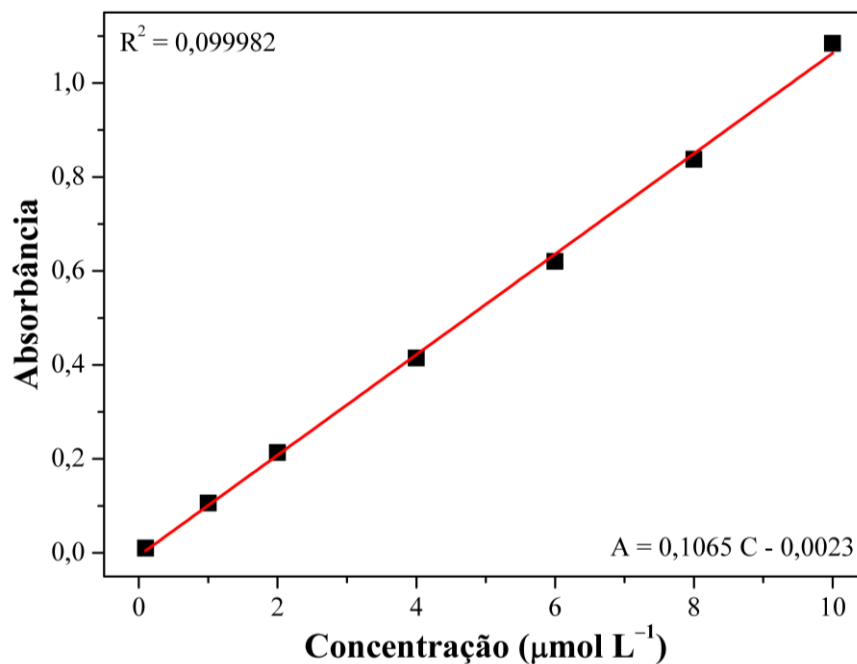
### 3.3 Quantificação de rodamina B

A quantidade do corante rodamina B no decorrer dos ensaios fotocatalíticos e de adsorção foi mensurada através da curva de calibração externa do corante (Figura 7), a partir de soluções de concentrações 0,1; 1; 2; 4; 6; 8 e 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . As absorvâncias das soluções foram medidas por espectrofotometria na região do UV-Vis no comprimento de onda de máxima absorvidade molar do corante (554 nm), usando um espectrofotômetro Cary modelo 1E Varian. A concentração do corante foi determinada por meio da equação da reta obtida, conforme Equação 9.

$$[\text{RB}] = \frac{(\text{ABS} + 0,0023)}{0,1065} \quad (9)$$

Em que [RB] é a concentração de rodamina B em  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

Figura 7 – Curva de calibração para a rodamina B em solução aquosa a pH 5,5



Fonte: elaborada pela autora.

### 3.4 Equilíbrio de adsorção-dessorção

Foram realizados experimentos de adsorção a fim de determinar o tempo necessário para os fotocatalisadores atingirem o equilíbrio de adsorção-dessorção, e assim, avaliar a

capacidade de adsorção destes materiais frente ao corante rodamina B. Para isso, 10 mg do fotocatalisador foram adicionados a um reator de vidro contendo 25 mL de uma solução 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de rodamina B. O pH dos experimentos não foi ajustado, permanecendo o pH resultante da solução do corante (pH  $\approx$  5,5). Os experimentos foram realizados, em duplicata, utilizando um banho termostaticado MQBTC 99-20 para manter a temperatura da solução constante (25 °C). Em intervalos determinados (0, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 min), alíquotas de 4 mL foram retiradas e centrifugadas para posterior análise, retornando para o sistema reacional após as medidas. A concentração de rodamina B foi monitorada, através do comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{max}}$ ) de 554 nm e a eficiência de adsorção (EA) foi calculada de acordo com a Equação 10.

$$EA = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100\% \quad (10)$$

Na qual C é a concentração do corante para cada intervalo de tempo e  $C_0$  é a concentração inicial da solução.

### 3.5 Testes fotocatalíticos

#### 3.5.1 Atividade fotocatalítica dos materiais

A eficiência dos materiais sintetizados na degradação da rodamina B foi avaliada através de ensaios fotocatalíticos. Para este estudo, foram mantidas as condições dos testes de adsorção: 10 mg do fotocatalisador e 25 mL de uma solução de 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de rodamina B em um reator de vidro termostaticado a temperatura de 25 °C. Como fonte de luz UV e luz visível foram utilizadas uma lâmpada negra de 26 W e uma lâmpada LED de 15 W, respectivamente. Antes de expor o sistema à fonte de luz, a suspensão reacional foi submetida à agitação no escuro por 40 min para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção entre o fotocatalisador e a rodamina B. Após esse período, a suspensão foi irradiada e mantida sob agitação magnética até o término da reação. Em intervalos determinados (0, 20, 40, 60, 80 min), alíquotas de 4 mL foram retiradas e centrifugadas para posterior análise, retornando para o sistema reacional após as medidas. A eficiência da degradação fotocatalítica (ED) foi calculada de acordo com a Equação 11.

$$ED = \left(1 - \frac{C}{C_{ads}}\right) \times 100\% \quad (11)$$

Em que, C é a concentração do corante em cada intervalo de tempo e  $C_{ads}$  é a concentração da solução no equilíbrio de adsorção-dessorção.

### ***3.5.2 Estudo do mecanismo fotocatalítico de degradação da rodamina B***

Para estudar a contribuição das espécies reativas envolvidas na degradação da rodamina B, foram realizados ensaios semelhantes àqueles descritos na *Seção 3.5.1*. A única diferença é que nestes ensaios foi adicionado álcool terc-butílico ou iodeto de potássio como sequestrantes de espécies reativas, ambos na concentração de 10 mmol L<sup>-1</sup>. Além disso, foi avaliado o efeito da remoção de O<sub>2</sub> do meio reacional, através do borbulhamento de gás argônio durante a reação nos diferentes sistemas estudados.

## **3.6 Equipamentos**

### ***3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)***

Informações sobre a morfologia dos catalisadores como dispensabilidade, tamanho e forma das partículas foram obtidas através de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o auxílio de um microscópio QUANTA-FEG da Central Analítica da Universidade Federal do Ceará. As amostras foram analisadas sobre um suporte de alumínio contendo uma tira de carbono, recoberta por um filme de ouro (~20nm).

### ***3.6.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho***

Análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, sendo utilizadas pastilhas de KBr contendo 0,8% (m/m) da amostra, usando um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR Tracer-100, pertencente a Central Analítica da UFC.

### ***3.6.3 Análise termogravimétrica (TGA)***

As análises foram obtidas através do equipamento TGA Q50 TA Instruments da Central Analítica da UFC, utilizando atmosfera de ar sintético, com fluxo de 40 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min na faixa de 50 a 800 °C.

### ***3.6.4 Potencial Zeta***

As medidas de potencial Zeta foram realizadas no equipamento ZetaSizer Nano ZS da Malvern, modelo ZEN3600 com laser de comprimento de onda 633 nm. Para realização das medidas, foram preparadas suspensões dos materiais em água com concentração de 0,05 mg L<sup>-1</sup> para o CN-350 e 0,02 mg L<sup>-1</sup> para os demais fotocatalisadores. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros (LabPol) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC.

### ***3.6.5 Espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível***

Os espectros de absorção na região do UV-Vis para os materiais foram obtidos no intervalo de 220 a 800 nm, utilizando BaSO<sub>4</sub> como material de referência. As amostras sólidas foram inseridas em porta amostras e analisadas no espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 com esfera integradora ISR-2600Plus situado na Central Analítica da UFC.

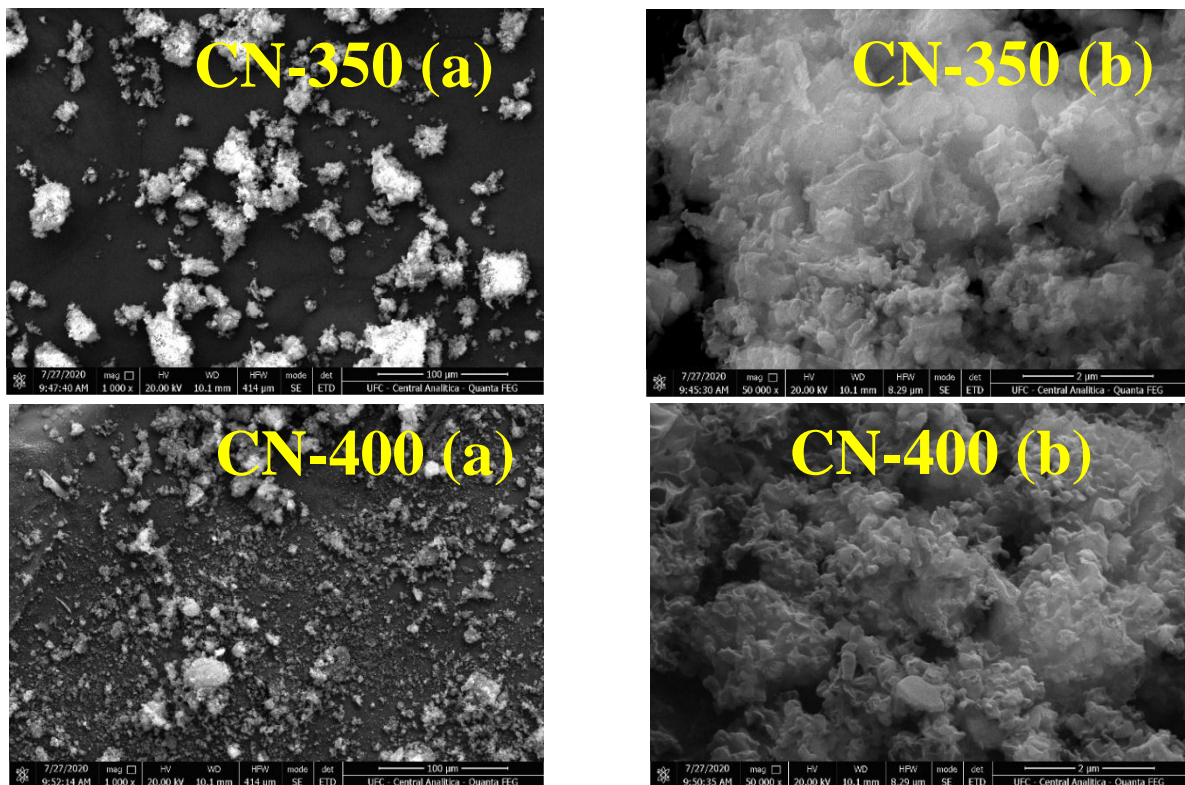
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

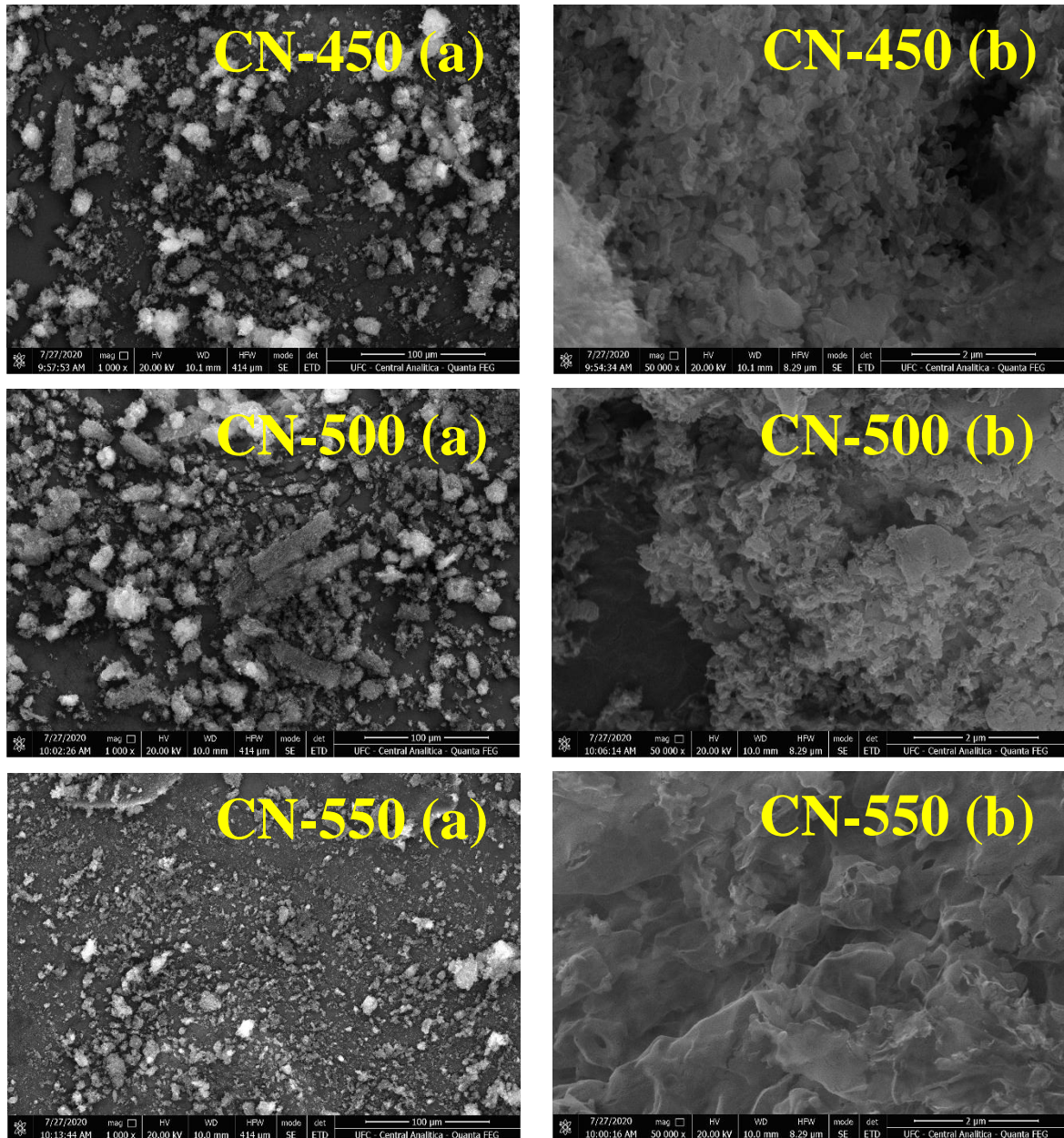
### 4.1 Caracterização dos fotocatalisadores

#### 4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 8 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para todos os catalisadores sintetizados. Para todas as temperaturas são observados formatos e poros irregulares, morfologia similar a dos materiais estudados por FANG *et al* (2016), os quais também foram preparados a partir da ureia. O formato irregular dos materiais se deve a liberação de gases ( $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) durante o processo de tratamento térmico (PATNAIK; MARTHA; PARIDA, 2016). Apesar da semelhança entre as micrografias, pode-se observar que a amostra CN-550 tem maior superfície contínua, indicando um maior grau de polimerização desta em relação as demais.

Figura 8 – Micrografia dos materiais sintetizados em diferentes temperaturas, com aumento de 1000 x (a) e 50 000 x (b)



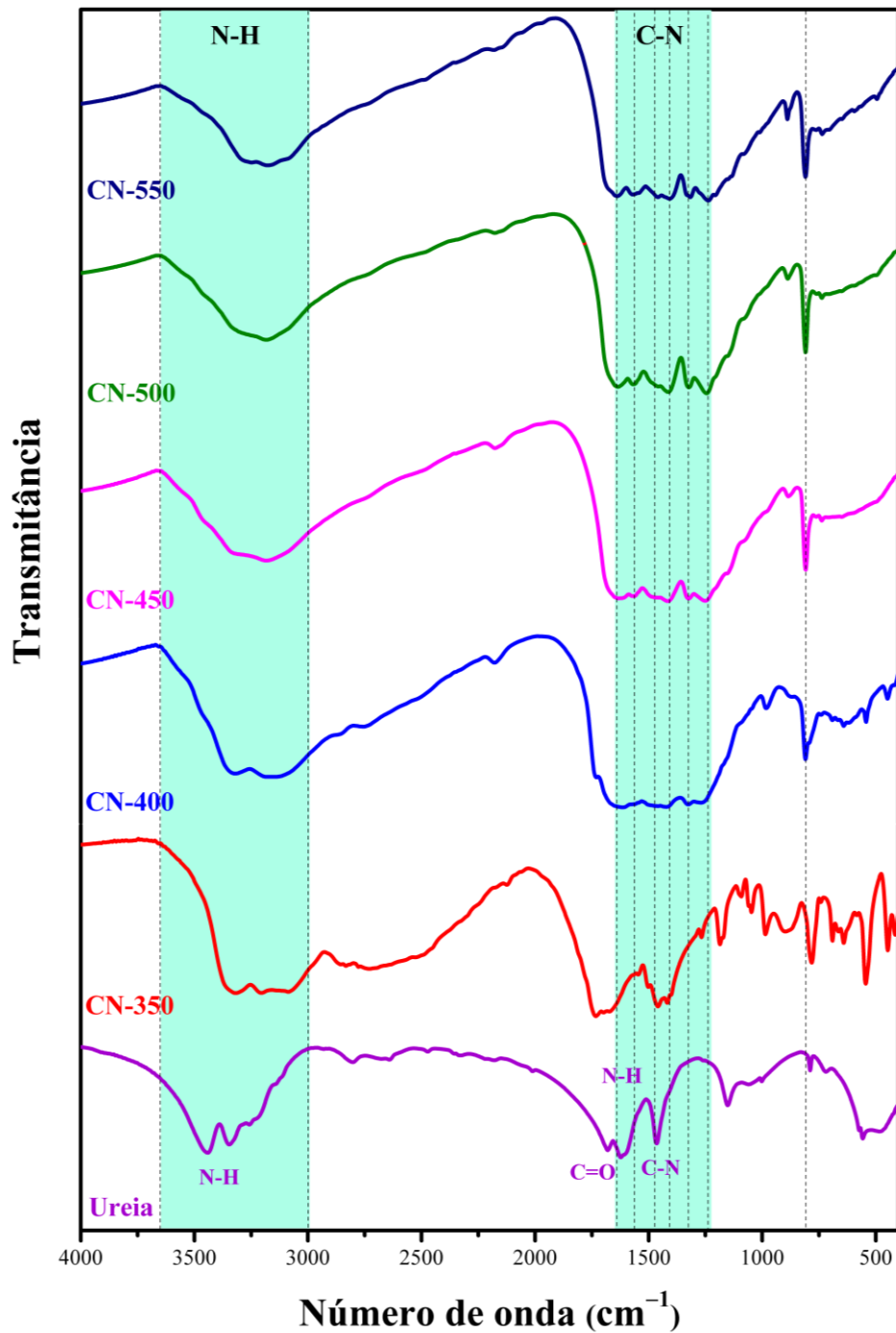


Fonte: elaborada pela autora.

#### 4.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A Figura 9 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho para a ureia e os diferentes materiais sintetizados. O espectro da ureia apresenta duas bandas em 3441 e 3346  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento da ligação N-H, uma banda em 1681  $\text{cm}^{-1}$  associada às vibrações de C=O e uma banda em 1624  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à deformação da ligação N-H. O estiramento da ligação C-N aparece em 1462  $\text{cm}^{-1}$  (MANIVANNAN; RAJENDRAN, 2011).

Figura 9 – Espectros de absorção na região do infravermelho, obtidos em pastilhas de KBr, dos materiais sintetizados

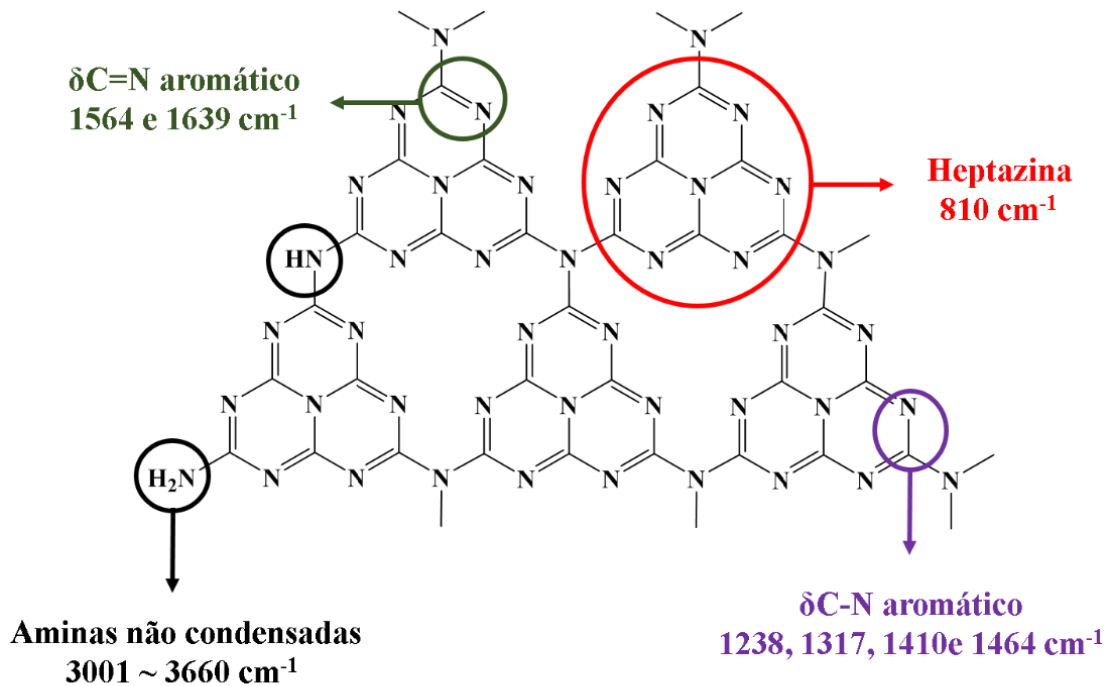


Fonte: elaborada pela autora.

Os espectros dos materiais CN-400, CN-450, CN-500 e CN-550 não apresentaram diferenças significativas e se mostraram similares aos espectros de g- $\text{C}_3\text{N}_4$  obtidos em outros trabalhos (LU *et al.*, 2020). As bandas de absorção próximas a 1564 e 1639  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas ao estiramento da ligação C = N, enquanto as quatro bandas em 1238, 1317, 1410 e

1464  $\text{cm}^{-1}$  ao estiramento C-N aromático (KIM; HWANG; YU, 2007) (LI; CHEN; ZHONG, 2020). Foi observado que essas bandas são mais intensas para os materiais calcinados em temperaturas maiores, o que sugere maior grau de condensação dessas amostras, corroborando com outros trabalhos da literatura (PAPAILIAS *et al.*, 2015). A banda em 810  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída aos modos vibracionais fora do plano de C-N pertencente as unidades de heptazina (ELSHAFIE *et al.*, 2020). Uma banda larga na região de 3001 ~ 3660  $\text{cm}^{-1}$  corresponde aos modos de estiramento de -OH proveniente da água adsorvida e se sobrepõe as bandas dos grupos -NH<sub>2</sub> ou =NH de amins não condensadas (TIAN *et al.*, 2017). Essa banda larga diminui de intensidade com o aumento da temperatura de síntese, indicando diminuição na quantidade dos grupos de amins terminais, reafirmando o aumento do grau de condensação das amostras (XU *et al.*, 2013). As bandas referentes aos grupamentos amino da ureia, presentes na mesma região, são mais intensas e definidas, uma vez que, os grupos NH<sub>2</sub> da ureia se decompõem para formar a rede polimérica do nitreto de carbono. Todas as bandas características do nitreto de carbono (Figura 10) foram observadas nos materiais sintetizados, com exceção do CN-350, indicando que a polimerização da ureia ocorreu de forma incompleta na temperatura de 350°C.

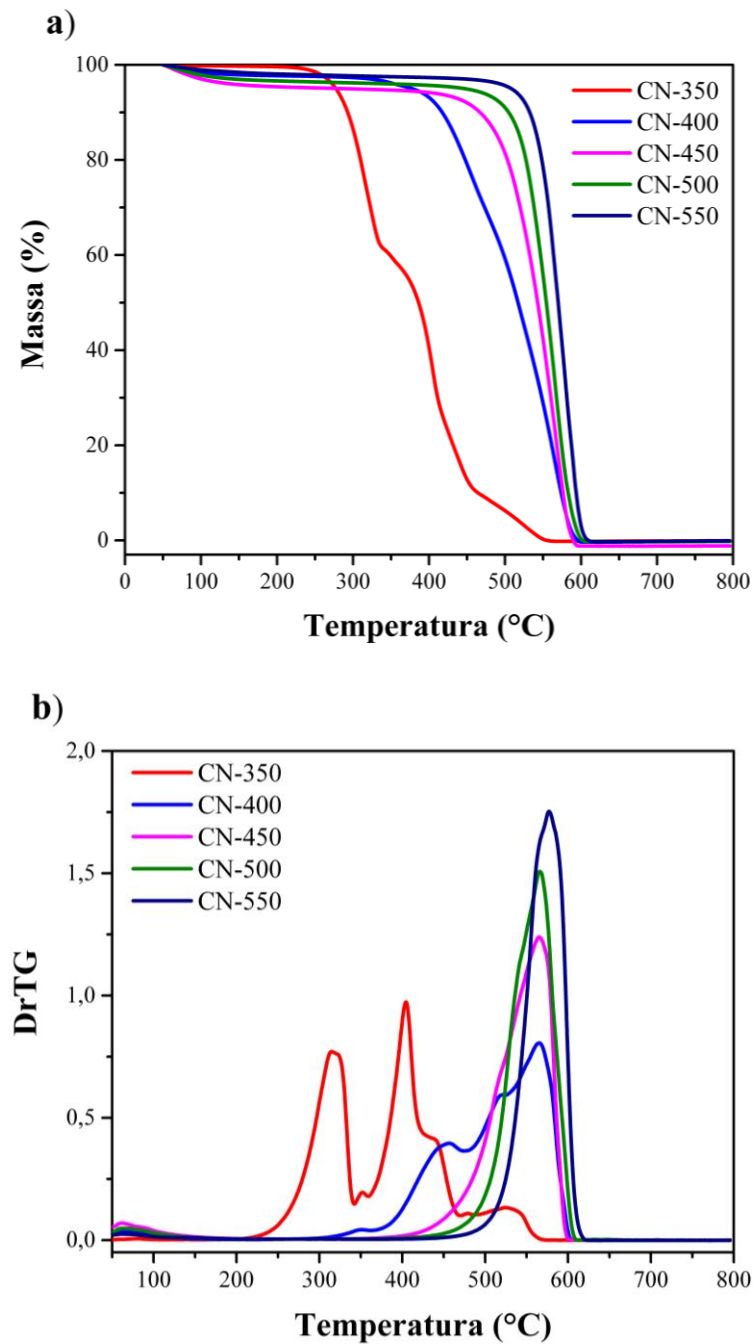
Figura 10 – Atribuição das bandas de absorção observadas nos espectros de infravermelho para o nitreto de carbono



### 4.1.3 Análise termogravimétrica

Os resultados obtidos das análises termogravimétricas dos materiais podem ser observados nos perfis das curvas de TGA, Figura 11(a) e (b).

Figura 11 – Curvas de TGA (a) e primeira derivada (b) obtidas em atmosfera de ar sintético para os materiais sintetizados



Fonte: elaborada pela autora.

Foi observado que as amostras CN-350, CN-400, CN-450, CN-500 e CN-550 apresentam-se estáveis até as temperaturas de aproximadamente 260, 380, 450, 480 e 510 °C, respectivamente. Este resultado evidencia um aumento na estabilidade térmica das amostras com o aumento da temperatura de síntese, sugerindo maior grau de polimerização dos materiais nas temperaturas mais elevadas. Conforme a temperatura do tratamento térmico aumenta, a rede polimérica do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se estende, conectando mais unidades de heptazina e, assim, aumentando a estabilidade do material (ZHANG *et al.*, 2013).

A perda de massa abrupta observada para as amostras CN-450, CN-500 e CN-550 sugere a oxidação do nitreto de carbono em N<sub>2</sub> e grafite, que posteriormente é convertido em CO<sub>2</sub> (LI *et al.*, 2008). A amostra CN-350 apresenta um perfil diferente das demais amostras devido a polimerização incompleta da ureia, conforme sugerido pelas análises de infravermelho. Já a amostra CN-400 possui outros processos de perda de massa, evidenciados na Figura 11(b), também resultado da polimerização incompleta do precursor.

#### 4.1.4 Potencial Zeta

Medidas do potencial eletrostático na dupla camada, que envolve a superfície dos materiais em suspensão aquosa, foram realizadas com o intuito de avaliar a natureza das cargas na superfície das amostras preparadas. Os dados obtidos das medidas de potencial Zeta estão apresentados na Tabela 2.

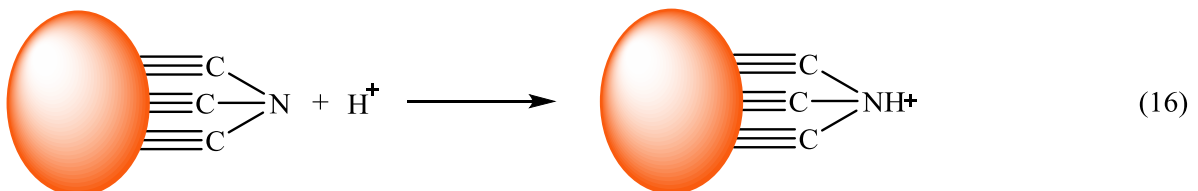
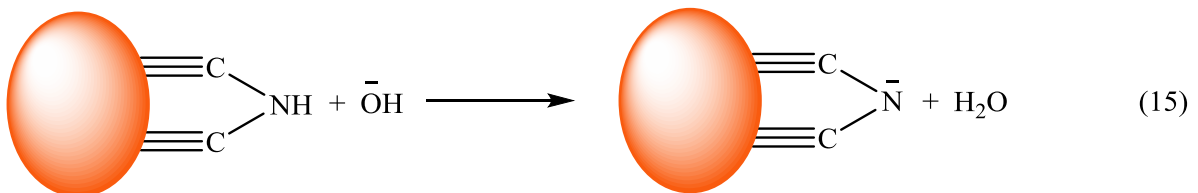
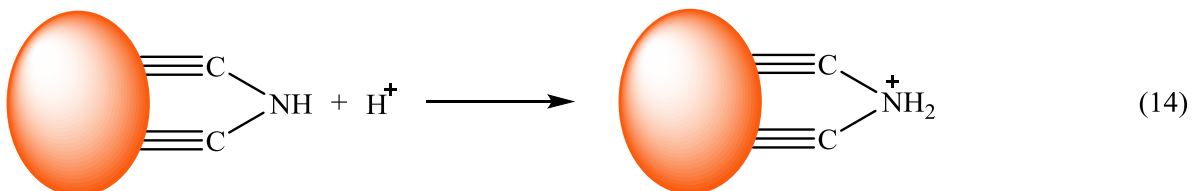
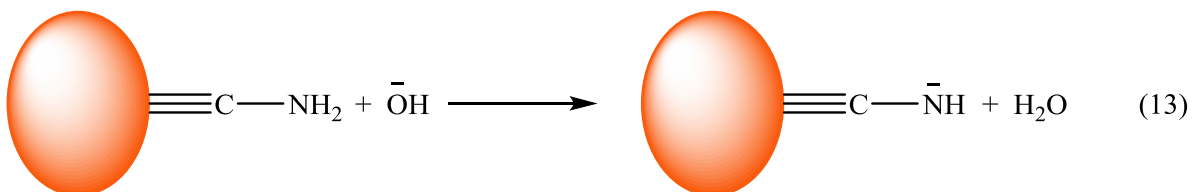
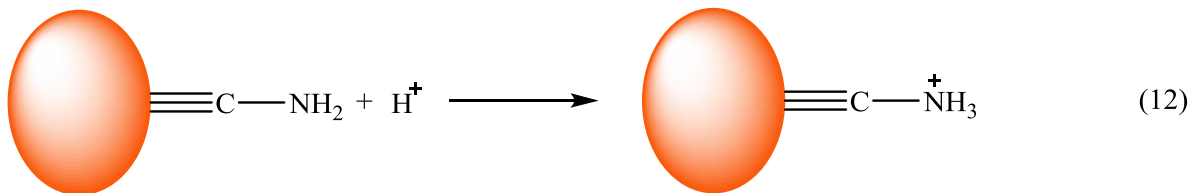
Tabela 2 – Medidas de potencial Zeta em suspensão aquosa, para os diferentes materiais sintetizados

| Material | Potencial zeta (mV) |
|----------|---------------------|
| CN-350   | -19,7               |
| CN-400   | -15,2               |
| CN-450   | -19,1               |
| CN-500   | -25,0               |
| CN-550   | -29,9               |

Fonte: elaborada pela autora.

A carga superficial do nitreto de carbono é resultado dos processos de protonação e desprotonação dos grupo amino presentes na superfície dos materiais, em suspensão aquosa, ilustrados nas Equações 12-16 (ZHU *et al.*, 2015). A extensão dessas interações depende do pH

e da quantidade de grupos amino superficiais. Em geral, os materiais apresentaram valores de potencial Zeta mais negativos para maiores temperaturas de síntese (Tabela 2), sugerindo uma diminuição no ponto isoelétrico das amostras. Assim, pode-se sugerir que a diminuição do ponto isoelétrico está associada com a diminuição da quantidade de grupos amino superficiais, tendo em vista que, seria necessário menos íons  $\text{OH}^-$  para neutralizar as cargas positivas desses grupamentos. Esse resultado corrobora com as análises do infravermelho, que apontaram diminuição na quantidade de grupos amino com o aumento da temperatura de síntese do  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Além disso, espera-se que a carga superficial negativa possa favorecer a degradação de rodamina B, uma vez que, facilita a adsorção do corante catiônico na superfície dos materiais.

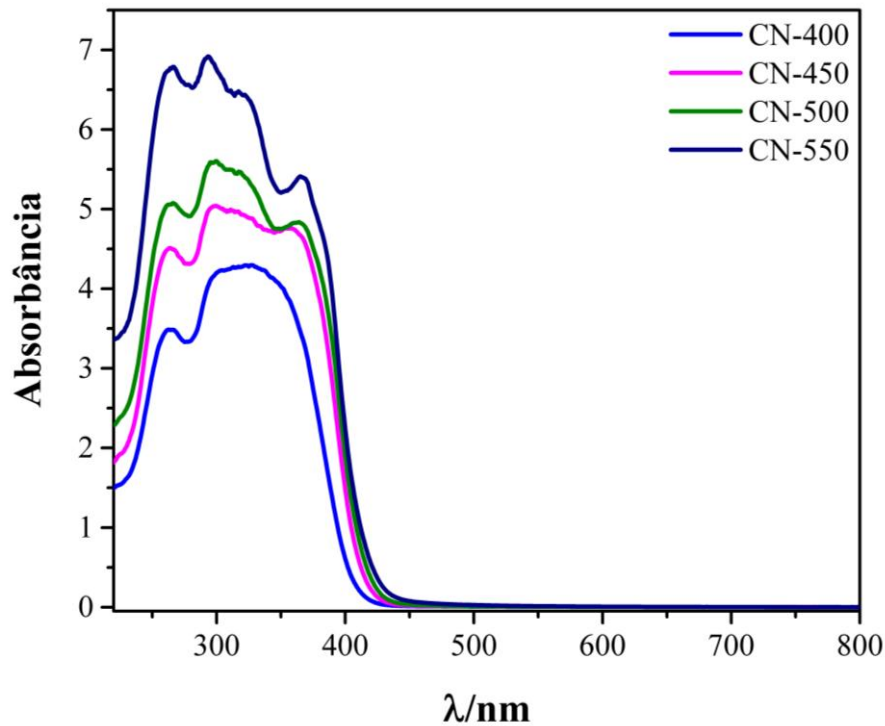


#### 4.1.5 Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis

As propriedades ópticas dos materiais foram analisadas através dos espectros de absorção na região do UV-Vis da Figura 12. Foi verificado que o aumento da temperatura de

preparação dos catalisadores, resultou na melhora do aproveitamento da luz UV e luz visível pelos materiais, tendo em vista o aumento da intensidade e alargamento das bandas de absorção observadas.

Figura 12 – Espectros de absorção, no estado sólido, na região do UV-Vis para os materiais sintetizados



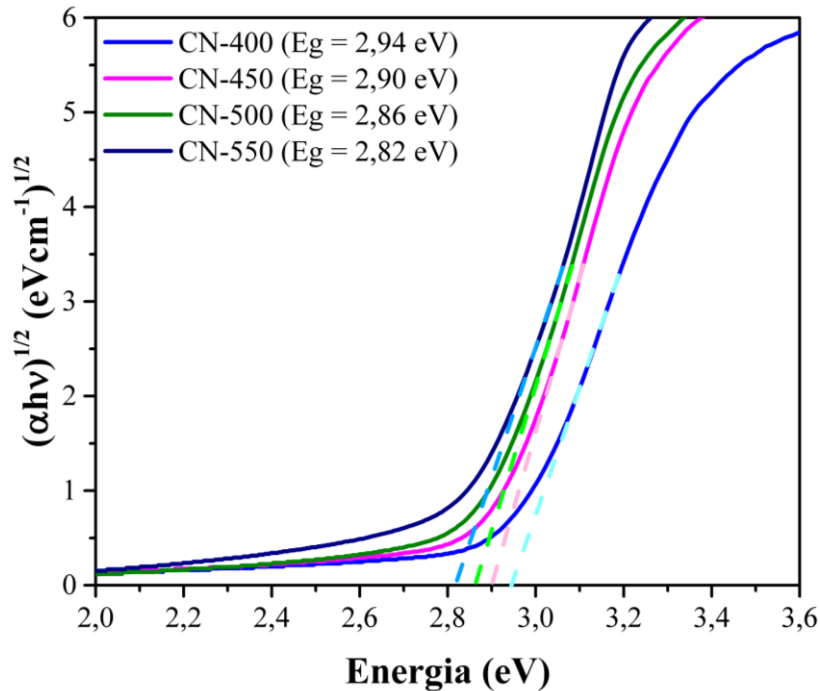
Fonte: elaborada pela autora.

A partir dos espectros de absorção, foram determinados os valores de *bandgap* dos fotocatalisadores por meio da equação de Tauc (Equação 17) (TAUC, 1968).

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (17)$$

Em que,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h$  é a constante de Plank,  $\nu$  é a frequência da luz incidente,  $A$  é uma constante e  $n$  depende do tipo de transição, assumindo o valor 2 para *bandgap* indireto e 1/2 para *bandgap* direto (QIU; AYITIGULI; LIU, 2022). O  $E_g$  dos materiais foi estimado por meio da extrapolação da região linear do gráfico de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus a energia do fóton  $h\nu$  até o eixo x (Figura 13).

Figura 13 – Gráfico de Tauc para os materiais sintetizados



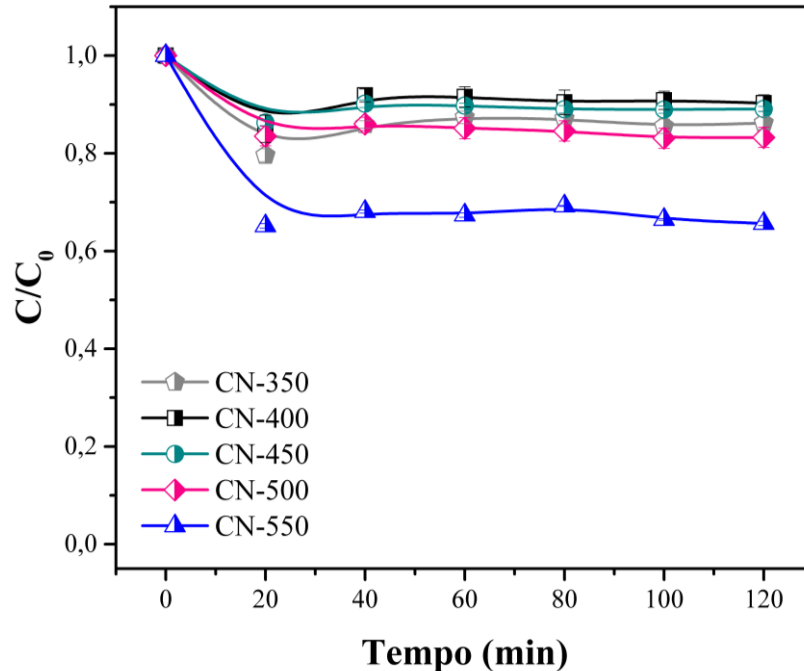
Fonte: elaborada pela autora.

Os valores de *bandgap* obtidos para os materiais CN-400, CN-450, CN-500 e CN-550 foram 2,94 eV, 2,90 eV, 2,86 eV e 2,82 eV, respectivamente. Foi observado que o aumento da temperatura de síntese ocasionou diminuição dos valores de  $E_g$  e, portanto, melhora na absorção de luz visível pelos materiais, em conformidade com os dados dos espectros de absorção da Figura 12. Esse resultado é consistente com aqueles obtidos em estudos anteriores e está associado com o aumento do grau de conjugação  $\pi$  dos anéis heptazina, resultante do aumento do grau de polimerização das amostras (XU *et al.*, 2013) (ZHANG *et al.*, 2012).

#### 4.2 Equilíbrio de adsorção-dessorção

Anteriormente aos testes fotocatalíticos de degradação do corante rodamina B, foram realizados experimentos de adsorção do corante, no escuro (ausência de luz), a fim de avaliar a capacidade de adsorção de rodamina B dos materiais e determinar o tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção-dessorção fosse estabelecido. Os resultados, apresentados na Figura 14, indicam que 40 minutos foi suficiente para alcançar o equilíbrio de adsorção-dessorção da rodamina B com todos os materiais. Assim, o sistema reacional foi irradiado somente após 40 min de contato, para que o processo adsorptivo do corante fosse negligenciado durante a reação fotocatalítica.

Figura 14 – Equilíbrio de adsorção-dessorção da rodamina B com os materiais sintetizados. Condições experimentais: 25 mL de rodamina B ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), 10 mg do fotocatalisador, em pH 5,5 e temperatura  $25 \pm 2^\circ\text{C}$



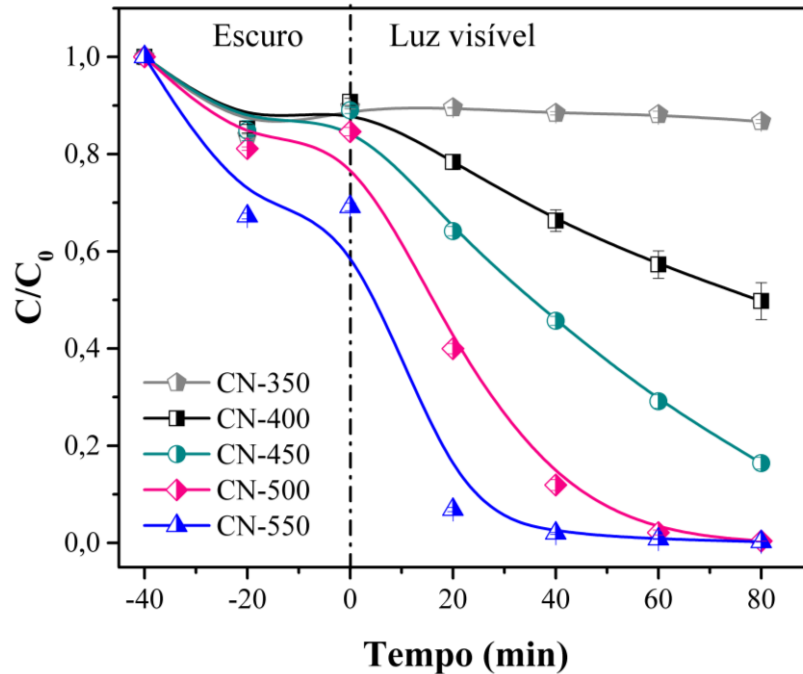
Fonte: elaborada pela autora.

A eficiência de adsorção (EA) dos materiais CN-350, CN-400, CN-450, CN-500 e CN-550 foi de 14,1, 8,1, 9,8, 14,0 e 31,9% após 40 min de agitação, respectivamente. Observa-se que a capacidade de adsorção dos materiais aumentou com a elevação da temperatura de síntese e, portanto, o fotocatalisador calcinado em  $550^\circ\text{C}$  possui maior capacidade de adsorção do corante. Paul *et al.* (2019) obtiveram resultado semelhante e associaram o aumento da habilidade de adsorção com o aumento da área superficial dos materiais. A melhora da adsorção também pode ser relacionada às interações químicas entre o  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  e as moléculas do corante catiônico, uma vez que, os materiais calcinados em maiores temperaturas apresentaram valores de potencial Zeta mais negativos.

#### 4.3 Atividade fotocatalítica dos materiais sob luz visível

A performance dos materiais sintetizados na fotodegradação de rodamina B foi avaliada sob luz visível e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Atividade fotocatalítica dos materiais na degradação de rodamin B sob luz visível. Condições experimentais: 25 mL de rodamin B ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), 10 mg do fotocatalisador em pH 5,5 e  $25 \pm 2^\circ\text{C}$



Fonte: elaborada pela autora.

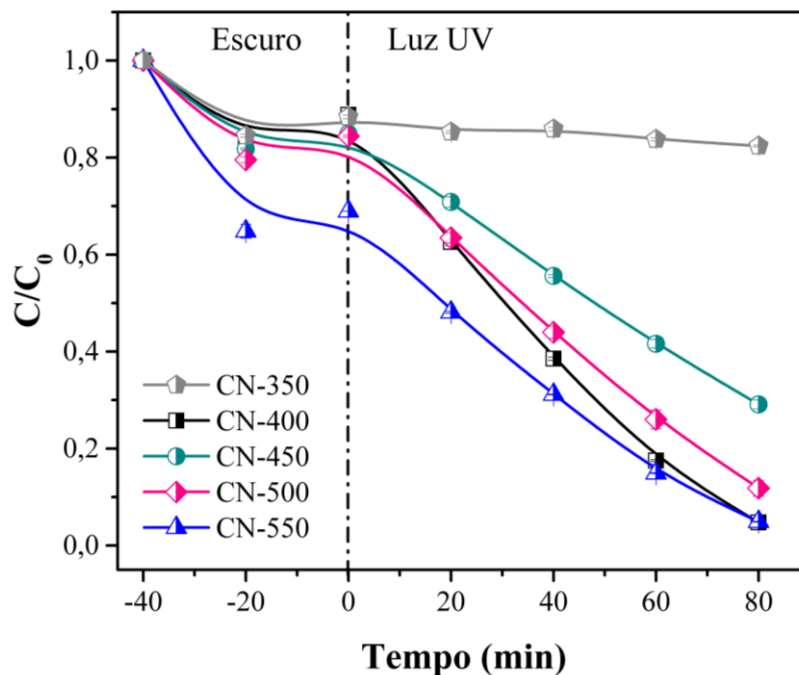
Assumi-se, neste experimento, como tempo inicial da reação de fotodegradação do corante o  $t = 0$ , quando a suspensão começou a ser irradiada por luz visível, conforme indicado na Figura 15. A eficiência da degradação fotocatalítica (ED) para os materiais CN-350, CN-400, CN-450, CN-500 e CN-550 foi de 3,3, 45,3, 81,6, 99,5, 99,6% depois de 80 min de reação, respectivamente. Foi observado um aumento da eficiência de degradação com o aumento da temperatura de síntese, o que era esperado, já que, os materiais sintetizados em temperaturas maiores têm maior EA e, conseqüentemente, há mais moléculas do corante disponíveis para serem degradadas na superfície desses materiais. A melhora na ED também se correlaciona com o aumento da absorção de luz visível pelos materiais, ocasionado pela diminuição do *bandgap*, que implica na fotogeração de mais pares  $e^-/h^+$ , resultando em melhores performances fotocatalíticas.

#### 4.4 Atividade fotocatalítica dos materiais sob luz ultravioleta

A atividade fotocatalítica dos materiais também foi avaliada frente a degradação de rodamin B sob luz UV, e os resultados estão apresentados na Figura 16.

A eficiência da degradação fotocatalítica (ED) para os materiais CN-350, CN-400, CN-450, CN-500 e CN-550 foi de 6,8, 94,6, 65,7, 86,0 e 92,9% depois de 80 min, respectivamente. Em geral, os resultados também mostraram a tendência discutida nos testes sob luz visível. No entanto, o fotocatalisador CN-400 não seguiu essa tendência, apresentando a maior atividade fotocatalítica, apesar da sua baixa EA e absorção de luz em relação aos demais. Considerando que a amostra CN-400 apresenta o maior *bandgap* em comparação com outros materiais sintetizados, pode-se sugerir que ela possui maior habilidade de oxidação e/ou redução, levando a uma melhora significativa da sua atividade fotocatalítica. Em princípio, um maior *bandgap* junto com uma maior absorção de luz favorecem a performance fotocatalítica dos semicondutores.

Figura 16 – Atividade fotocatalítica dos materiais na degradação de rodamina B sob luz UV. Condições experimentais: 25 mL de rodamina B ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), 10 mg do fotocatalisador em pH 5,5 e  $25 \pm 2^\circ\text{C}$

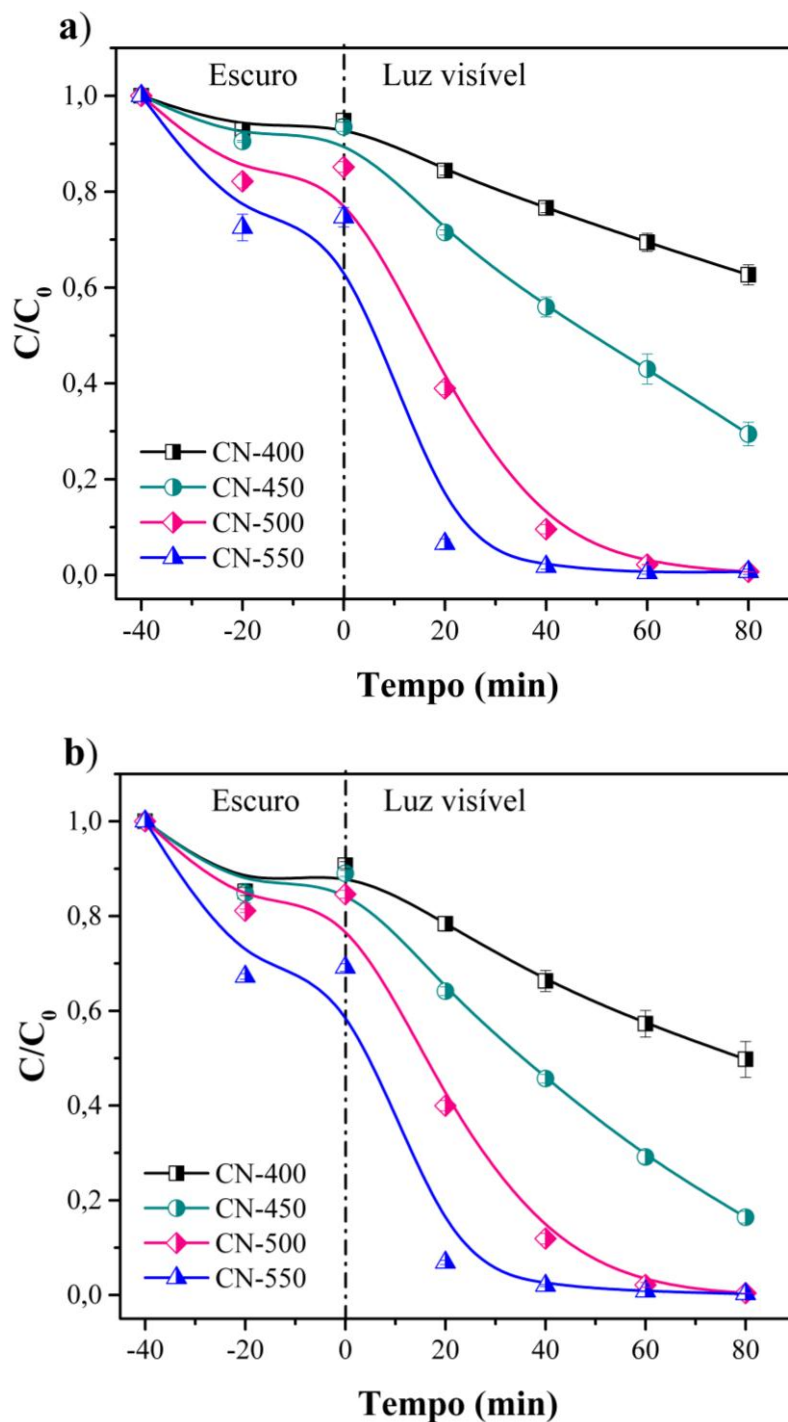


Fonte: elaborada pela autora.

Vale ressaltar que em 20 min a porcentagem de degradação de rodamina B já era 90,1% para o fotocatalisador mais eficiente sob luz visível (CN-550), ao passo que, sob irradiação UV, a degradação foi de apenas 29,5% para o material mais eficiente no mesmo período. MO *et al* (2015) também avaliaram o desempenho de  $\text{C}_3\text{N}_4$  calcinados em diferentes

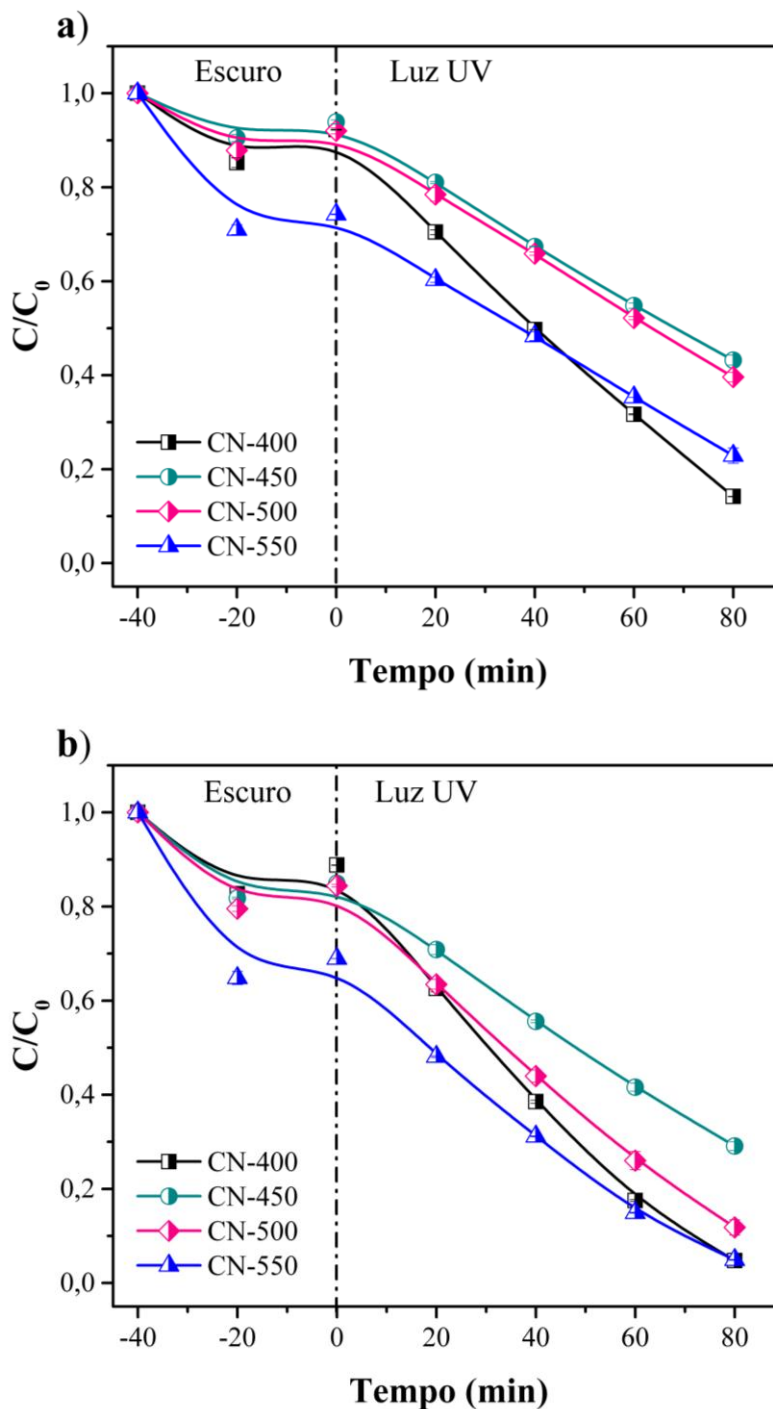


Figura 17: Efeito da adição de álcool terc-butílico na degradação da rodamina B sob luz visível (a) e degradação da rodamina B sem adição de sequestrante (b). Condições experimentais: 25 mL de rodamina B ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ),  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de álcool terc-butílico, 10 mg do fotocatalisador em  $25 \pm 2^\circ\text{C}$



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 18 – Efeito da adição de álcool terc-butílico na degradação da rodamina B sob luz UV (a) e degradação da rodamina B sem adição de sequestrante (b). Condições experimentais: 25 mL de rodamina B ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ),  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de álcool terc-butílico, 10 mg do fotocatalisador em  $25 \pm 2^\circ\text{C}$



Fonte: elaborada pela autora.

A eficiência de degradação para o CN-400 e CN-450 diminuiu cerca de 10% após 80 min de reação. O decréscimo na degradação para o CN-500 e CN-550 foi de 29,1% e 23,7%,

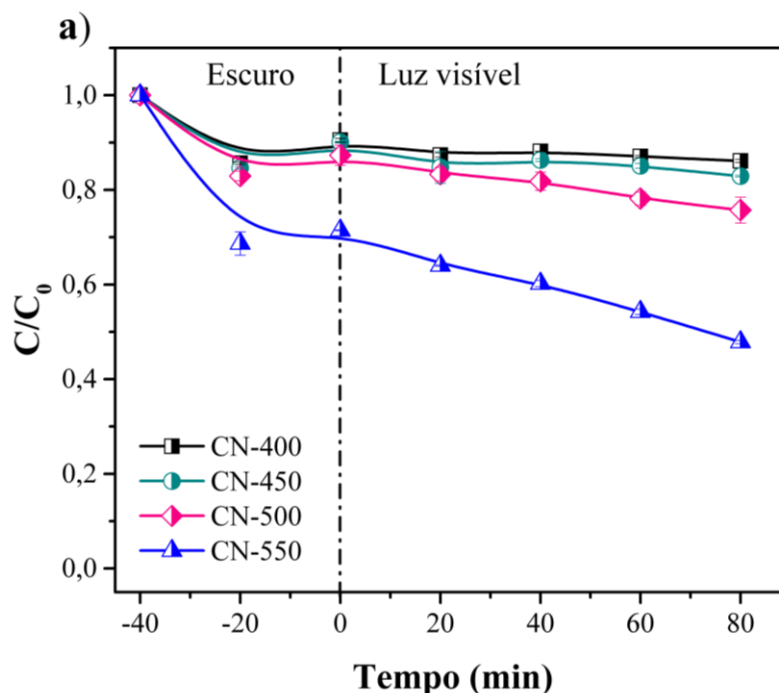
respectivamente. Dessa forma, o radical hidroxil também é espécie minoritária nos sistemas irradiados com luz ultravioleta. Levando em consideração que o potencial de redução da banda de valência do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $E_{BV} \approx 1,57$  eV) não é suficiente para oxidar a água ( $H_2O/\cdot OH = 2,72$  eV vs. NHE) ou íons hidroxila ( $OH^-/\cdot OH = 2,40$  eV vs. NHE) (QU *et al.*, 2023), pode-se sugerir que a formação do radical hidroxil ocorre via redução do radical  $\cdot O_2^-$  na banda de condução em detrimento da oxidação da água na banda de valência.

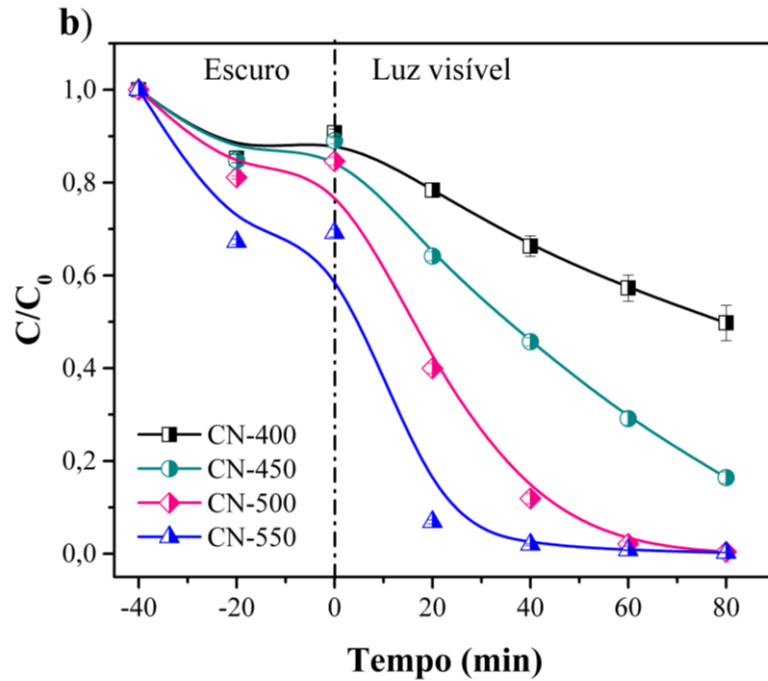
A contribuição da vacância da banda de valência dos materiais na degradação da rodamina B sob luz visível foi avaliada por meio da adição de KI no sistema reacional e os resultados encontram-se na Figura 19 (a). A Figura 19 (b) apresenta os resultados de degradação sem adição de sequestrante para efeito de comparação.

Foi observado que a adição de KI resultou na diminuição acentuada da degradação de rodamina B em todos os sistemas reacionais. Uma vez que o iodeto reage com a vacância da banda de valência dos materiais, segundo Equação 19 (SAMADI *et al.*, 2013), pode-se inferir que a vacância é a principal responsável pela degradação da rodamina B.



Figura 19 – Efeito da adição de KI na degradação da rodamina B sob luz visível (a) e degradação da rodamina B sem adição de sequestrante (b). Condições experimentais: 25 mL de rodamina B ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ),  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de KI, 10 mg do fotocatalisador em  $25 \pm 2^\circ\text{C}$

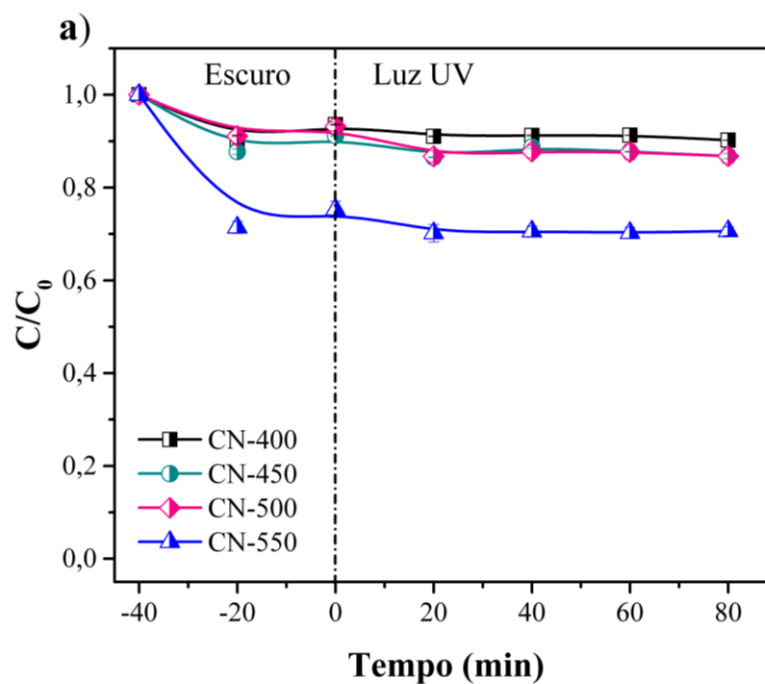


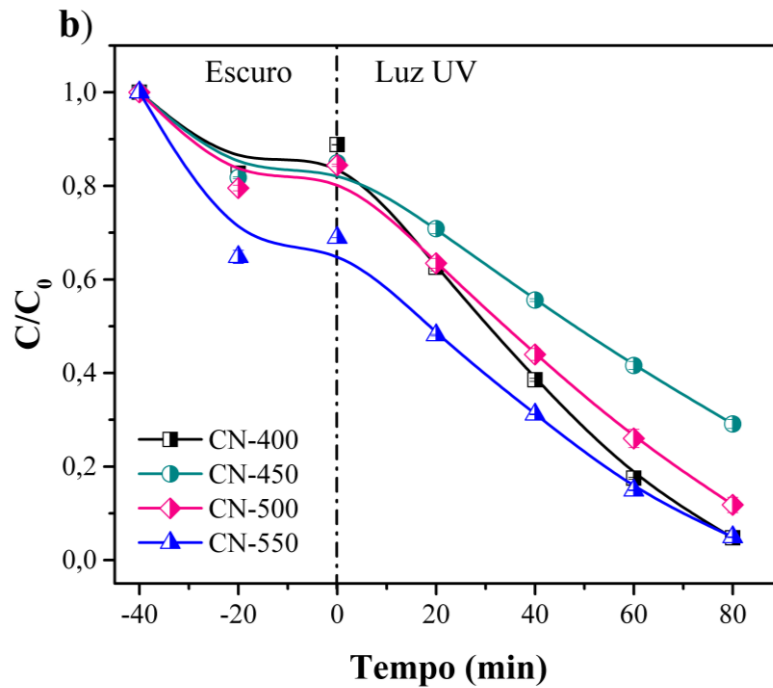


Fonte: elaborada pela autora.

A contribuição da vacância também foi verificada na degradação da rodamina B realizada por meio da luz UV, como mostra a Figura 20 (a) e (b).

Figura 20 – Efeito da adição de KI na degradação da rodamina B sob luz UV (a) e degradação da rodamina B sem adição de sequestrante (b). Condições experimentais: 25 mL de rodamina B ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ),  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de KI, 10 mg do fotocatalisador em  $25 \pm 2^\circ\text{C}$





Fonte: elaborada pela autora.

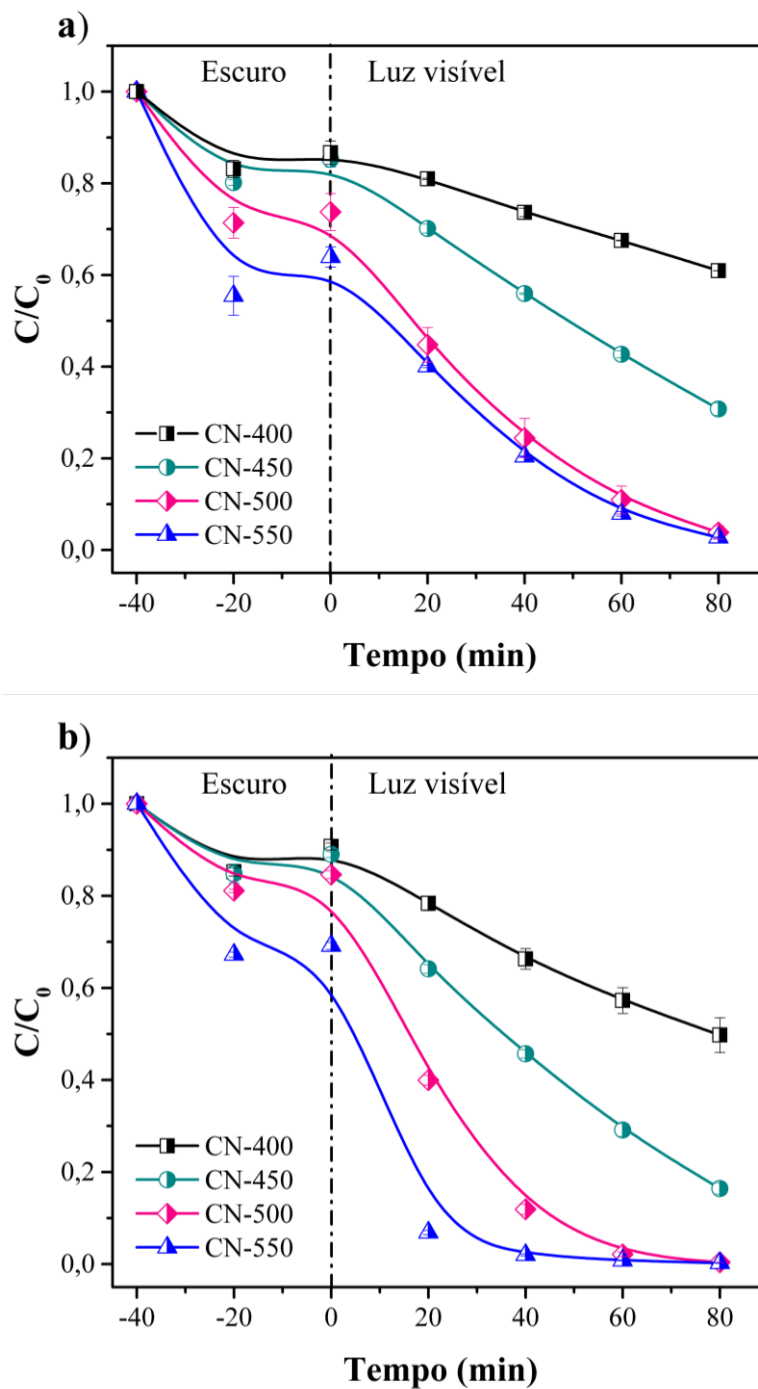
Nesses sistemas reacionais, praticamente não ocorreu degradação de rodaminha B após a adição do sequestrante de vacância, indicando que essa é a espécie predominante na reação de oxidação do corante alvo. Os resultados obtidos com ambas as fontes de luz são consistentes com aqueles obtidos para o radical hidroxil, que apontaram pouca influência dessa espécie na degradação de rodaminha B.

Para estudar a influência da banda de condução nos diferentes sistemas reacionais, foi borbulhado gás argônio na solução durante o curso da reação para todos os materiais. Os resultados obtidos com o uso de luz visível encontram-se na Figura 21 (a) e (b).

Observa-se que na ausência de  $O_2$ , ocorre perda de eficiência fotocatalítica dos materiais. A degradação diminuiu de 45,2% para 29,7% ao fazer uso do CN-400 e para o CN-450 decaiu de 81,6% para 63,9%, após o término da reação. Apesar da queda de rendimento dos outros materiais ser pouco significativa após 80 min, verifica-se uma diminuição na velocidade de degradação no curso do processo, o que indica que a banda de condução dos materiais tem uma certa contribuição na degradação de rodaminha B. A remoção do  $O_2$  do meio reacional inibe a formação do radical hidroxil, o que poderia explicar em parte essa perda de eficiência dos materiais na ausência de  $O_2$ . No entanto, mesmo com a adição do sequestrante de radical hidroxil, não foi observado essa diminuição tão drástica na velocidade de degradação. Diante disso, sugere-se que a degradação ocorre de forma mais lenta na ausência de  $O_2$  porque quando presente no sistema reacional, reage com os elétrons da banda de condução, diminuindo a

recombinação dos carreadores de carga e, portanto, deixando a vacância mais disponível para oxidar a rodamina B.

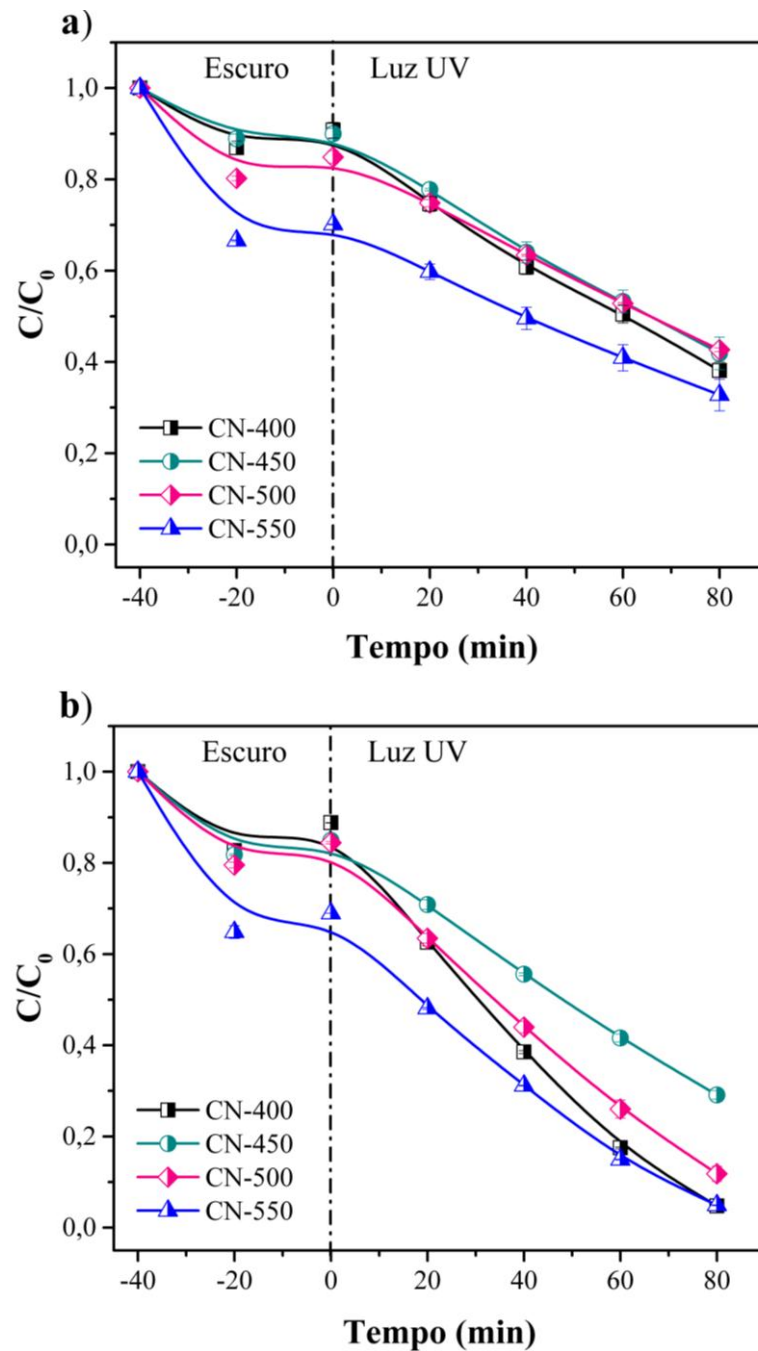
Figura 21 – Efeito da remoção de  $O_2$  na degradação da rodamina B sob luz visível (a) e degradação da rodamina B na presença de  $O_2$  (b). Condições experimentais: 25 mL de rodamina B ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), 10 mg do fotocatalisador em  $25 \pm 2^\circ\text{C}$



Fonte: elaborada pela autora.

O decaimento na concentração da rodamina B, na ausência de  $O_2$ , foi ainda mais pronunciado com o uso de luz ultravioleta. Os resultados desse estudo estão apresentados na Figura 22 (a) e (b).

Figura 22 – Efeito da remoção de  $O_2$  na degradação da rodamina B sob luz UV (a) e degradação da rodamina B na presença de  $O_2$  (b). Condições experimentais: 25 mL de rodamina B ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), 10 mg do fotocatalisador em  $25 \pm 2^\circ\text{C}$

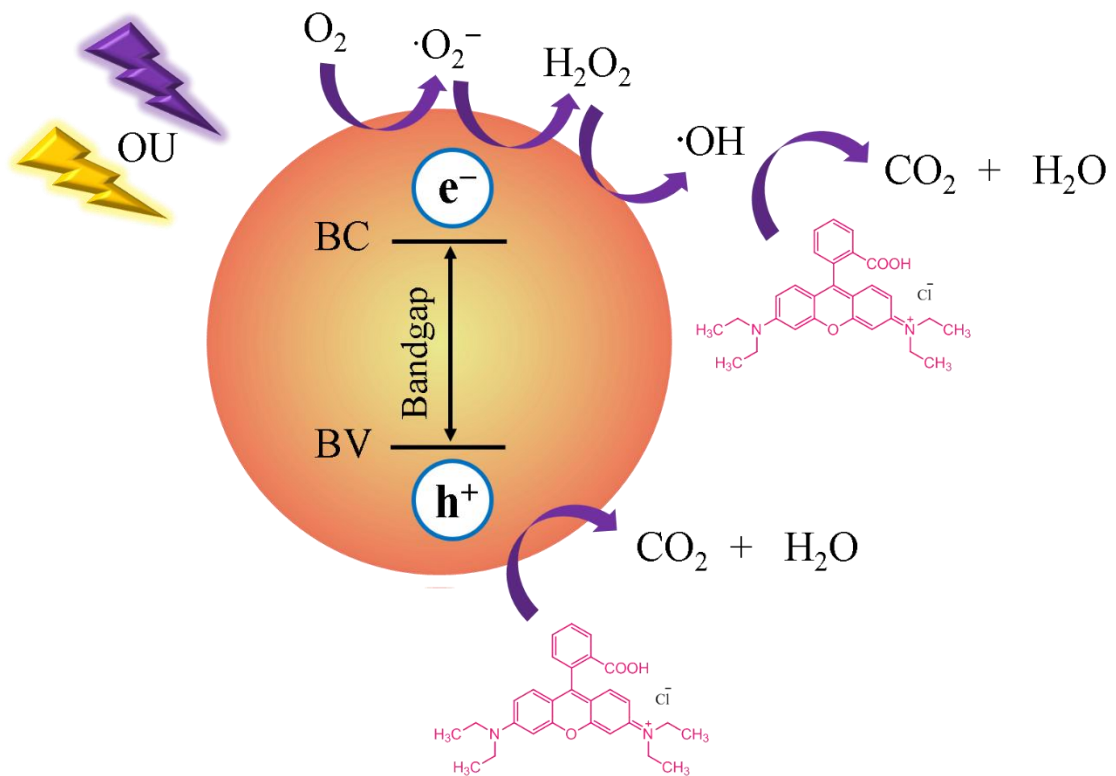


Fonte: elaborada pela autora.

Raciocínio semelhante ao anterior pode ser usado para explicar essa diminuição de eficiência dos materiais na ausência de  $O_2$ . Além disso, pode-se sugerir que a recombinação é mais acentuada nos sistemas irradiados por luz ultravioleta, o que está de acordo com os resultados apresentados na Seção 4.3 e Seção 4.4, os quais revelaram que a atividade dos materiais é mais pronunciada quando irradiados por luz visível.

Diante do que foi exposto, sugere-se que a degradação da rodamina B pelos materiais de nitreto de carbono sintetizados neste trabalho ocorre segundo mecanismo ilustrado na Figura 23.

Figura 23 – Proposta de mecanismo fotocatalítico de degradação da rodamina B, baseados nos resultados obtidos neste trabalho



Fonte: elaborada pela autora.

## 5 CONCLUSÃO

Os catalisadores de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foram sintetizados, neste trabalho, em diferentes temperaturas, por um procedimento simples, usando ureia como precursor. A temperatura do tratamento térmico afetou significativamente a formação do nitreto de carbono, o qual foi sintetizado somente a partir de 400 °C, de acordo com as análises termogravimétricas e de infravermelho. A análise termogravimétrica também evidenciou uma polimerização incompleta da ureia na temperatura de 400 °C. Além de afetar a composição e propriedades dos materiais, a temperatura de síntese teve impacto relevante na capacidade adsortiva e atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas. A eficiência dos fotocatalisadores na adsorção de rodamina B foi melhor conforme se aumentou a temperatura de síntese dos catalisadores e, portanto, o CN-550 teve maior capacidade adsortiva (31,9%). As propriedades óticas dos semicondutores também foram afetadas pelo aumento da temperatura de síntese, levando a uma melhora na habilidade de absorção de luz visível pelos materiais. A melhora da eficiência de adsorção, alinhada com a melhora na habilidade de absorção de luz resultaram no aumento da performance fotocatalítica dos materiais sob luz visível. Em contrapartida, os testes sob luz UV revelaram um melhor desempenho fotocatalítico para o CN-400, o que pode estar associado com a habilidade de oxirredução deste fotocatalisador. Dessa forma, o material CN-550 é bastante promissor, tendo como base a busca pela utilização da luz solar, uma vez que apresentou excelente atividade fotocatalítica com uso de ambas as fontes de luz. Por outro lado, o material CN-400 também apresenta excelentes características, tais como melhor rendimento e condições mais brandas de síntese, o que torna o seu custo mais atraente em relação aos demais e boa habilidade de oxirredução, podendo ser modificado a fim de melhorar sua performance sob luz solar.

## REFERÊNCIAS

- AN, Weijia *et al.* Enriched photocatalysis-Fenton synergistic degradation of organic pollutants and coking wastewater via surface oxygen vacancies over Fe-BiOBr composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 451, p. 138653, 2023.
- ASIF, Khadija *et al.* Computational and theoretical study of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) as a drug delivery carrier for Isoniazid drug to treat cancer. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1206, p. 113459, 2021.
- BELVER, Carolina *et al.* Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. **Nanoscale Mater. Water Purif.** p. 581-651, 2018.
- BOLTON, James R. *et al.* Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 627-637, 2001.
- CHEN, Yanrong *et al.* Evolution of humic substances and the forms of heavy metals during co-composting of rice straw and sediment with the aid of Fenton-like process. **Bioresource Technology**, v. 333, p. 125170, 2021.
- DENG, Yang; ZHAO, Renzun. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 3, p. 167-176, 2015.
- DONG, Guoping *et al.* A fantastic graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 20, n. 1, p. 33-50, 2014.
- DU, Jiangkun *et al.* Mesoporous sulfur-modified iron oxide as an effective Fenton-like catalyst for degradation of bisphenol A. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 184, p. 132-141, 2016.
- ELSHAFIE, M. *et al.* Preparation characterization and non-isothermal decomposition kinetics of different carbon nitride sheets. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 29, n. 1, p. 21-29, 2020.
- ESLAMI, Hadi *et al.* Simultaneous presence of poly titanium chloride and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite in the enhanced coagulation for high rate As(V) removal from contaminated water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, p. 101342, 2020.
- FANG, Hua Bin *et al.* Facile Large-Scale Synthesis of Urea-Derived Porous Graphitic Carbon Nitride with Extraordinary Visible-Light Spectrum Photodegradation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 16, p. 4506-4514, 2016.
- FORGACS, Esther; CSERHÁTI, Tibor; OROS, Gyula. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953-971, 2004.
- FRONCZAK, Maciej. Adsorption performance of graphitic carbon nitride-based materials: Current state of the art. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104411, 2020.

GAO, Yuan *et al.* Ternary photocatalyst of ZIF-8 nanofilms coupled with AgI nanoparticles seamlessly on ZnO microrods for enhanced visible-light photocatalysis degradation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.131, p. 104146, 2022.

GUO, Rui-Tang *et al.* Recent advances and perspectives of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based materials for photocatalytic dyes degradation. **Chemosphere**, v. 295, p. 133834, 2022.

HUNGE, Yuvaraj M. Basics and advanced developments in photocatalysis – a review (Mini review). **International Journal of Hydrology**, v. 2, n. 4, p. 539-540, 2018.

ISMAEL, Mohammed. A review on graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 846, p. 156446, 2020.

JIN, Xian Chun *et al.* Decolorization of a dye industry effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 74, n. 1, p. 239-243, 2007.

JOHNSON, Inigo; KUMAR, Mathava. Electrochemical oxidation of distillery wastewater by dimensionally stable Ti-RuO<sub>2</sub> anodes. **Environmental Technology & Innovation**, v. 20, p. 101181, 2020.

KADIRVELU, K. *et al.* Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 87, n. 1, p. 129-132, 2003.

KIM, Dae-won *et al.* Monodisperse Carbon Nitride Nanosheets as Multifunctional Additives for Efficient and Durable Perovskite Solar Cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 51, p. 61215-61226, 2021.

KIM, Minsik; HWANG, Sohee; YU, Jong Sung. Novel ordered nanoporous graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a support for Pt-Ru anode catalyst in direct methanol fuel cell. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 17, p. 1656-1659, 2007.

KUMAR, S. Girish; DEVI, L. Gomathi. Review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 46, p. 13211-13241, 2011.

KUMAR, Santosh; KARTHIKEYAN, Sekar; LEE, Adam F. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Nanomaterials for Visible Light-Driven Photocatalysis. **Catalysts**, v. 8, p. 74, 2018.

KUMRU, Baris; ANTONIETTI, Markus. Colloidal properties of the metal-free semiconductor graphitic carbon nitride. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 283, p. 102229, 2020.

LAN, Yunlong *et al.* Graphitic carbon nitride synthesized at different temperatures for enhanced visible-light photodegradation of 2-naphthol. **Applied Surface Science**, v. 467-468, p. 411-422, 2019.

LEE, Kian Mun *et al.* Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water

treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428-448, 2016.

LEI, Juying *et al.* Surface modification of TiO<sub>2</sub> with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced UV and visible photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 631, p. 328-334, 2015.

LI, Chuanhao *et al.* Ultrasonic aerosol spray-assisted preparation of TiO<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite for visible-light-driven photocatalysis. **Journal of Catalysis**, v. 310, p. 84-90, 2014.

LI, Wenhua; CHEN, Qianqiao; ZHONG, Qin. One-pot fabrication of mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiS co-catalyst counter electrodes for quantum-dot-sensitized solar cells. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 24, p. 10712-10724, 2020.

LI, Xuefei *et al.* Preparation and characterization of graphitic carbon nitride through pyrolysis of melamine. **Applied Physics A**, v. 94, n. 2, p. 387-392, 2008.

LIU, Jinghai *et al.* Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 38, p. 14398-14401, 2011.

LU, Na *et al.* Characterization of highly effective plasma-treated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and application to the photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production. **Chemosphere**, v. 241, 2020.

MAEDA, Kazuhiko *et al.* Graphitic carbon nitride prepared from urea as a photocatalyst for visible-light carbon dioxide reduction with the aid of a mononuclear ruthenium(II) complex. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 14, p. 1806-1812, 2018.

MAHDOUANI, Mounira *et al.* Radiative and non radiative recombinations study in the novel nanocomposites BiVO<sub>4</sub>/3DOM-TiO<sub>2</sub>, ZnO/3DOM-TiO<sub>2</sub> and BiVO<sub>4</sub>/3DOM-ZnO: Application to the photocatalysis. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 108, p. 269-280, 2019.

MANIVANNAN, Mani; RAJENDRAN, Susai. Investigation of inhibitive action of urea-Zn<sup>2+</sup> system in the corrosion control of carbon steel in sea water. **International Journal of Engineering Science and Technology**, v. 3, p. 8048-8060, 2011.

MO, Zhao *et al.* Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at different temperatures for superior visible/UV photocatalytic performance and photoelectrochemical sensing of MB solution. **RSC Advances**, v. 5, n. 123, p. 101552-101562, 2015.

NATARAJAN, Subramanian; BAJAJ, Hari C.; TAYADE, Rajesh J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 65, p. 201-222, 2018.

NOLAN, Michael *et al.* Design of Novel Visible Light Active Photocatalyst Materials: Surface Modified TiO<sub>2</sub>. **Advanced Materials**, v. 28, n. 27, p. 5425-5446, 2016.

NUENGMATCHA, Prawit *et al.* Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B and industrial dyes (texbrite BAC-L and texbrite NFW-L) by ZnO-graphene-TiO<sub>2</sub> composite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 2170-2177, 2016.

OHTANI, B. Photocatalysis by inorganic solid materials: Revisiting its definition, concepts, and experimental procedures. *In*: VAN ELDIK, Rudi; STOCHEL, Grażyna (ed.). **Advances in Inorganic Chemistry**. 1st ed. London: Academic Press, 2011. p. 395-430.

OLA, Oluwafunmilola; MAROTO-VALER, M. Mercedes. Review of material design and reactor engineering on TiO<sub>2</sub> photocatalysis for CO<sub>2</sub> reduction. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 16-42, 2015.

ONG, Chin Boon; NG, Law Yong; MOHAMMAD, Abdul Wahab. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 536-551, 2018.

PAPAILIAS, I. *et al.* Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 278-286, 2015.

PATNAIK, Sulagna; MARTHA, Satyabadi; PARIDA, K. M. An overview of the structural, textural and morphological modulations of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> towards photocatalytic hydrogen production. **RSC Advances**, v. 6, n. 52, p. 46929-46951, 2016.

PAUL, Devina Rattan *et al.* Effect of calcination temperature, pH and catalyst loading on photodegradation efficiency of urea derived graphitic carbon nitride towards methylene blue dye solution. **RSC Advances**, v. 9, n. 27, p. 15381-15391, 2019.

PHAM, Thien Huu; BUI, Ha Manh; BUI, Thanh Xuan. Advanced oxidation processes for the removal of pesticides. *In*: VARJANI, Sunita *et al.* (ed.). **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Emerging Organic Micropollutants**. 1st ed. [S. l.]: Elsevier, 2020. p. 309-330.

QIU, Bing Qing *et al.* Revealing the size effect of metallic CoS<sub>2</sub> on CdS nanorods for photocatalytic hydrogen evolution based on Schottky junction. **Applied Catalysis A: General**, v. 592, p. 117377, 2020.

QIU, Taoyu; AYITIGULI; LIU, Liling. The influence of different ratio of Sn<sup>4+</sup> and Bi<sup>3+</sup> on n-p SnO<sub>2</sub>/α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite structure and its photocatalytic properties by solid phase synthesis. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 2202, p. 012053, 2022.

QU, Zhengiun *et al.* Preparation and photocatalytic performance study of dual Z-scheme Bi<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for removal of antibiotics by visible-light. **Journal of Environmental Sciences**, v. 125, p. 349-361, 2023.

RAHHAL, Siham; RICHTER, Helen W. Reaction of hydroxyl radicals with the ferrous and ferric iron chelates of diethylenetriamine-N,N',N'',N'''-pentaacetate. **Free Radical Research Communications**, v. 6, n. 6, p. 369-377, 1989.

RANI, Barkha; NAYAK, Arpan Kumar; SAHU, Niroj Kumar. Degradation of mixed cationic dye pollutant by metal free melem derivatives and graphitic carbon nitride. **Chemosphere**, v. 298, p. 134249, 2022.

SAMADI, Morasae *et al.* Synergism of oxygen vacancy and carbonaceous species on enhanced photocatalytic activity of electrospun ZnO-carbon nanofibers: Charge carrier scavengers mechanism. **Applied Catalysis A: General**, v. 466, p. 153-160, 2013.

SCHNEIDER, Jéssica Tamara *et al.* Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 27, p. 15723-15733, 2020.

SHIRAISHI, Yasuhiro *et al.* Effects of Surface Defects on Photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride under Visible Light Irradiation. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 5, p. 3058-3066, 2015.

SHIRDEL, Behnaz; BEHNAJADY, Mohammad A. Visible-light-induced degradation of Rhodamine B by Ba doped ZnO nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 315, p. 113633, 2020.

SINHA, Shikha *et al.* Removal of organic contaminants from flowback water using Fenton process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 102680, 2022.

SU, Qian *et al.* Urea-derived graphitic carbon nitride as an efficient heterogeneous catalyst for CO<sub>2</sub> conversion into cyclic carbonates. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 6, p. 1556-1562, 2014.

SUN, Qi *et al.* A 2D/3D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO heterojunction enhanced visible-light driven photocatalytic activity for sulfonamides degradation. **Ceramics International**, v. 48, n. 5, p. 7283-7290, 2022.

SUNDARARAJAN, M. *et al.* Photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light using nanostructured zinc doped cobalt ferrite: Kinetics and mechanism. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 540-548, 2017.

TANAKA, Hisashi; HARADA, Hisashi. Sonolysis of an oxalic acid solution under xenon lamp irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 5, p. 770-772, 2010.

TANG, Xiaoyu *et al.* DFT and experimental study on visible-light driven photocatalysis of rare-earth-doped TiO<sub>2</sub>. **Vacuum**, v. 200, p. 110972, 2022.

TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, v. 3, n. 1, p. 37-46, 1968.

TIAN, Na *et al.* Precursor-reforming protocol to 3D mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> established by ultrathin self-doped nanosheets for superior hydrogen evolution. **Nano Energy**, v. 38, p. 72-81, 2017.

URIBE-LÓPEZ, M. C. *et al.* Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 404, p. 112866, 2021.

WANG, Haixia *et al.* Graphitic Carbon Nitride for Photoelectrochemical Detection of Environmental Pollutants. **ACS ES&T Engineering**, v.2, n.2, p. 140-157, 2022.

- WANG, Huijie *et al.* A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n.2, p. 178-214, 2022.
- WANG, Ji-Chao *et al.* Synergistic photocatalysis of Cr(VI) reduction and 4-Chlorophenol degradation over hydroxylated  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 311, p. 11-19, 2016.
- WANG, Ruiqian *et al.* Ultrathin and ultradense aligned carbon nanotube membranes for water purification with enhanced rejection performance. **Desalination**, v. 494, p. 114671, 2020.
- WU, Ming *et al.* Novel carbon and defects co-modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for highly efficient photocatalytic degradation of bisphenol A under visible light. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, p. 121323, 2020.
- WU, Shiqun *et al.* TiO<sub>2</sub> (B) nanotubes with ultrathin shell for highly efficient photocatalytic fixation of nitrogen. **Catalysis Today**, v. 335, p. 214-220, 2019.
- XIE, Juan *et al.* Highly active g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts modified with transition metal cobalt for hydrogen evolution. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 9, n. 12, p. 4378-4384, 2021.
- XU, Junying *et al.* Eosin Y-sensitized graphitic carbon nitride fabricated by heating urea for visible light photocatalytic hydrogen evolution: The effect of the pyrolysis temperature of urea. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 20, p. 7657-7665, 2013.
- XU, Liangpang *et al.* Efficient generation of singlet oxygen on modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst for preferential oxidation of targeted organic pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, p. 134241, 2022.
- YAGUB, Mustafa T. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.
- YANG, Yang *et al.* Recent advances in application of graphitic carbon nitride-based catalysts for degrading organic contaminants in water through advanced oxidation processes beyond photocatalysis: a critical review. **Water Research**, v. 184, p. 116200, 2020.
- YOU, Lijun *et al.* Facile synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@COF covalent organic frameworks for the adsorption of bisphenols from aqueous solution. v. 320, p. 114456, 2020.
- YU, Yutang *et al.* Constructing mesoporous Zr-doped SiO<sub>2</sub> onto efficient Z-scheme TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction for antibiotic degradation via adsorption-photocatalysis and mechanism insight. **Environmental Research**, v. 214, p. 114189, 2022.
- YUAN, Jili *et al.* Positioning cyanamide defects in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Engineering energy levels and active sites for superior photocatalytic hydrogen evolution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 237, p. 24-31, 2018.
- ZHANG, Guigang *et al.* Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 16, p. 8083, 2012.

ZHANG, Ting *et al.* Study on the removal of aesthetic indicators by ozone during advanced treatment of water reuse. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, p. 101381, 2020.

ZHANG, Yuanhao *et al.* Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine. **Scientific Reports**, v. 3, p. 1-8, 2013.

ZHAO, Linyan *et al.* Facile synthesis of WO<sub>3</sub> micro/nanostructures by paper-assisted calcination for visible-light-driven photocatalysis. **Chemical Physics**, v. 528, p. 110515, 2020.

ZHU, Bicheng *et al.* Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. **Applied Surface Science**, v. 344, p. 188-195, 2015.

ZOU, Jixiang *et al.* The promotion of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> photocatalysis on methylene blue removal and electricity generation in microbial fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 541, p. 231697, 2022.