

Carbon nitride-based semiconductors for environmental remediation: sorption and photodegradation of emerging pollutants

Vitor G. S. Pastana^{1*}; Bruna R. Serino¹; Ivo F. Teixeira¹

*vitorgabrielpastana500@gmail.com

¹Departamento de Química – UFSCar

Resumo/Abstract

RESUMO - No trabalho que se segue, rifampicina e tetraciclina, dois antibióticos de latente toxicidade humana e ambiental, foram fotodegradados/removidos por Fe-PHI, um nitreto de carbono cristalino com potenciais aplicações em reações oxidantes. A síntese do material seguiu os processos relatados na literatura. Diferente de outras ordens da classe, o PHI possui cátions inseridos entre as estruturas de heptazina, podendo ser trocados por outros metais de transição, estes sendo classificados em certos casos como single-atoms, sítios catalíticos com boa atividade e estabilidade. Os catalisadores foram caracterizados por HR-TEM, STEM-HAADF, DRX, FT-IR e UV-Vis. As fotodegradações/adsorções foram acompanhadas por espectroscopia na região do UV-Vis. Nos resultados preliminares, de adsorção em ausência de luz a rifampicina interagiu altamente com o Fe-PHI, sendo a mesma quase 100% remediada na irradiação. Para a tetraciclina, uma vez mais duradoura no meio, obteve-se cerca de 65% de remediação em 8h de irradiação com Fe-PHI. Os ciclos do catalisador apresentaram contínua atividade, tanto de sorção quanto de fotorremediação.

Palavras-chave: nitretos de carbono, fotocatalise, rifampicina, tetraciclina.

ABSTRACT – In the work that follows, rifampicin and tetracycline, two antibiotics with latent human and environmental toxicity, were photodegraded/removed by Fe-PHI, a crystalline carbon nitride with potential applications in oxidative reactions. The synthesis of the material followed the processes reported in the literature. Unlike others similar materials, the PHI has cations inserted between the heptazine structures, which can be exchanged for other transition metals, these being classified in certain cases as single-atoms, catalytic sites with good activity and stability. The catalysts were characterized by HR-TEM, STEM-HAADF, XRD, FT-IR and UV-Vis. The photodegradations/adsorptions were monitored by spectroscopy in the UV-Vis region. In the preliminary results, of adsorption in the absence of light, rifampicin interacted highly with Fe-PHI, being almost 100% remediated in the irradiation. For tetracycline, once more durable in the medium, around 65% of remediation was obtained in 8 hours of irradiation with Fe-PHI. The catalyst recycles showed continuous activity, both sorption and photodegradation.

Keywords: carbon nitrides, photocatalysis, rifampicin, tetracycline.

Introdução

O uso excessivo e indevido de antibióticos levou ao desenvolvimento de bactérias resistentes aos mesmos, que podem causar infecções graves e difíceis de tratar. A Organização Mundial da Saúde identificou a resistência aos antibióticos como uma das dez principais ameaças globais à saúde pública que a humanidade enfrenta. Ao contrário dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), substâncias que podem persistir no ambiente por um período mais longo devido à sua não biodegradabilidade, que já tem seus efeitos colaterais bem difundidos, os contaminantes emergentes demandam estudos de urgência, para a determinação de sua real toxicidade ou liberação como um composto inofensivo a longo prazo (1).

A fotocatalise baseada em semicondutores ganhou atenção considerável por seu potencial diversificado em aplicações energéticas e ambientais. Uma das principais características dos semicondutores é sua capacidade de variar a condutividade elétrica em resposta a estímulos

externos, como temperatura ou presença de luz. Nitretos de carbono, $g\text{-C}_3\text{N}_4$, exibem um intervalo de banda estreito, o que lhe permite absorver a luz visível, tornando-o um semicondutor atraente para aplicações fotocatalíticas (2-3).

Os *Single-Atom Catalysts* (SACs) são caracterizados por terem todas as espécies de metal ativo existindo como átomos isolados e estabilizados pelo suporte, isso resulta em uma alta atividade catalítica e uma aprimorada estabilidade (4).

Experimental

1. Síntese e caracterização dos catalisadores

Com melamina como precursor em uma mistura de proporção 1:10 com NaCl, um tratamento térmico é feito em mufla por 4h a 600°C. Após a lavagem do material, é obtido o catalisador Na-PHI. Na troca catiônica para a introdução do metal como *single-atom*, uma solução de FeCl_3 é agitada por 30 min junto ao Na-PHI, obtendo-se o Fe-PHI a ser aplicado nos testes.

2. Solução dos contaminantes e testes fotocatalíticos

As soluções dos contaminantes foram preparadas a 50 mg/L. O aparato reacional era composto de 10 mL da solução estoque, 10 mg do catalisador, sob constante agitação e irradiação de 2 LED's de 50W 410 nm (luz roxa) em um ambiente fechado.

Resultados e Discussão

A alta cristalinidade dos materiais é apresentada nas análises de DRX, além da coordenação dos *single-atoms* de Fe no material (Fig. 1).

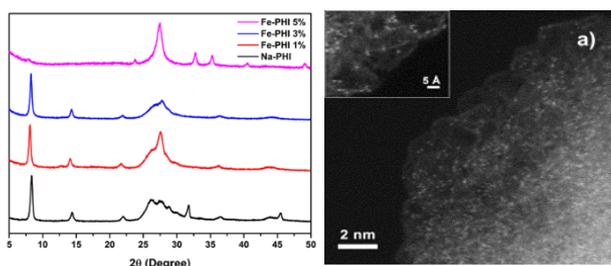


Figura 1. Difratogramas de raios-X do Na-PHI e Fe-PHI com diferentes concentrações de metal (esq.) e Imagem de microscopia eletrônica de transmissão com detector de alto ângulo em campo escuro do Fe-PHI mostrando single-atoms do metal (os átomos isolados são sinalizados pelos pontos claros na imagem) (dir.)

Antes dos testes fotocatalíticos, a fotólise e a adsorção dos contaminantes eram medidas. Como a rifampicina mostrou uma grande atividade de sorção frente ao material, um teste de adsorção foi realizado para descobrir em que ponto o material atingia uma estabilidade (80 min). A Tetraciclina demonstrou pouca adsorção frente ao Fe-PHI 3%, por conta disso, seu tempo de adsorção findou-se em 10 min.

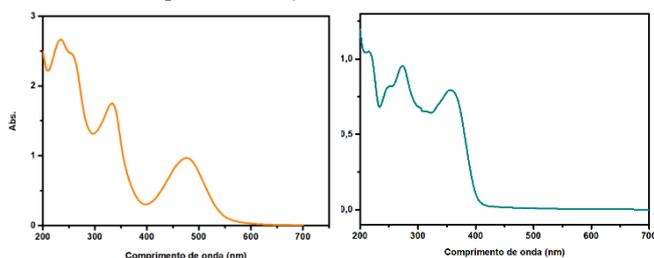


Figura 2. Espectros UV-Vis da Rifampicina (esq.) e da Tetraciclina (dir.)

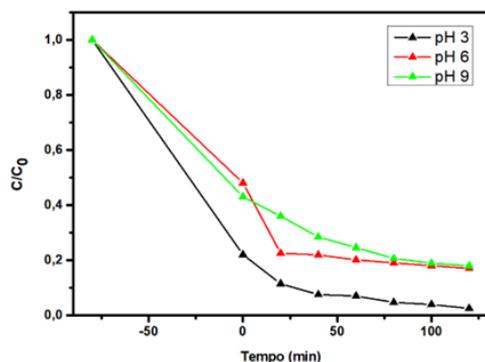


Figura 3. Sorção e fotorremediação (após o momento 0) da rifampicina.

Em um intervalo de irradiação de 120 minutos, a rifampicina apresentou uma taxa de remediação de quase 100% com o Fe-PHI 3% e pH 3 (Fig. 3). A modificação do pH do meio protona a molécula do contaminante, fazendo a interação com o semicondutor, que tem a sua carga relativamente negativa nestas condições, ou seja, a adsorção aqui terá um papel crucial.

A tetraciclina não apresentou o mesmo comportamento de sorção e mostrou-se mais recalcitrante nas condições propostas. Em um intervalo de 8h de irradiação, a tetraciclina atingiu cerca de 65% de degradação (Fig. 4).

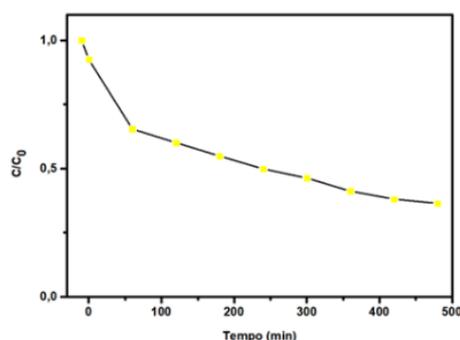


Figura 4. Sorção e fotorremediação (após o momento 0) da tetraciclina.

Conclusões

O grau de mineralização de certas moléculas vai depender diretamente do poder oxidativo do sistema proposto e da capacidade do catalisador em gerar radicais oxidativos. Com este sistema *eco-friendly* e relativamente simples, os nitretos de carbono com *single-atoms* de Fe acoplados provaram-se bastante promissores para a fotodegradação dos contaminantes emergentes rifampicina e tetraciclina. No caso da última, a não tão expressiva sorção poderá ser mais explorada futuramente com o desenvolvimento do trabalho presente. O reuso do catalisador em reações subsequentes mostrou-se bastante ativo para a contínua fotodegradação dos contaminantes, apresentando elevada atividade por pelo menos 4 ciclos.

Agradecimentos

À CAPES, CNPq, FAPESP, UFSCar e ao LabIvo.

Referências

1. J. Aravind; et al. *Science of the Tot. Env.* **2022**, 831.
2. H. Wang et al. *Chin. J. of Cat.* **2022**, 43, 178-214.
3. F. Zhang et al. *Appl. Sciences.* **2019**, 9.
4. F. Yang et al. *Acc. of Chem. Res.* **2013**, 46, 1740-1748.