Melhorando a atividade fotocatalítica do CoMoO4 através da adição de g-C3N4 para a degradação de efluentes orgânicos reais

Mayra L. G. Rodrigues¹, Isabelle M. D. Gonzaga1, Lara K. Ribeiro1, Juan Andrés2, Lucia H. Mascaro1, Elson Longo1 e Marcelo Assis2

1 Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, Brasil.

³Departamento de Físico-química e Analítica, Universidade Jaume I (UJI), Castellón de la Plana, Espanha.

Resumo/Abstract

RESUMO - Existem várias fontes de contaminação da água. Um dos poluentes mais importantes da água são os resíduos à base de corantes azo que são produzidos pelas indústrias têxteis, de papel e corantes. Neste trabalho, os nanocompósitos de g-C3N4/CoMoO4 foram preparados via método hidrotermal micro-ondas seguido de mistura mecânica, e aplicados como fotocatalisadores para degradação de rodamina B e o efluente real de uma empresa de produtos têxteis. Os materiais foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman; morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura, e eletronicamente por espectroscopia de refletância difusa (DRS). Foi observado que a variação da concentração de g-C3N4 na melhora a atividade fotocatalítica do g-C3N4, sendo que o melhor resultado foi para a amostra com 25 % de g-C3N4. Apesar da atividade fotocatalitica do g-C3N4 ser superior ao heterojunção com CoMoO4, a sua capacidade de mineralizar o efluente real foi baixa em relação a heterojunção, desta maneira a heterojunção se mostrou mais efetiva do que o g-C3N4.

*Palavras-chave:* nanocompósitos, fotocatalisadores, g-C3N4, CoMoO4.

ABSTRACT - There are several sources of water contamination. One of the most significant water pollutants is azo dye-based waste, which is produced by textile, paper, and dye industries. In this study, g-C3N4/CoMoO4 nanocomposites were prepared via microwave-assisted hydrothermal method followed by mechanical mixing and applied as photocatalysts for the degradation of Rhodamine B and real effluent from a textile products company. The materials were structurally characterized by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy; morphologically characterized by scanning electron microscopy, and electronically characterized by diffuse reflectance spectroscopy (DRS). It was observed that the variation in the concentration of g-C3N4 enhances the photocatalytic activity of g-C3N4, with the best result obtained for the sample with 25% g-C3N4. Although the photocatalytic activity of g-C3N4 is higher than that of the CoMoO4 heterojunction, its ability to mineralize the real effluent was lower compared to the heterojunction. Thus, the heterojunction proved to be more effective than g-C3N4.

*Keywords:* nanocomposites, photocatalysts, g-C3N4, CoMoO4.

## Introdução

A indústria em crescimento desenfreado e o aumento da população global nos últimos anos são os principais fatores que contribuem para a escassez de energia e a poluição ambiental. Assim, para assegurar um desenvolvimento sustentável e de longo prazo da sociedade humana, há uma necessidade urgente do desenvolvimento de tecnologias ecologicamente corretas e renováveis para a produção de energia verde e remediação ambiental. Dentre as várias tecnologias propostas, a fotocatálise baseada em semicondutores tem grande potencial, pois utiliza diretamente a energia solar tanto para a produção de valiosos combustíveis químicos, como hidrogênio e hidrocarbonetos, quanto para a degradação de poluentes nocivos.1 Desde o trabalho pioneiro na fotocatálise por Honda e Fujishima em 1972,2 muitos semicondutores foram investigados e desenvolvidos para várias aplicações fotocatalíticas.3 No entanto, as aplicações práticas da fotocatálise ainda são limitadas por sua baixa atividade fotocatalítica.4

Em termos simples, uma reação fotocatalítica em um semicondutor inclui pelo menos cinco etapas principais: i) absorção de luz pelo semicondutor, ii) formação de pares elétron-buraco fotogerados, iii) migração e recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados, iv) adsorção de reagentes e dessorção de produtos e, v) ocorrência de reações redox na superfície do semicondutor. Entre eles, a recombinação de pares elétron-buraco desempenha um papel negativo nos processos fotocatalíticos.5 Durante a reação fotocatalítica, os pares elétron-buraco fotogerados podem transferir-se para a superfície do fotocatalisador e iniciar reações redox, ou recombinar-se.

Várias estratégias foram propostas para separar eficientemente os pares elétron-buraco fotogerados em fotocatalisadores semicondutores, por exemplo, por dopagem,6 decoração com metais,7 e/ou devido a formação de heterojunções.8 Entre as estratégias propostas, engenharia de heterojunções em fotocatalisadores provou ser uma das formas mais promissoras para a preparação de fotocatalisadores avançados devido à sua viabilidade e eficácia para a separação espacial de pares elétron-buraco.

Nos últimos 15 anos, muitos estudos foram publicados sobre o desenvolvimento de fotocatalisadores avançados de heterojunção para diversas aplicações. O mecanismo convencional de heterojunção tipo II foi estudado para explicar a alta atividade fotocatalítica de TiO2 anatase-brookite.9 Então, a heterojunção p-n mostrou-se mais eficaz para aumentar a atividade fotocatalítica do que a heterojunção tipo II convencional acima mencionada.10 A partir de então, dois novos conceitos de heterojunção foram propostos pela primeira vez que foram a heterojunção direta do esquema Z e a heterojunção de superfície, para melhorar ainda mais a atividade fotocatalítica.11

## Experimental

*Síntese*: O CoMoO4 foi caracterizado via método hidrotermal micro-ondas, onde misturou-se 1,0.10-2 mol de molibdato de sódio (Na2MoO4, 99,9%, Aldrich) em 50mL de água destilada, esta que foi levada a agitação em temperatura ambiente. Em outro béquer, adicionou-se 1,0.10-2 mol de nitrato de cobalto (Co(NO3)2.6H2O, 99.8%, Synth em 50mL de água destilada. A solução de Co(NO3)2.6H2O foi adicionada na solução de Na2MoO4 até a formação de um precipitado roxo. Por fim, a mistura foi levada ao micro-ondas por 32 minutos a uma temperatura de 160°C, e ao final desse processo o CoMoO4 foi filtrado e seco para que fosse pesado e colocado em um cadinho de porcelana, o qual foi vedado e posteriormente aquecido em forno tipo mufla à temperatura de 550 °C, por 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 10°/min. O g-C3N4 foi obtidomediante a decomposição térmica da ureia (CH4N2O, Aldrich), onde 10g desse composto foram pesados e colocados em um cadinho de porcelana, o qual foi vedado e posteriormente aquecido em forno tipo mufla à temperatura de 550 °C, por 3 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°/min. Para a obtenção das heterojunções, foram fixadas as concentrações de 5, 10, 25, 50 e 75% (mol/mol) de CoMoO4 para g-C3N4, onde ambas as massas foram colocadas em almofariz e misturadas mecanicamente por 5 minutos.

*Caracterizações*: As amostras foram caracterizadas estruturalmente utilizando padrões de difração de raios-X obtidos a partir de um difratômetro D/Max-2000PC (Rigaku, Japão) com radiação de Cu Ka (λ = 1,5406 Å). A faixa de varredura foi de 10° a 110° no modo normal com uma velocidade de varredura de 2°/min. A espectroscopia de Raman foi realizada utilizando um espectrômetro Horiba Jobin-Yvon (Japão) equipado com um detector de dispositivo de carga acoplada e um laser de íons de argônio (Melles Griot, Estados Unidos) operando em 633 nm com uma potência máxima de 200 mW. Os espectros foram medidos na faixa de 200 a 1100 cm⁻¹. As morfologias e tamanhos foram observadas usando um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FE-SEM) modelo FE-SEM Inspect F50 (FEI Company, Hillsboro, OR) operado a 5 kV. Os espectros de UV-vis foram obtidos usando um espectrofotômetro Varian (modelo Cary 5G) no modo de reflectância difusa.

*Fotocatalise*: As atividades fotocatalíticas dos materiais preparados foram avaliadas pela degradação fotocatalítica de 100 mL de rodamina B em solução aquosa sob luz UV. Em um processo típico, 50 mg de da amostra sintetizada será dispersa em 50 mL da solução de rodamina B (1.10-5 mol). A mistura acima será transferida para uma garrafa de vidro Pyrex de 100 mL e agitada por 30 min para fazer o catalisador se misturar uniformemente na solução. As suspensões serão irradiadas por seis lâmpadas (PHILIPS TL-D, 15 W). Após a reação, as aliquotas foram centrifugadas a 13000 rpm por 10 min para remover completamente as partículas de catalisador. A solução restante foi analisada por espectroscopia de absorção UV-vis em um espectrofotômetro V-660 (JASCO). As variações na banda de absorção (máximo l = 554 nm) foram monitoradas. Para a fotodegradação do resíduo textil real, o mesmo processo foi realizado, monitorando o resultado final através da porcentagem de carbono orgânico total (TOC) da solução resultante. Esta analise foi realizada utilizando um equipamento analítico Sievers InnovOx 900-GE.

## Resultados e Discussão

As amostras obtidas em pó das heterojunções de g-C3N4/CoMoO4 foram analisadas a longo alcance a partir da difração de raios X, mostrada na Figura 1A. Para o CoMoO4 puro, observa-se a formação da fase monoclínica, com grupo espacial *C2/m*, parâmetros de rede a = 10,21, b = 9,268 e c = 7,022 Å, e Z = 8. Esta fase está de acordo com a fixa encontrada no ICDD n° 21-868. Este CoMoO4 é formado por dois clusters octaédricos distorcidos de [MoO6] e dois de [CoO6]. O g-C3N4 foi caracterizado com sua fase romboédrica, grupo espacial R3/m, parâmetros de rede a = 4.744 e c = 9.198, e Z = 2. Esta fase está de acordo com a fixa encontrada no ICDD n° 78-1747. O g-C3N4 é um material polimérico composto de padrões à base de tris-triazina com relação C/N = 3/4 e pequena quantidade de H. Uma vez que exibe uma estrutura empilhada, g-C3N4 é frequentemente considerado como um grafeno com substituições de nitrogênio, hibridizado em sp2. As amostras das heterojunções mostram que não é mais possível observar a estrutura do g-C3N4, observando-se apenas a estrutura o CoMoO4. Isto pode acontecer devido a alta cristalinidade do CoMoO4 e baixa cristalinidade do g-C3N4.

Para complementar a análise de ordem/desordem a longo alcance observada pela difração de raios X, foram realizadas analises de espectroscopia Raman para se observar o grau de ordem/desordem a curto alcance (Figura 1B). Para o CoMoO4 C2/m, o modo Raman em 941 cm–1 está associado ao modo de alongamento simétrico de Mo—O. As bandas localizadas em 879 cm–1 e 815 cm–1 correspondem a modos de estiramento assimétrico do oxigênio na ligação O—Mo—O. As bandas observadas em 330 cm–1 e 369 cm–1 estão relacionadas aos modos de flexão assimétrica e simétrica do O—Mo—O, respectivamente. A banda localizada em 698 cm–1 pode ser atribuída ao alongamento simétrico da ligação Co—O—Mo. Os resultados de Raman e difração de raios X dos materiais sintetizados corroboram a presença do CoMoO4. Para o g-C3N4 não é observado modos Raman, uma vez que a estrutura em lamelas apresenta alta organização. No caso das heteroestruturas, observa-se apenas os modos relativos ao CoMoO4, corroborando com os resultados de difração de raios X.

**Figura 1.** A) difratogramas de raiox X e B) espectros Raman das amostras obtidas.

As análises morfológicas foram feitas utilizando-se a microscopia eletrônica de varredura (Figura 2). Para a amostra de CoMoO4, observa-se a formação de bastões irregulares por toda a extensão da amostra, ocorrendo o mesmo para a amostras com 75 e 50% de CoMoO4. Já para o g-C3N4 observa-se a formação de estruturas folheadas de tamanho microscópico. Para a amostras com 25% de CoMoO4, observa-se o início da formação de alguns bastões mais direcionados e com maior comprimento. Um fato interessante é observado para as amostras com 10 e 5% de CoMoO4, onde não é mais possível se ver os rods nanométricos, dando origem a grandes batões micrométricos. De alguma forma, a obtenção da heteroestrutura por fricção mecânica, acaba dando origem a uma estrutura com alto grau de ordenamento.



**Figura 2.** Microscopia eletrônica de varredura das amostras A) CoMoO4, B) CM75-CN25; C) CM50-CN50; D) CM25-CN75; E) CM10-CN90; F) CM5-CN95 e, G) g-C3N4.

Foram realizadas as análises de refletância difusa das amostras obtidas afim de se obter os valores relativos à energia do band gap dos materiais. Para o g-C3N4 e CoMoO4 puros, foram obtidos os valores de 2.8 e 2.1 eV, respectivamente. Já para as soluções sólidas nas proporções de 5, 10, 25, 50 e 75% de g-C3N4 foram obtidos os valores de 2,7, 2,5, 2,6, 2,3 e 2,2 eV respectivamente. Desta maneira observa-se que ocorreu uma redução do valor da energia de band gap das heterojunções frente ao CoMoO4 puro.

A fotodegradação da RhB foi avaliada frente os novos fotocatalisadores (Figura 3). Em geral, a obtenção das heteroestruturas aumentou a eficiência fotocatalítica do CoMoO4, porém não foi tão eficiente quanto o g-C3N4 puro. Tais resultados mostram que a recombinação dos pares fotogerados do CoMoO4 também é alterada devido a alteração das propriedades estruturais e eletrônicas, ****constatadas anteriormente.

**Figura 3.** Fotodegradação da rodamina B utilizando as heterojunções.

O ajuste cinético a fotodegradação foi realizada através da equação cinética de pseudo-primeira, e é mostrada na Figura 4. Como observado, todas as fotodegradações obedeceram ao modelo de pseudo-primeira ordem, uma vez que os valores de R2 obtidos foram acima de 0.940. Como observado na Figura 4, o CoMoO4 possui uma atividade fotocatalítica ruim quando comparado com as outras amostras, com valor de k de 0,1.10-2 min-1. Para as heteroestruturas observa-se valores de k na ordem de 0.9 á 1,5x10-2 min-1, sendo este valor melhor para a amostra com 75% de CoMoO4 e 25% de g-C3N4. Entretanto, os valores de k não superaram o g-C3N4 puro, mostrando que a melhora não é verticalizada entre as amostras, mas sim em relação ao CoMoO4.

Um efluente fornecido por uma indústria têxtil localizada em Araraquara, São Paulo, Brasil, foi utilizado para testes de degradação, e a Tabela 1 mostra as características deste efluente. A aplicação em efluentes reais é um grande desafio para a fotocatalise. Assim, a amostra com 75% de CoMoO4 e 25% de g-C3N4 e o g-C3N4 puro foram testados para observar a mineralização do efluente real após a fotocatalise via TOC. Na Figura 5 é possível observar o decaimento dos compostos orgânicos na solução, sendo que inicialmente temos um TOC de 107.5 mg.L. Observe que o experimento conduzido a 1h utilizando a heterojunção CoMoO4/g-C3N4 conseguiu remover uma quantidade de matéria orgânica parecida com o g-C3N4 (~72 mg.L). Porém ao aumentar o tempo de exposição, observa-se que a heterojunção aumenta a eliminação de matéria orgânica chegando a um valor de TOC de 19.7 mg.L em 4h, enquanto o g-C3N4 se estagna depois de 2h de irradiação.

**Figura 4.** Ajuste cinético de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação das heteroestruturas.

**Tabela 1.** Características do efluente têxtil utilizado.

|  |  |
| --- | --- |
| **Parâmetro** | **Valor** |
| COD | 814 mg L-1 |
| Solidos Totais | 2473 mg L-1 |
| Cor Aparente | 80.0 UC |
| Turbidez | 76.0 NTU |
| Cloreto | 22.75 mg L-1 |
| Clorito | <0.04 mg L-1 |
| Clorato | <0.04 mg L-1 |
| Fosfato | 0.66 mg L-1 |
| Nitrato | 1.06 mg L-1 |
| Nitrito | <0.04 mg L-1 |
| Sulfato | <0.04 mg L-1 |

Como observado, mesmo que o g-C3N4 apresente resultado melhor na descoloração da rodamina B, ele não é tão efetivo para a eliminação de matéria orgânica, em especial do efluente real. Tal efeito se deve pois a heterojunção pode fazer com que ocorra uma separação efetiva dos pares eletron-buraco fotogerados, evitando a sua recombinação, e aumentando a efetividade da reações redox com a água e o oxigênio molecular para a formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) que são as responsáveis por remover a matéria orgânica do efluente.

**Figura 5.** Remoção de TOC da heterojunção de CoMoO4/g-C3N4 e o g-C3N4 puro.

## Conclusões

Como conclusões até o momento, conseguimos concluir que as heteroestruturas de CoMoO4/g-C3N4 com sucesso através do método de mistura mecanica. Não foi possível observar a formação da heteroestruturas por difração de raios X e nem espectroscopia Raman, porém a redução dos valores de energia de band gap e as análises de microscopia eletrônica de varredura confirmam a formação da heteroestrutura. A fotocatalise do CoMoO4 foi diretamente impactada pela adição de g-C3N4 ao material, obtendo-se melhores resultados para a amostra com 75% de CoMoO4 e 25% de g-C3N4. Apesar do g-C3N4 apresentar melhores resultados para a descoloração da rodamina B, ele não foi tão efetivo para a remoção de matéria orgânica do efluente real.

## Agradecimentos

Este trabalho foi financiado parcialmente pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (2013/07296-2, 2022/09717-4), Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, e pela Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior– CAPES (001). Marcelo Assis agradece pelo apoio do contrato Margarita Salas MGS/2021/21 (UP2021-021) financiado pelo programa da União Européia Next Generation-EU.

## Referências

1. D. Tong, Q. Zhang, Y. Zheng, K. Caldeira, C. Shearer, C. Hong, Y. Qin, S. J. Davis, *Nature*, **2019**, *572*, 373–377.

2. Q. Wang, T. Hisatomi, Q. Jia, H. Tokudome, M. Zhong, C. Wang, Z. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, N. Shibata, Y. Li, I. D. Sharp, A. Kudo, T. Yamada, K. Domen, *Nat. Mater.*, **2016**, *15*, 611–615.

3. R. Shen, J. Xie, Q. Xiang, X. Chen, J. Jiang, X. Li, *Chin. J. Catal.*, **2019**, *40*, 240–288.

4. X. Li, J. Yu, M. Jaroniec, X. Chen, *Chem. Rev.*, **2019**, *119*, 3962–4179.

5. M. R. D. Khaki, M. S. Shafeeyan, A. A. A. Raman, W. M. A. W. Daud*, J. Environ. Manage*., **2017**, *198*, 78–94.

6. S. Kohtani, A. Kawashima, H. Miyabe, *Front. Chem.*, **2019**, *7*, 630.

7. H. Kisch, *Acc. Chem. Res.*, **2017**, *50*, 1002–1010.

8. Y. Markushyna, C. A. Smith, A. Savateev, *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, *2020*, 1294–1309.

9. Z. Xing, J. Zhang, J. Cui, J. Yin, T. Zhao, J. Kuang, Z. Xiu, N. Wan, W. Zhou, Appl. Catal. B, 2018, 225, 452–467.

10.

11. P.F.S. Pereira, A.P. de Moura, I.C. Nogueira, M.V.S. Lima, E. Longo, P.C. de Sousa Filho, O.A. Serra, E.J. Nassar, I.L.V. Rosa, J. All. Comp., 2012, 526,