Avaliação do adsorvente g-C3N4 bulk para simulações de derramamento de óleo no mar

Camila G. Silva1\*, Thiago de M. Lima2, Fabio B. Passos1

1Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia, Rua Passo da Pátria 156 / Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Niterói – RJ, 24210-240 Brazil

2Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Alameda Barros Terra / Departamento de Química Inorgânica, Niterói – RJ, 24020150 Brazil.

\*camilagabriele.s@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - g-C3N4 bulk foi utilizado para simular o derramamento de óleo na água do mar. As simulações foram feitas utilizando dois tipos de óleo motor com viscosidades diferentes e petróleo bruto. O g-C3N4 apresentou melhor resultado de adsorção de óleo para o óleo motor 10W-40 (7,1 g/g), menos viscoso, seguido pelo óleo motor mais viscoso (5,4 g/g) 5W-30 e por último, para o petróleo bruto (3,8 g/g). Além disso, o g-C3N4 bulk foi efetivo na simulação de adsorção de óleo derramado no mar, com uma rápida taxa de adsorção (<15 min) e uma cinética de pseudo segunda ordem.

*Palavras-chave: adsorção, nitretos de carbono, derramamentos de óleo.*

ABSTRACT - g-C3N4 bulk was used to simulate an oil spill in seawater. The simulations were made using two types of engine oil with different viscosities and crude oil. The g-C3N4 showed the best oil adsorption result for the 10W-40 motor oil (7.1 g/g), less viscous, followed by the more viscous motor oil (5.4 g/g) 5W-30 and finally, for crude oil (3.8 g/g). In addition, g-C3N4 bulk was effective in simulating the adsorption of oil spilled at sea, with a fast adsorption rate (<15 min) and pseudo second order kinetics.

*Keywords: adsortpion, carbon nitrides, oil spills.*

## Introdução

Os derramamentos de petróleo causam sérios danos ambientais imediatos e em longo prazo. Uma vez ocorrido o acidente, as técnicas de adsorção do óleo derramado são particularmente interessantes. Materiais à base de carbono, como carvões, biocarvões, nanotubos, grafeno e nitretos, são eficazes. Os nitretos de carbono grafíticos (g-C3N4), possuem em sua composição um alto conteúdo de nitrogênio e a formação de cavidades nitrogenadas, que já foi demonstrado na literatura como potenciais sítios de adsorção de petróleo (1,2). A obtenção destes materiais em larga escala a partir da ureia se torna particularmente interessante do ponto de vista econômico, aliado ao seu grande potencial de aplicação de remediação ambiental.

## Experimental

*Síntese do nitreto de carbono grafítico*

O g-C3N4 bulk foi obtido pela calcinação da ureia a
500 ºC/2h, com taxa de aquecimento de 5 ºC/min.

*Métodos de caracterização*

Para determinar as fases presentes e a cristalinidade do g-C3N4 bulk, a análise de difração de raios X foi realizada usando o equipamento Rigaku Miniflex com radiação CuKα (1,540 Å) nos catalisadores calcinados. A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada usando um modelo de equipamento SHIMADZU DTG-60H. As amostras foram submetidas à análise aquecendo-as gradativamente a uma taxa de 10 °C/min, partindo da temperatura ambiente e atingindo a temperatura máxima de 700 °C. A análise foi realizada sob uma condição de fluxo de ar. Para determinar a área de superfície específica, foi empregado ASAP 2020. Antes da análise, as amostras foram submetidas a um tratamento de vácuo in situ a uma temperatura de 250 ºC. Posteriormente, as isotermas foram obtidas pelo método volumétrico por adsorção de nitrogênio a uma temperatura de 77 K. A área superficial específica foi determinada pela metodologia BET (Brunauer-Emmett-Teller). A análise espectroscópica de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) (modo ATR) foi realizada usando um instrumento Thermo Scientific iD-5 (Nicolet).

*Experimentos de adsorção*

Simulações de derramamento artificial de óleo foram realizadas usando água do mar coletada na Praia do Forno em Arraial do Cabo – RJ (Brasil), óleo de motor com viscosidades diferentes (Valvoline 10W-40 e 5W-30) e petróleo bruto. A água do mar foi filtrada e mantida refrigerada. Os experimentos foram realizados adicionando 25 mL de água do mar e 2 g de óleo a um béquer de vidro. Posteriormente, o adsorvente (0,25 g) foi pulverizado sobre a superfície do óleo, deixando-o estabilizar por 1 hora em temperatura ambiente (25 ºC) sem agitação. O adsorvente foi então recolhido por filtração usando um papel de filtro (Whatman). O papel de filtro foi seco em estufa à temperatura de 100 °C para retirada da água adsorvida. Por meio do balanço de massa, foi possível determinar a capacidade de adsorção de cada tipo de óleo. A cinética de adsorção de equilíbrio foi determinada variando os tempos de contato de 0 a 120 min. Já a capacidade de adsorção foi determinada variando a quantidade de óleo adicionado aos béqueres de 0,5 a 6 g/0,25 g de adsorvente, mantendo outros fatores constantes.

## Resultados e Discussão

Na análise de DRX (Figura 1) foi possível observar o pico principal mais intenso em 27,5º, correspondente ao plano (002) de g-C3N4, que representa o sistema aromático conjugado. O pico em 13,1°, correspondente ao plano (100) de g-C3N4, está relacionado ao espaçamento interplanar da estrutura da unidade tri-s-triazina (3). A presença desses dois picos confirma que o nitreto de carbono grafítico foi sintetizado com sucesso a partir da ureia. Pela análise de fisissorção de N2, foi possível observar que o nitreto de carbono bulk tende a ter baixa área específica, em torno de 33 m²/g, o que está de acordo com a literatura (4). Na análise de infravermelho, bandas intensas foram identificadas entre 1620,4 e 1232,8 cm-1, associadas a modos de vibração característicos de estiramento C=N ou C-N. Além disso, foi observada uma banda intensa em 805,5 cm-1 típica de anéis heptazina. Outra banda vibracional foi verificada em aproximadamente 3103 cm⁻¹, que pode ser atribuída a vibrações N-H em grupos de aminas terminais (5). Já a análise termogravimétrica mostrou que a perda de massa começou a ocorrer a partir de 400 ºC, indicando que esses materiais são termicamente estáveis até essa temperatura (6).



**Figura 1.** Difratograma de raios-X do g-C3N4.

As medidas de capacidades de adsorção foram de 7,1 g/g para o óleo de motor 10W-40, 5,4 g/g para o óleo de motor 5W-30 e 3,8 g/g para o petróleo bruto. Observou-se que a adsorção foi rápida para todos os três óleos (10W-40, 5W-30 e petróleo), atingindo o equilíbrio em menos de 15 minutos. Os dados experimentais se ajustaram bem a um modelo pseudocinético de segunda ordem com altos coeficientes de correlação (> 0,99), como pode ser visto na Figura 2.



**Figura 2.** Capacidade de adsorção versus tempo para o g-C3N4 nos óleos 10W-40, 5W-30 e petróleo bruto a 25°C.

Para o cálculo da isoterma de adsorção, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais (maior coeficiente de correlação) foi o modelo Sips, que é uma forma híbrida que combina as expressões de Langmuir e Freundlich para sistemas de adsorção heterogêneos (7).

## Conclusões

O g-C3N4 bulk foi efetivo na simulação de adsorção de óleo derramado no mar, principalmente em óleos menos viscosos, quando comparados com outros materiais adsorventes na literatura. Além disso, apresentou uma rápida taxa de adsorção (<15 min) e uma cinética de pseudo segunda ordem.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPERJ.

## Referências

1. S. Gupta; N.H. Tai; *J Mater Chem A Mater*. **2016**, *4*, 1550-1565.
2. M. Talukdar; S.K. Behera; K. Bhattacharya; P. Deb; *Appl Surf Sci*. **2019**, *473*, 275-281.
3. J. Cao; C. Qin; Y. Wang; H. Zhang; G. Sun; Z. Zhang; *Materials*.  **2017**, *10*, 1-14.
4. A. Speltini; A. Pisanu; A. Profumo; C. Milanese; L. Sangaletti; G. Drera; M. Patrini; M. Pentimalli; L. Malavasi; *RSC Adv*. **2018**, *8*, 39421–39431.
5. J. Liu; T. Zhang; Z. Wang; G. Dawson; W. Chen;*J Mater Chem*. **2011**, *21*, 14398 –14401.
6. G. Dong, Y. Zhang, Q. Pan, J. Qiu, J. Photochem. Photobiol. C Rev. 2014, *20*, 33–50.
7. R Sips. *J. Chem. Phys*. **1948**, *16*, 490−495.