



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**DESENVOLVIMENTO DE HETEROJUNÇÕES DE MOF/NITRETO DE  
CARBONO GRAFÍTICO (EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) PARA FOTODEGRADAÇÃO DE  
CORANTE**

**NÉBIA JOCASTA ARAÚJO LOURENÇO**

**JOÃO PESSOA/PB**  
**BRASIL**  
**MARÇO/2025**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**DESENVOLVIMENTO DE HETEROJUNÇÕES DE MOF/NITRETO DE  
CARBONO GRAFÍTICO (EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) PARA FOTODEGRADAÇÃO DE  
CORANTE**

**NÉBIA JOCASTA ARAÚJO LOURENÇO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química Inorgânica.

**Área do conhecimento: Química Inorgânica**

**Orientador: Prof. Dr. Fauston Fred da Silva**

**\*Bolsista CAPES**

**JOÃO PESSOA /PB**  
**BRASIL**  
**MARÇO/2025**

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

L892d Lourenço, Nêbia Jocasta Araújo.

Desenvolvimento de heterojunções de MOF/Nitreto de carbono grafítico (EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) para fotodegradação de corante / Nêbia Jocasta Araújo Lourenço. - João Pessoa, 2025.

126 f. : il.

Orientação: Fauston Fred da Silva.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.


1. Fotocatálise. 2. Fotodegradação. 3. Heterojunção.  
4. Nitreto de carbono grafítico. 5. Rodamina B. I.  
Silva, Fauston Fred da. II. Título.

UFPB/BC


CDU 544.526.5(043)

# **Desenvolvimento de Heterojunções de MOF/Nitreto de Carbono Grafítico (EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) para Fotodegradação de Corante.**


Trabalho de Dissertação de Mestrado apresentada pela discente **NEBIA JOCASTA ARAÚJO LOURENÇO** e aprovada pela Banca Examinadora composta abaixo, realizada no dia 10 de março de 2025.

Documento assinado digitalmente  
 **FAUSTHON FRED DA SILVA**  
Data: 10/03/2025 13:47:40-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva  
DQ/UFPB  
Orientador/Presidente

Documento assinado digitalmente  
 **IDIO ALVES DE SOUSA FILHO**  
Data: 10/03/2025 14:18:06-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Idio Alves de Sousa Filho  
UFRRJ-IQ-Seropédica-RJ  
Examinador externo

Documento assinado digitalmente  
 **ARY DA SILVA MAIA**  
Data: 10/03/2025 16:48:29-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof<sup>a</sup>. Dr. Ary da Silva Maia  
DQ/UFPB  
Examinador interno

## AGRADECIMENTOS

Chegar até aqui foi uma jornada desafiadora, repleta de aprendizados, obstáculos e superações. Ao olhar para trás, percebo que essa caminhada não foi solitária, pois tive ao meu lado pessoas extraordinárias que me apoiaram, incentivaram e acreditaram em mim.

Primeiramente, agradeço a Deus pela força e sabedoria que me permitiram seguir em frente, mesmo diante das adversidades.

Ao meu orientador, Dr. Fausthon Fred da Silva, expresso minha mais sincera gratidão pela paciência, dedicação e constante incentivo. Sua orientação foi essencial para a realização deste trabalho, e sua confiança em mim fez toda a diferença ao longo dessa trajetória.

Ao meu grupo de pesquisa, Síntese de Sólidos Inorgânicos e Aplicações (SIAp), pelo ambiente colaborativo, pelo apoio mútuo e pelas valiosas trocas de conhecimento, que contribuíram significativamente para o desenvolvimento deste estudo.

À minha família, meu porto seguro, que esteve ao meu lado em todos os momentos, compreendendo minhas ausências, acolhendo minhas frustrações e celebrando comigo cada pequena conquista.

Em especial, dedico minha mais profunda gratidão à minha querida mãe, Lidiane, e ao meu querido pai, Túlio, cujo apoio incondicional e incentivo permaneceram constantes, mesmo à distância. Obrigado por sempre me encorajarem a trilhar o caminho da educação e acreditarem no poder transformador do conhecimento.

Às minhas estimadas tias, Polyana e Kaliana, que, com sua dedicação e exemplo, foram fontes de inspiração ao longo desta jornada.

Aos amigos e colegas de laboratório, que compartilharam comigo essa caminhada, seja na troca de conhecimento, na superação dos desafios ou nos momentos de descontração. O apoio de vocês tornou esse percurso mais leve e enriquecedor.

À Universidade Federal da Paraíba (UFPB), ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) e a todos os professores que contribuíram para minha formação acadêmica e pessoal, meu sincero agradecimento.

Agradeço também aos órgãos de fomento, especialmente à CAPES e ao CNPq, pelo suporte financeiro e pelo incentivo à pesquisa científica no país.

Por fim, a todos que, de alguma forma, fizeram parte dessa trajetória, minha mais sincera gratidão. Cada palavra de apoio, cada gesto de carinho e cada incentivo foram fundamentais para que este sonho se tornasse realidade.

Muito obrigado(a)!

*‘Além disso, não é da minha natureza  
cair sem lutar, mesmo quando as coisas  
parecem insuportáveis’ (The Hunger Games –  
S. Collins)*

## RESUMO

Os impactos ambientais decorrentes do crescimento industrial e do descarte inadequado de resíduos têm se agravado ao longo dos anos. A produção de materiais com atividade catalítica surge como uma alternativa promissora para mitigar esses problemas. Embora o desenvolvimento de catalisadores puros seja amplamente estudado, a formação de heterojunções tem ganhado destaque, pois combina propriedades individuais dos materiais, potencializando seu desempenho. Neste contexto, este trabalho descreve a síntese e caracterização de heterojunções entre a MOF  $\text{Eu}_2(1,4\text{-benzoldicarboxilato})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  e o Nitreto de Carbono Grafítico ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) em diferentes composições de mássicas, visando sua aplicação na fotodegradação de corantes. As amostras foram caracterizadas por diversas técnicas analíticas, estruturais e morfológicas, como difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (TG), espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis, espectroscopia de fluorescência, potencial Zeta (Pcz) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de dispersão de energia (EDS). As atividades fotocatalíticas das heterojunções foram avaliadas utilizando o corante rodamina B, sendo que a composição EuBDC/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (50/50) apresentou o melhor desempenho, com um percentual de fotodegradação de 96,7% e o dado cinético de  $k=8,20 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Ensaios com o corante azul de metileno sugeriram uma fotodegradação de 84% ( $k=3,80 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ), enquanto para o alaranjado de metila os resultados foram de 73% ( $k=2,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) sob irradiação de luz visível simulada com potência de 30 W. Adicionalmente, testes com agentes sequestradores sugeriram que os radicais superóxidos ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) desempenham um papel central no processo de degradação. A estabilidade fotocatalítica do material foi avaliada por meio de testes de reuso sob condições otimizadas, conduzidos ao longo de dois ciclos consecutivos.

**Palavras chaves:** *Metal Organic Frameworks*, Nitreto de Carbono Grafítico, Fotocatálise, Degradação, Heterojunção, Rodamina B.

## ABSTRACT

The environmental impacts resulting from industrial growth and improper waste disposal have worsened over the years. The production of materials with catalytic activity emerges as a promising alternative to mitigate these issues. Although the development of pure catalysts is widely studied, the formation of heterojunctions has gained prominence, as it combines the individual properties of materials, enhancing their performance.

In this context, this study describes the synthesis and characterization of heterojunctions between the MOF  $\text{Eu}_2(1,4\text{-benzenedicarboxylate})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  and Graphitic Carbon Nitride (g- $\text{C}_3\text{N}_4$ ) in different mass compositions, aiming at their application in the photodegradation of dyes. The samples were characterized using various analytical, structural, and morphological techniques, such as X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis (TG), diffuse reflectance spectroscopy in the UV-Vis region, fluorescence spectroscopy, Zeta potential (Pcz), and scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive spectroscopy (EDS).

The photocatalytic activities of the heterojunctions were evaluated using the rhodamine B dye, with the EuBDC/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  (50/50) composition showing the best performance, achieving a photodegradation rate of 96.7% and a kinetic constant of  $k = 8,20 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Tests with methylene blue suggested a photodegradation of 84% ( $k = 3.80 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ), while for methyl orange, the results were 73% ( $k = 2.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) under simulated visible light irradiation with a power of 30 W. Additionally, tests with scavenger agents suggested that superoxide radicals ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) play a central role in the degradation process. The photocatalytic stability of the material was assessed through reuse tests under optimized conditions, conducted over two consecutive cycles.

**Keywords:** Metal-Organic Frameworks, Graphitic Carbon Nitride, Photocatalysis, Degradation, Heterojunction, Rhodamine B



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação das ligações metal-ligante em polímeros de coordenação: (a) estrutura unidimensional (1D), (b) estrutura bidimensional (2D) e (c) estrutura tridimensional (3D). ..	23
Figura 2: Estrutura química da MOF-5. As ligações Zn–O–C conectam os clusters metálicos ao ligante contendo um anel benzênico. A esfera cinza representa o tamanho da cavidade porosa da estrutura. ....	27
Figura 3: Estrutura do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> baseada em unidades de (a) s-triazina e (b) tri-s-triazina.....	28
Figura 4: Representação bidimensional do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> formado por unidades de tri-s-triazina.....	28
Figura 5: Esquema do processo de fotocatalise, destacando as reações de oxirredução que ocorrem nas bandas de valência e condução de um catalisador. ....	32
Figura 6: Estrutura molecular do corante catiônico Rodamina B. ....	40
Figura 7: Estrutura do molecular do corante catiônico Azul de metileno. ....	41
Figura 8: Estrutura molecular do corante aniônico Alaranjado de metila. ....	41
Figura 9: Levantamento do número de artigos publicados na base de dados SciFinder. ....	42
Figura 10: Ilustração do ambiente isolado onde são realizados os ensaios de fotocatalise.....	55
Figura 11: Padrão de difração dos materiais obtidos em temperatura ambiente: (a) Na <sub>2</sub> BDC, (b) TbBDC (CCDC 1241234) (c) EuBDC, (d) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (mp-567885), (e) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e (f) EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (50/50). ....	61
Figura 12: Padrão de difração dos materiais obtidos em temperatura ambiente: EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (50/50); g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ; EuBDC, com ampliação em 25-30 graus 2θ. ....	62
Figura 13: Padrão de difração dos materiais obtidos em temperatura ambiente: (a) Na <sub>2</sub> BDC, (b) TbBDC (CCDC 1241234) (c) EuBDC, (d) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (mp-567885), (e) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e (f) EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (50/50), com ampliação em 8-10 graus 2θ. ....	63
Figura 14: Espectro de FTIR dos materiais: (a) Na <sub>2</sub> BDC, (b) EuBDC, (c) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , e (d) EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (50/50). ....	65
Figura 15: Espectros Raman dos materiais a) EuBDC b) EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e c) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	67
Figura 16: Espectros de absorção UV-Vis das amostras EuBDC, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (50/50) na faixa de 200 a 800 nm. ....	69
Figura 17: Espectros de UV-Vis das heterojunções EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> nas composições 60/40, 50/50 e 40/60, na faixa de 200–800 nm ....	70
Figura 18: Energia de band gap do (a) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e (b) EuBDC, determinada pelo método de Tauc .....	71

Figura 19: Gráficos do método de Tauc para determinação do band gap das amostras: (a) EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 60/40, (b) EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 50/50 e (c) EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 40/60.....	72
Figura 20: Espectro de emissão em 448 nm das amostras sólidas de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . .....	73
Figura 21: Espectro de fluorescência dos materiais g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> na presença de TA .....	74
Figura 22: Análise termogravimétrica do polímero de coordenação EuBDC na faixa de 30 a 800 °C sob atmosfera de ar sintético. ....	75
Figura 23: Análise termogravimétrica da heterojunção EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> realizada de 30 a 800 °C sob atmosfera de ar sintético. ....	77
Figura 24: Potencial zeta da amostra EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (50/50) em função do pH. ....	79
Figura 25: Imagens de MEV dos pós: (a) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> a 3 µm, (b) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> a 1 µm, (c) EuBDC a 2 µm, (d) EuBDC a 1 µm, (e) EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (50/50) a 2 µm e (f) EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (50/50) a 1 µm.....	81
Figura 26: Espectro de EDS da amostra EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (50/50) e composição elementar da superfície analisada.....	82
Figura 27: Relação de C <sub>t</sub> /C <sub>0</sub> dos fotocatalisadores EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (60/40), EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (50/50), EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (40/60), EuBDC, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e fotólise.....	84
Figura 28: Relação de C <sub>t</sub> /C <sub>i</sub> dos fotocatalisadores EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (60/40), EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (50/50), EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (40/60), EuBDC e g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	85
Figura 29: Taxa de fotodegradação dos fotocatalisadores EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> nas composições 60/40, 50/50 e 40/60, além de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> puro e do processo de fotólise. ....	86
Figura 30: Dado cinético (k) dos fotocatalisadores EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> nas composições 60/40, 50/50 e 40/60. ....	87
Figura 31: Espectros de absorbância da rodamina B. (A) EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (50/50) e (B) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . .....	89
Figura 32: Espectro de absorbância da rodamina B na presença do catalisador EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : a) composição 40/60 e b) composição 60/40. ....	90
Figura 33: Espectro de absorbância do corante rodamina B na presença catalisador EuBDC.	90
Figura 34: Espectro de absorbância do corante rodamina B na presença catalisador TiO <sub>2</sub> . ....	91
Figura 35: Relação C <sub>t</sub> /C <sub>0</sub> ao longo do tempo do fotocatalisador EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (50/50) na degradação dos corantes rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila.....	93

Figura 36: Relação $C_t/C_0$ do fotocatalisador EuBDC/g- $C_3N_4$ (50/50) na degradação dos corantes rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila.....	93
Figura 37: Taxa de adsorção no fotocatalisador EuBDC/g- $C_3N_4$ (50/50) na degradação dos corantes rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila. ....	94
Figura 38: Taxa de fotodegradação do fotocatalisador EuBDC/g- $C_3N_4$ (50/50) na degradação dos corantes rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila. ....	95
Figura 39: O dado cinético do fotocatalisador EuBDC/g- $C_3N_4$ (50/50) na degradação dos corantes rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila. ....	96
Figura 40: Influência dos agentes sequestradores no processo fotocatalítico a) relação $C_t/C_0$ b) relação $C_t/C_i$ .....	99
Figura 41: Influência dos agentes sequestradores no processo fotocatalítico a) taxa de fotodegradação b) cinética do processo.....	100
Figura 42: Taxa de degradação nos dois ciclos do catalisador EuBDC/g- $C_3N_4$ .....	102
Figura 43: Espectros de UV dos ensaios fotocatalíticos realizados com o o fotocatalisador EuBDC/g- $C_3N_4$ com o corante (a) alaranjado de metila, (b) azul de metileno, c) ensaio de fotólise durante 5h e d) DRX comparativo do g- $C_3N_4$ . ....	121
Figura 44: Espectros de UV dos ensaios fotocatalíticos realizados no corante Rhd B a) Ensaio com EDTA b) Ensaio com 2-propanol c) Ensaio com p-Benzoquinona d) g- $C_3N_4$ no corante alaranjado de metila.....	122
Figura 45: Espectros de EDS das amostras de g- $C_3N_4$ e EuBDC. ....	123
Figura 46: Imagens reais dos processos fotocatalíticos: (a) Solução de azul de metileno; (b) Alíquotas de azul de metileno; (c) Solução de rodamina B; (d) Alíquotas de rodamina B....	124
Figura 47: Imagens dos processos fotocatalíticos. (a) Alíquota da rodamina B ao final do processo fotocatalítico. (b) Comparação entre alíquotas em diferentes etapas do processo. (c) Caixa fotocatalítica desligada. (d) Caixa fotocatalítica em operação.....	125
Figura 48: Imagens de alguns dos materiais sintetizados. a) Síntese do EuBDC e EuBDC/g- $C_3N_4$ , b) EuBDC, g- $C_3N_4$ e EuBDC/g- $C_3N_4$ , c) EuBDC e EuBDC/g- $C_3N_4$ prontos, d) imagem do material EuBDC sob luz ultravioleta e d) material g- $C_3N_4$ após segunda queima.....	126

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese dos materiais produzidos. ....	48
Tabela 2: Principais bandas de absorção no espectro de FTIR do material EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ...	66
Tabela 3: Principais deslocamento Raman do material EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	68
Tabela 4: Valores teóricos e experimentais relativos à presença das espécies no material eubdc. .....	77
Tabela 5: Valores teóricos e experimentais relativos à presença das espécies no material EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	78
Tabela 6: Dados cinéticos das amostras de heterojunções com diferentes composições.....	87
Tabela 7: Dados cinéticos do fotocatalisador EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (50/50) nos ensaios fotocatalíticos nos corantes, rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila. ....	96
Tabela 8: Parâmetros fotocatalíticos de catalisadores reportados na literatura para a degradação dos corantes rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila. ....	97
Tabela 9: Dados cinéticos dos ensaios fotocatalíticos no corante rodamina B na presença de agentes sequestradores.....	101

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Reação do radical hidroxila com 2-propanol, resultando na formação de acetona. .....	37
Esquema 2: Esquema da captura de elétron pela p-benzoquinona, formando hidroquinona. ...	38
Esquema 3: Esquema da reação de síntese da tetrametilrodamina.....	39
Esquema 4: Esquema do procedimento de síntese do nitreto de carbono grafitico a partir de ureia como precursor. ....	49
Esquema 5: Procedimento de síntese do nitrato de európio hexahidratado .....	50
Esquema 6: Esquema do procedimento de síntese do sal dissódico do ácido tereftálico (Na <sub>2</sub> BDC). ....	51
Esquema 7: Procedimento de síntese do composto Eu <sub>2</sub> (BDC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> . BDC = ácido tereftálico (C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ). ....	52
Esquema 8: Procedimento de síntese das heterojunções EuBDC/gCN nas composições 60:40, 50:50 e 40:60. ....	54
Esquema 9: Reação do radical hidroxila com o TA e o ácido 2-hidroxitereftálico como produto. .....	73

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

°C:	.....	Graus Celsius.
•OH:	.....	Radicais hidroxilas.
BASF	.....	: Badische Anilin- und Sodafabrik.
BC:	.....	Banda de condução.
BQ:	.....	p-benzoquinona.
BV:	.....	Banda de valência.
cm:	.....	Centímetro.
DRX:	.....	Difração de raio X.
e <sup>-</sup> /h <sup>+</sup> :	.....	Elétron/lacuna.
eBC <sup>-</sup> :	.....	Eletron na banda de condução.
Eg:	.....	Energia de <i>band-gap</i> .
eV:	.....	Elétron volts.
h:	.....	Horas.
hBV <sup>+</sup> :	.....	Lacuna na banda de valência.
HNO <sub>3</sub> :	.....	Ácido nítrico.
hν:	.....	Energia.
IPA:	.....	Álcool isopropílico.
IUPAC:	.....	União Internacional de Química Pura e Aplicada.
LMCT:	.....	Transferência de carga ligante-metal.
MB:	.....	Azul de metileno.
mL:	.....	Mililitro.
mmol:	.....	Milimol.
MO:	.....	Alaranjado de metila.
MOFs:	.....	<i>Metal Organic Frameworks</i> .
nm:	.....	Nanómetro.
pH:	.....	Potencial hidrogeniônico.
POAs:	.....	Processos Oxidativos Avançados.
P <sub>cz</sub> :	.....	Ponto de carga zero.
R:	.....	Poluente.
Rhd B:	.....	Rodamina B.
SCs:	.....	Supercapacitores.

TA: .....Ácido tereftálico.

TGA:..... Análise termogravimétrica.

THMs:..... Trialometanos.

## SUMÁRIO

<b>I. CAPÍTULO.....</b>	<b>18</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>II. CAPÍTULO .....</b>	<b>21</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>22</b>
<b>2.1 Polímeros de Coordenação: Evolução Histórica e Conceitos Fundamentais .....</b>	<b>22</b>
<b>2.2 <i>Metal Organic Frameworks</i> .....</b>	<b>24</b>
<b>2.2.1 <i>Metal-Organic Frameworks</i> Contendo Íons de Európio.....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.2 MOFs como Catalisadores: Estrutura e Aplicações.....</b>	<b>26</b>
<b>2.3 Nitreto de Carbono Grafítico: Estrutura e Propriedades .....</b>	<b>27</b>
<b>2.4 Processos Oxidativos Avançados (POAs): Conceitos e Aplicações .....</b>	<b>29</b>
<b>2.5 Fotocatálise Heterogênea: Fundamentos e Aplicações.....</b>	<b>30</b>
<b>2.6 Variáveis determinantes no processo fotocatalítico .....</b>	<b>33</b>
<b>2.6.1 Temperatura .....</b>	<b>33</b>
<b>2.6.2 pH.....</b>	<b>33</b>
<b>2.6.3 Quantidade de catalisador .....</b>	<b>34</b>
<b>2.6.4 Intensidade da luz.....</b>	<b>35</b>
<b>2.6.5 Oxigênio.....</b>	<b>35</b>
<b>2.6.6 Forma cristalina e dopagens do catalisador.....</b>	<b>35</b>
<b>2.7 Mecanismo da Fotocatálise: Princípios e Etapas Fundamentais .....</b>	<b>36</b>
<b>2.7.1 Papel dos Radicais Hidroxila (<math>\cdot\text{OH}</math>) nos Processos de Degradação ...</b>	<b>37</b>
<b>2.7.2 Papel dos Radicais superóxidos (<math>\text{O}_2^{\cdot-}</math>) nos Processos de Degradação</b>	<b>37</b>
<b>2.7.3 Papel dos Buracos (<math>\text{h}^+</math>) nos Processos de Degradação.....</b>	<b>38</b>
<b>2.8 Corantes: Estrutura, propriedades e classificação.....</b>	<b>39</b>
<b>2.8.1 Corante: Rodamina B .....</b>	<b>39</b>
<b>2.8.2 Corante: Azul de metileno .....</b>	<b>40</b>



2.8.3	Corante: Alaranjado de metila.....	41
2.9	Heteroestruturas MOF/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> como Fotocatalisadores: Revisão da Literatura .....	41
III.	CAPÍTULO.....	44
3.	OBJETIVOS .....	45
3.1	Objetivo geral.....	45
3.2	Objetivos específicos.....	45
IV.	CAPÍTULO .....	47
4.	METODOLOGIA.....	48
4.1	SÍNTESES .....	48
4.1.1	Síntese: Nitreto de Carbono Grafitico (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ).....	48
4.1.2	Síntese: Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O.....	49
4.1.3	Síntese: Na <sub>2</sub> BDC .....	50
4.1.4	Síntese: Eu <sub>2</sub> (BDC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> .....	51
4.1.5	Síntese: Heterojunções EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> em diferentes composições...	52
4.2	ENSAIO FOTOCATALÍTICO .....	54
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	56
4.3.1	Difração de raio X (DRX) .....	56
4.3.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) .....	56
4.3.3	Espectroscopia Raman .....	56
4.3.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	56
4.3.5	Espectroscopia de reflectância difusa (UV-Vis) e band-gap.....	57
4.3.6	Espectroscopia de fluorescência .....	57
4.3.7	Potencial zeta .....	58
4.3.8	Espectroscopia de Dispersão de Elétrons (EDS).....	58
4.3.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) .....	58
4.4	TESTES FOTOCATALÍTICOS.....	58

4.5	MECANISMO DE FOTOCATÁLISE .....	59
4.6	RECICLAGEM DO CATALISADORES.....	59
V.	CAPÍTULO .....	60
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	61
5.1	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS .....	61
5.1.1	Difração de raios-X.....	61
5.1.2	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	64
5.1.3	Espectroscopia Raman .....	66
5.2	PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	68
5.2.1	Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis .....	68
5.2.2	Espectroscopia de fluorescência .....	72
5.3	ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA .....	74
5.3.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	74
5.3.2	Potencial Zeta ( $P_{zc}$ ) .....	78
5.4	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA .....	79
5.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) .....	79
5.4.2	Espectroscopia de Dispersão de Elétrons (EDS).....	81
5.5	ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS .....	83
5.5.1	Determinação da Composição de Massa Ideal da Heterojunção EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	83
5.5.2	Avaliação dos Espectros de Absorbância .....	87
5.5.3	Desempenho Fotocatalítico na Degradação de Corantes.....	92
5.5.4	Agentes sequestradores: Mecanismo .....	97
5.6	RECICLAGEM DO CATALISADOR.....	101
VI.	CAPÍTULO .....	103
6.	CONCLUSÃO.....	104
6.1	PERSPECTIVAS.....	104

<b>VII. CAPÍTULO .....</b>	<b>106</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>107</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>120</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>121</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>122</b>
<b>APÊNDICE C.....</b>	<b>123</b>
<b>APÊNDICE D.....</b>	<b>124</b>
<b>APÊNDICE E.....</b>	<b>125</b>
<b>APÊNDICE F.....</b>	<b>126</b>

**I.**

# Introdução

## 1. INTRODUÇÃO

À medida que a sociedade avança, surgem desafios que impactam diversos setores, incluindo o industrial, o tecnológico e o social, com reflexos diretos na degradação ambiental. Nos últimos anos, estima-se que aproximadamente 700 mil toneladas de corantes sintéticos tenham sido produzidas para atender às demandas industriais (Zanoni e Yamanaka, 2016).

Entretanto, uma parcela significativa dessa produção tem sido descartada de forma inadequada, contribuindo para o despejo desses compostos em corpos hídricos urbanos e agravando os problemas de poluição ambiental.

Diante desse cenário, intensificam-se as discussões sobre alternativas para reduzir os impactos desse crescimento acelerado, bem como os esforços em pesquisas voltadas ao desenvolvimento de métodos capazes de minimizar essas problemáticas.

Uma das abordagens amplamente exploradas é o desenvolvimento de fotocatalisadores. Dentre esses, materiais à base de óxidos de metais de transição têm se destacado como candidatos promissores para a degradação de substâncias contendo grupos cromóforos.

Além disso, outros tipos de materiais vêm sendo amplamente investigados para essa aplicação, incluindo aqueles à base de carbono, heterojunções, materiais com morfologias modificadas, dopagem e sistemas com defeitos estruturais controlados (Frem *et al.*, 2018a).

Em particular, as Estruturas Metal-Orgânicas (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs), materiais cristalinos porosos, têm sido bastante investigadas devido ao seu potencial para aplicações fotocatalíticas.

Nos últimos anos, as MOFs ganharam destaque em virtude de suas propriedades únicas, tais como estrutura flexível, alta área de superfície específica, elevada cristalinidade, significativa porosidade, banda de energia ajustável e grande diversidade estrutural, características que as tornam promissoras para o desenvolvimento de novos fotocatalisadores (Durmus *et al.*, 2023).

A ampla diversidade estrutural das MOFs é diretamente influenciada pela escolha do íon metálico e do ligante, conferindo-lhes flexibilidade para o desenvolvimento de materiais com propriedades seletivas para aplicações específicas.

Em particular, MOFs baseadas em íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ) têm atraído grande interesse científico devido à facilidade de sua formação e às características exclusivas desses íons, tais como altos números de coordenação, geometrias flexíveis, efeito de contração lantanídica e ampla compatibilidade com diferentes ligantes orgânicos, incluindo carboxilatos, bipyridinas, sulfonatos e fosfonatos (Maria e Ferreira, 2017).

Esses ligantes desempenham um papel crucial na determinação das propriedades catalíticas, ópticas e magnéticas das MOFs, devido à sua forte capacidade de coordenação.

Embora esses materiais apresentem propriedades promissoras para aplicações em fotocatalise, a maioria possui uma banda proibida larga, o que implica na necessidade de uma elevada energia para ativação das reações essenciais ao processo fotocatalítico. Além disso, apresentam baixa condutividade, o que pode limitar sua eficiência (Maria e Ferreira, 2017).

A combinação dessas MOFs com outros materiais que favoreçam suas aplicações configura-se uma estratégia promissora. Nesse contexto, materiais à base de carbono, como o nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), têm demonstrado elevado potencial em fotocatalise devido às suas propriedades, tais como não toxicidade, estabilidade química, ausência de metais em sua composição e baixo custo de produção.

O g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> apresenta um *band gap* de aproximadamente 2,7 eV, permitindo sua ativação com irradiação de energia inferior à necessária para as MOFs. No entanto, esse material também apresenta limitações, como a rápida recombinação dos pares elétron/buraco e, dependendo do método de síntese, pode apresentar uma área de superfície relativamente pequena (Florentino, Díaz e Barriocanal, 2022).

Diante dessas características e propriedades, bem como da necessidade de superar tais limitações, este trabalho propõe o desenvolvimento de um fotocatalisador baseado na heterojunção entre uma Estrutura Metal-Orgânica (MOF), composta pelo íon lantanídeo európio (Eu) coordenado ao ligante 1,4-benzenodicarboxílico (BDC), denominada MOF EuBDC, e o nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). O material foi projetado para a degradação de corantes sob irradiação de luz visível simulada.

# II.

## Fundamentação Teórica

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Polímeros de Coordenação: Evolução Histórica e Conceitos Fundamentais

O primeiro relato de um complexo metálico ocorreu de maneira acidental no século XVIII, quando o fabricante de tintas alemão Johann Jacob Diesbach misturou cianeto de potássio com ferrocianeto, obtendo um pigmento azul vibrante, conhecido como Azul da Prússia. Sua estrutura e fórmula química, no entanto, só foram confirmadas trezentos anos depois (Pereira, 2013).

Os primeiros estudos científicos sobre a química de coordenação datam do século XIX, marcando o início de investigações aprofundadas sobre as propriedades desses compostos. Contudo, a literatura aponta que a descoberta e a preparação de compostos de coordenação remontam a 1597 (Kauffman, 2018).

Em 1760, o médico e alquimista alemão Andreas Libavius utilizou o hexacloroplatinado de potássio, um composto pouco solúvel, no refinamento de elementos de platina, sintetizando também um composto de coordenação (Kauffman, 2018). Apesar disso, a descoberta e a síntese do primeiro composto de coordenação são frequentemente atribuídas ao químico francês B. M. Tassaert, que, em 1798, realizou estudos com soluções amoniacaais de cloreto de cobalto ( $\text{CoCl}_3$ ) (Carlos, 2013).

Em 1893, Alfred Werner revolucionou a química de coordenação ao propor que os íons metálicos possuem dois tipos distintos de valência: (1) a valência primária, correspondente ao estado de oxidação (carga positiva do íon metálico), e (2) a valência secundária, definida pelo número de coordenação, ou seja, o número total de ligações estabelecidas entre o íon metálico e os ligantes na primeira esfera de coordenação (Barry e Sadler, 2014).

Werner também demonstrou que os ligantes podem se coordenar ao íon metálico de diferentes maneiras, o que influencia diretamente as propriedades dos compostos (Cristina e Bejan, 2006).

Em 1959, Kinoshita destacou-se como um dos pioneiros na área dos polímeros de coordenação, relatando a síntese de um sólido de coordenação formado por interações covalentes entre o centro metálico de Cobre(I) e um ligante (Souza, 2019). O termo "polímeros de coordenação" (PC) foi introduzido em 1964 por J. C. Bailar, que realizou estudos comparativos entre polímeros orgânicos e inorgânicos (Fromm, Sagué e Mirolo, 2010).

Os polímeros de coordenação são compostos por unidades repetitivas que incluem um íon metálico central ligado a moléculas orgânicas por meio de ligações coordenadas. A forma como o ligante se organiza em torno do íon metálico, juntamente com as características



químicas de ambos, influencia diretamente as propriedades desses polímeros (Cristina & Bejan, 2006).

Além disso, polímeros de coordenação são definidos como macromoléculas de alta massa molecular, formadas por ligações covalentes entre monômeros, resultando em estruturas que se estendem indefinidamente (Leal, 2010).

Esses materiais são obtidos por reações de auto-organização entre íons metálicos e ligantes polidentados do tipo quelato, formando arranjos unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) ou tridimensionais (3D), conforme ilustrado na Figura 1 (Scaldini, 2018).

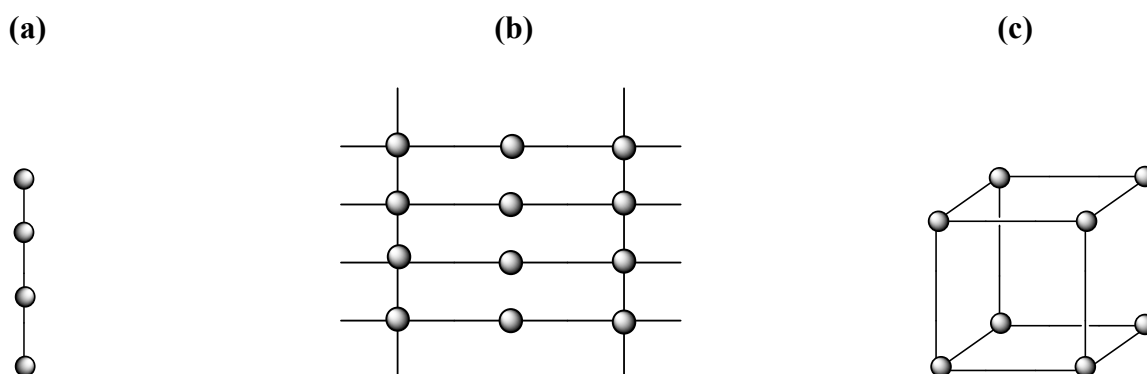


Figura 1: Representação das ligações metal-ligante em polímeros de coordenação: (a) estrutura unidimensional (1D), (b) estrutura bidimensional (2D) e (c) estrutura tridimensional (3D).

Nos últimos anos, as pesquisas sobre a química de coordenação cresceram significativamente, acompanhadas pelo surgimento de diversas áreas do conhecimento voltadas para o estudo das propriedades e aplicações desses compostos.

A química de coordenação tem como foco a obtenção de materiais com características distintas, baseando-se em diferentes métodos de síntese, como o método de banho ultrassônico (Safarifard e Morsali, 2015), solvotérmico (Zhao, Li e Li, 2010) e hidrotermal (Li e Shen, 2013). Esses métodos são amplamente utilizados na síntese de novos materiais com potencial para aplicações em áreas como catálise química, adsorção, magnetismo e luminescência (Hou *et al.*, 2018).

A literatura frequentemente emprega de forma indistinta os termos "redes de coordenação", "polímeros de coordenação" e "redes metalorgânicas" como sinônimos (Scaldini, 2018). Em resposta a essa prática, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) estabeleceu, em 2013, definições específicas para diferenciar esses conceitos (Karina, 2014).

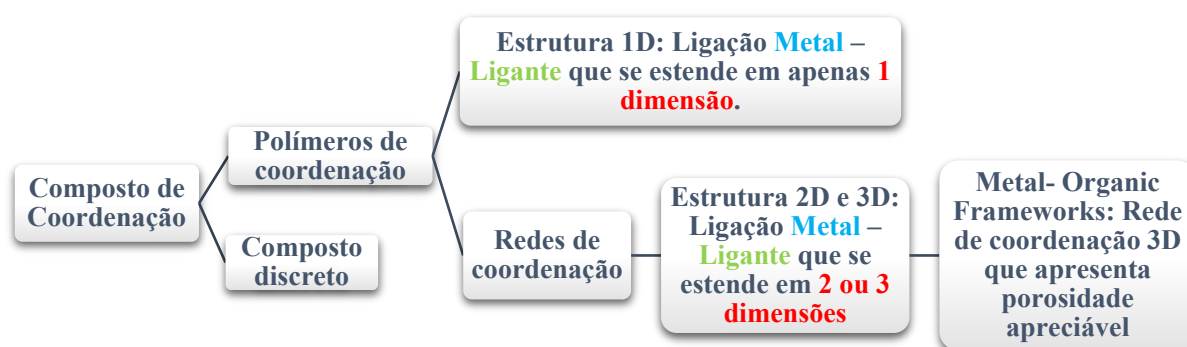
- **Redes de coordenação:** Compostos de coordenação que se estendem por meio de unidades de coordenação repetidas em uma, duas ou três dimensões, nas quais as

ligações entre as espécies são formadas de maneira cruzada, conectando duas ou mais cadeias individuais.

- **Polímeros de coordenação:** Compostos de coordenação com unidades repetitivas que se estendem em uma, duas ou três dimensões.
- **Redes metalorgânicas:** Estruturas metal-orgânicas pertencentes à redes de coordenação bidimensionais ou tridimensionais, caracterizadas por ligantes orgânicos e pela presença de sítios vacantes em sua estrutura..

O fluxograma abaixo apresenta as classificações e as definições dos termos utilizados.

### FLUXOGRAMA



Fonte: Adaptado de (Lourenço, et. al. 2020).

## 2.2 Metal Organic Frameworks

*Metal-Organic Frameworks* (MOFs) ou redes metal-orgânicas, são polímeros de coordenação com estruturas extensas, compostas por íons ou clusters metálicos e ligantes orgânicos multidentados (Zhang e Lin, 2014), que interagem por meio de ligações coordenadas com caráter quase que predominantemente covalente, do tipo ácido-base de Lewis (Frem *et al.*, 2018b).

Esses ligantes geralmente incluem grupos carboxilatos, bipyridinas, sulfonatos e fosfonatos, que atuam como "ponte" entre mais de um centro metálico (Maria e Ferreira, 2017).

Esses centros podem ser o mesmo íon metálico ou elementos metálicos distintos, resultando em redes estruturais de alta complexidade e propriedades com aplicabilidade em áreas como evolução de hidrogênio, catálise seletiva, adsorção e degradação de componentes orgânicos (Zhang e Lin, 2014).

As MOFs possuem alta porosidade permanente em sua estrutura, também conhecida como vazios potenciais. Essa característica permite modificações na estrutura original, o que pode aumentar seu desempenho e ampliar as possíveis aplicações em diversos campos da química de materiais (Yaghi e Li, 1995).

De maneira geral, as MOFs são classificadas como polímeros de coordenação altamente porosos e, por essa razão, não são necessariamente materiais com fases cristalinas. Contudo, na prática, a maioria das MOFs apresenta essa característica.

O desenvolvimento de estruturas metal-orgânicas (MOFs) tem sido bastante documentado na literatura devido à sua diversidade de aplicações, que abrangem desde áreas biomédicas, devido à sua compatibilidade biológica e à capacidade de reorganização na inserção de hospedeiros em sua estrutura porosa, até o campo dos materiais, como, por exemplo, sensores.

Dada a variedade de aplicações desses materiais, há uma orientação científica voltada para sua preparação e síntese, em função de sua alta estabilidade química, funcionalidade orgânica e estruturas cristalinas bem definidas (Silva, 2019).

Nos últimos anos, os estudos sobre a preparação de MOFs avançaram significativamente. Desde 1999, cientistas têm se dedicado ao estudo das diversas formas de síntese para a obtenção de estruturas metal-orgânicas.

A literatura relata que a maioria dos métodos envolve soluções, nas quais ocorre a mistura direta de íons metálicos solúveis e ligantes orgânicos (por adição direta ou difusão lenta), além de métodos como o sonoquímico e eletroquímico (Frem et al., 2018) e ainda o método solvotérmico, assistido por micro-ondas ou ultrassom (Lourenço, 2020).

### **2.2.1 Metal-Organic Frameworks Contendo Íons de Európio**

A classe de materiais tipo MOFs recebe grande atenção devido às suas propriedades estruturais, incluindo algumas estruturas metal-orgânicas com clusters de íons európio. Essas estruturas têm sido corriqueiramente reportadas na literatura para diversas aplicações

Diversas aplicações envolvendo as propriedades luminescentes de metais vêm sendo investigadas. Um trabalho publicado em 2019 por Linnan e colaboradores descreve o desenvolvimento de uma MOF, preparada com o íon  $\text{Eu}^{3+}$  como centro metálico e um ligante orgânico, por meio do método solvotérmico.

O material sintetizado exibiu uma emissão vermelha característica do  $\text{Eu}^{3+}$  na presença do íon uranila ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), propondo ser a MOF de európio um sensor simples, eficaz e sensível para a detecção de  $\text{UO}_2^{2+}$  em solução (Li et al., 2019).

Além das propriedades luminescentes, as propriedades adsorvidas foram estudadas por Fabien Habimana e colaboradores em um trabalho publicado em 2016. Nesse estudo, uma MOF de európio foi sintetizada utilizando o európio como centro metálico e o ácido trimesico ( $H_3BTC$ ) como ligante orgânico, sob condições hidrotérmicas e solvotérmicas. O desempenho do catalisador foi avaliada utilizando tiofeno/n-octano como óleo modelo contendo enxofre (Habimana *et al.*, 2016).

Os resultados mostraram que, após 4 horas de reação, a taxa de adsorção atingiu 64,70%. Além disso, a capacidade de adsorção e dessulfurização indicou que cada unidade de MOF de európio foi capaz de adsorver 24,59 miligramas de enxofre do óleo modelo. Esses achados sugerem que o catalisador desenvolvido apresenta excelente atividade adsorvidas. (Habimana *et al.*, 2016).

Outra aplicação reportada está na detecção de poluentes em águas residuais, incluindo íons  $Hg^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , além de medicamentos, hipoclorito, selenito, arsenato, pesticidas, fenóis e corantes. Além disso, esses materiais têm sido explorados no desenvolvimento de supercapacitores (SCs) de alta tecnologia (Abdelhameed e Abdel-Gawad, 2023).

### 2.2.2 MOFs como Catalisadores: Estrutura e Aplicações

Os materiais semicondutores com atividade fotocatalítica são profundamente relatados na literatura. Diversos trabalhos avaliam o comportamento, os defeitos na estrutura cristalina, as dopagens e outros tipos de modificações, com o objetivo de melhorar o desempenho fotocatalítico desses materiais.

Além desses semicondutores tradicionais, as estruturas metal-orgânicas (MOFs) são uma classe de materiais híbridos que vêm sendo explorados nas últimas décadas, apresentando propriedades interessantes para diversas aplicações. Dentre essas, destaca-se o uso das MOFs como novos materiais fotocatalíticos (Wang e Li, 2017).

Como demonstrado no tópico 2.2, as MOFs possuem estruturas híbridas compostas por metal-ligante, que se estendem em 2 ou 3 dimensões. Os metais, frequentemente encontrados como clusters nas MOFs, são considerados entidades quânticas semicondutoras inorgânicas, enquanto os ligantes orgânicos podem atuar como antenas, por meio da transferência de carga ligante-metal (LMCT), após a excitação por luz (Wang e Li, 2017).

A contribuição da transferência de carga ligante-metal (LMCT) nessas estruturas foi proposta ao avaliar as características estruturais da MOF-5, formada pela repetição periódica da unidade do cluster de zinco (Zn). Nesta estrutura, as interações ocorrem entre o metal e o

ligante, e, em solução, o ligante atua como uma antena na transferência de elétrons para o estado excitado do  $\text{Zn}^{2+}$  (Alvaro *et al.*, 2007), conforme mostrado na Figura 2.

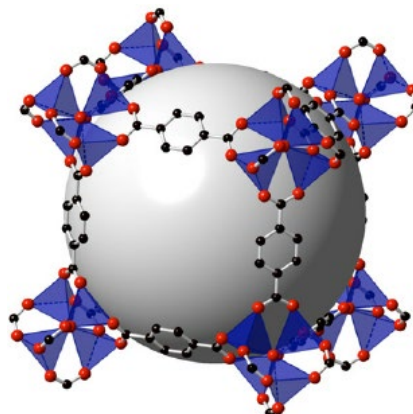


Figura 2: Estrutura química da MOF-5. As ligações Zn–O–C conectam os clusters metálicos ao ligante contendo um anel benzênico. A esfera cinza representa o tamanho da cavidade porosa da estrutura.

Fonte: (Li e Thonhauser, 2012)

Mahata e colaboradores publicaram trabalhos relacionados à síntese de novos fotocatalisadores à base de MOFs para degradação de corantes orgânicos. Foram desenvolvidas três novas MOFs com atividade fotocatalítica, utilizando 4,4'-oxibis(benzoato) (oba) e 4,4'-bipiridina, variando o centro metálico entre cobalto, zinco e níquel.

As MOFs foram testadas na fotodegradação de corantes como rodamina B, Orange G e azul de metileno. O progresso da reação foi monitorado pela absorbância característica dos corantes em seus comprimentos de onda de absorção máxima em 481, 554 e 661 nm, respectivamente, mostrando atividade para o processo de fotodegradação, com desempenho na ordem de  $\text{Co} > \text{Zn} > \text{Ni}$  (Mahata, Madras e Natarajan, 2006).

Nos processos de caracterização dessas MOFs, a espectroscopia na região do UV-visível mostrou bandas de absorção características do ligante, sugerindo que o ligante (oba) atua no estado de transferência de carga (LMCT) (Mahata, Madras e Natarajan, 2006).

### 2.3 Nitreto de Carbono Grafítico: Estrutura e Propriedades

O nitreto de carbono grafítico, ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ), tem recebido grande atenção nas últimas décadas devido à sua alta eficiência adsorvente e fotocatalítica na degradação de poluentes orgânicos em água sob irradiação de luz visível (Zhang e Ma, 2018) (Pontes, 2018).

Além de sua aplicação no processo de fotodegradação, o  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  é utilizado em outras áreas, como a divisão de água e a produção de hidrogênio verde (Sakthivel, Marappan e Sankara Narayanan, 2022).

O interesse pelo uso do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  pode ser explicado em termos estruturais, uma vez que ele possui uma estrutura bidimensional composta por anéis condensados de  $s$ -triazina ou tri- $s$ -triazina, organizados em um empilhamento lamelar (Xavier, 2019) conforme mostrado na Figura 3.

O  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  apresenta uma estrutura  $\pi$ -conjugada com carbonos  $sp^2$ , mantendo uma distância de 0,326 nm entre as camadas. Essas características despertaram interesse no comportamento e na atividade nos processos de fotodegradação do composto.

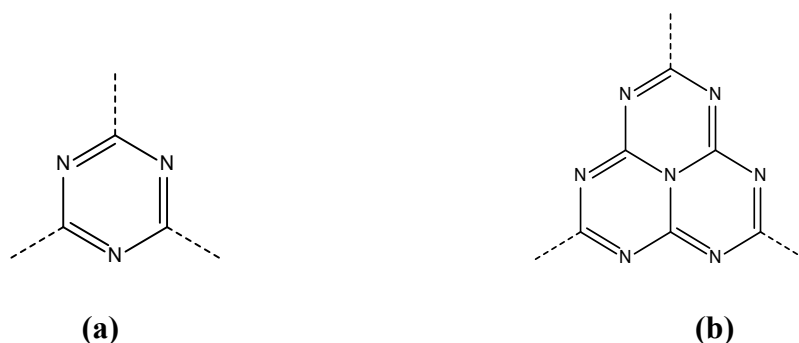


Figura 3: Estrutura do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  baseada em unidades de (a)  $s$ -triazina e (b) tri- $s$ -triazina.

O uso do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  em diversos processos pode ser explicado pela sua facilidade de preparo, pelo fato de ser um material obtido a partir de precursores de baixo custo. O  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  pode ser sintetizado a partir de precursores como ureia e melamina, por meio de aquecimento, tornando o método de preparação rápido e simples (Sakthivel, Marappan e Sankara Narayanan, 2022)..

Embora o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  seja um semicondutor de alto desempenho na fotodegradação de corantes, devido ao seu valor de band-gap estimado em torno de 2,7 eV, algumas limitações, como a área superficial reduzida e a alta taxa de recombinação elétron/buraco, podem restringir sua utilização (Florentino, Díaz e Barriocanal, 2022) (Gu *et al.*, 2023). A estrutura do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  é ilustrada na Figura 4 (Zhao *et al.*, 2018).

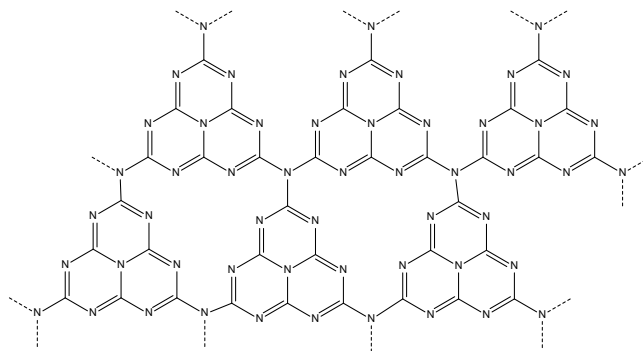


Figura 4: Representação bidimensional do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  formado por unidades de tri- $s$ -triazina.

A modificação de materiais semicondutores, como óxidos e MOFs, com (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), tem se mostrado uma alternativa promissora para estudar o mecanismo de melhoria das atividades dos semicondutores puros, especialmente no processo fotocatalítico.

A escolha de estudar as MOFs como catalisadores se deve às propriedades estruturais desses compostos, como mencionado anteriormente no tópico 2.2, essas características podem influenciar positivamente o desempenho do fotocatalisador.

Xi Zhang e colaboradores, em 2020, publicaram um artigo no qual analisaram estruturas de MOFs para a degradação de poluentes orgânicos. No estudo citado, a heterojunção MOF MIL-100(Fe)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi empregada com o objetivo de aprimorar a atividade fotoativa da heterojunção em comparação com os catalisadores puros na fotodegradação dos corantes Rodamina B e Azul de Metileno.

Quando testados separadamente, o material MOF MIL-100(Fe) apresentou baixa atividade fotocatalítica para os corantes, enquanto o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exibiu uma taxa de degradação em torno de 50%. No entanto, a análise da heterojunção proposta revelou taxas de degradação de 86,9% para Rodamina B (RhD) e 86% para Azul de Metileno (MB) (Zhang *et al.*, 2020).

#### **2.4 Processos Oxidativos Avançados (POAs): Conceitos e Aplicações**

Os processos oxidativos convencionais são amplamente utilizados no tratamento de efluentes. Entre os mais comuns, destacam-se a oxidação biológica, a incineração, a oxidação por ozônio e a oxidação por cloro (Jardim e Almeida, 2004). Embora esses métodos apresentem resultados promissores para determinados efluentes, em alguns casos, a degradação de compostos pode resultar na formação de subprodutos ainda mais tóxicos do que os compostos originais.

Um exemplo dessa limitação ocorre na oxidação do dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>), em que a degradação de hidrocarbonetos pode gerar trihalometanos (THMs), compostos trissubstituídos de metano com potencial tóxico significativo (Ferreira, Jesus e Carlos, 2021).

Diante desse cenário, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido amplamente estudados e empregados como uma alternativa promissora no tratamento de efluentes (Bezerra, 2022). Esses processos têm como princípio fundamental a mineralização de compostos orgânicos complexos em substâncias mais simples e, idealmente, em produtos finais como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, na presença de água (Udom *et al.*, 2014). No entanto, para que a degradação seja eficiente, é necessário que ocorra a oxidação completa do composto-alvo. Caso contrário, há o risco de formação de resíduos intermediários que podem apresentar toxicidade (Souto, 2014).

Durante os POAs, são geradas espécies altamente reativas, como os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que desempenham um papel central na degradação dos contaminantes. Esses radicais possuem alta reatividade e são capazes de reagir por meio da adição a ligações duplas de moléculas orgânicas ou pela abstração de hidrogênio de compostos alifáticos (Souto, 2014). Essas reações prosseguem até a conversão dos subprodutos em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (Regina *et al.*, 2004). Embora o radical hidroxila seja o principal agente oxidante nos POAs, outras espécies reativas também podem ser geradas, dependendo da técnica específica empregada.

A principal vantagem dos POAs em relação aos processos oxidativos convencionais está na geração do radical hidroxila, que apresenta elevado poder oxidante e baixa seletividade, tornando-se altamente eficaz na degradação de diversos poluentes (Costa e Cangerana F, 2016). Dessa forma, os POAs configuram-se como uma abordagem promissora para a eliminação eficiente de compostos orgânicos, contribuindo significativamente para o avanço das tecnologias de tratamento de efluentes (Fernandes, 2021).

## 2.5 Fotocatálise Heterogênea: Fundamentos e Aplicações

O estudo das reações fotocatalíticas teve início na década de 1960, com pesquisas sobre células fotoeletroquímicas para a produção de combustíveis (Nogueira e Jardim, 1998). Posteriormente, em 1972, os pesquisadores japoneses Akira Fujishima e Kenichi Honda foram pioneiros nos estudos sobre reações ativadas por uma pequena quantidade de energia eletroquímica.

Eles publicaram um trabalho descrevendo o processo de quebra de uma molécula de água na presença de um monocristal de  $\text{TiO}_2$ , sob irradiação de luz, gerando como produtos da reação hidrogênio e oxigênio (Honda, 1910).

A partir desse estudo, houve um grande impulso nas pesquisas sobre os processos fotocatalíticos, especialmente na geração de hidrogênio e no mecanismo do processo utilizando água e íons inorgânicos.

A fotocatalise é um processo de oxidação avançada (POAs), que consiste na degradação de substâncias orgânicas por meio da incidência de radiação ultravioleta ou visível sobre um fotocatalisador inorgânico. Para garantir sua eficiência é essencial que o fotocatalisador não sofra modificações estruturais nem alterações em sua composição (Ohtani, 2010). Jean-Marie Herrmann definiu a fotocatalise em cinco etapas básicas (Herrmann, 2010):

- 1) Transferência dos reagentes na fase fluída
- 2) Adsorção dos reagentes na superfície do catalisador
- 3) Reação na fase adsorvida



- 3.1) Absorção de fótons pelo sólido
- 3.2) Excitação de elétrons e formação de buracos fotoinduzidos ( $h^+$ )
- 3.3) Reação de transferência de elétrons (ionossorção, neutralização de carga, formação de radicais, reações na superfície)
- 4) Dessorção dos produtos
- 5) Remoção dos produtos na fase fluída

O processo fotocatalítico inicia-se com a absorção de energia luminosa pelo catalisador, podendo ser proveniente de uma fonte de luz natural ou artificial (Santos, 2023). Quando a energia fornecida ( $h\nu$ ) é suficiente, os elétrons são excitados da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando simultaneamente buracos carregados positivamente na BV ( $h^+$ ). Esse processo induz reações de oxirredução na superfície do material.

Na banda de valência do semiconductor, ocorrem reações de oxidação que podem envolver moléculas de água ou substratos adsorvidos, formando radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ), conforme ilustrado nas equações (1) e (2). Durante o processo, também podem ocorrer reações envolvendo grupos hidroxila ( $-OH$ ), resultando na formação de radicais  $\bullet OH$ , conforme mostrado na equação (3). Como consequência, espécies altamente reativas e com elevado potencial oxidante são geradas.

Simultaneamente, na banda de condução, ocorre a redução do oxigênio adsorvido ( $O_2$ ) para o radical superóxido ( $O_2^{\bullet -}$ ), como demonstrado na equação (5). Esse radical, de alto poder redutor, pode sofrer reações subsequentes, levando à formação de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), conforme ilustrado nas equações (6) e (7). A decomposição do peróxido de hidrogênio gera radicais hidroxila adicionais, promovendo reações de oxidação na banda de valência, conforme mostrado na equação (8) (Costa, B. S. L. M. 2022), (Teixeira & Jardim, 2004).

O valor do band-gap é um parâmetro essencial na avaliação da eficiência do catalisador. Valores elevados de energia dificultam a migração dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, inibindo as reações de oxirredução.

Por outro lado, materiais com band-gap muito baixo favorecem a excitação dos elétrons, mas também aumentam a taxa de recombinação. Esse fenômeno, conhecido como recombinação elétron/buraco ( $e^-/h^+$ ), reduz a eficiência fotocatalítica, pois diminui a quantidade de espécies reativas disponíveis no meio, comprometendo as reações de fotodegradação (Ferreira, 2005). Esse efeito é ilustrado na Figura 5.

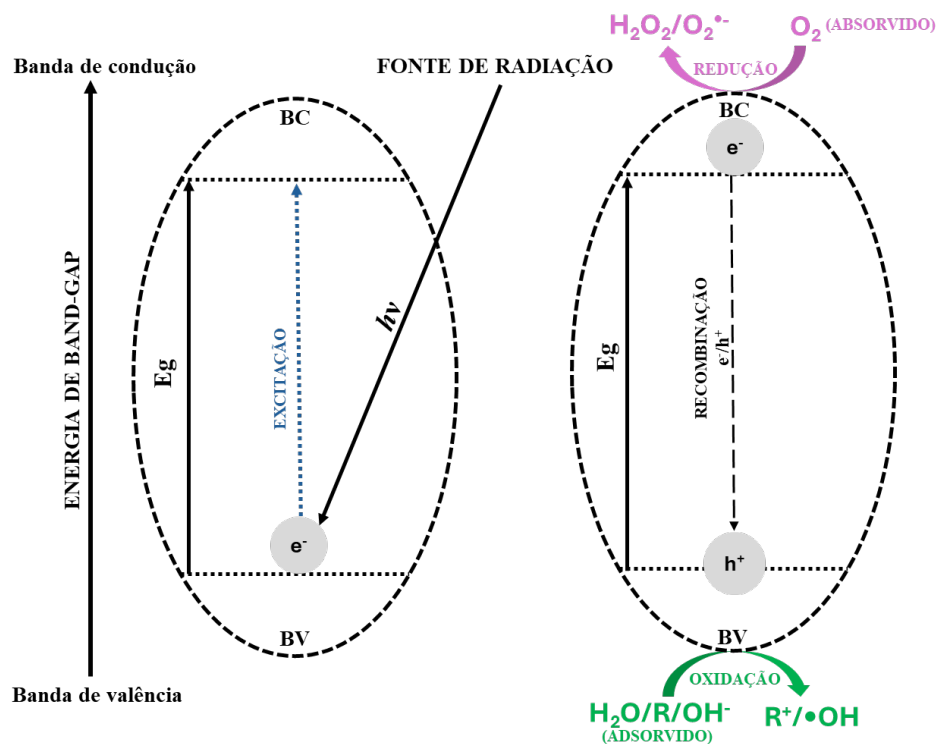


Figura 5: Esquema do processo de fotocatalise, destacando as reações de oxirredução que ocorrem nas bandas de valência e condução de um catalisador.

Fonte: Adaptado de Santos *et al.* (2023).

**BC = Banda de condução**

**$e^-$  = elétron fotoexcitado**

**BV = Banda de valência**

**R = Substrato**

**$R^+$  = Substrato oxidado**

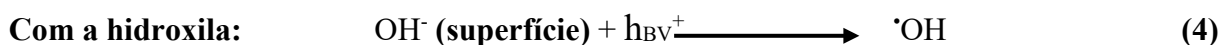
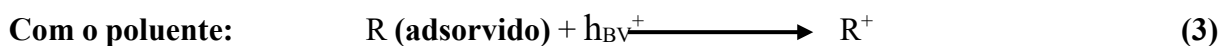
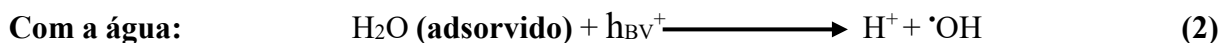
**$E_g$  = Energia de band-gap**

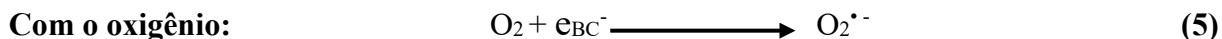
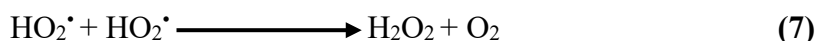
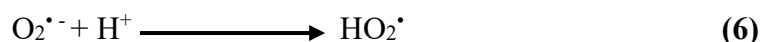
**$h^+$  = Buraco gerado na banda de valência devido a excitação do elétron**

**Fotoativação do semicondutor:**

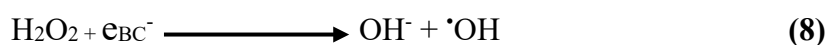


**Reações que ocorrem na banda de valência:**



**Reações que ocorrem na banda de condução:****Reações subsequentes na banda de condução:**

**Quebra da molécula de peróxido de hidrogênio para formação de radicais hidroxilas:**

**2.6 Variáveis determinantes no processo fotocatalítico**

Nos processos fotocatalíticos, diversos parâmetros influenciam a eficiência da reação. Entre os principais fatores a serem considerados estão a temperatura, o pH, a concentração do catalisador, a intensidade luminosa, a quantidade de oxigênio dissolvido e a estrutura cristalina dos materiais.

**2.6.1 Temperatura**

Durante o processo fotocatalítico, a temperatura é um parâmetro fundamental que deve ser rigorosamente controlado (Santos e Silva, 2016). Embora reações como decomposição, esterificação e desidratação sejam mais sensíveis à variação térmica do que a fotocatalise (Bueno *et al.*, 2019), mudanças na temperatura também podem influenciar as reações de oxidação e redução que ocorrem nas bandas de valência e de condução do fotocatalisador.

O aumento da temperatura eleva a energia cinética das moléculas, intensificando a taxa de colisões entre as moléculas do substrato e a superfície do catalisador. Além disso, fatores como equilíbrio de adsorção, sucessão de reações redox, difusão de reagentes e estabilidade do catalisador podem ser significativamente impactados por variações térmicas, afetando a eficiência do processo fotocatalítico (Bueno *et al.*, 2019).

**2.6.2 pH**

O pH é um parâmetro fundamental nos processos fotocatalíticos, pois influencia diretamente as reações de fotodegradação. No entanto, essas reações podem ocorrer em uma ampla faixa de pH, dependendo das características do poluente e do catalisador empregado. A variação do pH afeta a capacidade adsorvente dos materiais, impactando, conseqüentemente, a eficiência do processo fotocatalítico.

Esse parâmetro interferente foi investigado em estudos envolvendo  $\text{TiO}_2$  na degradação de poluentes, no qual, sugerem que, com base na determinação do ponto de carga zero (Pcz), o pH desse material situa-se entre 5,8 e 6,8 (Guettaï e Ait Amar, 2005). Esses achados sugerem que a eficiência da degradação tende a ser reduzida em condições muito ácidas (Son *et al.*, 2004). Além disso, o  $\text{TiO}_2$  P25 apresenta comportamento anfótero, podendo exibir características ácidas em pH inferior a 6,25 e básicas em pH superior a esse valor (Bueno *et al.*, 2019).

Com o objetivo de investigar a influência do pH na degradação de corantes industriais, Neppolian *et al.*, 2002 conduziram um estudo avaliando a taxa de degradação de um corante em diferentes faixas de pH, variando de 3 a 13, utilizando  $\text{TiO}_2$  como catalisador. Os resultados sugeriram que, em meio ácido, a variação do pH não afetou significativamente a taxa de degradação, comportamento atribuído à elevada concentração de prótons na solução. Entre pH 5 e 10, a degradação manteve-se praticamente constante. No entanto, em pH acima de 11, observou-se uma queda acentuada na eficiência do processo, associada à neutralização dos subprodutos ácidos pela presença excessiva de íons hidróxila ( $-\text{OH}$ ) (Neppolian *et al.*, 2002)).

### 2.6.3 Quantidade de catalisador

Embora estudos indiquem que a atividade fotocatalítica depende da quantidade de catalisador disponível no meio reacional, a determinação da quantidade ideal para o processo ainda representa um desafio (Teixeira & Jardim, 2004).

A eficiência do processo está diretamente relacionada às características físicas e químicas do catalisador, como alta área superficial e distribuição uniforme do tamanho das partículas, e não apenas à sua quantidade no meio reacional (Blanco Gálvez *et al.*, 2001).

Dessa forma, para alcançar elevada atividade fotocatalítica, a simples variação na concentração do catalisador nem sempre resulta em um aumento significativo do desempenho do processo. Embora a taxa de degradação tenda a aumentar com o acréscimo da massa do catalisador, esse efeito apresenta um limite de saturação (Matthews, 1986).

Esse limite é atribuído à necessidade de que os sítios ativos do catalisador sejam excitados por fótons para viabilizar as reações de oxirredução. A eficiência dessa excitação é condicionada pela área superficial do material e, uma vez que toda a luz incidente for absorvida, a adição de mais catalisador não promoverá um aumento na taxa de degradação do eluente (Davis e Huang, 1988).

#### 2.6.4 Intensidade da luz

As reações de fotodegradação são diretamente influenciadas pela intensidade da fonte de irradiação. Estudos sobre a taxa de degradação do eluente em função da intensidade luminosa sugerem que as reações fotocatalíticas seguem uma cinética de primeira ordem (Teixeira & Jardim, 2004).

À medida que a intensidade da luz aumenta, a velocidade da reação também se eleva proporcionalmente, caracterizando uma dependência de primeira ordem. Esse comportamento impacta diretamente as taxas de fotodegradação, evidenciando a relação entre o fluxo de fótons absorvidos e a eficiência do processo

#### 2.6.5 Oxigênio

A disponibilidade de oxigênio desempenha um papel fundamental no processo, pois atua como um reagente natural, sem introduzir íons metálicos, além de ser de baixo custo e não competir com o poluente durante a adsorção.

Na superfície do catalisador, o oxigênio adsorvido captura elétrons excitados pela irradiação, que migraram da banda de valência para a banda de condução, resultando na formação do radical superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ). Esse radical, por sua vez, contribui para a degradação do poluente adsorvido.

Além de gerar o radical  $O_2^{\bullet-}$ , o oxigênio atua como sequestrador de elétrons no meio reacional, reduzindo as taxas de recombinação elétron-buraco ( $e^-/h^+$ ) e, consequentemente, favorecendo a eficiência do processo (Teixeira & Jardim, 2004).

#### 2.6.6 Forma cristalina e dopagens do catalisador

As reações fotocatalíticas são influenciadas por diversos parâmetros. No entanto, além das interferências externas, as características intrínsecas do próprio catalisador podem ser determinantes para a eficiência do processo.

O sistema cristalino, as morfologias, a estrutura química e as propriedades do material são aspectos fundamentais para compreender por que um determinado catalisador (material 1) apresenta maior atividade fotocatalítica em comparação a outro (material 2), mesmo quando submetidos às mesmas condições experimentais.

O dióxido de titânio pode se cristalizar em três fases distintas: anatase, rutilo e brookita. As fases anatase e rutilo possuem estrutura cristalina tetragonal, enquanto a brookita apresenta estrutura ortorrômbica. Entre essas, as fases anatase e rutilo são as mais utilizadas em reações fotocatalíticas (Jia, Zhang e Yang, 2018).

A fase anatase é preferencialmente empregada devido a algumas de suas propriedades estruturais, como a alta área superficial ( $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ), partículas de pequenas dimensões ( $\sim 30 \text{ nm}$ ) e uma microestrutura cristalina complexa que favorece a separação de cargas, reduzindo a recombinação elétron-buraco. Por outro lado, o rutilo apresenta menor fotoatividade, sendo pouco utilizado na fotodegradação de corantes (Souza, De Oliveira e Greff Da Silveira, 2011).

Além das variações na estrutura cristalina do material, que impactam diretamente na atividade fotocatalítica, modificações estruturais têm demonstrado avanços significativos no desenvolvimento de novos catalisadores de alta eficiência, especialmente quando há a introdução controlada de elementos dopantes.

De acordo com Evanovich & King, 2022, a eficiência de nanoflores de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  dopadas com  $\text{Bi}^{5+}$  foi avaliada como fotocatalisador na degradação do corante Rodamina. Os resultados sugeriram que a dopagem reduz a energia do band gap das nanoflores de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  e melhora a absorção na região da luz visível, resultando em um aumento expressivo da atividade fotocatalítica, com degradação de até 96% em 60 minutos de irradiação.

### **2.7 Mecanismo da Fotocatálise: Princípios e Etapas Fundamentais**

O estudo do mecanismo de fotodegradação é essencial para identificar as espécies mais envolvidas nas reações de oxirredução nos processos de fotocatálise, além de permitir uma avaliação mais precisa de sua eficiência.

Dentre essas espécies, o radical hidroxila destaca-se como um dos agentes oxidantes mais potentes, sendo amplamente reconhecido como o principal responsável pela degradação de poluentes. No entanto, outras espécies reativas, como os radicais superóxido e os buracos na banda de valência, também desempenham papéis fundamentais nas reações fotocatalíticas.

A determinação direta das espécies mais ativas apresenta desafios significativos, principalmente devido à curta vida útil dos portadores de carga. Para superar essa limitação, o mecanismo de fotocatálise pode ser investigado por meio do uso de sequestradores de portadores de carga. Essas substâncias reagem seletivamente com espécies ativas, interrompendo o processo fotocatalítico e permitindo a identificação dos principais agentes envolvidos na degradação (Schneider *et al.*, 2020).

Os sequestradores apresentam uma constante cinética elevada para a reação com as espécies reativas, competindo com o processo fotocatalítico e formando produtos estáveis que não interferem diretamente na reação. Dentre os principais sequestradores, álcoois como 2-propanol, terc-butanol e metanol são empregados para inibir a formação de radicais hidroxila. A p-benzoquinona, por sua vez, é utilizada como sequestrador do radical superóxido, enquanto

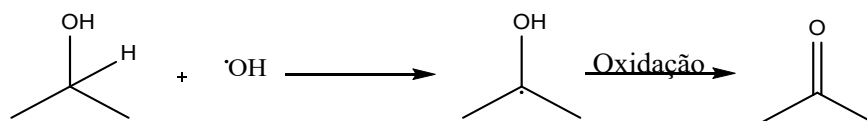
espécies doadoras de elétrons, como EDTA, oxalato e ácido fórmico, são empregadas para capturar buracos na banda de valência (Schneider *et al.*, 2020).

### 2.7.1 Papel dos Radicais Hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) nos Processos de Degradação

O radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) é altamente reativo, e seu mecanismo de reação permite que ele ataque o 2-propanol e abstraia um átomo de hidrogênio por três vias distintas: a partir do carbono alfa, do carbono beta ou do carbono ligado ao oxigênio.

Segundo o postulado de Hammond, a taxa de abstração de hidrogênio correlaciona-se inversamente com a força da ligação (Luo, Kombo e Osman, 1996). Dessa forma, espera-se que a abstração ocorra preferencialmente no carbono alfa, resultando na formação de acetona, conforme ilustrado no Esquema 1.

Dentre os radicais gerados nos processos fotocatalíticos, o  $\bullet\text{OH}$  destaca-se como o mais reativo e, na maioria dos casos, é o principal agente da fotodegradação. Na presença de 2-propanol, no entanto, o radical hidroxila reage com o álcool, tornando-se indisponível para as reações de oxidação, o que compromete a eficiência do processo fotocatalítico.



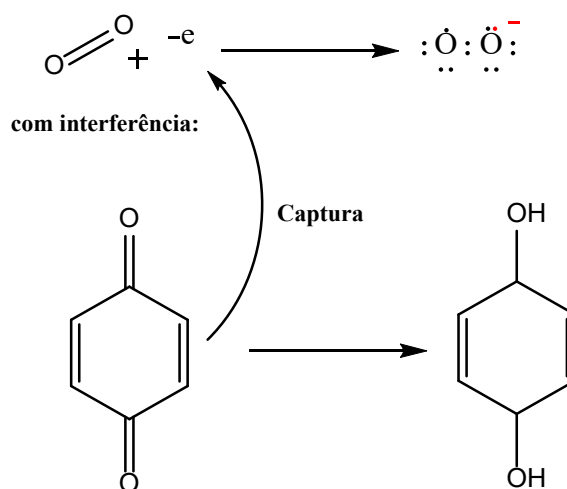
Esquema 1: Reação do radical hidroxila com 2-propanol, resultando na formação de acetona.

### 2.7.2 Papel dos Radicais superóxidos ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) nos Processos de Degradação

Os radicais superóxidos ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) podem ser gerados em reações fotocatalíticas por meio da promoção direta de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Nessa condição, os elétrons excitados reagem rapidamente com o  $\text{O}_2$  adsorvido, formando  $\text{O}_2^{\bullet-}$ .

A introdução de p-benzoquinona no meio reacional promove a captura desses elétrons, resultando em sua própria redução e na consequente formação de hidroquinona, conforme ilustrado no Esquema 2.

Esse processo inibe a geração do radical superóxido, impedindo que o  $\text{O}_2$  adsorvido na superfície do catalisador sofra reações de redução. Como consequência, o sistema não apresenta potencial redutor suficientemente forte para sustentar as reações subsequentes na BC e, assim, favorecer a degradação das espécies (Fónagy, Szabó-Bárdos e Horváth, 2021).

**Reação sem interferência da *p*-benzoquinona:**Esquema 2: Esquema da captura de elétron pela *p*-benzoquinona, formando hidroquinona.**2.7.3 Papel dos Buracos ( $h^+$ ) nos Processos de Degradação**

Os buracos gerados durante o processo fotocatalítico podem contribuir para a degradação de poluentes de duas maneiras: reagindo com moléculas de água adsorvidas ou com íons hidroxila, resultando na formação de radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ), agentes altamente oxidantes (Shah e Patel, 2021).

Esses buracos surgem quando elétrons são excitados da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), permitindo a ocorrência das reações fotocatalíticas. No entanto, esse processo enfrenta uma limitação: os elétrons excitados tendem a retornar ao estado fundamental de menor energia, promovendo a recombinação dos portadores de carga ( $e^-/h^+$ ) e, conseqüentemente, reduzindo a eficiência fotocatalítica.

A adição de EDTA interfere nesse processo ao atuar como doador de elétrons, devido à presença de seis grupos doadores: quatro grupos carboxílicos ( $-COOH$ ) e dois grupos amino ( $-NH_2$ ). Os átomos de nitrogênio dos grupos amino e os átomos de oxigênio dos grupos carboxilato podem transferir elétrons para os buracos localizados na BV, impedindo que estes permaneçam disponíveis para receber elétrons excitados da BC.

Embora esse mecanismo impeça a formação de radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ) por oxidação mediada pelos buracos, ele reduz a recombinação dos elétrons na BC, contribuindo para o aumento da eficiência fotocatalítica.



## 2.8 Corantes: Estrutura, propriedades e classificação

Os corantes sintéticos são compostos orgânicos que apresentam grupos cromóforos em sua estrutura, sendo amplamente utilizados em diversos setores industriais, como o têxtil, farmacêutico e alimentício (Zanoni e Yamanaka, 2016).

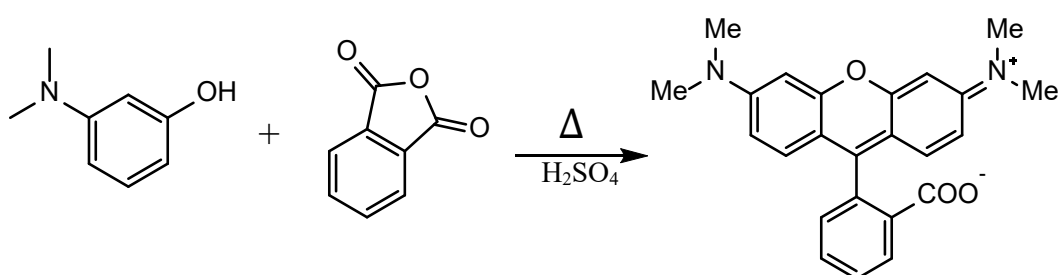
A popularidade desses corantes deve-se a fatores como o menor custo de produção, a possibilidade de síntese de compostos com diferentes grupos cromóforos, a ampla gama de cores e tonalidades disponíveis, além de sua maior fixação em comparação aos corantes naturais (Zanoni e Yamanaka, 2016).

No entanto, o uso intensivo desses compostos tem gerado preocupações ambientais, especialmente devido ao descarte inadequado, que pode resultar em impactos ambientais negativos significativos.

A descoberta do primeiro corante sintético marcou um avanço expressivo na química orgânica. Em 1856, William Perkin, ao sintetizar acidentalmente esse composto, revolucionou o campo e abriu caminho para a produção de uma ampla variedade de corantes sintéticos, por meio de reações de condensação conhecidas na época (Schnermann e Lavis, 2023).

### 2.8.1 Corante: Rodamina B

Em 1887, a empresa Badische Anilin- und Sodafabrik (BASF) desenvolveu os corantes de rodamina por meio de reações de condensação catalisadas por ácido. Essas reações envolveram a condensação do 3-N,N-dimetilaminofenol com anidrido ftálico, resultando na formação da tetrametilrodamina, conforme ilustrado no Esquema 3 a seguir (Schnermann e Lavis, 2023).



3-N,N-dimetilaminofenol    anidrido ftálico

tetrametilrodamina

Esquema 3: Esquema da reação de síntese da tetrametilrodamina.

O desenvolvimento do composto tetrametilrodamina permitiu a modificação dos grupos terminais da cadeia, possibilitando a síntese de derivados com diferentes propriedades químicas e físicas.

A rodamina B é um corante catiônico altamente solúvel em água, com uma solubilidade de 34 g/L a 20 °C.

Esse composto pertence à classe das xantenos e apresenta uma estrutura química constituída por um anel xanteno, formado por dois anéis benzênicos fundidos a um anel pirano, resultando em um sistema tricíclico. Além disso, sua estrutura contém grupos amina e um anel benzóico funcionalizado com um grupo carboxílico, conforme ilustrado na Figura 6.

Os grupos funcionais da rodamina B possuem valores de pKa que podem variar ligeiramente entre seus derivados, como a rodamina 6G.

No entanto, de modo geral, esses valores situam-se em torno de 3,7 para o grupo amina e 4,2 para o hidrogênio do grupo carboxílico (Hashemzadeh *et al.*, 2015). Em meio ácido (pH < 4), a molécula encontra-se predominantemente na forma protonada. Com o aumento do pH, ocorre a desprotonação dos grupos funcionais, favorecendo a forma desprotonada.

A rodamina B é caracterizada por sua elevada absorção na região visível do espectro eletromagnético, com um pico máximo de absorção em aproximadamente 554 nm (De Sousa *et al.*, 2021). Em solução aquosa, esse corante é amplamente utilizado como marcador em estudos de fotocatalise e apresenta uma massa molecular de 479,02 g/mol.

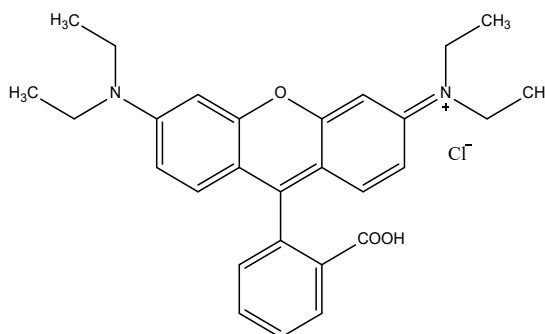


Figura 6: Estrutura molecular do corante catiônico Rodamina B.

### 2.8.2 Corante: Azul de metileno

O azul de metileno é um corante catiônico solúvel em água, com um valor de pKa de 3,8 (Sousa *et al.*, 2019). Sua estrutura química é formada por um anel aromático heterocíclico de tiazina, no qual átomos de enxofre e nitrogênio ocupam posições opostas, conferindo à molécula uma conformação planar (Oladoye *et al.*, 2022).

Além disso, a molécula apresenta dois grupos dimetilamino ( $-N(CH_3)_2$ ) terminais ligados a anéis benzênicos, conforme ilustrado na Figura 7. Essa configuração estrutural é responsável por suas propriedades ópticas, especialmente sua intensa absorção na região visível

do espectro eletromagnético, com um pico máximo em aproximadamente 664 nm. Essa absorção ocorre na faixa correspondente à coloração laranja, resultando na aparência azul característica do composto.

O azul de metileno possui uma massa molecular de 319,85 g/mol e é amplamente utilizado em diversas aplicações científicas e tecnológicas, devido às suas propriedades espectroscópicas e sua interação com diferentes matrizes químicas.

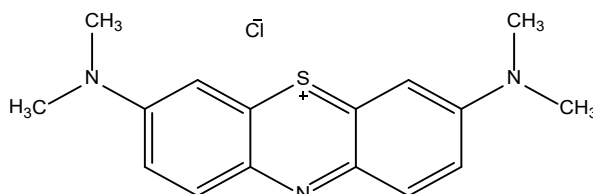


Figura 7: Estrutura do molecular do corante catiônico Azul de metileno.

### 2.8.3 Corante: Alaranjado de metila

O alaranjado de metila é um corante aniônico solúvel em água, amplamente empregado como indicador ácido-base em titulações. Apresenta um valor de pKa de 3,4 e uma estrutura química composta por dois anéis aromáticos conectados por um grupo funcional azo ( $-N=N-$ ), além de um grupo sulfônico terminal ( $-SO_3^-$ ) (Iwuozor *et al.*, 2021), conforme ilustrado na Figura 8.

Sua estrutura molecular confere alta absorção na região visível do espectro eletromagnético, com um pico máximo de absorção em aproximadamente 463 nm, o que lhe confere uma coloração laranja.

No entanto, essa coloração é sensível a variações de pH: em meio ácido, o corante adquire tonalidade vermelha, enquanto em meio básico retorna à cor laranja. Além disso, o alaranjado de metila apresenta uma massa molecular de 327,33 g/mol (Aljuaid *et al.*, 2023)

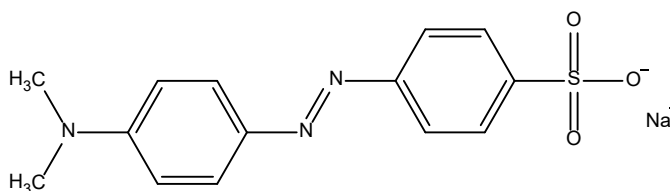


Figura 8: Estrutura molecular do corante aniônico Alaranjado de metila.

## 2.9 Heteroestruturas MOF/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como Fotocatalisadores: Revisão da Literatura

As pesquisas e o desenvolvimento de fotocatalisadores têm sido amplamente disseminados no meio científico, em virtude das diversas aplicações desses materiais, tais como a eliminação de poluentes, a produção de fontes de energia limpa e a purificação do ar e da água.

Uma busca realizada em novembro de 2024 na base de dados *SciFinder*, utilizando a palavra-chave "*fotocatalisadores*", resultou em aproximadamente 255 mil trabalhos publicados. Essa busca inicial foi conduzida de forma direta, sem a aplicação de filtros.

Adicionalmente, foram realizadas outras buscas com a aplicação de filtros, com o intuito de restringir os resultados e aproximá-los dos materiais de interesse deste estudo. No total, seis buscas foram executadas e quantificadas, com o refinamento progressivo das palavras-chave, conforme ilustrado na Figura 9.

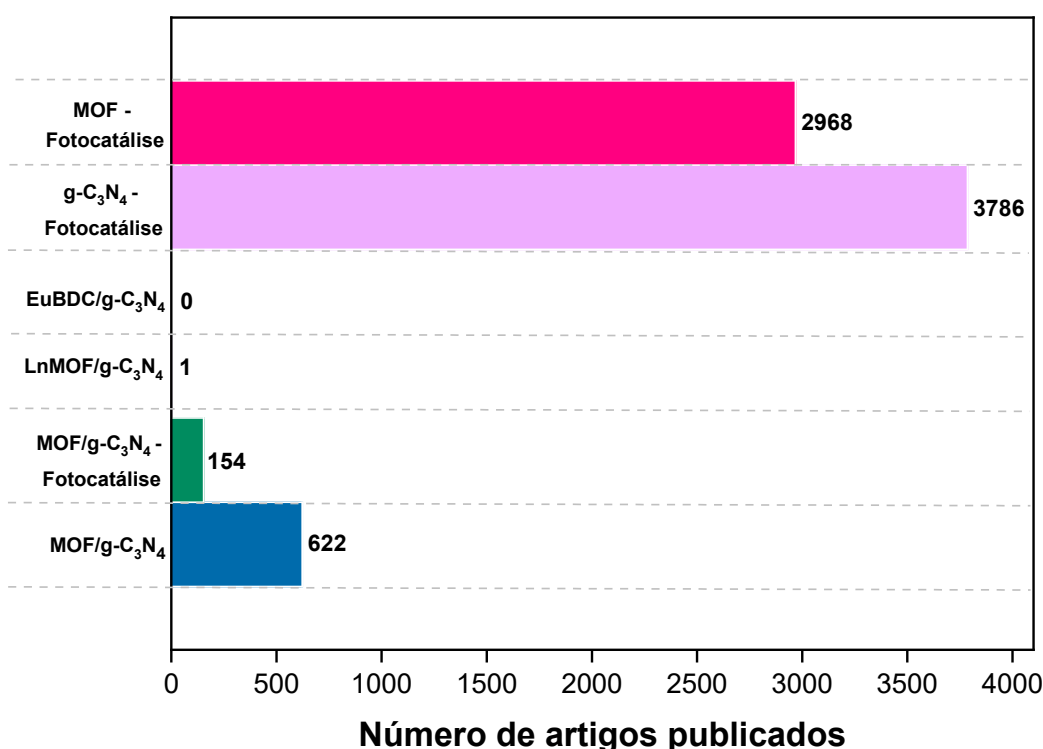


Figura 9: Levantamento do número de artigos publicados na base de dados *SciFinder*.

Fonte: Autoral, 2024.

A busca que gerou o maior número de publicações foi realizada utilizando o termo "g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em fotocatalise", resultando em 3.786 artigos. A aplicação do material g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em processos de fotodegradação de corantes, como rodamina B, azul de metileno, alaranjado de metila, entre outros, tem sido amplamente investigada.

Por outro lado, a pesquisa referente ao uso de estruturas metalorgânicas (MOFs) na fotocatalise gerou 2.968 resultados. Nesse caso, foram considerados trabalhos que abordam quaisquer tipos de MOF, independentemente da presença ou não de metais de transição.

Com o objetivo de refinar ainda mais os resultados e posicionar este estudo no contexto das publicações científicas, foram realizadas buscas adicionais com as seguintes palavras-

chave: "MOF/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>", "MOF/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em fotocatalise", "LnMOF/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>" e "EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>". Essas buscas resultaram, respectivamente, em 622, 154, 1 e 0 artigos publicados.

A busca "MOF/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em fotocatalise" identificou 154 artigos, sendo que a maioria desses estudos relata materiais obtidos por impregnação do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em MOFs durante a etapa de preparação. Um exemplo é a MOF MIL-100(Fe), anteriormente discutida, aplicada na fotodegradação dos corantes rodamina B e azul de metileno, com taxas de degradação de 86,9% para RhB e 86% para MB.

A busca "LnMOF/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>" resultou em apenas um estudo, que investigou a atividade catalítica de uma heterojunção composta por uma MOF do íon cério coordenado ao ligante 1,3,5-benzeno tricarboxilato e ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (CeBTC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Este estudo reportou uma degradação de 96% de uma solução de azul de metileno.

Esses resultados evidenciam a relevância das investigações que envolvem esses materiais e suas aplicações. Observa-se que, embora exista uma vasta quantidade de estudos sobre a atividade fotocatalítica do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, o número de publicações diminui consideravelmente quando se trata da exploração de sua aplicação em combinação com outros materiais, como MOFs ou heterojunções à base de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Portanto, é patente a necessidade de investigações científicas mais aprofundadas nesse campo.

# III.

## Objetivos

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

O objetivo do presente estudo é o desenvolvimento de novos fotocatalisadores por meio da formação de uma heterojunção composta pela combinação de dois materiais: uma estrutura metal-orgânica contendo o metal európio (MOF - EuBDC) e o nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), visando à degradação de corantes sob irradiação de luz visível simulada.

#### 3.2 Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar as propriedades estruturais, morfológicas e químicas dos materiais sintetizados por meio de técnicas analíticas avançadas, incluindo difração de raios X, espectroscopia raman, espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho, análise termogravimétrica, espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível, espectroscopia de fluorescência, medidas de potencial zeta, espectroscopia de dispersão de elétrons e microscopia eletrônica de varredura.
- ✓ Investigar a formação das heteroestruturas propostas em diferentes composições mássicas (%MOF/%g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), nas razões 40/60, 50/50 e 60/40, visando otimizar sua interação interfacial.
- ✓ Avaliar a eficiência fotocatalítica do EuBDC, do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e das heteroestruturas sintetizadas sob irradiação na região do visível, utilizando o corante Rodamina B como modelo.
- ✓ Determinar a composição mássica ideal das heteroestruturas com base no desempenho fotocatalítico, correlacionando a atividade observada com as propriedades dos materiais.
- ✓ Conduzir ensaios fotocatalíticos empregando a heteroestrutura de maior eficiência pré-determinada na degradação dos corantes como, Azul de Metileno e Alaranjado de Metila, analisando os parâmetros envolvidos.

- ✓ Elucidar o mecanismo de fotodegradação predominante para a heteroestrutura com desempenho otimizado, investigando a participação de espécies reativas e as vias de degradação envolvidas.
  - ✓ Avaliar a estabilidade e a reutilização da heteroestrutura no processo fotocatalítico por meio de testes cíclicos de reciclagem.
-



# IV.

# Metodologia

4. METODOLOGIA

Na tabela 1 é exposto características químicas dos reagentes utilizados na síntese de cada um dos materiais desenvolvidos neste trabalho.

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese dos materiais produzidos.

MATERIAIS SINTETIZADOS	REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	MARCA	ESTADO	PUREZA/TEOR
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ureia	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	Sigma - Aldrich	SÓLIDO	
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	Óxido de Európio	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma - Aldrich	SÓLIDO	99,9%
	Ácido Nítrico	HNO <sub>3</sub>	Synth	LÍQUIDO	65,0%
Na <sub>2</sub> BDC	Hidróxido de Sódio	NaOH		SÓLIDO	
	Ácido tereftálico	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	Sigma - Aldrich	SÓLIDO	98,0%
	Álcool etílico	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Dinâmica	LÍQUIDO	99,5%
Eu <sub>2</sub> (BDC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	Nitrato de Európio Hexahidratado	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O		SÓLIDO	
	Sal dissódico do Ácido Tereftálico	Na <sub>2</sub> BDC		SÓLIDO	
EuBDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	MOF de Európio	Eu <sub>2</sub> (BDC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>		SÓLIDO	
	Nitreto de Carbono Grafítico	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		SÓLIDO	

4.1 SÍNTESES

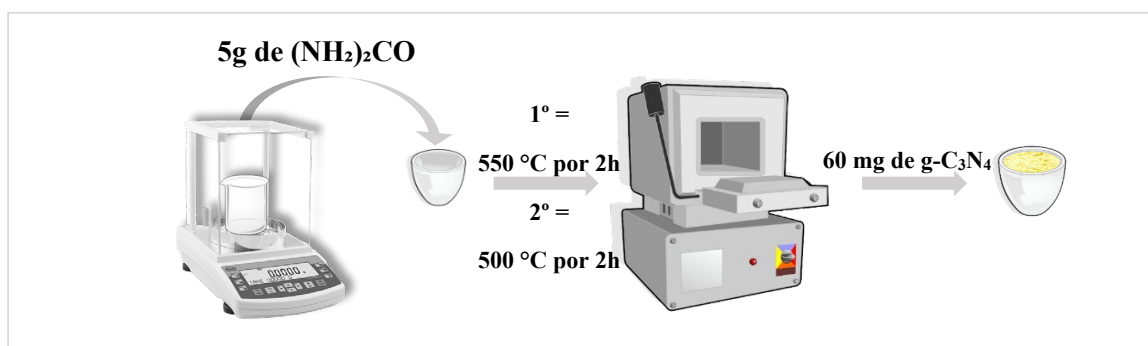
4.1.1 Síntese: Nitreto de Carbono Grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

O nitreto de carbono foi preparado utilizando procedimentos experimentais descritos na literatura (da Silva *et al.*, 2023a). A síntese do material foi realizada a partir de ureia ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO) por meio de aquecimento térmico em duas etapas distintas, em um cadinho de alumina fechado.

Na primeira etapa, foram utilizados 5 g de ureia como precursor, os quais foram submetidos a uma queima a 550 °C em uma mufla (SP-1200) durante 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 3 °C por minuto.

Após esse procedimento, o material foi resfriado naturalmente dentro da mufla. Em seguida, iniciou-se a segunda etapa, destinada a promover a termoesfoliação do material. Nessa fase, o material foi submetido a uma queima a 500 °C por 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, conforme ilustrado no Esquema 4.

O processo resultou em um rendimento de 60 mg de material, valor este característico das sínteses de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir de ureia.



Esquema 4: Esquema do procedimento de síntese do nitreto de carbono grafítico a partir de ureia como precursor.

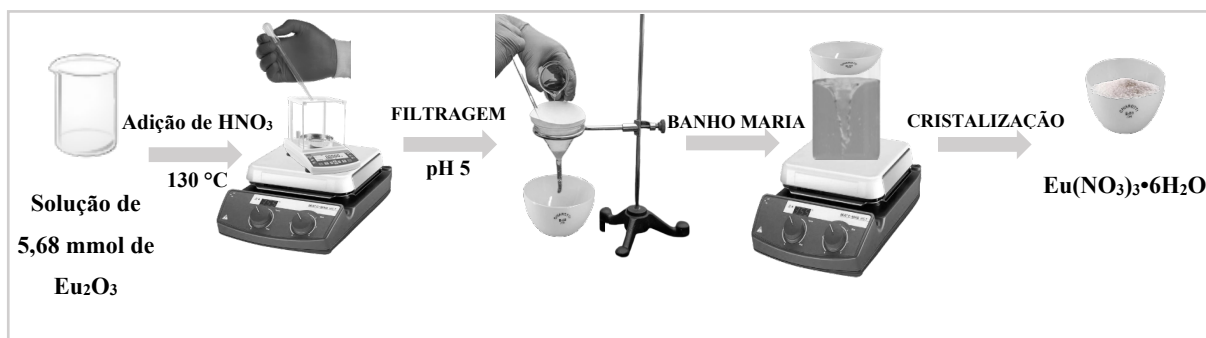
Fonte: Autoral, 2024.

#### 4.1.2 Síntese: $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Para a síntese do nitrato de európio, seguindo o procedimento descrito na literatura (Arruda, 2019), foram utilizados 5,68 mmol de óxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ). O material foi colocado em um béquer de 250 mL, ao qual foi adicionada uma pequena quantidade de água deionizada para homogeneizar a solução altamente concentrada. Em seguida, o béquer contendo a solução foi submetido à agitação e ao aquecimento.

Após a solução atingir a temperatura de 130 °C, iniciou-se a adição gota a gota de ácido nítrico, utilizando uma pipeta de Pasteur, até que o pH se estabilizasse na faixa de 4 a 5, esse acompanhamento do pH foram realizado com aferições periódicas por meio de fitas de pH. Com o pH estabilizado, o conteúdo do béquer foi filtrado e levado a banho-maria sobre uma chapa de aquecimento a 300 °C.

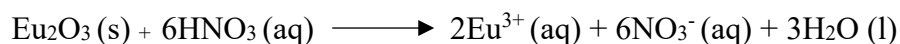
Durante o processo, formou-se um sal com aspecto gelatinoso, que foi deixado para resfriar naturalmente à temperatura ambiente, resultando na cristalização do sal. O procedimento apresentou um rendimento de 62%. Todo o processo de síntese está detalhado no Esquema 5.



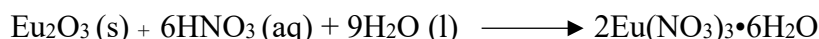
Esquema 5: Procedimento de síntese do nitrato de európio hexahidratado

Fonte: Autoral, 2024.

O óxido de európio reage com o ácido nítrico para formar nitrato de európio hexahidratado, como mostrado na equação abaixo.



Os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{NO}_3^-$  reagem entre si para formar o nitrato de európio  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$  em solução. Esse composto apresenta alta afinidade com a água, resultando na formação do composto hidratado com seis moléculas de água, descrito como  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . A reação global da síntese está apresentada abaixo.



#### 4.1.3 Síntese: $\text{Na}_2\text{BDC}$

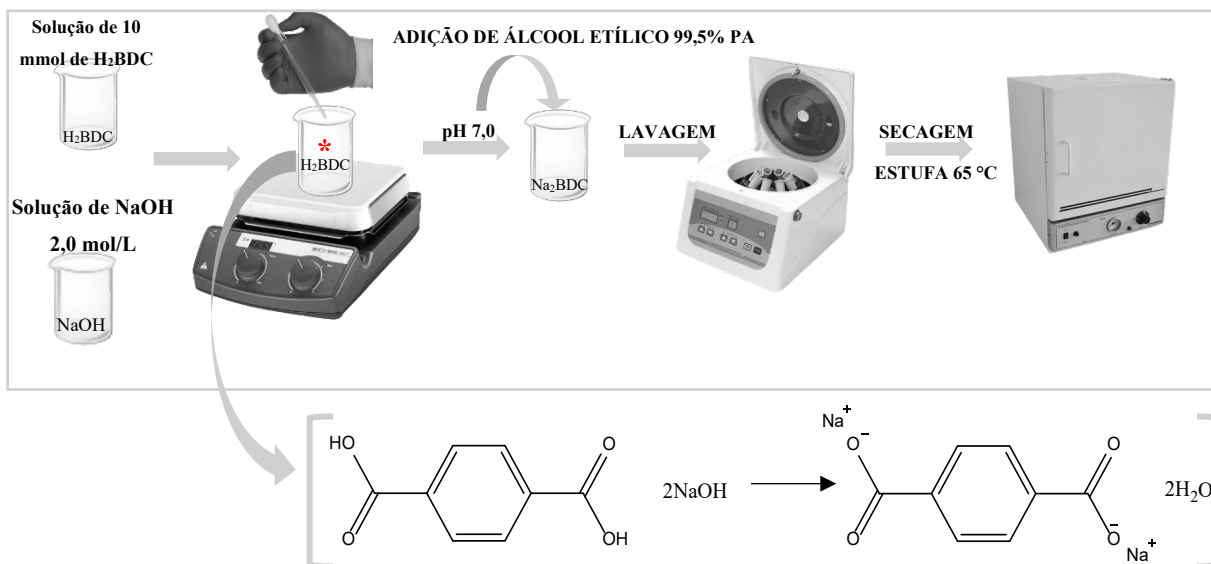
O sal dissódico do ácido tereftálico ( $\text{Na}_2\text{BDC}$ ) foi sintetizado para atuar como ligante na síntese da MOF EuBDC, de modo a garantir que o ânion  $\text{BDC}^{2-}$  estivesse prontamente disponível no meio reacional, conforme a metodologia descrita por (Ritomar e Da Silva, 2021).

O  $\text{H}_2\text{BDC}$  não foi utilizado diretamente como ligante na síntese da MOF, uma vez que a desprotonação dos hidrogênios dos grupos carboxila, que estão ligados por meio de interações covalentes, exige etapas adicionais no processo. Em contrapartida, o sal dissódico, em solução aquosa, já se encontra dissociado, o que facilita a ligação do ânion  $\text{BDC}^{2-}$  ao metal.

Duas soluções de partida foram preparadas em uma proporção de 1:2. A primeira consistiu de 10,0 mmol de ácido tereftálico (1,4-benzoldicarboxílico –  $\text{H}_2\text{BDC}$ ) dissolvidos em 50 mL de água deionizada. A segunda solução foi preparada com uma concentração de 2,0 mol/L de NaOH, utilizando 20 g de NaOH dissolvidos em 250 mL de água deionizada.

A solução de ácido tereftálico foi submetida à agitação e aquecimento. Após atingir 60 °C, iniciou-se a adição lenta da solução de NaOH até que o pH se estabilizasse em torno de 7,0. A mistura permaneceu sob agitação e aquecimento até atingir uma temperatura de 130 °C e reduzir a 1/3 do volume inicial.

Posteriormente, foram adicionados 20 mL de etanol PA (99,5%) à mistura, que foi submetida à centrifugação a 4000 RPM por 3 minutos. O produto obtido foi seco em estufa a 65 °C, conforme ilustrado no Esquema 6. Esse procedimento resultou em um rendimento de 87%.



Esquema 6: Esquema do procedimento de síntese do sal dissódico do ácido tereftálico ( $\text{Na}_2\text{BDC}$ ).

Fonte: Autoral, 2024.

#### 4.1.4 Síntese: $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$

Na síntese da MOF-EuBDC, utilizando a metodologia descrita por Barbosa, 2016, foram preparadas duas soluções separadas: uma contendo 0,5 mmol de  $\text{Na}_2\text{BDC}$  em 15 mL de água deionizada e outra com 0,5 mmol de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 50 mL de água deionizada. Após o preparo, cada solução foi submetida a banho ultrassônico por cerca de 1 minuto, com o objetivo de facilitar a homogeneização.

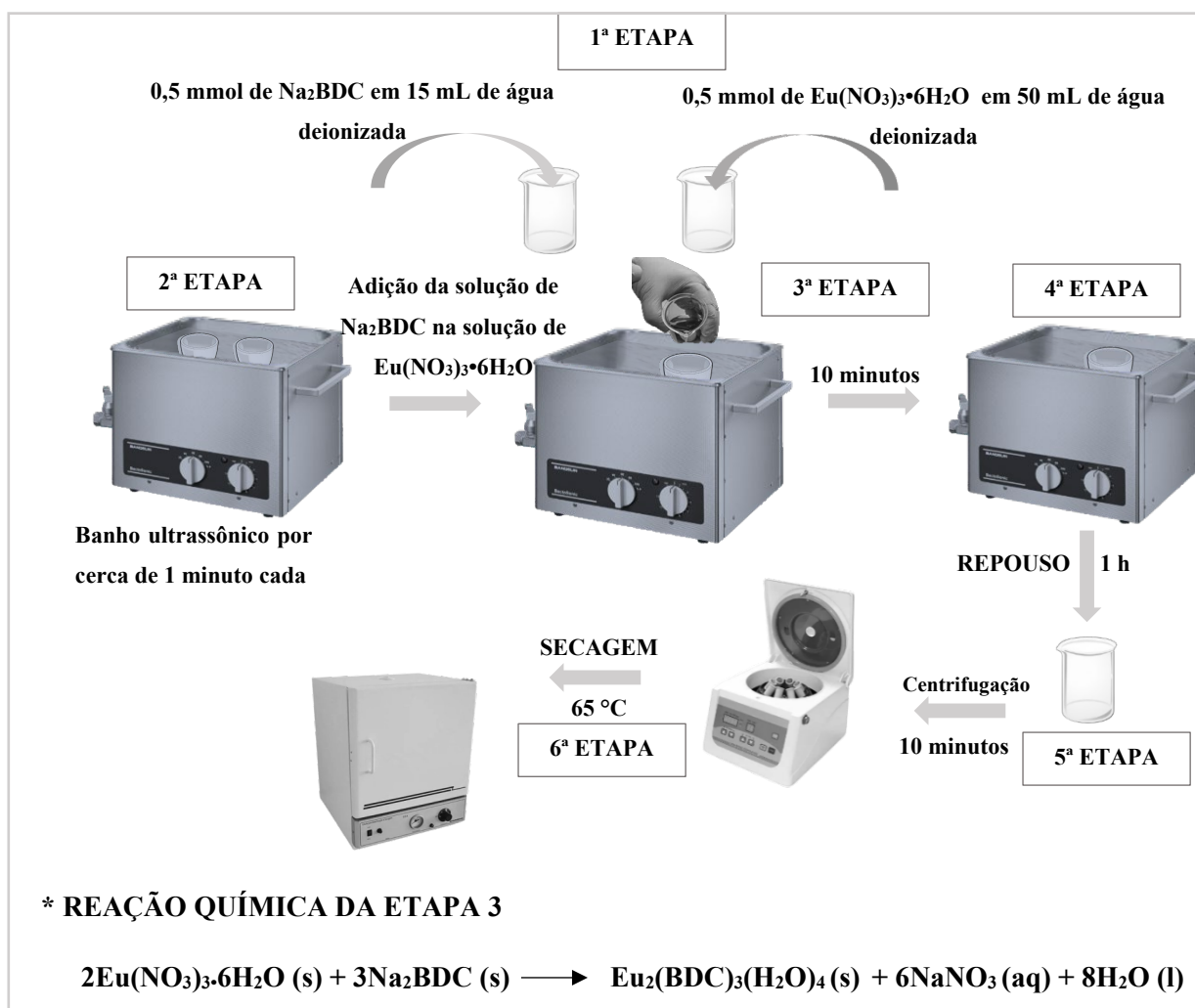
Com as soluções devidamente homogeneizadas, iniciou-se a adição lenta da solução de  $\text{Na}_2\text{BDC}$  à solução de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , processo no qual foi observada a formação de um precipitado branco.

Durante essa etapa, a mistura permaneceu submetida ao banho ultrassônico à temperatura ambiente. Após a adição completa da solução de  $\text{Na}_2\text{BDC}$ , a mistura final foi mantida no ultrassom por mais 10 minutos.

A mistura resultante, de aspecto leitoso, foi deixada em repouso por 1 hora. Após a decantação natural de todo o sólido, o excesso de líquido foi removido e o precipitado recuperado. Em seguida, o material foi centrifugado duas vezes a 3500 RPM por 10 minutos,

utilizando excesso de água deionizada para lavagem. O mesmo procedimento de lavagem foi repetido com excesso de etanol PA.

Por fim, o produto foi seco em estufa a 65 °C por 24 horas, apresentando um rendimento médio de 73%. Todas as etapas da síntese estão detalhadas no Esquema 7.



Esquema 7: Procedimento de síntese do composto Eu<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>. BDC = ácido tereftálico (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>).

Fonte: Autoral, 2024.

#### 4.1.5 Síntese: Heterojunções EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em diferentes composições

A síntese da heterojunção foi realizada por dois métodos distintos. O primeiro, descrito a seguir, foi o método adotado ao longo de todo o desenvolvimento e repetição da síntese dos materiais, uma vez que apresentou atividade superior em comparação ao segundo método testado.

O segundo método consistiu em uma mistura mecânica, realizada em um almofariz, utilizando os materiais pré-sintetizados separadamente (EuBDC + g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Contudo, este método não foi continuado devido à sua baixa atividade nas aplicações.

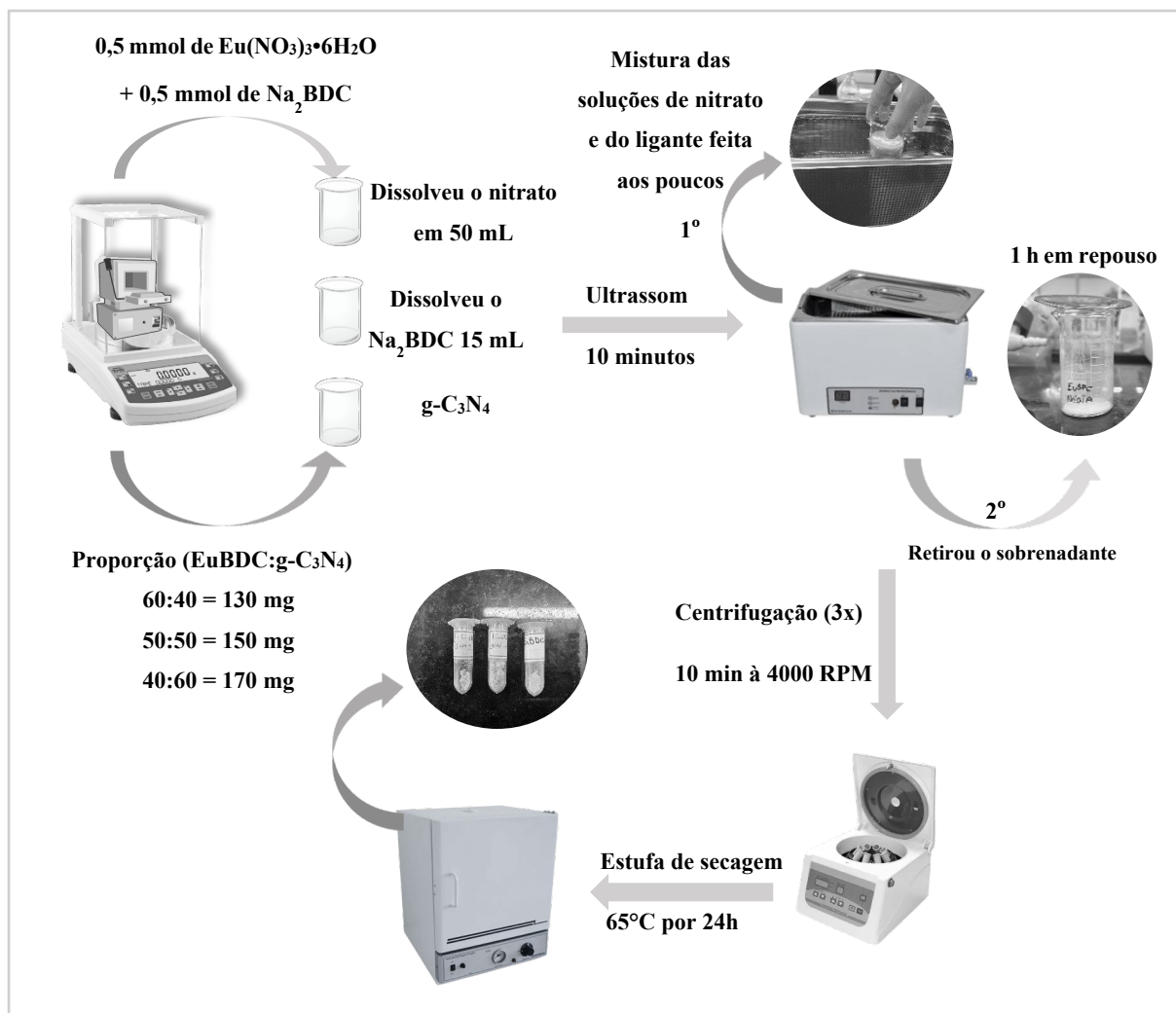
Na síntese da heterojunção EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, foram avaliadas três composições distintas em termos de porcentagem de massa de MOF/nitreto de carbono. Os três materiais obtidos foram submetidos ao mesmo procedimento sintético, variando apenas a quantidade de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> adicionada, conforme descrito no Esquema 7.

O procedimento para a formação da MOF, descrito no item 4.1.4, foi mantido, com a adição do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> previamente sintetizado conforme o método descrito no item 4.1.1. Foram preparadas três soluções separadas: 0,5 mmol de Na<sub>2</sub>BDC em 15 mL de água deionizada, 0,5 mmol de Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O em 50 mL de água deionizada e, adicionalmente, 130, 150 ou 170 mg de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, visando formar heterojunções com composições de 60:40, 50:50 e 40:60 em porcentagem de massa, respectivamente.

Após o preparo das soluções, a quantidade de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> designada foi misturada à solução de nitrato de európio, sendo submetida a banho ultrassônico para homogeneização. Posteriormente, iniciou-se a adição lenta da solução de Na<sub>2</sub>BDC à mistura.

A mistura foi deixada em repouso por 1 hora. Após a decantação natural de todo o sólido, o excesso de líquido foi removido e o precipitado foi recuperado, sendo centrifugado três vezes a 3500 RPM por 10 minutos, utilizando excesso de água deionizada.

O mesmo procedimento de lavagem foi repetido com excesso de etanol PA. Por fim, o produto foi seco em estufa a 65 °C por 24 horas, conforme ilustrado no Esquema 8. O material apresentou 97% de rendimento calculado a partir da formação de EuBDC.



Esquema 8: Procedimento de síntese das heterojunções EuBDC/gCN nas composições 60:40, 50:50 e 40:60.

Fonte: Autoral, 2024.

## 4.2 ENSAIO FOTOCATALÍTICO

Os ensaios fotocatalíticos foram conduzidos em uma câmara experimental de fabricação própria, construída em MDF, com dimensões de 70 cm de altura, 50 cm de largura e 60 cm de profundidade, conforme ilustrado na Figura 10. O sistema foi projetado para estudos de fotocatalise heterogênea sob iluminação no espectro de luz visível. Para tal, a câmara foi equipada com um suporte para lâmpada convencional, uma chapa magnética para promover a homogeneização e otimizar o contato entre as partículas do reagente e o fotocatalisador, além de dois exaustores responsáveis pelo controle do fluxo de ar,

A metodologia experimental foi previamente otimizada para determinar o tempo ideal de reação. O protocolo adotado estabeleceu um tempo total de 75 minutos, sendo os primeiros 30 minutos destinados ao equilíbrio de adsorção-dessorção do poluente na superfície do fotocatalisador.



Esse intervalo foi definido com base em estudos reportados na literatura (Zhang e Ma, 2018), que recomendam um tempo de adsorção de 30 minutos para catalisadores à base de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , permitindo a estabilização do sistema antes da ativação fotocatalítica.

Após esse período, deu-se início ao processo fotocatalítico por meio da irradiação da luz visível por uma lâmpada LED convencional de 30 W, posicionada a uma distância média de 10 cm do béquer contendo a solução do poluente, durante 45 minutos. Para monitoramento, alíquotas de 2,0 mL foram coletadas da solução reacional em intervalos regulares de 5 minutos, totalizando 10 amostras ao longo do ensaio.

As soluções corantes foram preparadas com uma concentração inicial de 10 ppm em um volume de 50 mL, e os experimentos foram conduzidos em pH controlado de aproximadamente 6,5. Todas as amostras coletadas foram submetidas a centrifugação a 4000 RPM por 3 minutos, a fim de remover partículas suspensas do catalisador, e armazenadas em ambiente protegido da luz até a realização das análises espectrofotométricas.

O método analítico de quantificação dos reagentes durante o processo catalítico foi realizada utilizando um espectrofotômetro da SHIMADZU CORPORATION, modelo TCC-240A, operando na região do UV-visível, com emprego de uma cubeta de quartzo para garantir maior precisão nas medições.

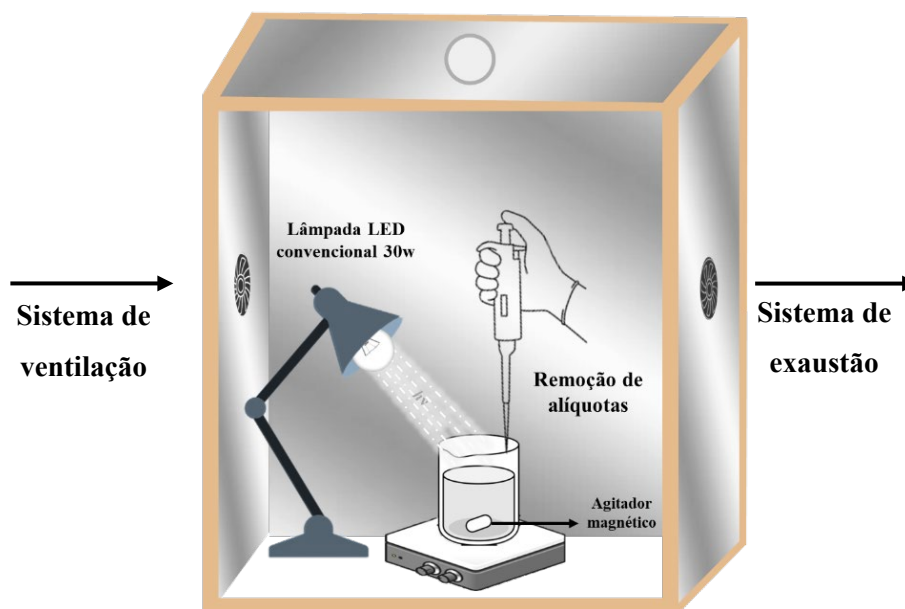


Figura 10: Ilustração do ambiente isolado onde são realizados os ensaios de fotocatalise.

Fonte: Autoral, 2024

### 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 4.3.1 Difração de raio X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

O difratômetro utilizado foi da marca *SHIMADZU*, modelo XRD-6000, na faixa de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $80^\circ$ , com uma velocidade de  $1^\circ/\text{min}$  e um passo de  $0,02^\circ/\text{min}$ , utilizando uma fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$ ). As fases cristalinas foram indexadas utilizando a ficha de informação cristalográfica QACTUJ 1241234, na base de dados CCDC

#### 4.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR, modelo IR-Prestige-21 da *SHIMADZU*, localizado no Laboratório de Síntese Orgânica Medicinal (LASOM) do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

As análises foram realizadas utilizando pastilhas de KBr, na proporção de 100 mg de KBr para 1 mg de amostra, na região de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  (infravermelho médio), com resolução de  $8 \text{ cm}^{-1}$  e 45 acumulações.

#### 4.3.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento XploRA Plus, na Central Multiusuário de Espectroscopia do Nordeste, localizada no Laboratório de Terras Raras – BSTR, do Departamento de Química da Universidade Federal de Pernambuco.

As análises foram realizadas utilizando um laser de 785 nm, com 10 acumulações, uma aproximação de 50x, grades com abertura de 600 e uma varredura no intervalo de  $180$  a  $2000 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas de análise termogravimétrica (TGA) e de análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS), localizado no Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), utilizando um analisador térmico DTG-60H.

As análises foram realizadas em um porta-amostra de alumina, no qual foi adicionada aproximadamente 10 mg da amostra. As amostras foram aquecidas a uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , no intervalo de temperatura de  $30^\circ\text{C}$  a  $800^\circ\text{C}$ , em atmosfera de ar sintético, com fluxo de gás de  $100 \text{ mL}/\text{min}$ .

#### 4.3.5 Espectroscopia de reflectância difusa (UV-Vis) e band-gap

Os espectros de reflectância difusa (UV-Vis) foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), no Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro UV-2550 da SHIMADZU, no modo de reflectância difusa, na faixa de 190 a 800 nm. Todas as amostras foram preparadas pelo método padrão de reflectância, no qual as amostras foram dispersas em uma partícula de sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ), de forma a garantir homogeneidade.

A energia de banda foi obtida a partir da plotagem de Tauc, na qual o gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  contra  $h\nu$  foi gerado, onde  $\alpha$  é a absorção obtida a partir do espectro de reflectância difusa UV-Vis,  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da luz.

O valor de  $h\nu$  foi calculado como 1240 dividido pelo comprimento de onda. O valor do gap da banda (band-gap) dos semicondutores foi determinado de forma que a curva apresentasse uma seção de linha reta. Quando estendida ao eixo x, a interceptação tangencial dessa linha fornece o valor do gap.

#### 4.3.6 Espectroscopia de fluorescência

Os espectros de fluorescência foram realizados no laboratório do Grupo de Estudos Avançados em Química Analítica (GEAQA), localizado no Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Os espectros foram obtidos utilizando um espectrômetro de fluorescência *Agilent Cary Eclipse®*, equipado com fonte de radiação por lâmpada pulsada de xenônio.

Para as medições das amostras sólidas, foi utilizado o suporte específico do equipamento, com diâmetro de 1 cm. Além disso, foram realizadas medições de fluorescência em soluções.

Nesse caso, 15 mg do respectivo catalisador foram suspensos em 30 mL de uma solução aquosa contendo  $4,0 \times 10^{-4}$  mol/L de ácido tereftálico (TA) e  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L de NaOH, com o objetivo de avaliar a geração de radicais hidroxilas por meio da fotohidroxilação do TA como modelo.

Todas as medições foram realizadas com uma resolução de 550 V, a fim de favorecer o grau de comparação entre as respostas do equipamento. As soluções de interesse foram irradiadas por uma lâmpada LED de 30 W de potência durante 2 horas.

#### 4.3.7 Potencial zeta

A medida de potencial zeta (Pzc) foi obtida no Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) e no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS), localizados no Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), utilizando um equipamento modelo Zeta Sizer Nano da marca Malvern.

O experimento realizado consistiu no ajuste do pH (1, 3, 5, 7, 9, 11, 13) de uma suspensão com concentração de 0,05 g/L (10 mg de catalisador em uma solução de 200 mL de nitrato de sódio -  $\text{NaNO}_3$  0,1 mM). O potencial zeta obtido foi determinado a partir da média de 10 medidas em cada pH, a fim de garantir maior confiabilidade nos resultados.

#### 4.3.8 Espectroscopia de Dispersão de Elétrons (EDS)

As análises de espectroscopia de dispersão de elétrons (EDS) foram realizadas em conjunto com as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais produzidos, utilizando o equipamento BRUKER NANO, no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. A técnica tem como objetivo quantificar os elementos presentes na porção da amostra analisada.

#### 4.3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

As morfologias dos materiais produzidos, assim como da heterojunção (50/50), foram observadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura, realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Para as análises, foi utilizado um microscópio modelo BRUKER NANO, com ampliação de 5000x e uma tensão de 5 kV, nas escalas de 1  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$  e 3  $\mu\text{m}$ .

### 4.4 TESTES FOTOCATALÍTICOS

Os experimentos de fotocatalise para a degradação dos corantes foram conduzidos de maneira uniforme, conforme detalhado na Seção 4.2, adotando essencialmente os mesmos parâmetros experimentais, incluindo o volume da solução, a massa do catalisador, a distância entre a lâmpada e o béquer, bem como os tempos de irradiação e de adsorção.

Tais parâmetros foram mantidos constantes com o propósito de realizar uma análise comparativa entre os processos catalíticos em diferentes matrizes de degradação.

O tratamento dos dados foi realizado mediante a elaboração de uma tabela, na qual se avaliou a razão entre as concentrações em diferentes tempos, com intervalos de 5 minutos. A tabela foi estruturada com as seguintes variáveis: Ct (concentração nos tempos subsequentes),

$C_0$  (concentração no tempo inicial, correspondente ao início do processo fotocatalítico, quando a lâmpada foi ativada),  $C_i$  (concentração inicial da solução na ausência do catalisador), percentual de fotodegradação, cinética e porcentagem de adsorção.

#### 4.5 MECANISMO DE FOTOCATÁLISE

O estudo do mecanismo de ação do fotocatalisador foi conduzido por meio da incorporação de agentes sequestradores no meio reacional. O objetivo da utilização desses agentes foi determinar quais portadores de carga contribuíam de maneira mais efetiva para os processos de oxirredução durante as reações fotocatalíticas.

Para tal, foram realizados três experimentos, seguindo os mesmos parâmetros descritos anteriormente, com a exceção da adição dos sequestradores de portadores de carga.

Visando avaliar a participação dos radicais hidroxila no processo, foram utilizados  $1,6 \times 10^{-1}$  mol/L de álcool isopropílico (IPA) como marcador dos radicais hidroxila gerados no meio,  $2,0 \times 10^{-4}$  mol/L de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) como marcador dos buracos gerados na banda de valência (VB) e  $5 \times 10^{-4}$  mol/L de p-benzoquinona (BQ) como marcador dos radicais superóxido na banda de condução (BC).

Todos os ensaios foram realizados com a presença dos agentes sequestradores no meio reacional, e as amostras foram analisadas utilizando espectrofotometria UV-Vis.

#### 4.6 RECICLAGEM DO CATALISADORES

O estudo da reciclagem do fotocatalisador foi conduzido com o objetivo de avaliar sua eficiência após o uso. O teste foi realizado sob as mesmas condições padrão adotadas neste trabalho, com um tempo de ativação de 45 minutos em uma solução de corante rodamina B. As medidas foram coletadas a cada 5 minutos, utilizando um espectrofotômetro UV-Vis. Foram realizados dois ciclos de reuso, devido à dificuldade na recuperação do catalisador após o uso.

**V.**

---

# **Resultados e discussão**

---

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

#### 5.1.1 Difração de raios-X

A difração de raios X foi utilizada para analisar a formação estrutural dos materiais, bem como para avaliar a cristalinidade e a possível formação de uma segunda fase no polímero de coordenação  $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ , no  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  e na heterojunção proposta  $\text{EuBDC/g-C}_3\text{N}_4$  (50/50), conforme ilustrado na Figura 11.

O padrão de difração apresentado no item a) da figura 11, corresponde ao sal dissódico ( $\text{Na}_2\text{BDC}$ ). Tendo em vista que o  $\text{EuBDC}$  e o composto de térbio ( $\text{TbBDC}$ ) são isoestruturais, as propriedades estruturais do polímero de coordenação formado pelos íons európio associado ao ânion BDC foram avaliadas utilizando a carta cristalográfica do  $\text{TbBDC}$  (CCDC 1241234). Esses resultados encontram-se ilustrados no item b), para o  $\text{TbBDC}$  e no item c) para o  $\text{EuBDC}$ , na Figura 11.

As linhas tracejadas pelas cores verde, amarela e rosa, foram atribuídos, respectivamente, aos materiais  $\text{TbBDC/EuBDC}$  e  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  puros. Tal abordagem metodológica foi adotada com o intuito de proporcionar uma comparação mais rigorosa entre os picos observados nos materiais puros e na heterojunção.

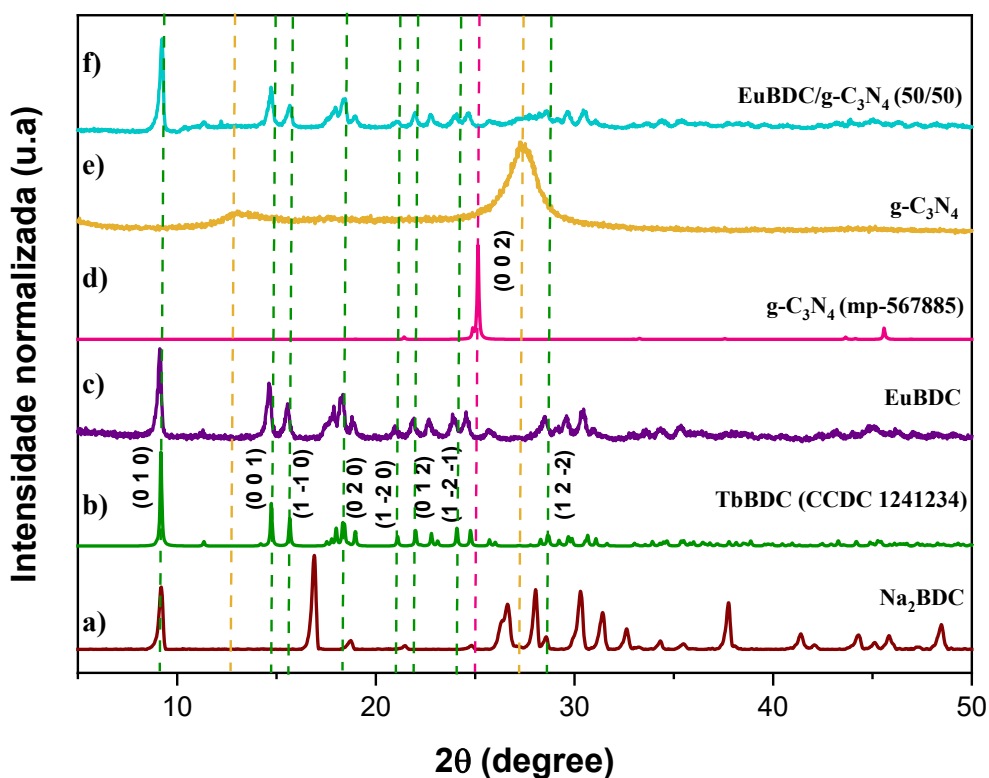


Figura 11: Padrão de difração dos materiais obtidos em temperatura ambiente: (a)  $\text{Na}_2\text{BDC}$ , (b)  $\text{TbBDC}$  (CCDC 1241234) (c)  $\text{EuBDC}$ , (d)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (mp-567885), (e)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  e (f)  $\text{EuBDC/g-C}_3\text{N}_4$  (50/50).

Na referida figura, são observados os índices de Miller (0 1 0), (0 0 1), (1 -1 0), (0 2 0), (1 -2 0), (0 1 2), (1 -2 -1) e (1 2 -2) do composto TbBDC, os quais apresentam semelhança com aqueles presentes no material EuBDC. Contudo, nota-se um leve deslocamento para ângulos de  $2\theta$  menores, sugerindo um possível incremento nos parâmetros de rede da estrutura com a incorporação do íon európio, conforme apresentado na Figura 13.

Esse comportamento foi igualmente relatado por (Elenkova *et al.*, 2024) em estudos envolvendo sínteses de Ln-MOFs, nos quais  $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Sm}$  e  $\text{Dy}$ , em associação ao ligante BDC.

Essa observação pode ser correlacionada à substituição do íon  $\text{Tb}^{3+}$  pelo íon  $\text{Eu}^{3+}$ , que apresenta um raio iônico relativamente maior. Embora o íon  $\text{Eu}^{3+}$  possua dois prótons a menos, ambos os íons são afetados pelo efeito de contração lantanídica, decorrente da carga nuclear efetiva. Na estrutura, cada íon európio encontra-se coordenado a duas moléculas de água e a seis átomos de oxigênio provenientes do ligante. (Calado *et al.*, 2022).

A formação da heterojunção foi avaliada por meio da comparação entre os difratogramas do EuBDC e do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, obtidos separadamente. Nesse contexto, analisou-se a influência da síntese do EuBDC na presença do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Ao avaliar os difratogramas dos materiais, nota-se um possível alargamento no difratograma da heterojunção EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50) em uma região semelhante ao plano observado no difratograma do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro, surgimento do pico (0 0 2), localizado em aproximadamente  $27,5^\circ$ , como mostrado a figura 12.

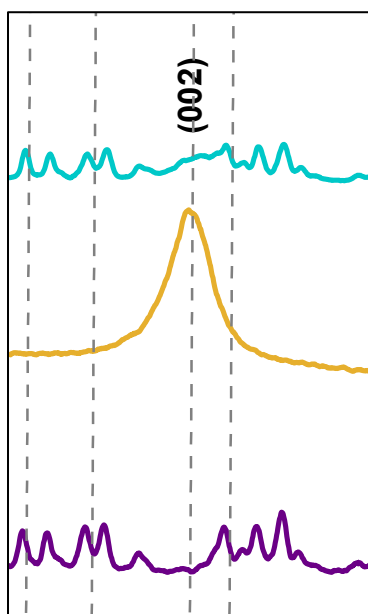


Figura 12: Padrão de difração dos materiais obtidos em temperatura ambiente: EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50); g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; EuBDC, com ampliação em 25-30 graus  $2\theta$ .



Esse padrão, característico do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, está associado à presença de estruturas aromáticas intercaladas, conforme descrito na literatura (da Silva *et al.*, 2023a). Observa-se que esse pico surge em uma região próxima à ilustrada na carta cristalográfica do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (mp-567885), apresentada no item e) da Figura 11.

A diferença observada entre os difratogramas da carta cristalográfica do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e do material sintetizado pode estar associada ao alargamento do plano (0 0 2), o que sugere um caráter amorfo do material. Os difratogramas isolado do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e a respectiva carta cristalográfica, encontra-se no item D do **APÊNCIDE A**

No padrão de difração referente ao EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, apresentado no item f) da figura 11, observa-se uma alta similaridade com o difratograma do EuBDC exibido no item c). Contudo, identifica-se um leve alargamento na região próxima a 27,5°, atribuído possivelmente à presença do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na estrutura, exibido na figura 12.

Ademais, os padrões de difração obtidos apresentam correspondência com os valores relatados na literatura (BARBOSA, 2016), evidenciando a ausência de formação de uma segunda fase na estrutura cristalina dos materiais analisados.

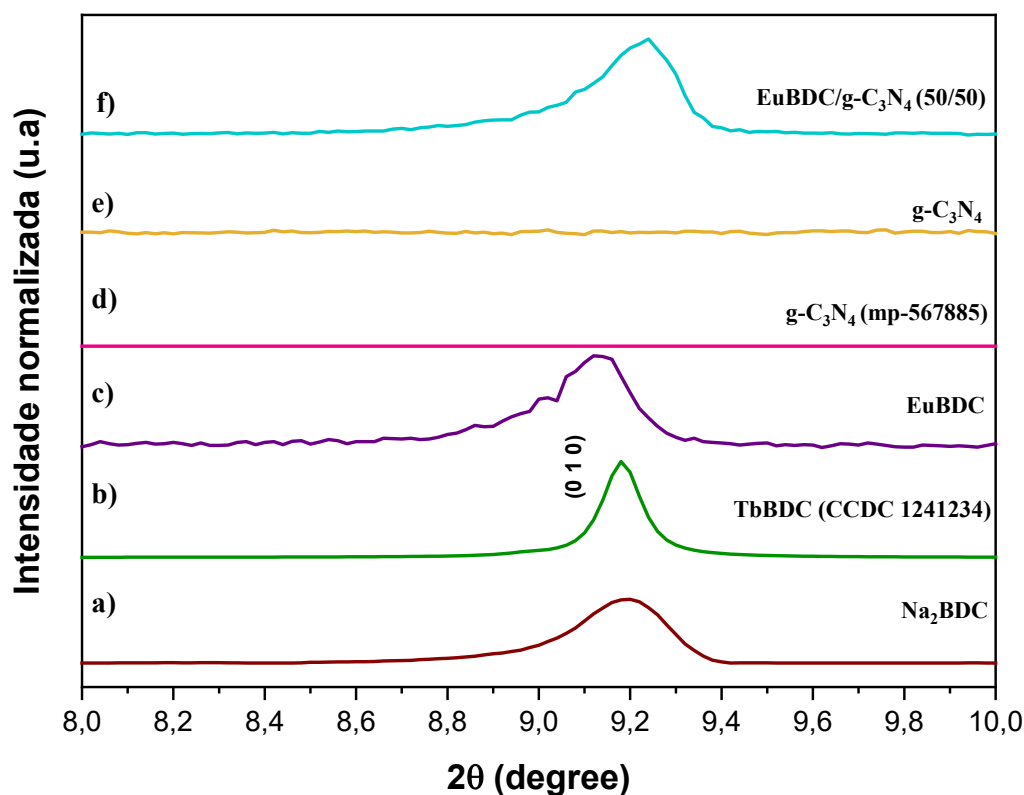


Figura 13: Padrão de difração dos materiais obtidos em temperatura ambiente: (a) Na<sub>2</sub>BDC, (b) TbBDC (CCDC 1241234) (c) EuBDC, (d) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (mp-567885), (e) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e (f) EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50), com ampliação em 8-10 graus 2θ.

### 5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os perfis vibracionais dos materiais foram analisados por meio de espectroscopia de absorção no infravermelho, conforme ilustrado na Figura 14. Os espectros obtidos revelam o comportamento vibracional das ligações químicas em quatro materiais distintos.

As bandas indicadas pelas linhas tracejadas em roxo e amarelo foram atribuídas, respectivamente, aos materiais EuBDC e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puros, permitindo uma análise mais detalhada da contribuição de cada componente na heterojunção.

No espectro apresentado no item a) da figura 14, referente ao ligante dissódico (Na<sub>2</sub>BDC), foram observadas bandas características na região de 1554 cm<sup>-1</sup>, atribuídas ao estiramento do grupo carbonila (C=O), e em 1379 cm<sup>-1</sup>, associadas ao estiramento simétrico do íon carboxilato (COO<sup>-</sup>). Adicionalmente, identifica-se uma banda em 740 cm<sup>-1</sup>, vinculada à deformação do anel aromático orto-substituído.

Já no espectro do EuBDC, representado no item b) da figura 14, nota-se a presença de bandas de absorção sobrepostas, apresentando um perfil semelhante ao do Na<sub>2</sub>BDC. Contudo, verifica-se um leve deslocamento das bandas para números de onda menores, o que sugere a formação da ligação Eu-O, conforme proposta.

Ademais, destaca-se a banda característica dessa ligação, localizada na região de 523 cm<sup>-1</sup>, em conformidade com relatos da literatura (Ritomar e Da Silva, 2021).

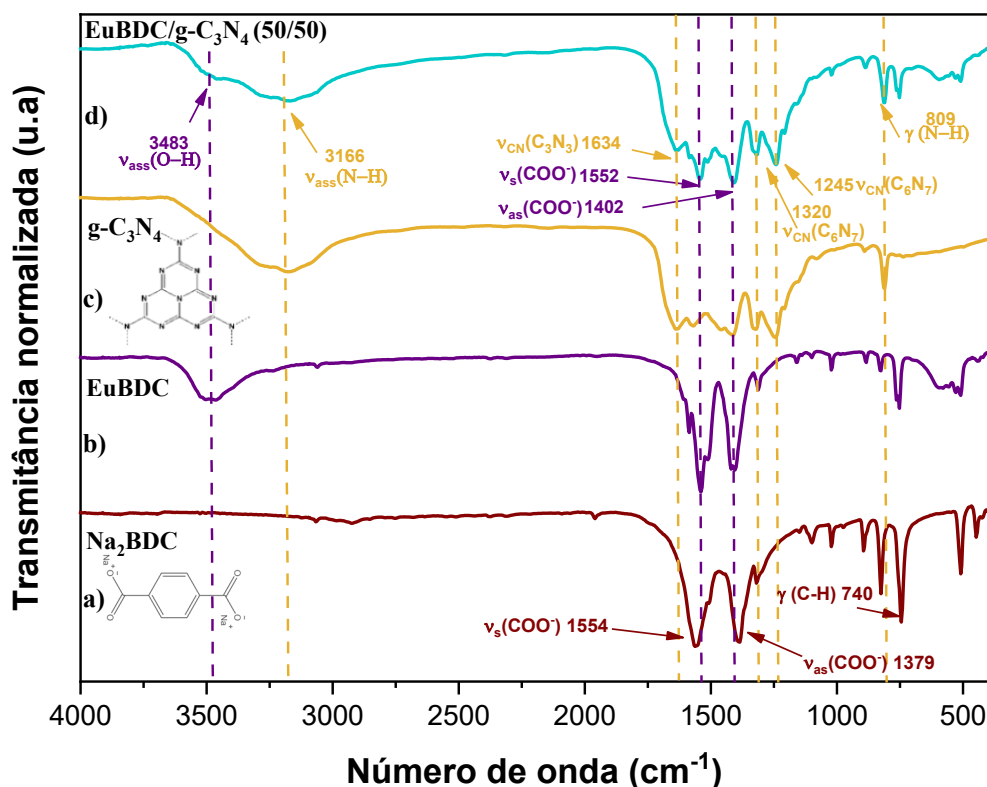


Figura 14: Espectro de FTIR dos materiais: (a) Na<sub>2</sub>BDC, (b) EuBDC, (c) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, e (d) EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50).

O espectro apresentado no item c) da figura 14, apresenta as vibrações características das ligações do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, destacando-se o estiramento assimétrico da ligação N-H em 3166 cm<sup>-1</sup>, o qual está associado a amins primárias, localizadas nas bordas terminais da estrutura, possivelmente são formadas a partir de ligações de grupos terminais de heptazina e amins secundárias localizadas no interior da rede polimérica (N-H<sub>2</sub>) (da Silva *et al.*, 2023b).

Observa-se ainda uma banda em 1634 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento das ligações C-N/C=N do anel aromático de triazina (C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>). As bandas localizadas em 1320 cm<sup>-1</sup> e 1245 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas aos estiramentos C-N/C=N nos anéis de heptazina, enquanto os sinais em 809 cm<sup>-1</sup> e 891 cm<sup>-1</sup> sugere, respectivamente, à deformação da ligação N-H fora do plano das unidades repetitivas aromáticas e à flexão das ligações C-N-C da triazina, conforme previamente relatado na literatura (Pareek *et al.*, 2018) (Da Silva *et al.*, 2023).

O espectro vibracional apresentado no item d) da figura 14, refere-se à formação da heterojunção EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.(50/50) Nessa análise, observa-se um estiramento na região de 3483 cm<sup>-1</sup>, o qual pode ser atribuído a duas possibilidades:

- (1) À presença da ligação O-H, originada das moléculas de água coordenadas diretamente ao íon lantanídeo na estrutura da MOF, ou

(2) à sensibilidade do equipamento ao meio, dado que, além das moléculas de água coordenada, o material pode conter moléculas de água de cristalização, uma vez que a síntese foi realizada em meio aquoso.

As demais absorções observadas no espectro do item d) da figura 14 coincidem com as regiões de absorção do perfil vibracional do **g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**, com a adição do estiramento da ligação Eu-O em 523 cm<sup>-1</sup>. Este pico é possivelmente atribuído à presença da MOF de európio na heterojunção, conforme corroborado pelo perfil apresentado no item b) da figura 14.

Todas as bandas de absorção discutidas estão resumidas na **Tabela 2**.

Tabela 2: Principais bandas de absorção no espectro de FTIR do material EuBDC/g-C<sub>3</sub>N.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Estiramento
3166 cm <sup>-1</sup>	Estiramento assimétrico N-H.
1634 cm <sup>-1</sup>	Estiramento C-N/C=N do anel aromático C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> .
1320 cm <sup>-1</sup> e 1245 cm <sup>-1</sup>	Estiramento C-N/C=N dos anéis heptazina.
809 cm <sup>-1</sup> e 891 cm <sup>-1</sup>	Sinal N-H da deformação e flexão C-N-C da triazina
3483 cm <sup>-1</sup>	Estiramento assimétrico O-H.
1552 cm <sup>-1</sup>	Estiramento simétrico do grupo COO <sup>-</sup>
1402 cm <sup>-1</sup>	Estiramento assimétrico do grupo COO <sup>-</sup>
523 cm <sup>-1</sup>	Estiramento da ligação Eu-O

5.1.3 Espectroscopia Raman

Os materiais foram analisados por meio da espectroscopia Raman, conforme ilustrado na Figura 15. Os valores representados pelas cores roxa e amarela, bem como pelas linhas tracejadas, foram atribuídos, respectivamente, aos materiais EuBDC e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puros.

Tal abordagem metodológica foi adotada com o intuito de viabilizar uma comparação mais rigorosa entre os picos observados nos materiais puros e na heterojunção.

O item a) da figura 15, apresenta o espectro da MOF EuBDC (representado pelo gráfico roxo). Em termos gerais, as MOFs exibem picos de baixa intensidade e um número restrito de bandas na espectroscopia Raman, sendo que a maioria dos modos vibracionais e picos observados está associada às características do ligante (Rao *et al.*, 2024).

Os picos característicos da ligação metal-ligante são frequentemente observados com deslocamentos Raman extremamente baixos, razão pela qual, para o composto EuBDC, não se observa a presença de picos relacionados à ligação Eu-O.

Os modos vibracionais situados em torno de  $1609\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos ao estiramento do grupo carbonila,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; a  $1450\text{ cm}^{-1}$ , à deformação do grupo O-H; a  $1139\text{ cm}^{-1}$ , ao estiramento do grupo CO, decorrente das espécies desprotonadas originadas do grupo hidroxila na estrutura do BDC; a  $864\text{ cm}^{-1}$ , à flexão do grupo CH, correspondente aos modos de flexão C-H do anel aromático; a  $627\text{ cm}^{-1}$ , à deformação C-C; e a  $275\text{ cm}^{-1}$ , ao estiramento do grupo C-COOH.

Todos os deslocamentos Raman mencionados estão de acordo com os valores previamente reportados na literatura (Sun *et al.*, 2017).

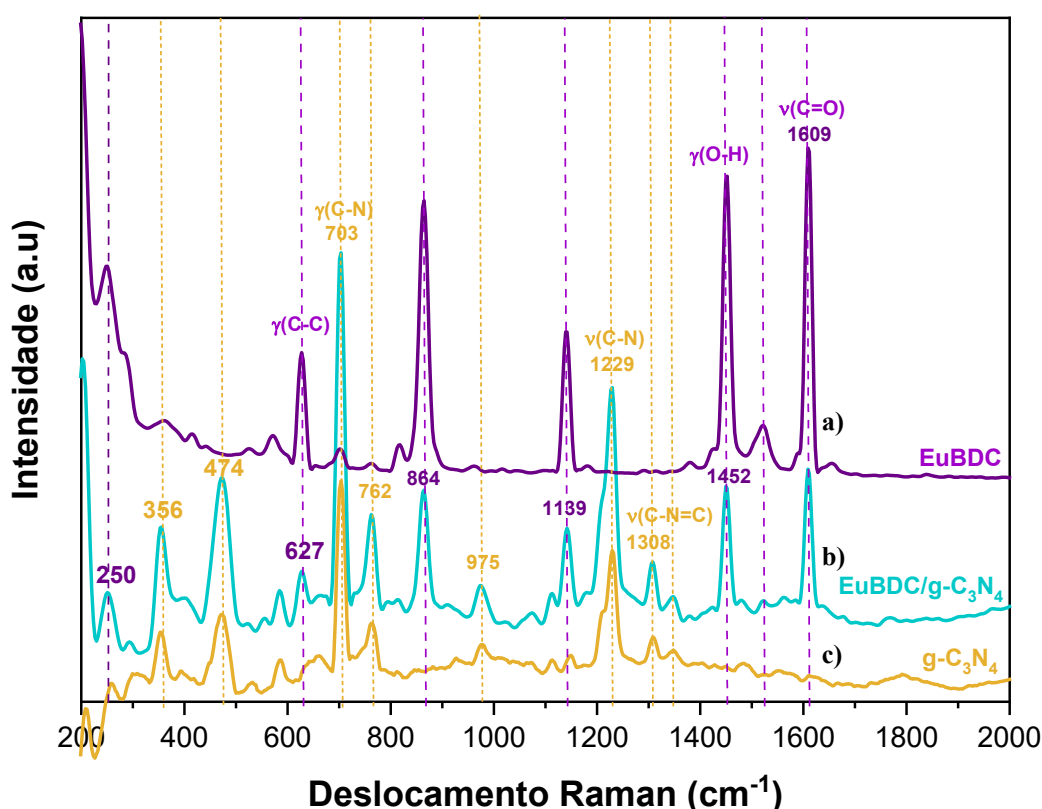


Figura 15: Espectros Raman dos materiais a) EuBDC b) EuBDC/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  e c) g- $\text{C}_3\text{N}_4$ .

O item c) a figura 15, apresenta o espectro do g- $\text{C}_3\text{N}_4$  (gráfico amarelo). O perfil do g- $\text{C}_3\text{N}_4$  é caracterizado por um elevado grau de ruído, decorrente dos defeitos de vacância, que possivelmente induzem desordem na superfície, conforme já relatado na literatura (Castro, 2024).

Os modos vibracionais em torno de  $1308\text{ cm}^{-1}$  e  $1229\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos aos estiramentos das ligações C-N=C na estrutura aromática e ao estiramento das ligações C-N nas

redes de triazina e heptazina do material, respectivamente. O pico em  $703\text{ cm}^{-1}$  está associado às deformações fora do plano das ligações C–N (Fan *et al.*, 2017).

O espectro do EuBDC/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  (50/50) (gráfico azul), apresentado no item b) da figura 15, apresenta picos correspondentes à presença da MOF EuBDC e do g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , ambos já discutidos.

Devido à presença do g- $\text{C}_3\text{N}_4$  na heterojunção, possivelmente a desordem do material aumentou em relação ao EuBDC puro, o que é evidenciado pela presença de ruídos no espectro azul. Todos os deslocamentos Raman do material EuBDC/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  estão expostos na Tabela 3.

Tabela 3: Principais deslocamento Raman do material EuBDC/g- $\text{C}_3\text{N}_4$ .

Deslocamento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Estiramento
1609 $\text{cm}^{-1}$	Estiramento C=O
1450 $\text{cm}^{-1}$	Deformação O-H
1308 $\text{cm}^{-1}$	Estiramento C-N=C
1229 $\text{cm}^{-1}$	Estiramento C-N
1139 $\text{cm}^{-1}$	Estiramento CO (espécies desprotonadas dos grupos OH)
864 $\text{cm}^{-1}$	Flexão C-H
703 $\text{cm}^{-1}$	Deformação fora do plano C-N
627 $\text{cm}^{-1}$	Deformação C-C
275 $\text{cm}^{-1}$	Estiramento do grupo (C-COOH)

## 5.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS

### 5.2.1 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis

As análises de espectroscopia UV-Vis foram realizadas nas amostras com o intuito de monitorar o comportamento de absorção dos materiais ao longo do espectro eletromagnético, com ênfase na região da luz visível.

As figuras 16 e 17 ilustram os perfis de absorção na faixa que abrange o ultravioleta (200 nm) até o final da região visível (800 nm). Esse procedimento permite observar o comportamento dos materiais, evidenciando a maneira como eles absorvem radiação.

Foram analisadas cinco amostras distintas: EuBDC,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , e os perfis das heterojunções propostas EuBDC/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  nas 3 composições distintas (60/40), (50/50) e (40/60). A Figura 16 apresenta o perfil de absorção do EuBDC, do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  e da heterojunção EuBDC/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (50/50).

O EuBDC exibe absorção na região do ultravioleta, com um pico máximo na faixa de 200 a 300 nm, e uma absorção mínima na região visível. Em contraste, a amostra de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , embora também apresente absorção máxima no ultravioleta, revela absorção na região visível, em torno de 450 nm, comportamento já relatado na literatura (Zhang *et al.*, 2015).

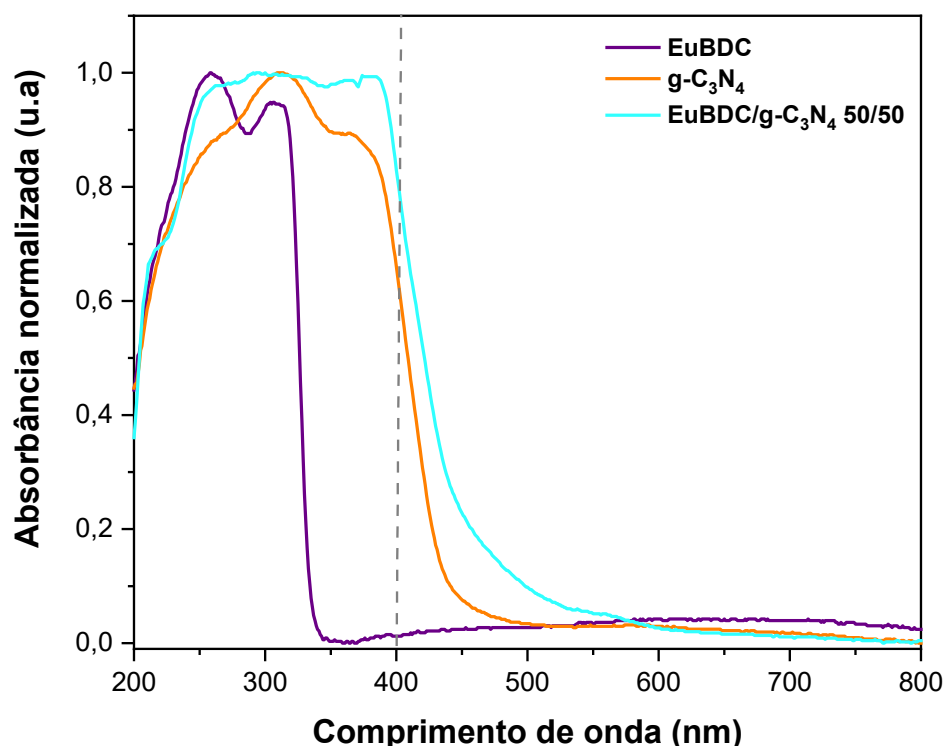


Figura 16: Espectros de absorção UV-Vis das amostras EuBDC,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  e EuBDC/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (50/50) na faixa de 200 a 800 nm.

O perfil da heterojunção EuBDC/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (50/50), proposta neste estudo, sugere que a combinação dos materiais foi capaz de ampliar a região de absorção da MOF, permitindo-lhe, dessa forma, absorver radiação na região do espectro visível. A faixa de absorção da heterojunção sugere um aumento em relação a absorção da MOF, como também do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .

A Figura 17 ilustra os perfis de absorção das três heterojunções sintetizadas. Todas as amostras apresentaram absorção na faixa de comprimento de onda correspondente à região

visível do espectro, sugerindo que a presença de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no material altera significativamente a forma como este interage com a radiação incidente.

Embora os perfis de absorção das amostras sejam relativamente semelhantes, a quantidade de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> incorporada ao material constitui um fator relevante. Foi sugerido qualitativamente um limite para essa incorporação, uma vez que a amostra com maior quantidade de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 60/40) demonstrou a menor absorção entre as diferentes composições analisadas.

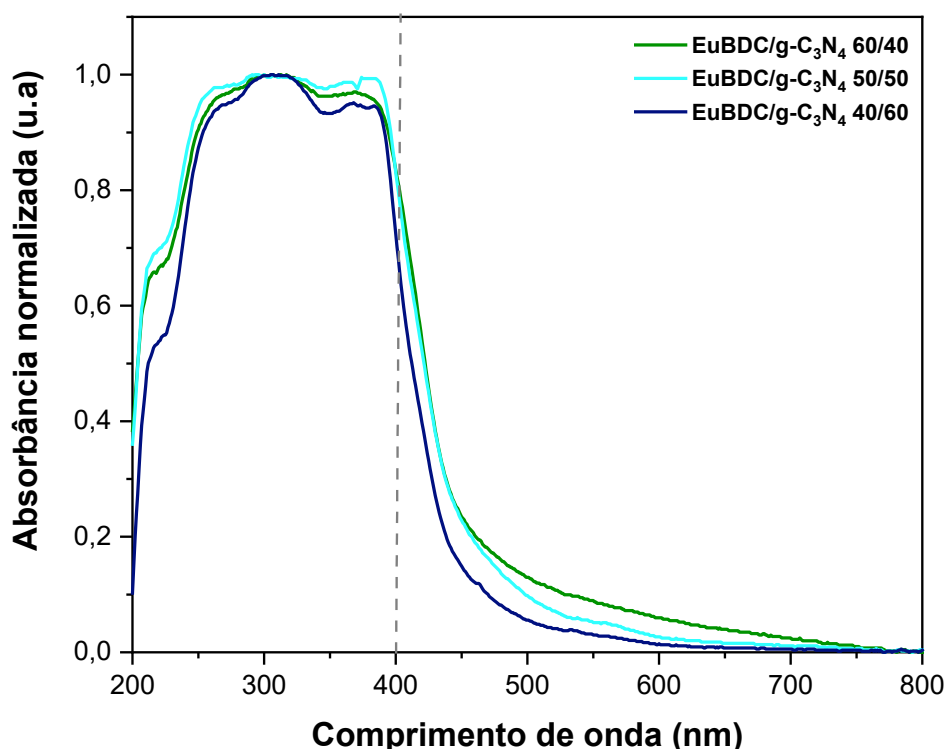


Figura 17: Espectros de UV-Vis das heterojunções EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nas composições 60/40, 50/50 e 40/60, na faixa de 200–800 nm

Os valores de *band-gap* dos materiais puros foram determinados por meio do método de Tauc. A Figura 18 apresenta os gráficos e os valores obtidos para cada amostra.

O valor do *band gap* calculado para o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, apresentado no item a) da figura 18, foi de 2,79 eV, valor este em concordância com o encontrado na literatura, de 2,72 eV (Rattan Paul e Nehra, 2021).

O *band gap* do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é descrito na literatura (Xu and Gao, 2012), como apresentando transições diretas e indiretas, dependendo da fase do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtida. Das sete fases de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> descritas, apenas a fase pseudocúbica e a fase g-h-triazina exibem um *band gap* direto, enquanto todas as demais cinco fases, incluindo o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, apresentam um *band gap* indireto permitido (Xu e Gao, 2012), com valor de  $n = 1/2$ .



Isso sugere que a transição de um elétron do ponto mais alto da banda de valência para o ponto mais baixo da banda de condução ocorre em valores de momento de onda (**k-point**) distintos.

O valor calculado para o *band gap* do EuBDC foi de 3,69 eV, conforme apresentado no item b) da figura 18. Essa energia está associada a materiais que absorvem radiação na região do ultravioleta, o que restringe sua aplicabilidade em fotocatalise utilizando radiação na região da luz visível. A literatura não reporta o valor de *band gap* para o EuBDC, o que limita a comparação do material.

No entanto, valores de *band gap* calculados para outras MOFs, variando o centro metálico, são descritos na literatura, como é o caso do Cu-BDC, com valor de 3,58 eV (Abdollahi *et al.*, 2022), do UiO-66 ( $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_{12}$ ) com valores variando entre 2,50 e 4,07 eV, e do MIL-125 ( $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{BDC})_6$ ) com valores variando entre 3,1 e 4,62 eV (Fabrizio *et al.*, 2022).

As MOFs contendo o ligante  $\text{BDC}^{2-}$ , descritas nos trabalhos mencionados, apresentam um *band gap* suficientemente elevado, corroborando com o valor obtido para o EuBDC.

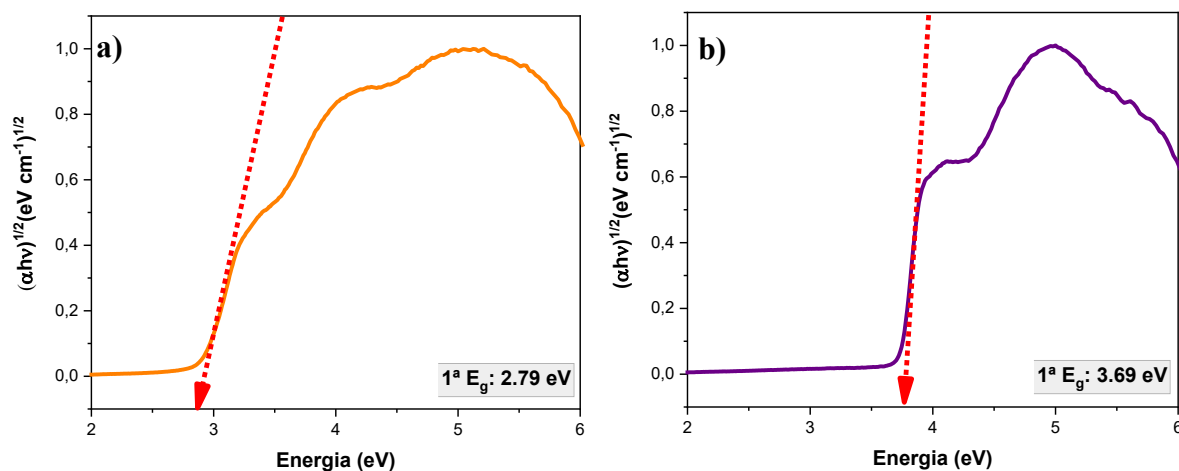


Figura 18: Energia de band gap do (a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e (b) EuBDC, determinada pelo método de Tauc

O *band gap* do EuBDC não é reportado na literatura, o que torna incerta a definição de sua natureza, seja ela direta ou indireta, sem a utilização de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Considerando que o centro metálico é um íon lantanídeo, espera-se que as transições envolvam elétrons do orbital *f* do íon. Essa característica torna a transição mais complexa (Vogel *et al.*, 2019), sugerindo um possível *band gap* indireto.

O cálculo do *band gap* das heterojunções, mostrado nos itens a), b), c) da Figura 19, foi realizado utilizando o mesmo procedimento empregado para as demais amostras. Os gráficos

foram apresentados dessa forma, embora haja incerteza quanto à natureza da transição dos elétrons. Todas as amostras sugeriram um *band gap* semelhante ao do nitreto de carbono, com pequenas diferenças nos valores obtidos.

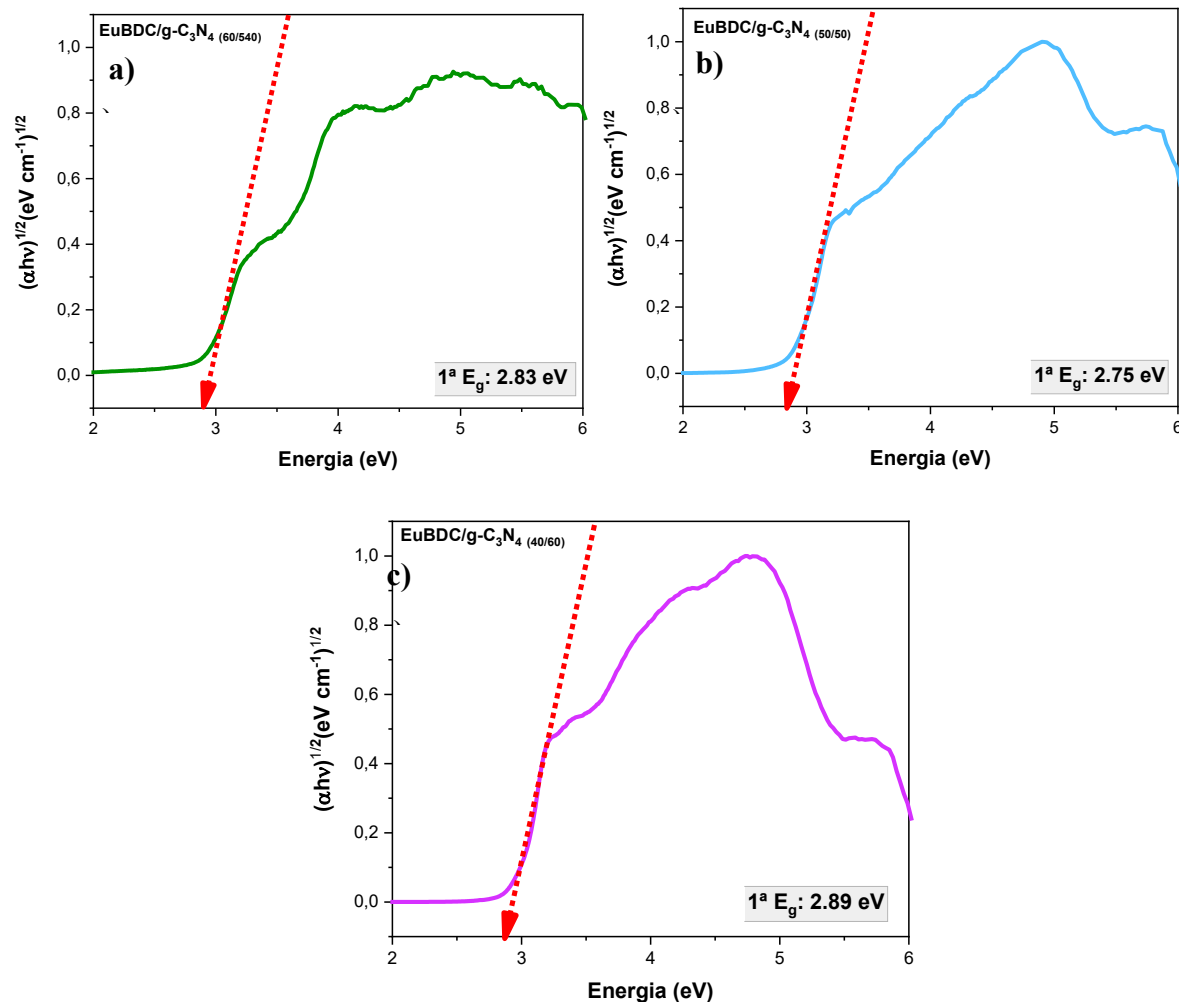


Figura 19: Gráficos do método de Tauc para determinação do band gap das amostras: (a) EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 60/40, (b) EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 50/50 e (c) EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 40/60

### 5.2.2 Espectroscopia de fluorescência

Foi realizado um ensaio de fluorescência nos sólidos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50) com o objetivo de monitorar a região de emissão máxima dos materiais. Para isso, ensaios de excitação e emissão foram conduzidos.

O comprimento de onda de excitação que favoreceu a emissão máxima dos materiais foi  $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$ , resultando em  $\lambda_{\text{emissão}} = 448 \text{ nm}$  para ambos os materiais, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50). A Figura 20 apresenta os espectros de emissão dos materiais sólidos.

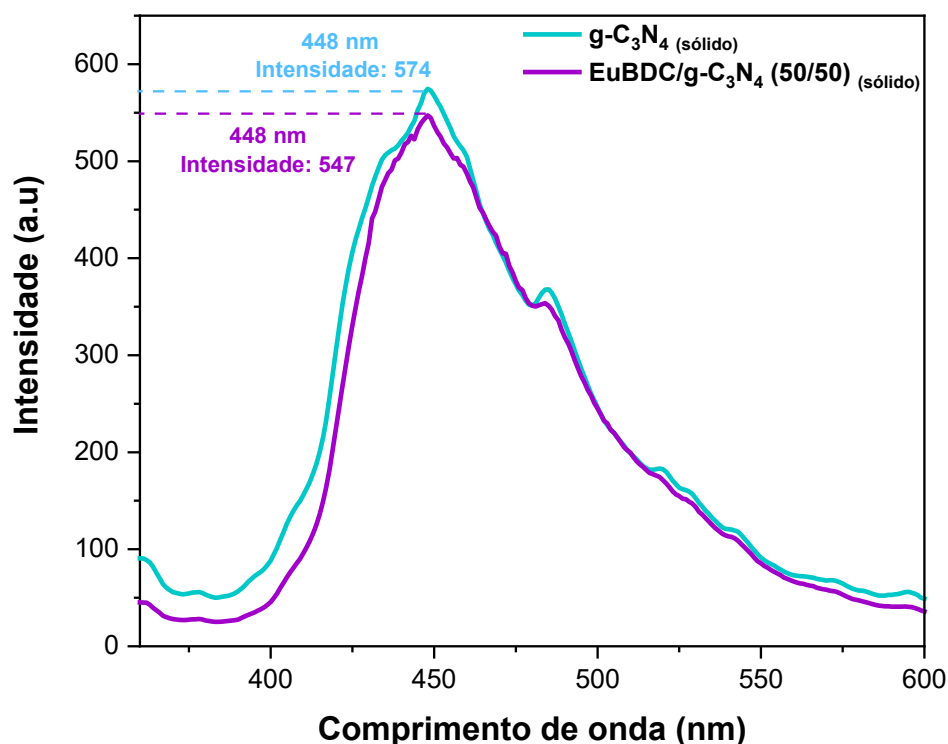
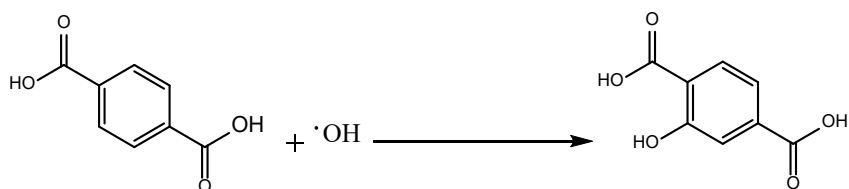


Figura 20: Espectro de emissão em 448 nm das amostras sólidas de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  e  $\text{EuBDC/g-C}_3\text{N}_4$ .

A análise de fluorescência do material também foi realizada em meio aquoso com o intuito de monitorar a geração de radicais hidroxila pelo catalisador  $\text{EuBDC/g-C}_3\text{N}_4$ , por meio da comparação do processo isolado em soluções na presença da molécula de ácido tereftálico (TA). A medição foi realizada com excitação em  $\lambda = 320 \text{ nm}$ , e a fluorescência foi monitorada em  $\lambda = 426 \text{ nm}$ , que corresponde à banda de fluorescência principal do 2-hidroxitereftálico (Teixeira *et al.*, 2019).

Esse processo ocorre devido à ação dos radicais hidroxilas ( $\text{OH}^\bullet$ ), espécies altamente reativas nos processos fotocatalíticos, que atacam a molécula de TA disponível no meio reacional, induzindo a formação do ácido 2-hidroxitereftálico, conforme ilustrado no Esquema 9.



Esquema 9: Reação do radical hidroxila com o TA e o ácido 2-hidroxitereftálico como produto.

A Figura 21 apresenta a relação entre a produção de radicais hidroxila nos materiais, de acordo com a intensidade. A imagem sugere uma maior geração de  $\bullet\text{OH}$  nos catalisadores em

comparação com a solução de ácido tereftálico (TA) sem nenhum catalisador (linha vermelha do gráfico).

Esse resultado sugere que os catalisadores  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  e  $\text{EuBDC}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  induzem a formação de uma quantidade considerável de radicais hidroxilas após 2h de exposição. Embora as intensidades dos materiais sejam semelhantes, a heterojunção promove uma maior geração de  $\text{OH}\cdot$ .

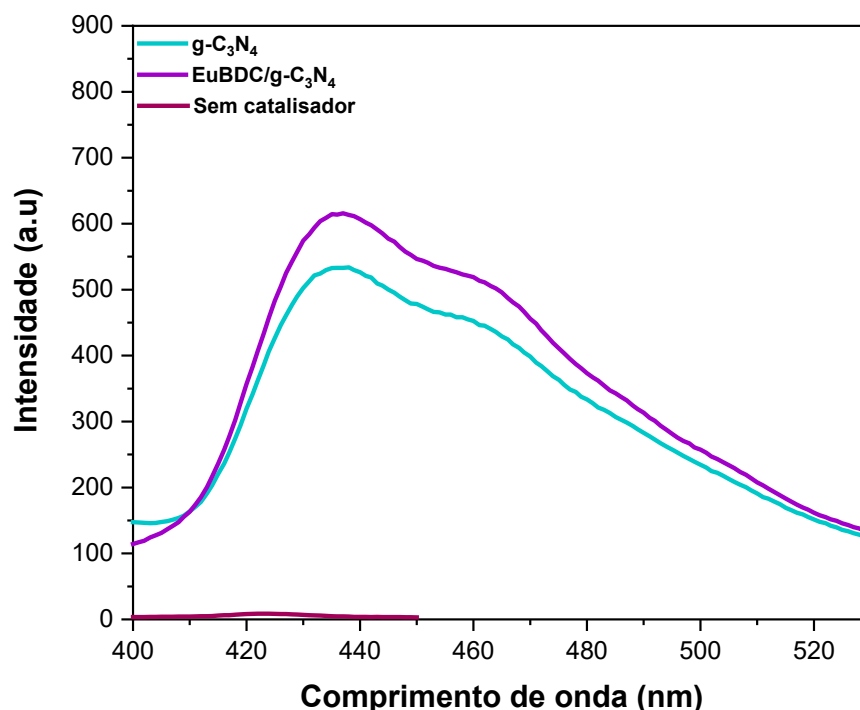


Figura 21: Espectro de fluorescência dos materiais  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  e  $\text{EuBDC}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  na presença de TA

### 5.3 ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA

#### 5.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As propriedades termogravimétricas dos materiais ( $\text{EuBDC}$  e a heterojunção  $\text{EuBDC}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  (50/50)) foram investigadas a partir das curvas de TGA, apresentadas nas Figuras 22 e 23, em uma faixa de temperatura de 30 °C a 800 °C.

As curvas de DTA foram plotadas em consonância com as curvas de TGA, as quais fornecem informações sobre eventos críticos durante o aquecimento.

A curva referente ao  $\text{EuBDC}$ , mostrada na Figura 22, revela um evento térmico de perda de massa na faixa de temperatura de 100 °C a 200 °C, com uma perda aproximada de 8,98%.

Esse evento está associado à perda da água, sugerindo a presença de água de coordenação na estrutura final do material, conforme relatado na literatura (Barbosa, et al., 2016), na qual a água de coordenação é liberada da estrutura em torno de 120 °C.

Um segundo evento, na faixa de 350 °C a 600 °C, sugere a decomposição do ligante orgânico, com uma taxa percentual de perda de 49,85%.

As MOFs apresentam elevada estabilidade térmica, sendo que a perda do ligante geralmente ocorre em temperaturas elevadas, entre 400 °C e 500 °C, com variações atribuídas às propriedades específicas dos ligantes (Liu, Sun e Liu, 2016). Após o aquecimento a temperaturas superiores a 600 °C, observa-se a formação dos óxidos metálicos de európio.

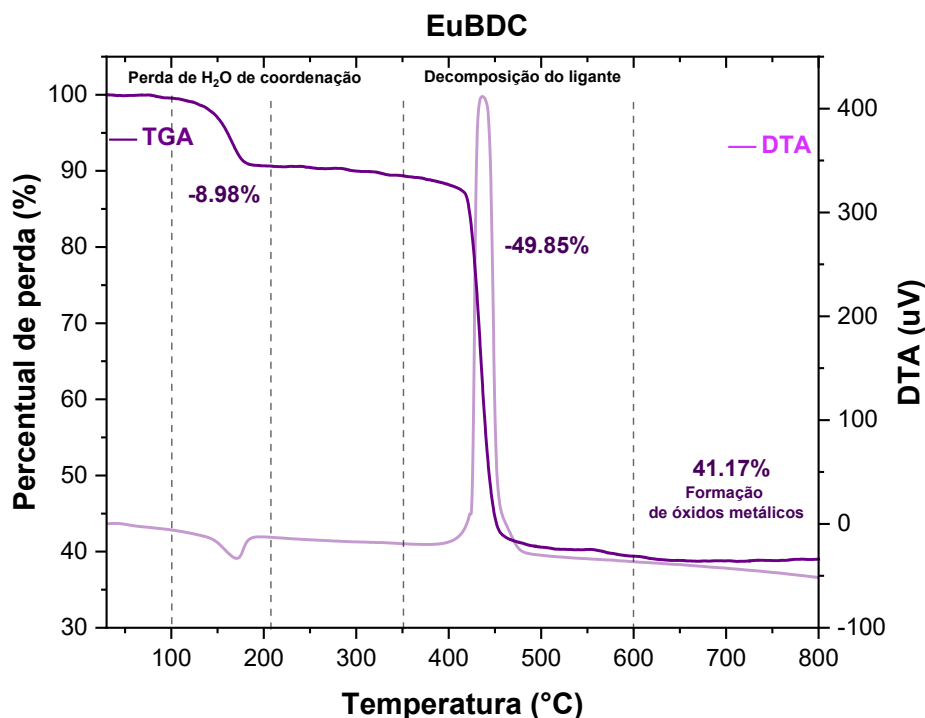


Figura 22: Análise termogravimétrica do polímero de coordenação EuBDC na faixa de 30 a 800 °C sob atmosfera de ar sintético.

No termograma, são observados dois eventos térmicos: o primeiro, associado a um processo endotérmico, no qual o calor fornecido é absorvido pela amostra, levando à perda da água de cristalização; e o segundo, relacionado a um processo exotérmico, correspondente à decomposição do ligante.

A curva termogravimétrica referente à heterojunção EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50), apresentada na Figura 23, evidencia um evento térmico na mesma faixa de temperatura observada para o material EuBDC, com uma perda de massa de 5,04%, atribuída também à eliminação da água de coordenação. O percentual de perda de massa nessa região é inferior ao registrado para a MOF isolada, sugerindo uma menor quantidade água na estrutura da heterojunção.

Um segundo evento térmico ocorre na faixa de 350 °C a 500 °C, exibindo um perfil termogravimétrico semelhante ao do EuBDC, o que sugere a decomposição do ligante, acompanhada por uma perda de massa de 60,06%.

Um terceiro evento térmico é evidenciado na faixa de 500 °C a 600 °C, exibindo um perfil termogravimétrico diferente ao do EuBDC, acompanhada por uma perda de massa de 14,49%, o que sugere que possivelmente o surgimento desse evento está relacionado a presença do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no material.

É importante destacar que, embora a região do segundo evento, esteja associada à decomposição do ligante, essa degradação pode não ocorrer de forma completamente distinta da perda de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na estrutura. Isso sugere que, além da saída do BDC, a eliminação de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> também pode ocorrer nessa faixa de temperatura, estendendo-se para valores ainda mais elevados.

A literatura (FREITAS, 2022) descreve metodologias para a obtenção de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a temperaturas inferiores a 600 °C, uma vez que esse valor corresponde ao limite de decomposição total do material. No entanto, isso não significa que em temperaturas mais baixas não ocorra uma degradação parcial.

Os picos críticos observados na curva de DTA correlacionam-se com os eventos previamente discutidos na análise de TGA. O primeiro evento evidencia um processo endotérmico, enquanto o segundo e o terceiro eventos estão associados a processos exotérmicos.

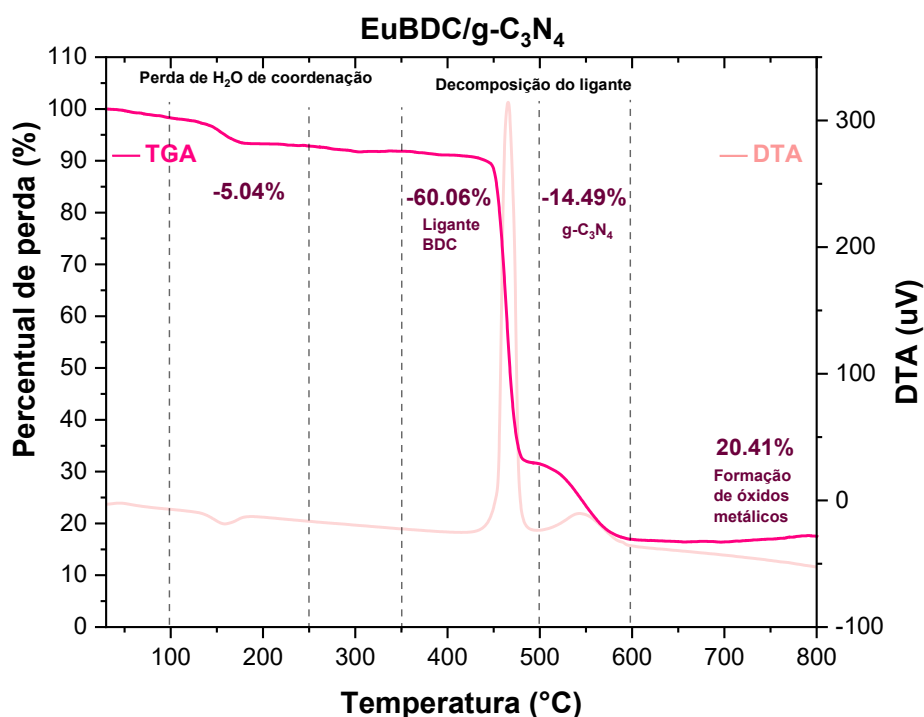


Figura 23: Análise termogravimétrica da heterojunção EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> realizada de 30 a 800 °C sob atmosfera de ar sintético.

Ao comparar os termogramas apresentados, torna-se evidente uma diferença na região de 500 °C, a qual pode ser associada à presença do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Observa-se também um possível incremento na estabilidade térmica do material com a inclusão do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, uma vez que, no perfil termogravimétrico da MOF EuBDC, a perda de massa mais significativa se inicia em torno de 400 °C, enquanto, no perfil da heterojunção, essa transição ocorre apenas após 450 °C.

As formações de óxidos de európio nos materiais analisados apresentam diferenças em termos de percentual de massa residual. Para a MOF EuBDC, verifica-se a formação de 41,17% de óxido de európio residual.

Em contraste, na análise da heterojunção EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, esse valor é reduzido para 20,41%, o que pode ser atribuído à menor quantidade de MOF presente na heterojunção.

Com base nos valores obtidos por cálculos teóricos e nos dados fornecidos pela análise termogravimétrica, foi possível sugerir a fração percentual dos componentes presentes no material, conforme apresentado na tabela 4.

É importante destacar que os cálculos foram realizados considerando a contribuição dos elementos a partir da fração molar do material. Nesse sentido, assumiu-se que a massa molar do composto corresponde a 100%, permitindo, assim, a determinação da porcentagem de cada componente presente na massa final do material em uma estequiometria 1:1.

O resíduo observado refere-se à formação do óxido metálico Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dessa forma, a partir de cálculos teóricos, determinou-se que a fração residual do material corresponde a 40,5%.

Tabela 4: Valores teóricos e experimentais relativos à presença das espécies no material eubdc.

	Perda de massa (%)		Resíduo (%)
	H <sub>2</sub> O	BDC	Óxido de Európio
<b>TEÓRICO</b>	8,29	51,66	40,05
<b>EXPERIMENTAL</b>	8,98	49,85	41,17

O mesmo procedimento para a determinação da contribuição molar dos elementos na heterojunção foi realizado, considerando agora metade da contribuição do óxido de európio, uma vez que a composição final resulta da mistura de dois materiais. Os valores referentes ao percentual das espécies presentes estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5: Valores teóricos e experimentais relativos à presença das espécies no material EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

	Perda de massa (%)		Resíduo (%)
	H <sub>2</sub> O	BDC + g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Óxido de Európio
<b>TÉORICO</b>	7,50	72,50	20,00
<b>EXPERIMENTAL</b>	5,04	74,55	20,41

### 5.3.2 Potencial Zeta ( $P_{zc}$ )

A análise do potencial zeta das espécies desempenha um papel fundamental para compreender diversas aplicações, especialmente no que tange à eficiência e à estabilidade dos materiais. O estudo das interações eletrostáticas entre as partículas e a superfície dos materiais em diferentes ambientes aquosos é imprescindível para avaliar o comportamento de agregação dessas partículas (Dong *et al.*, 2019).

A Figura 24 apresenta a potencial de carga da superficial do material EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50) em função do pH, variando de 1 a 13 em incrementos de 2 unidades.

Observa-se que a amostra apresenta uma superfície predominantemente carregada negativamente ao longo de toda a faixa de pH, com valores que oscilam entre -2,57 mV em pH 1 e -56,7 mV em pH 13, o que sugere que o material encontra-se desprotonado em todas as condições analisadas.

Ressalta-se, no entanto, que as MOFs apresentam estabilidade limitada em meios altamente ácidos ou extremamente alcalinos, sugerindo que, em condições de pH extremos (pH < 3 e pH > 9), os materiais possivelmente já tenham sofrido degradação.



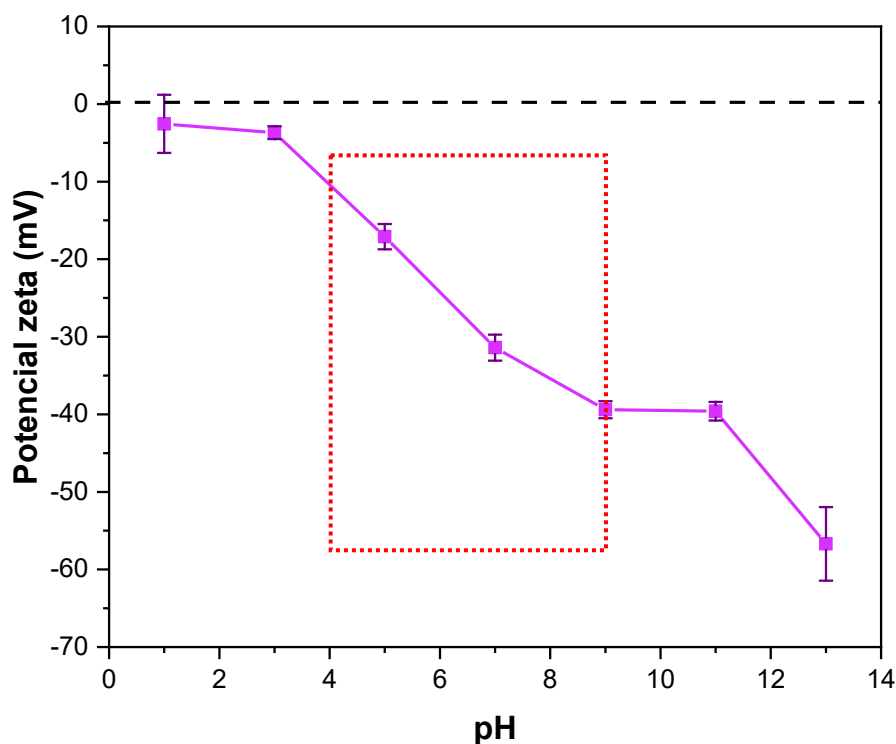


Figura 24: Potencial zeta da amostra EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50) em função do pH.

O comportamento exibido no gráfico apresentado assemelha-se ao descrito por Liu et al., 2017 para amostras de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em valores de pH < 5, sugerindo que a heterojunção proposta pode ter promovido alterações no potencial de carga da superfície do material em condições de pH neutro e ácido.

Essa modificação está provavelmente associada à presença de grupos carboxilatos, que apresentam elevada suscetibilidade à dissociação em função das variações nos valores de pH. O sinal negativo observado na superfície do material pode ser atribuído ao processo de desprotonação do ligante BDC<sup>2-</sup> (Sun *et al.*, 2014).

## 5.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

### 5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

A morfologia das amostras puras e da heterojunção (EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50)) foi analisada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), conforme ilustrado na Figura 25. A morfologia do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é amplamente descrita na literatura e, sob condições de tratamento térmico, é possível modificar a sua superfície e estrutura.

Nos itens a) e b) da figura 25, supõem-se um aglomerado de partículas dispostas em camadas finas, corroborando com a estrutura bidimensional do material reportada na literatura (da Silva *et al.*, 2023a).

O g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é um material semelhante ao grafite, no qual a unidade triazina está conectada ao grupo amino planar por forças de Van der Waals fracas (Gao et al., 2021). Esse espalhamento das camadas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> provavelmente decorre do processo de esfoliação térmica, no qual a amostra é submetida a uma segunda queima, promovendo a esfoliação (2ª etapa da síntese) e possivelmente aumentando, assim, a área superficial de cada camada (Castro, 2024).

A morfologia do material g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pode estar diretamente relacionada à temperatura de síntese durante o preparo. Uma morfologia semelhante, obtida pelo mesmo método de síntese, foi reportada na literatura por (da Silva *et al.*, 2023a).

As análises morfológicas do EuBDC, apresentadas nos itens c) e d) da figura 25, sugere estruturas que se assemelham a microcristais com formato cilíndrico-floral e agregados menores.

As partículas sinalizam uma boa homogeneidade na forma, com um tamanho médio de partícula de 2,8, valor obtido por meio do software ImageJ, esse valor que pode estar relacionado ao método de síntese adotado (Calado *et al.*, 2022).

Nas análises da heterojunção, mostradas nos itens e) e f), observa-se uma modificação na morfologia da MOF quando sintetizada na presença do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A síntese da heterojunção provavelmente dificultou a formação do EuBDC com a mesma morfologia observada quando o material é sintetizado isoladamente, resultando em partículas menores, com formas distorcidas e não homogêneas.

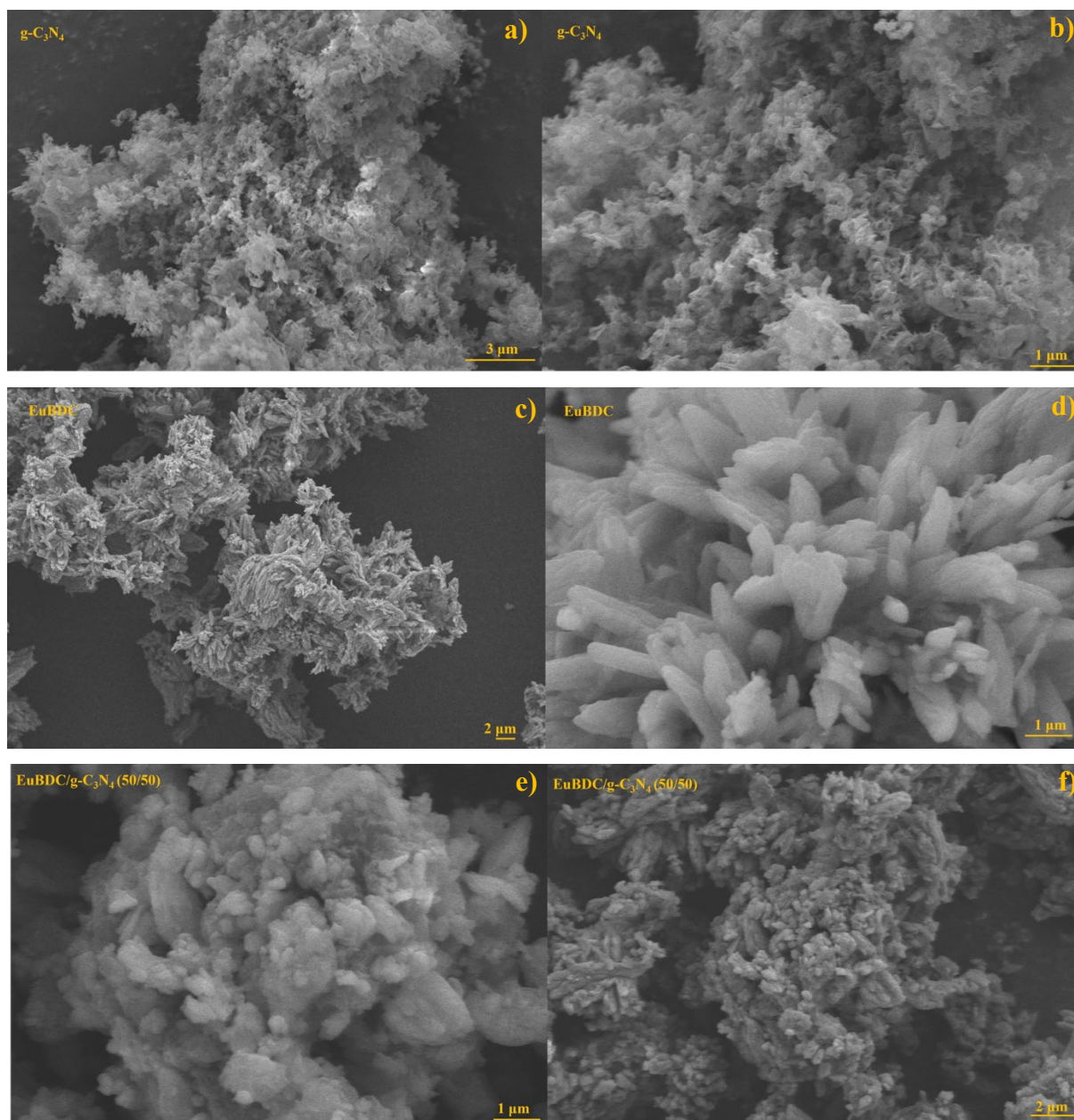


Figura 25: Imagens de MEV dos pós: (a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a 3 μm, (b) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a 1 μm, (c) EuBDC a 2 μm, (d) EuBDC a 1 μm, (e) EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50) a 2 μm e (f) EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50) a 1 μm.

#### 5.4.2 Espectroscopia de Dispersão de Elétrons (EDS)

O espectro de energia de dispersão de elétrons, permite a análise da composição elementar do material em pó, utilizando o acoplamento com a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 26, são apresentados os picos característicos correspondentes aos elementos detectados no material EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50).

Os espectros de dispersão de elétrons das demais amostras encontram-se no APÊNDICE C.

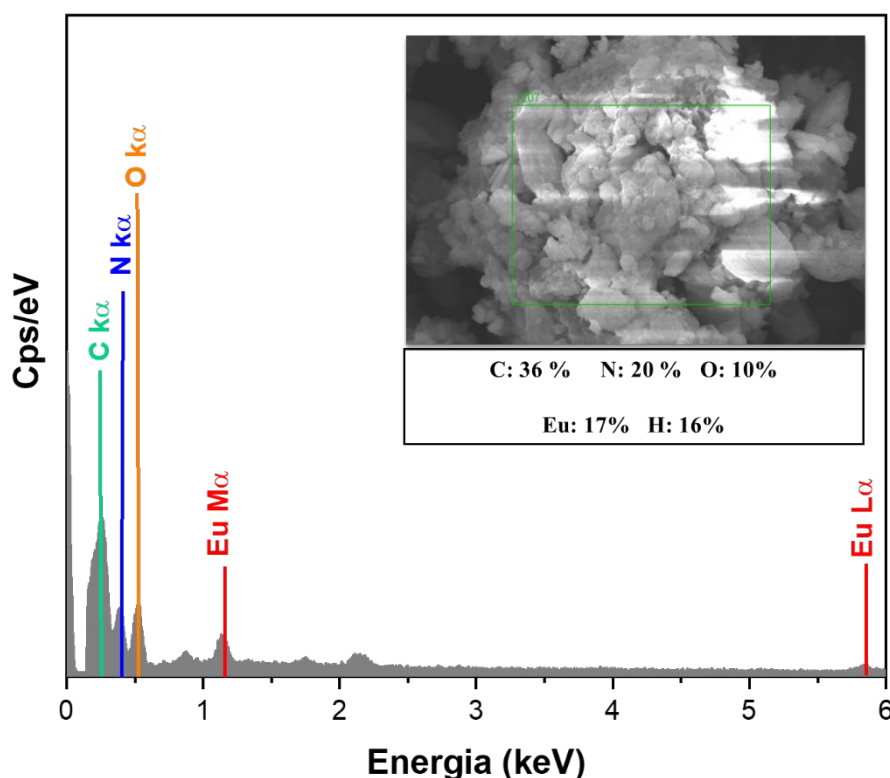


Figura 26: Espectro de EDS da amostra EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50) e composição elemental da superfície analisada

Os picos detectados no espectro de EDS estão associados às transições  $K\alpha$ , que correspondem a movimentos eletrônicos de uma camada externa (camada L) para uma vacância na camada interna (camada K).

No caso do elemento európio, foram identificados dois picos relacionados às transições  $M\alpha$  e  $L\alpha$ , com energias de 1,15 keV e 5,85 keV, respectivamente. Essas transições representam, respectivamente, o preenchimento de uma vacância na camada M por um elétron da camada N e de uma vacância na camada L por um elétron da camada M.

O surgimento de picos associados a transições entre camadas mais afastadas do núcleo é justificado pelas propriedades características do európio, que, por ser um elemento de número atômico elevado ( $Z = 63$ ), apresenta predominantemente transições na linha espectral L.

As regiões correspondentes a essas transições foram validadas por meio da tabela de energias de EDS disponibilizada pela JEOL Serving Advanced Technology (JOEL Serving Advanced Technology).

O perfil obtido está em concordância com os picos reportados na literatura (Safaei-Ghomi, Akbarzadeh e Teymuri, 2019) para heterojunções baseadas em g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, que apresentam picos característicos de carbono e nitrogênio em regiões similares. Além disso, os picos

associados à outra fração da heteroestrutura também foram identificados, incluindo aqueles correspondentes ao oxigênio e ao európio, conforme observado neste estudo.

As porcentagens dos elementos presentes na porção analisada da amostra indicaram 36,53% de carbono. Essa contribuição pode ser atribuída a duas fontes principais: o carbono presente no ligante da MOF (BDC) ou as unidades estruturais de carbono pertencentes ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. As quantidades de oxigênio, hidrogênio e európio estão associadas à participação da MOF na heterojunção, enquanto o nitrogênio é proveniente exclusivamente do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

As associações das porcentagens obtidas nesta análise podem ser utilizadas como base para uma possível comparação com as previsões teóricas, que sugerem uma participação de 50% para cada material na heterojunção.

A análise revelou uma porcentagem de 17,27% de európio, 9,92% de oxigênio e 15,92% de hidrogênio. Considerando que esses elementos são originários exclusivamente da MOF na estrutura final, essa fração corresponde a um total de 43,11% de MOF, enquanto a contribuição do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seria de 56,53%.

Contudo, esses resultados não são inteiramente precisos, uma vez que a participação do carbono inclui contribuições de ambos os materiais.

## 5.5 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

### 5.5.1 Determinação da Composição de Massa Ideal da Heterojunção EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

O ensaio fotocatalítico foi conduzido com o objetivo de determinar a composição de massa da heterojunção que apresenta o melhor desempenho, visando sua aplicação em processos fotodegradativos. Antes do início dos testes, assegurou-se o equilíbrio de adsorção-desorção ao manter os materiais em condições controladas por 30 minutos no escuro.

A avaliação do desempenho fotocatalítico foi realizada com base em parâmetros comparativos: razão  $C_t/C_0$ , razão  $C_t/C_i$ , porcentagem de fotodegradação e os dados cinéticos do processo. Os ensaios foram conduzidos utilizando o corante Rodamina B, preparado em uma solução aquosa com concentração teórica inicial de 10 ppm (10 mg/L) e pH 6,5.

A figura 27, apresenta a evolução da razão  $C_t/C_0$  para os cinco materiais desenvolvidos neste estudo, considerando os tempos de reação  $t=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40$  e 45 minutos. Esse gráfico ilustra a variação da concentração do corante ao longo do tempo em relação à concentração inicial ( $t=0$ ).

A análise dos dados revela que,  $t=20$  minutos, os catalisadores EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (60/40) e EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (40/60) apresentam desempenhos semelhantes quanto à razão  $C_t/C_0$ . No

entanto, a partir desse tempo, observa-se uma redução mais acentuada na razão  $C_t/C_0$  para o catalisador EuBDC/g- $C_3N_4$  (60/40) em comparação ao EuBDC/g- $C_3N_4$  (40/60).

Adicionalmente, o catalisador EuBDC/g- $C_3N_4$  (50/50) apresenta uma diferença significativa na razão  $C_t/C_0$  já a partir de  $t = 5$  minutos, apresentando um comportamento distinto em relação aos demais.

O g- $C_3N_4$  puro apresenta um desempenho fotocatalítico semelhante em comparação aos demais catalisadores. Por outro lado, o EuBDC puro não promoveu alteração na concentração do corante, corroborando os resultados da análise do *band gap*, os quais sugerem que sua absorção de energia está restrita à região do ultravioleta.

Adicionalmente, foi realizado um ensaio de fotólise para confirmar que a degradação observada resulta da ação dos catalisadores presentes no meio reacional. Além do ensaio de fotólise conduzido seguindo o padrão dos experimentos, também foi realizado um ensaio adicional com um tempo de 5 horas, sendo o processo monitorado a cada 1 hora, cujo espectro se encontra no **APÊNDICE A**

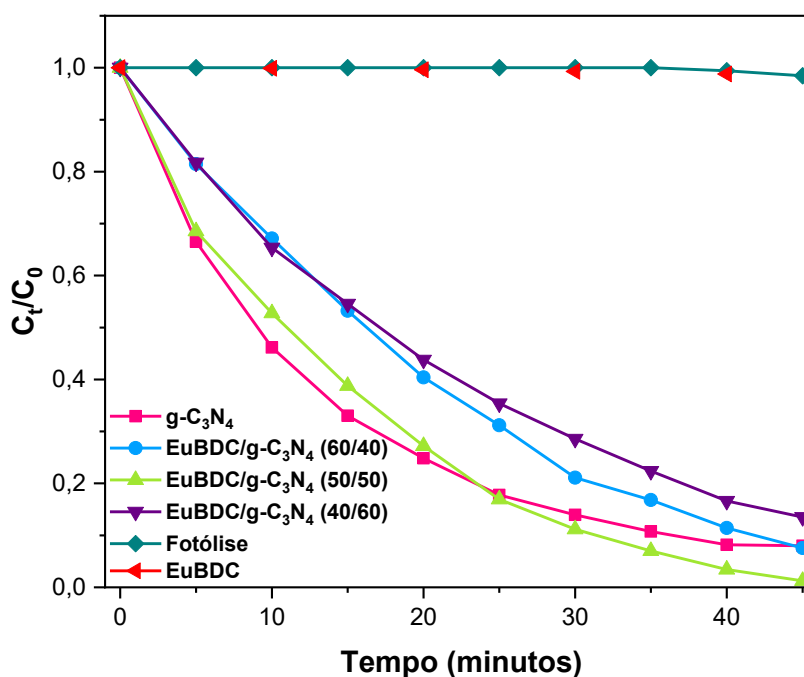


Figura 27: Relação de  $C_t/C_0$  dos fotocatalisadores EuBDC/g- $C_3N_4$  (60/40), EuBDC/g- $C_3N_4$  (50/50), EuBDC/g- $C_3N_4$  (40/60), EuBDC, g- $C_3N_4$  e fotólise.

O gráfico a seguir permite avaliar o comportamento do catalisador na ausência de luz, sendo essa metodologia empregada para quantificar o processo de adsorção do corante na superfície do material

A figura 28 apresenta o perfil gráfico dos catalisadores em relação à razão  $C_t/C_i$ , na qual  $C_i$  representa a concentração inicial da solução de rodamina na ausência de catalisador e sem a influência de processos de adsorção ou fotodegradação.

A análise do gráfico revela uma discrepância significativa na quantidade de corante adsorvida na superfície do  $g-C_3N_4$ .

A introdução de heterojunções reduziu expressivamente o processo de adsorção, com valores de adsorção de 24,16%, 23,6% e 10,68% para EuBDC/ $g-C_3N_4$  (50/50), EuBDC/ $g-C_3N_4$  (40/60) e EuBDC/ $g-C_3N_4$  (60/40), respectivamente. Assim, a fração remanescente do corante foi direcionada para o processo de fotodegradação. Esses resultados sugerem que a adsorção ocorre devido à presença de  $g-C_3N_4$ , uma vez que a diminuição da sua composição nas heterojunções resulta em menor adsorção do corante, embora os resultados não apresentem uma relação linear expressiva.

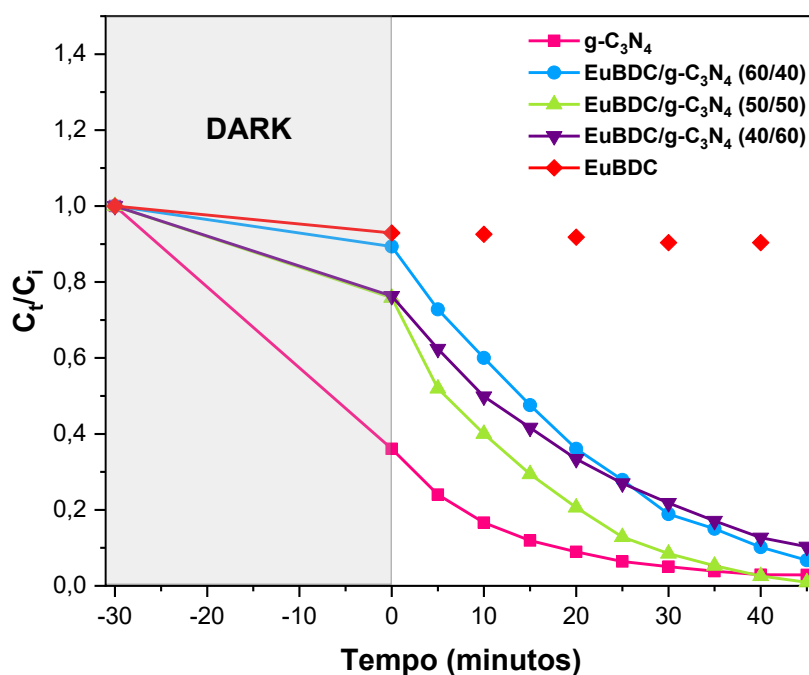


Figura 28: Relação de  $C_t/C_i$  dos fotocatalisadores EuBDC/ $g-C_3N_4$  (60/40), EuBDC/ $g-C_3N_4$  (50/50), EuBDC/ $g-C_3N_4$  (40/60), EuBDC e  $g-C_3N_4$ .

A figura 29, apresenta a porcentagem de fotodegradação dos catalisadores analisados. Todos os materiais apresentaram desempenho satisfatório no processo fotodegradativo, com destaque para EuBDC/ $g-C_3N_4$  (50/50), que atingiu uma eficiência de 96,7%, seguido por EuBDC/ $g-C_3N_4$  (60/40) (92,4%),  $g-C_3N_4$  puro (92%) e EuBDC/ $g-C_3N_4$  (40/60) (86,5%). No entanto, o EuBDC puro não exibiu atividade fotodegradativa.



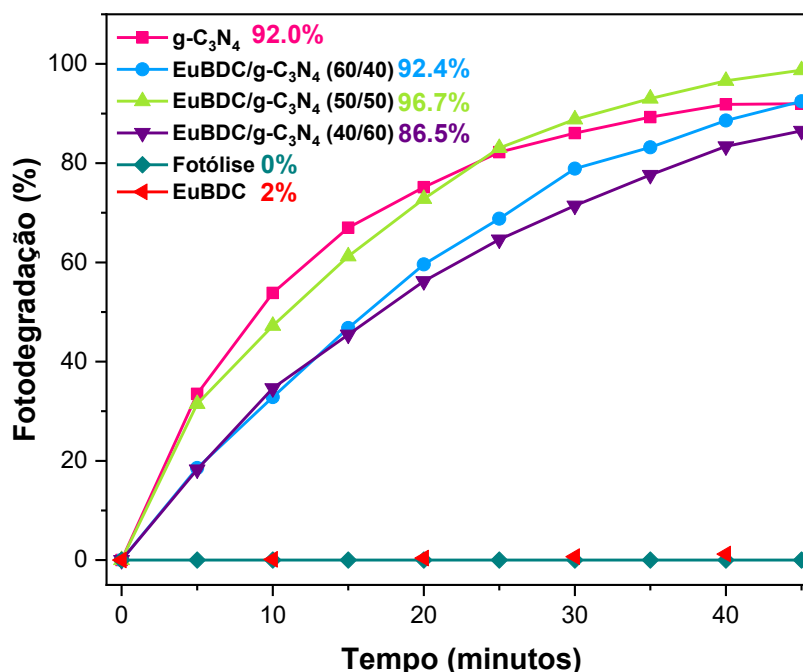


Figura 29: Taxa de fotodegradação dos fotocatalisadores EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nas composições 60/40, 50/50 e 40/60, além de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro e do processo de fotólise.

A figura 30, apresenta os dados cinéticos dos processos fotocatalíticos, em que cada ponto corresponde a uma medida realizada em um tempo distinto. A curva foi construída a partir de 10 medições, sendo o ajuste linear obtido após o tratamento dos dados.

Os catalisadores analisados apresentaram uma linearidade relativa, conforme indicado pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Todas as amostras exibiram valores de  $R^2$  superiores a 0,9, com exceção do EuBDC, que não demonstrou atividade fotocatalítica significativa.

Em panorama do dado cinético os valores obtidos foram  $k = 5,58 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ;  $k = 5,69 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ;  $k = 8,20 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ;  $k = 4,45 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para os catalisadores g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (60/40), EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50) e EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (40/60), respectivamente.

A Tabela 6 apresenta os dados cinéticos e os  $R^2$  das heterojunções estudadas.



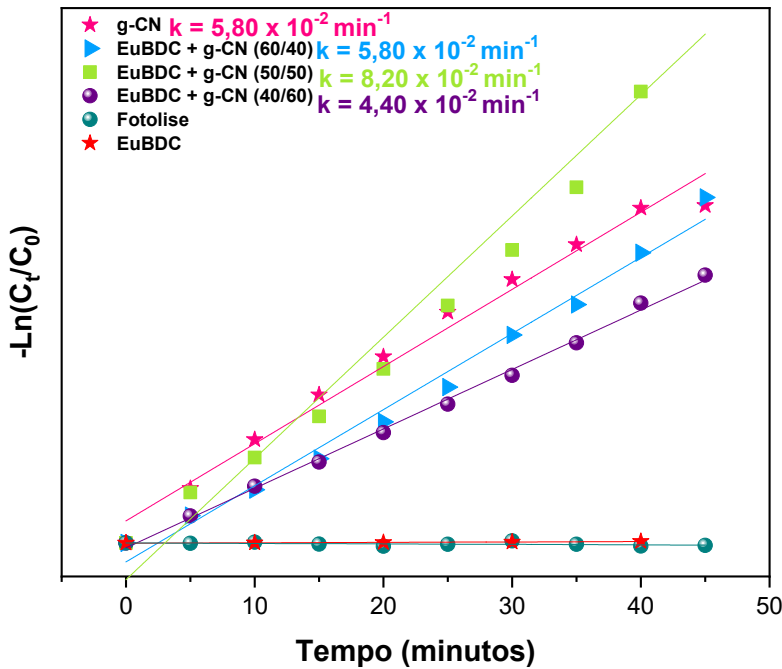


Figura 30: Dado cinético (k) dos fotocatalisadores EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nas composições 60/40, 50/50 e 40/60.

Estudos disponíveis na literatura já reportaram a aplicação de heterojunções baseadas em g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para a degradação fotocatalítica da rodamina B. Por exemplo (Rohilla, Pal e Das, 2023) investigaram a degradação desse corante por nanocompósitos de BiVO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. No estudo, a atividade fotocatalítica foi avaliada ao longo de 60 minutos, sendo que o material com melhor desempenho apresentou 86% de fotodegradação, com um parâmetro cinético de 2,70 x 10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>.

Tabela 6: Dados cinéticos das amostras de heterojunções com diferentes composições.

Equação		y = a + bx		
Amostra	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	EuBDC + g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (60/40)	EuBDC + g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (50/50)	EuBDC + g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (40/60)
Slop (min <sup>-1</sup> )	0,058 ± 0,003	0,057 ± 0,002	0,0820 ± 0,005	0,044 ± 8,245E <sup>-4</sup>
R <sup>2</sup>	0,983	0,987	0,968	0,997

5.5.2 Avaliação dos Espectros de Absorbância

Diante dos dados apresentados no tópico 5.5.1, verifica-se que os catalisadores à base de heterojunção apresentam um bom desempenho nos ensaios fotocatalíticos, mas em comparação ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> essa diferença não é tão expressiva.

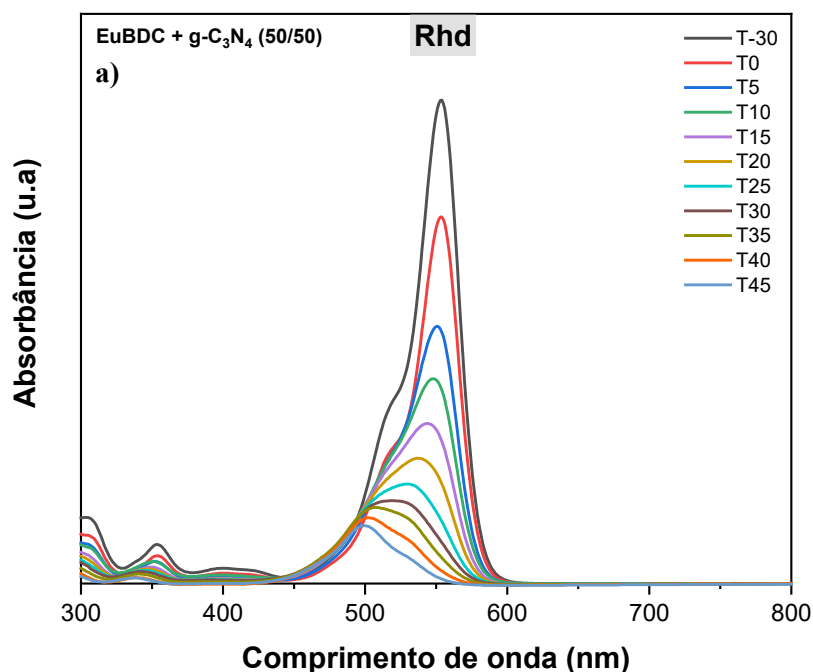
A diferença observada não é suficientemente significativa para justificar a síntese desse material, considerando que sua obtenção envolve um maior número de etapas e um custo elevado, uma vez que sua base é derivada do óxido de európio (III).

Porém, a utilização da heterojunção pode ser justificada por meio da análise dos espectros de absorção dos materiais. Embora o corante principal deste estudo seja a Rodamina, e a monitoração tenha sido realizada com base no pico mais intenso, associado à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  a análise do perfil das demais bandas presentes no espectro é essencial. Essa abordagem permite uma compreensão mais abrangente do comportamento dos materiais.

A análise dos espectros das heterojunções, em comparação com o espectro de absorção do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, evidencia um comportamento distinto na região do ultravioleta. Na figura 31 nos itens 30a e 30b, observa-se que os catalisadores das heterojunções não induzem o aparecimento de novas bandas em outras regiões do espectro, tampouco promovem o aumento da intensidade das bandas previamente previstas.

Em contrapartida, no g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a diminuição da absorbância do pico mais intenso, localizado em 554 nm, está associada ao aumento da intensidade de novas bandas em outras regiões do espectro.

O desenvolvimento de um catalisador ideal deve considerar não apenas a redução da intensidade do pico de absorção máximo, mas também a diminuição de todas as bandas presentes no espectro de absorção. Nesse contexto, torna-se evidente o motivo da utilização desses catalisadores e justifica o seu desenvolvimento.



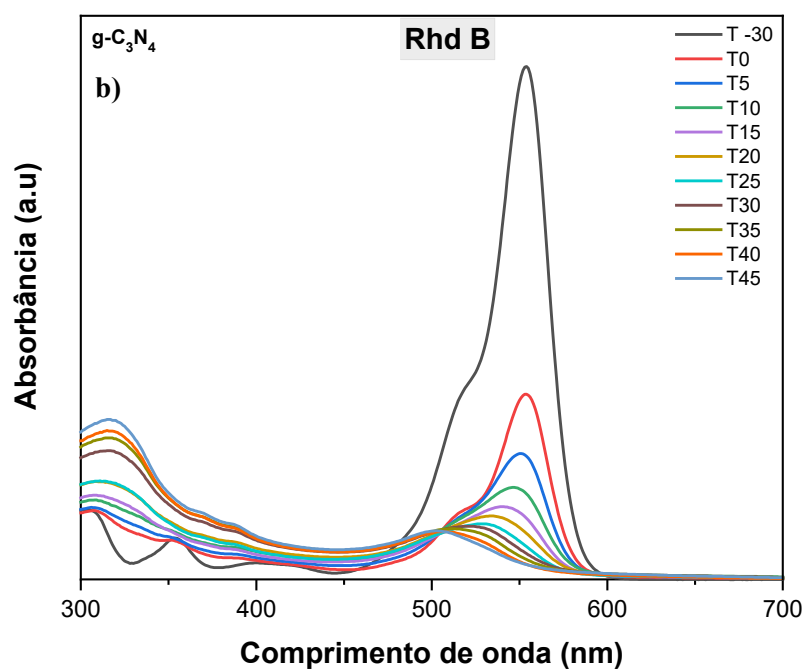
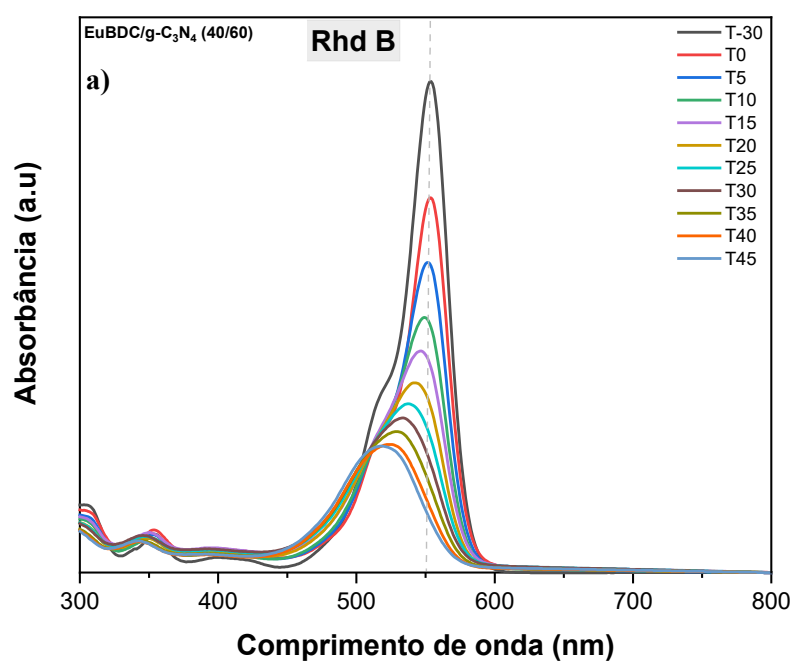


Figura 31: Espectros de absorvância da rodamina B. (A) EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50) e (B) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

O mesmo comportamento na região do UV observado para o catalisador EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50), também foi verificado nos demais catalisadores de heterojunção sintetizados neste trabalho, conforme ilustrado na Figura 32 nos itens 32a e 32b. Esses resultados sugerem que a presença da MOF EuBDC no material possivelmente induziu uma alteração na forma que acontece o mecanismo de degradação do corante na presença de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



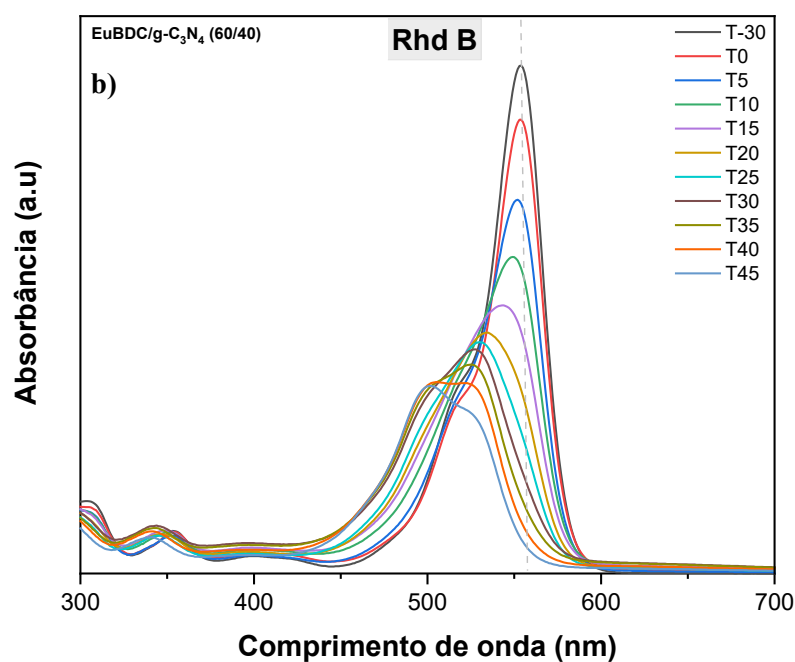


Figura 32: Espectro de absorvância da rodamina B na presença do catalisador EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: a) composição 40/60 e b) composição 60/40.

O espectro de absorção do EuBDC, apresentado na Figura 33, não revelou evidências de fotodegradação, sugerindo apenas uma pequena contribuição do processo de adsorção-desorção.

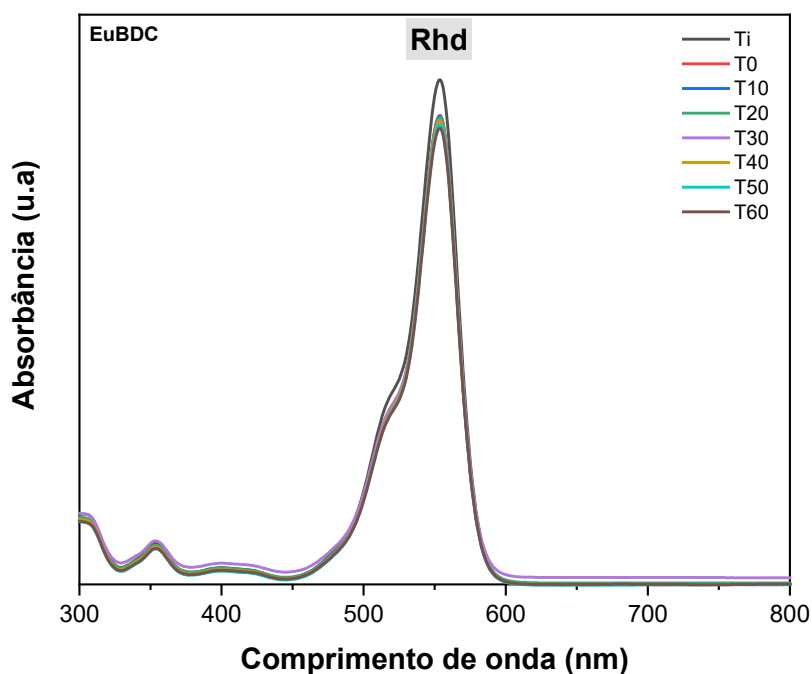


Figura 33: Espectro de absorvância do corante rodamina B na presença catalisador EuBDC.

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é amplamente estudado em processos de fotodegradação devido à sua elevada eficiência. Embora seu desempenho máximo seja alcançado sob irradiação

de luz ultravioleta, ele também apresenta atividade aprimorada na região do visível. Diante da reconhecida eficiência desse material, propôs-se uma comparação entre o perfil fotocatalítico do  $\text{TiO}_2$  e os demais materiais investigados neste trabalho.

A Figura 34 apresenta o espectro de absorção obtido para o  $\text{TiO}_2$  na degradação da rodamina B. A partir dessa análise, foram determinados parâmetros como a taxa de fotodegradação e o parâmetro cinético do processo, que foram de aproximadamente 60% e  $9,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente, em um ensaio com duração de 150 minutos.

Diferentemente do perfil observado no espectro de absorção do  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , no qual se verifica um aumento na intensidade das bandas na região do ultravioleta, no presente caso, a banda observada nessa região pode estar associada a uma centrifugação ineficiente do processo, e não ao mecanismo de degradação do corante.

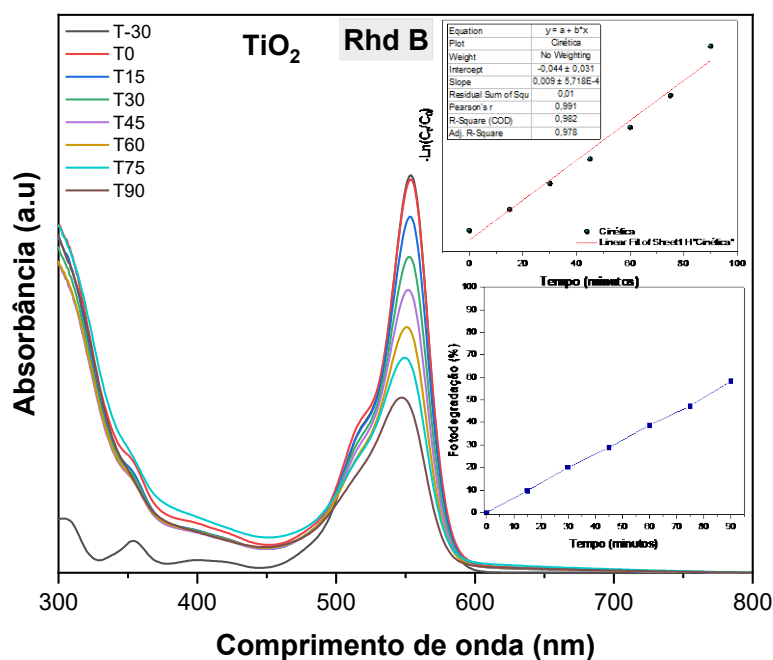


Figura 34: Espectro de absorbância do corante rodamina B na presença catalisador  $\text{TiO}_2$ .

Por fim, a comparação entre os parâmetros obtidos neste estudo para os catalisadores desenvolvidos e aqueles referentes ao  $\text{TiO}_2$  evidencia uma melhoria no processo. Essa melhoria se reflete tanto no aumento do desempenho da fotodegradação quanto na redução do tempo de experimento e na aceleração dos dados cinéticos da reação.

Os resultados sugerem um desempenho superior dos catalisadores à base de heterojunção de MOF em relação ao  $\text{TiO}_2$  neste contexto experimental.

### 5.5.3 Desempenho Fotocatalítico na Degradação de Corantes

Na seção 5.5.2, foi determinada a composição de massa ideal da heterojunção proposta com base na análise dos parâmetros do ensaio de fotocatalise. Os resultados sugeriram que a composição de 50% (EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 50/50, em massa) apresentou a melhor atividade fotocatalítica.

Após a definição do material mais ativo, avaliou-se seu desempenho na fotodegradação de corantes com diferentes características de superfície. Para isso, foram conduzidos novos ensaios fotocatalíticos utilizando os corantes azul de metileno (catiônico) e alaranjado de metila (aniônico), mantendo as condições experimentais previamente estabelecidas.

A eficiência fotocatalítica foi analisada com base em parâmetros: (I) razão  $C_t/C_0$ , (II) razão  $C_t/C_i$ , (III) porcentagem de fotodegradação, (IV) cinética do processo e (V) porcentagem de adsorção. Os ensaios foram realizados com os corantes rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila, todos em concentração inicial de 10 ppm e pH da solução em torno de 6,5.

Antes da exposição à luz, os sistemas permaneceram no escuro por 30 minutos para alcançar o equilíbrio de adsorção-dessorção.

A figura 35, apresenta o gráfico da razão  $C_t/C_0$  para o catalisador em contato com as três soluções de corantes ao longo do tempo ( $t = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40$  e 45 minutos).

A análise dos dados revela que a rodamina B apresentou a menor razão  $C_t/C_0$  em todos os tempos analisados. O azul de metileno e o alaranjado de metila exibiu uma redução contínua da razão  $C_t/C_0$  ao longo do tempo.

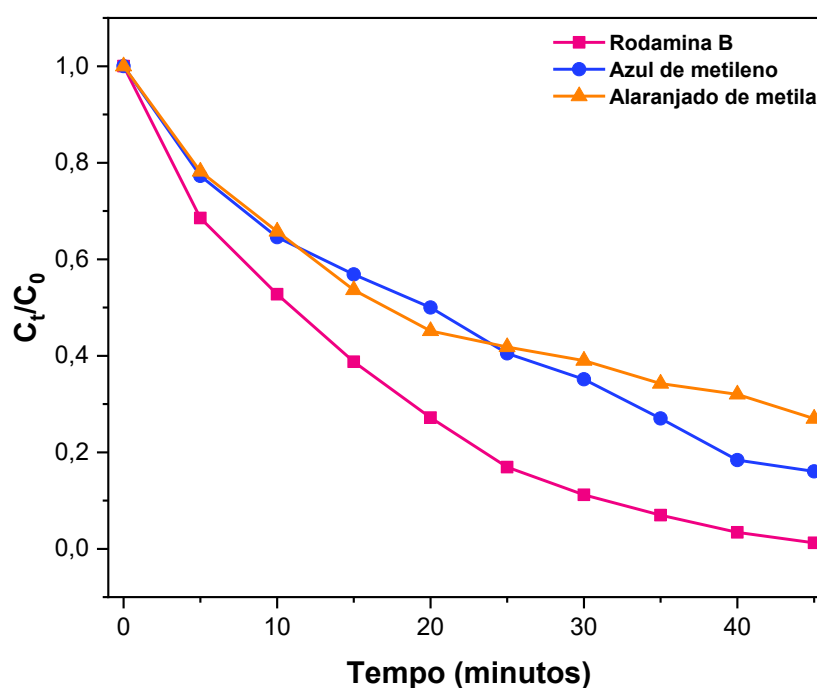


Figura 35: Relação  $C_t/C_0$  ao longo do tempo do fotocatalisador EuBDC/g- $C_3N_4$  (50/50) na degradação dos corantes rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila

A figura 36, ilustra o perfil gráfico da razão  $C_t/C_i$  dos catalisadores. A análise do gráfico permite observar a quantidade de corante adsorvida na superfície do catalisador, representada pela diferença entre os tempos -30 e 0.

O azul de metileno apresentou a maior taxa de adsorção, o que está de acordo com os dados da figura 37, onde o cálculo da porcentagem de adsorção sugeriu aproximadamente 80%. Em comparação, a rodamina B e o alaranjado de metila apresentaram porcentagens de adsorção semelhantes, de 24% e 29%, respectivamente.

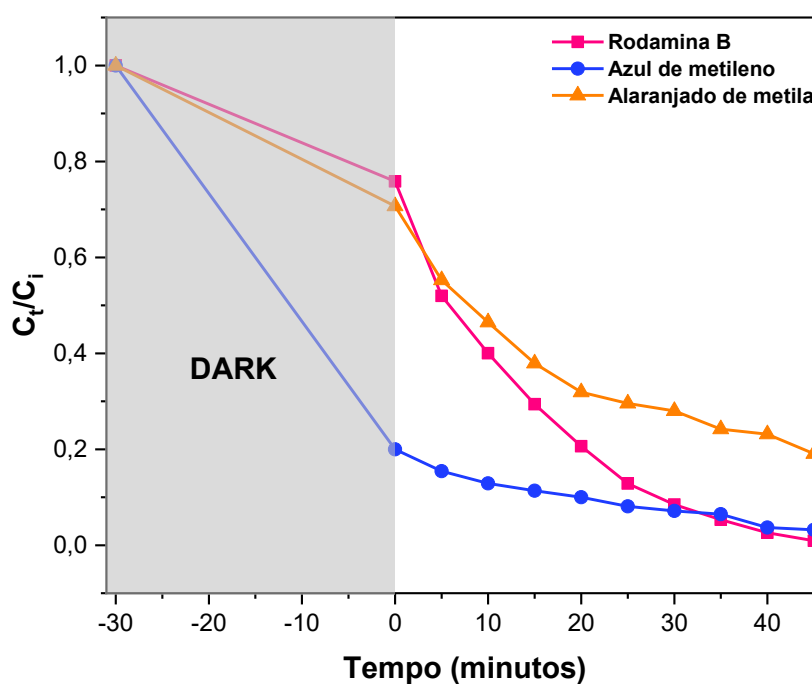


Figura 36: Relação  $C_t/C_0$  do fotocatalisador EuBDC/g- $C_3N_4$  (50/50) na degradação dos corantes rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila.

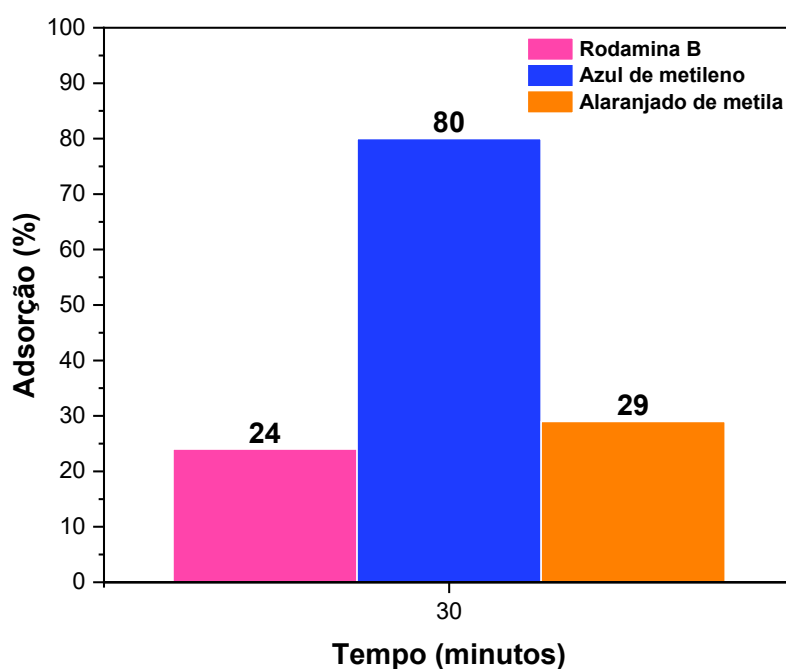


Figura 37: Taxa de adsorção no fotocatalisador EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50) na degradação dos corantes rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila.

Conforme a análise do potencial zeta, a superfície do catalisador apresentou carga negativa, com um valor de -31,4 mV. Esse resultado sugere que a interação entre os corantes e o catalisador pode ter sido influenciada pela diferença de carga superficial, impactando a eficiência da adsorção e fotodegradação.

Os valores de adsorção podem ser interpretados e correlacionados com o pH no qual os ensaios fotocatalíticos foram conduzidos, bem como com o potencial zeta do catalisador e os valores de pKa dos corantes.

Em pH 6,5, e considerando os valores de pKa reportados, pressupõe-se que a rodamina B encontra-se parcialmente protonada. De maneira semelhante, o azul de metileno permanece protonado e na forma catiônica nesse pH, enquanto o alaranjado de metila se apresenta na forma desprotonada.

Essa análise sugere uma explicação para os valores de adsorção obtidos. Como o catalisador apresenta superfície negativamente carregada nesse pH, espera-se uma maior atração por corantes catiônicos, como o azul de metileno, e uma adsorção relativamente menor para corantes aniônicos, como o alaranjado de metila.

No caso da rodamina B, sua adsorção pode ser influenciada por outros fatores, como tamanho molecular, planaridade e grupos funcionais presentes em sua estrutura. Além disso, a rodamina B apresenta um pKa referente ao grupo carboxílico e outros relacionados ao grupo



amino, o que também pode influenciar sua carga residual e, consequentemente, sua adsorção no catalisador.

A figura 38, apresenta a porcentagem de fotodegradação das soluções dos corantes analisadas a partir do pico máximo de absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ). Os valores obtidos foram 97% para a rodamina B (554 nm), 84% para o azul de metileno (664 nm) e 73% para o alaranjado de metila (462 nm).

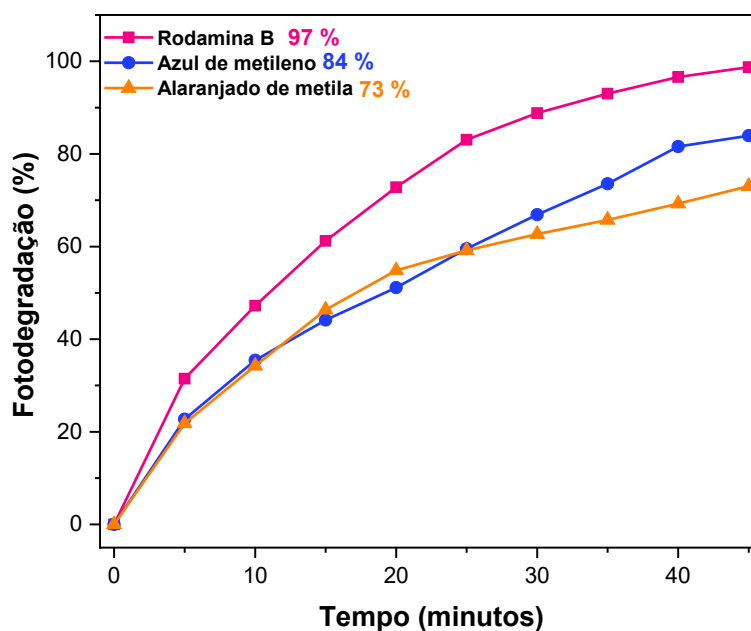


Figura 38: Taxa de fotodegradação do fotocatalisador EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50) na degradação dos corantes rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila.

Os ensaios realizados com os três corantes apresentaram boa linearidade, conforme os valores calculados do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), apresentados na tabela 7. A figura 39 apresenta os valores cinéticos dos ensaios fotocatalíticos realizados nos ensaios com corantes diferentes.

O  $k$  (dado referente a cinética do processo) foi determinado a partir dos dados experimentais, resultando em  $k = 8,20 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para a rodamina B,  $k = 3,80 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para o azul de metileno e  $k = 2,70 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para o alaranjado de metila.

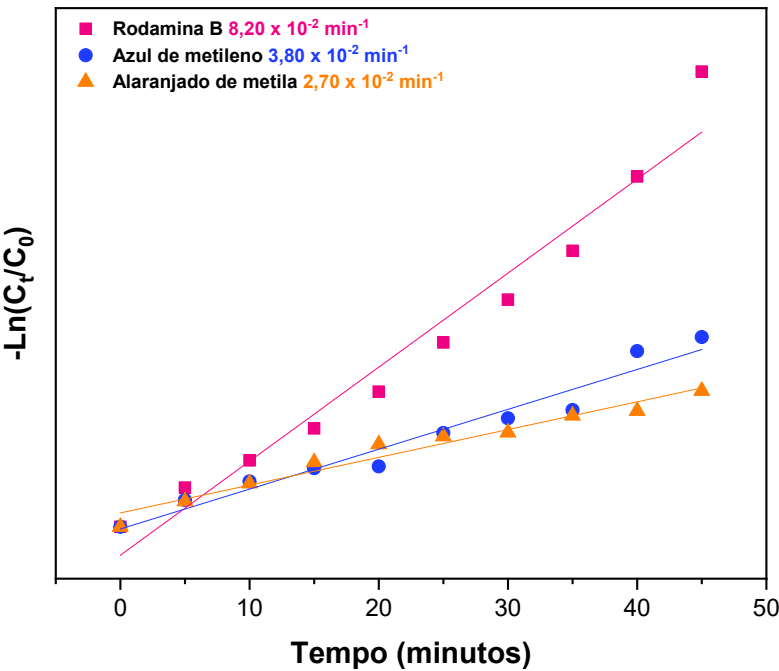


Figura 39: O dado cinético do fotocatalisador EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50) na degradação dos corantes rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila.

O espectro de absorbância dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila encontra-se no **APÊNCIDE A**

Os valores de k e os respectivos coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Dados cinéticos do fotocatalisador EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (50/50) nos ensaios fotocatalíticos nos corantes, rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila.

Equação		y = a + bx		
Corante		Rodamina B	Azul de metileno	Alaranjado de metila
Slop (min <sup>-1</sup> )		0,082 ± 0,007	0,038 ± 0,003	0,027 ± 0,002
R <sup>2</sup>		0,968	0,958	0,963

Trabalhos na literatura sobre heterojunções com atividade catalítica são publicados constantemente. Um exemplo é o estudo de Rohilla, Pal e Das, 2023, que investigou a degradação fotocatalítica da rodamina B (Rhd B) por nanocompósitos de BiVO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Da mesma forma, diversos outros estudos exploram a degradação de corantes como azul de metileno (MB) e alaranjado de metila (MO), sendo esses frequentemente encontrados na literatura.

Uma busca utilizando as palavras-chave “fotodegradação de rodamina B”, “fotodegradação de azul de metileno” e “fotodegradação de alaranjado de metila” resultou,

respectivamente, em aproximadamente 150.643, 187.592 e 136.853 registros. Entre os trabalhos relevantes, Durmus et al., 2023, estudaram a fotodegradação do azul de metileno sob a influência da atividade fotocatalítica da heterojunção Ce-BTC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Além disso, investigaram a fotodegradação do alaranjado de metila utilizando uma heterojunção de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com dióxido de zircônio dopado com ferro (Fe-ZrO<sub>2</sub>).

Os dados quantitativos referentes aos estudos mencionados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros fotocatalíticos de catalisadores reportados na literatura para a degradação dos corantes rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila.

Material	Corantes	% de fotodegradação	$k$ (min <sup>-1</sup> )	Tempo (min)	Lampâda	Referência
BiVO <sub>4</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Rhd B	86%	0,027	60	Visível - 50W	Rohilla et al., 2023
Ce-BTC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	MB	96%	0,0245	120	UV	Durmus et al., 2023
Fe-ZrO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	MO	86%	0,0155	90	AM 1.5G com intensidade de luz de 100 mW/cm <sup>2</sup>	Reddy et al., 2022
	Rhd B	97%	0,082	45	Visível - 30W	
Eu-BDC/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	MB	83%	0,038	45	Visível - 30W	Experimento autoral
	MO	73%	0,027	45	Visível - 30W	

#### 5.5.4 Agentes sequestradores: Mecanismo

A determinação do mecanismo de fotodegradação do catalisador foi avaliada por meio da adição de agentes sequestradores durante o ensaio fotocatalítico padrão. Foram realizados três testes distintos, nos quais foram adicionados agentes sequestrantes para investigar a contribuição dos radicais hidroxila, radicais superóxido e buracos (h<sup>+</sup>) no processo de fotodegradação do corante Rodamina B (RhB).

Para avaliar a geração e a participação dessas espécies reativas, foram utilizados os seguintes sequestradores: 2-propanol (álcool isopropílico – IPA) a uma concentração de  $1,6 \times 10^{-1}$  mol/L para os radicais hidroxila, p-benzoquinona (BQ) a  $5 \times 10^{-4}$  mol/L para os radicais superóxido e ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) a  $2,0 \times 10^{-4}$  mol/L para os buracos ( $h^+$ ).

A eficiência do processo foi avaliada por meio da razão entre a concentração do corante em um determinado tempo ( $C_t$ ) e sua concentração inicial ( $C_0$ ), além da porcentagem de degradação e os dados cinéticos da reação. Como referência, foi utilizado o desempenho do melhor teste fotocatalítico previamente discutido no tópico 5.5.1.

O item a) da figura 40, apresenta a variação da razão ( $C_t/C_0$ ) na presença dos agentes sequestradores. A linha azul representa o perfil do ensaio padrão com o catalisador EuBDC/g- $C_3N_4$  (50/50).

Na presença do sequestrador de radicais hidroxila, 2-propanol (linha verde no gráfico), observou-se uma variação discreta no comportamento fotocatalítico ao longo do tempo, com um leve aumento na razão  $C_t/C_0$  sugerindo uma influência limitada desse radical na degradação do corante.

Já na presença do sequestrador de radicais superóxido, p-benzoquinona (linha roxa no gráfico), houve uma redução significativa na eficiência do processo fotocatalítico, sugerindo que possivelmente esses radicais desempenham um papel essencial na degradação do RhB.

Por outro lado, quando o EDTA (linha rosa no gráfico) foi adicionado como inibidor de buracos ( $h^+$ ), observou-se uma interferência significativa, resultando em uma redução ainda maior da razão  $C_t/C_0$  em comparação ao teste padrão, sugerindo que os buracos têm papel crucial no mecanismo de degradação do corante.

O item b) da figura 40, apresenta a variação da razão  $C_t/C_i$  na presença dos agentes sequestradores, com o objetivo de avaliar e comparar o processo de adsorção das moléculas do corante na superfície do catalisador.

Em todos os casos, foi observada uma menor afinidade das moléculas poluentes pela superfície do catalisador. As soluções contendo p-benzoquinona e 2-propanol apresentaram comportamentos semelhante. No entanto, na presença de EDTA, a afinidade das moléculas do corante pela superfície do catalisador foi um pouco menor em comparação às demais soluções contendo agentes sequestradores.

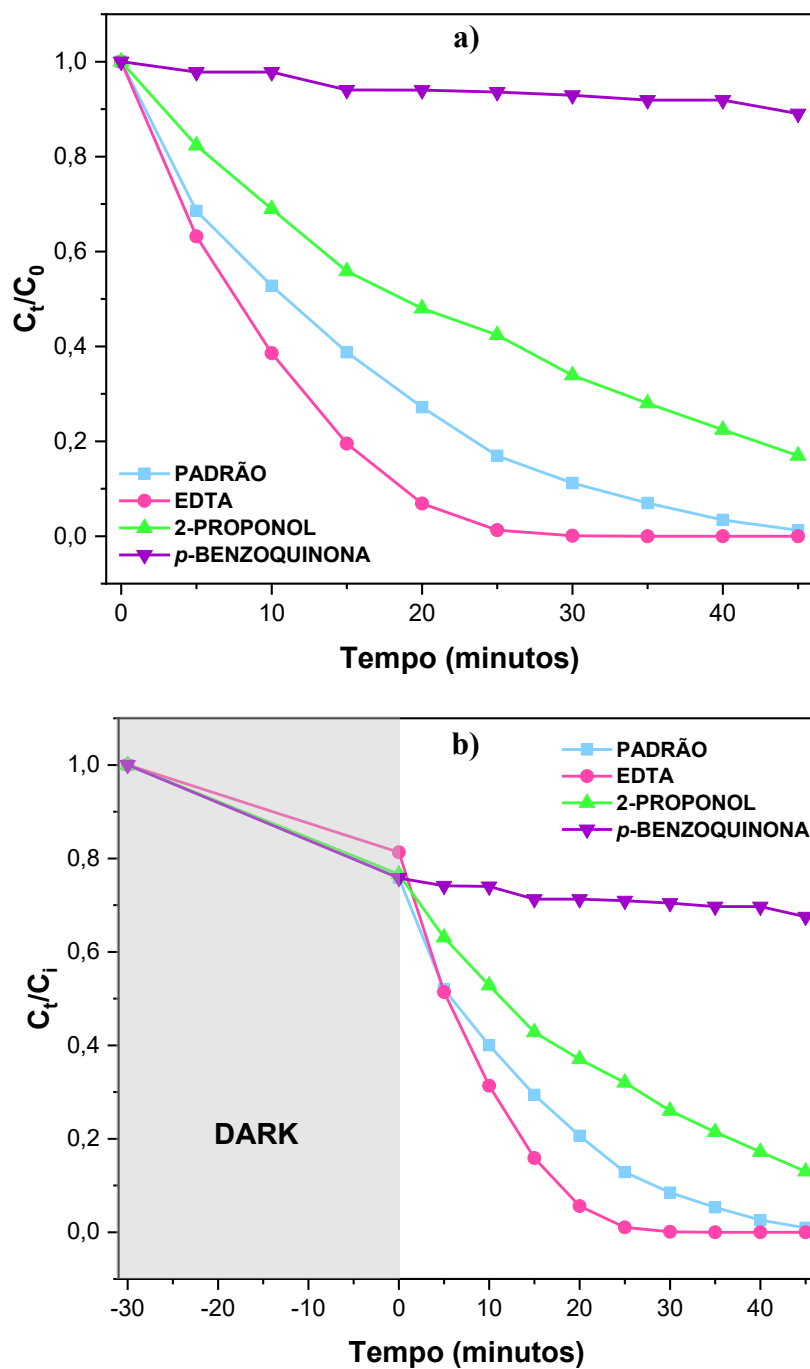


Figura 40: Influência dos agentes sequestradores no processo fotocatalítico a) relação  $C_t/C_0$  b) relação  $C_t/C_i$

O item a) da figura 41, apresenta os perfis da taxa de fotodegradação das soluções, comparando a porcentagem de degradação do corante no meio reacional. Observa-se que a solução contendo 2-propanol apresentou uma taxa de fotodegradação de 83%, enquanto na presença de p-benzoquinona, essa taxa foi de 10%. Já a solução com EDTA atingiu 100% de fotodegradação.

O item b) da figura 41, ilustra o perfil cinético dos ensaios, evidenciando a velocidade da degradação do corante em função do tempo. O gráfico apresenta os valores das constantes de velocidade obtidos para cada teste.

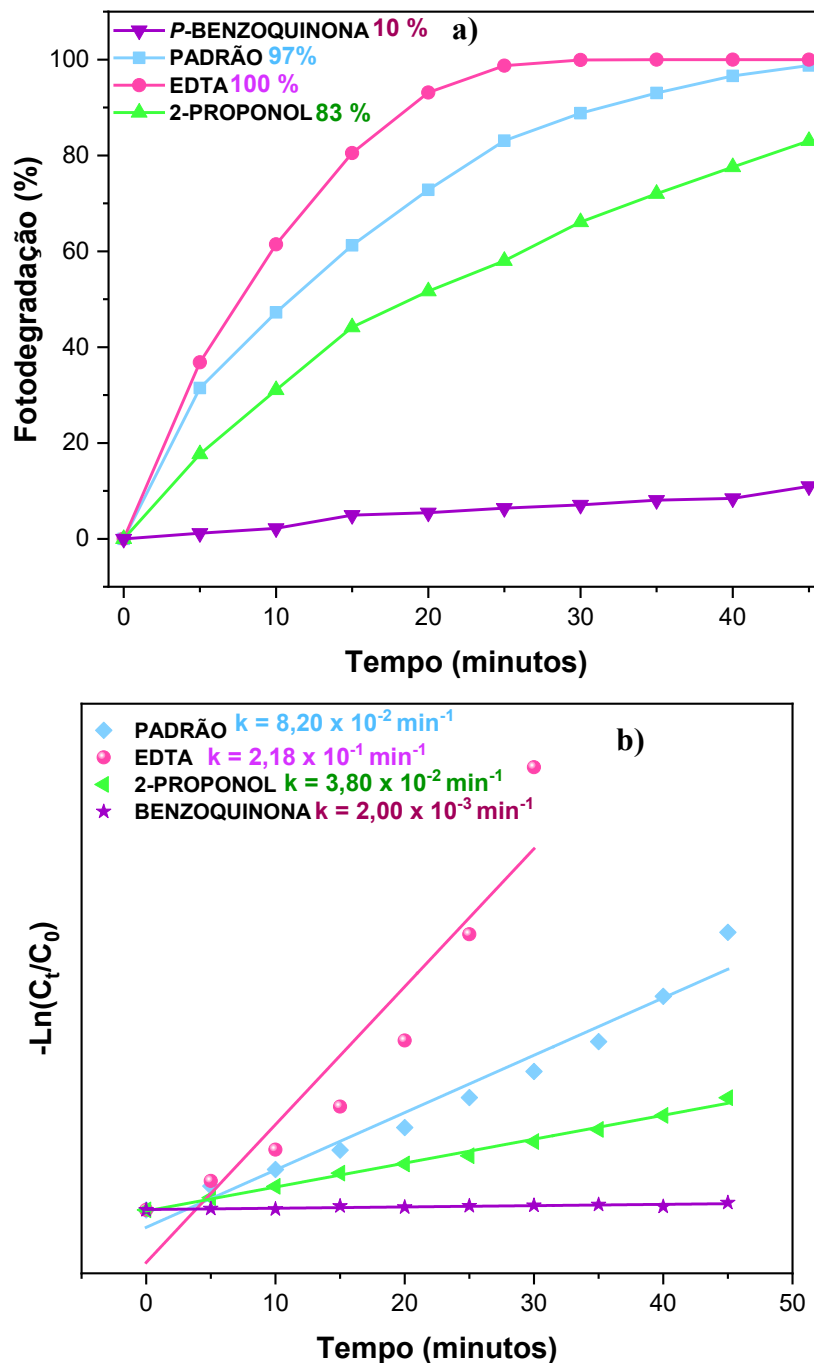


Figura 41: Influência dos agentes sequestradores no processo fotocatalítico a) taxa de fotodegradação b) cinética do processo.

Na presença dos agentes sequestradores, os valores das constantes de velocidade foram  $k = 2,18 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $k = 3,18 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  e  $k = 2,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , correspondendo,

respectivamente, ao EDTA, 2-propanol e p-benzoquinona. Os dados quantitativos estão detalhados na Tabela 9.

Os espectros de absorbância dos ensaios realizados com os agentes sequestrados encontram-se no **APÊNDICE B**

Tabela 9: Dados cinéticos dos ensaios fotocatalíticos no corante rodamina B na presença de agentes sequestradores.

Equação		$y = a + bx$		
Amostra	PADRÃO	EDTA	2-PROPANOL	p-BENZOQUINONA
Slop ( $\text{min}^{-1}$ )	$0,082 \pm 0,005$	$0,218 \pm 0,034$	$0,038 \pm 0,001$	$0,002 \pm 3,761\text{E}^{-4}$
$R^2$	0,968	0,893	0,994	0,788

O estudo do mecanismo de fotodegradação de uma determinada espécie é fundamental para otimizar sua eficiência, uma vez que possibilita a realização de ajustes e manipulações no processo. A partir dos experimentos realizados, foi possível compreender a participação dos radicais gerados durante o processo fotocatalítico.

Na presença de benzoquinona (BQ), observou-se uma redução significativa na taxa de degradação, sugerindo uma contribuição expressiva dos radicais superóxido nesse processo. Por outro lado, a adição de 2-propanol resultou em apenas 10% de interferência, sugerindo que os radicais hidroxila não exercem um impacto significativo na taxa de degradação, o que corrobora os resultados apresentados no tópico 5.2.2.

O EDTA apresentou uma melhoria no teste, sugerindo que o catalisador possivelmente sofre um processo indesejado de recombinação  $e^-/h^+$ . Consequentemente, esses resultados podem ser corroborados pelos demais gráficos, uma vez que a taxa de degradação pode ser proporcionalmente associada e utilizada para explicar os dados cinéticos (Saffari, Shariatnia e Jourshabani, 2020).

## 5.6 RECICLAGEM DO CATALISADOR

Os parâmetros de estabilidade do catalisador foram avaliados em dois ciclos, comparando-se a taxa de degradação. A Figura 42 apresenta os gráficos comparativos de dois ciclos do catalisador EuBDC/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  (50/50).

Na Figura 42, observa-se a porcentagem de degradação do corante Rhod B em intervalos de 5 minutos ao longo de dois ciclos experimentais. No segundo ciclo, foi alcançada uma degradação de 100%. Para efeito comparativo, a estabilidade de nanocompósitos de  $\text{SnO}_2/\text{ZnS}$  foi avaliada na degradação do corante Rhod B ao longo de cinco ciclos, mantendo uma eficiência superior a 86% (Hu *et al.*, 2016).

A capacidade de adsorção na superfície do semiconductor desempenha um papel fundamental no processo de fotocatalise. Quanto maior a adsorção, maior a disponibilidade de moléculas para participar das reações de oxirredução na superfície do catalisador (Saravanan, Gracia e Stephen, 2017).

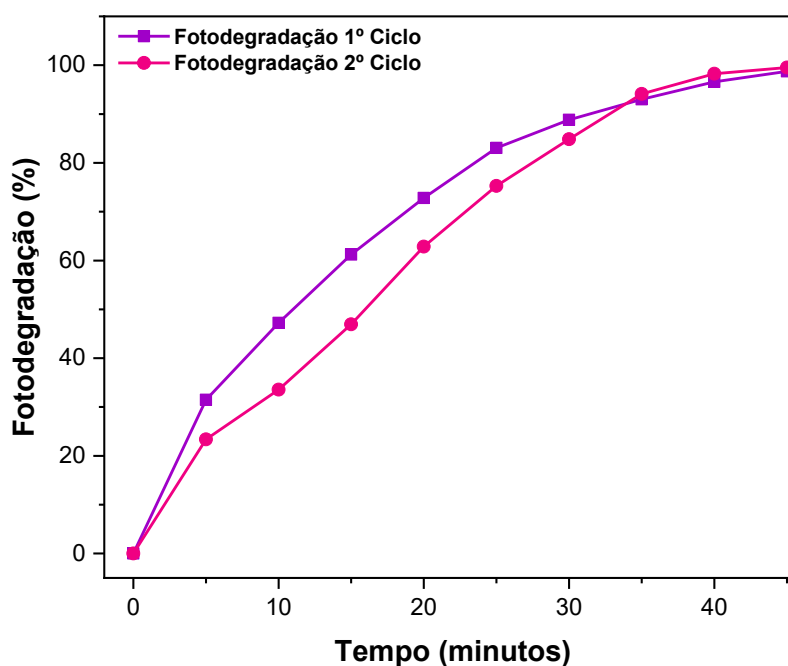


Figura 42: Taxa de degradação nos dois ciclos do catalisador  $\text{EuBDC/g-C}_3\text{N}_4$ .

A avaliação do reuso de fotocatalisadores é uma metodologia amplamente empregada em estudos de fotocatalise/catálise, com o objetivo de analisar a estabilidade do material de interesse. Diversos trabalhos buscam investigar a estabilidade do fotocatalisador visando sua aplicação em sistemas reais.



# VI.

# Conclusão

## 6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram desenvolvidas heterojunções de  $\text{Eu}_2(1,4\text{-benzoldicarboxilato})_3(\text{H}_2\text{O})_4/\text{Nitreto de Carbono Grafítico}$  ( $\text{EuBDC}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) em diferentes composições de massa: 60/40, 50/50 e 40/60. A síntese foi realizada pelo método ultrassônico..

A análise de DRX sugeriu a formação das heterojunções sem a presença de fases secundárias. Nos espectros de FTIR, as vibrações características do  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  tornaram-se mais evidentes na heterojunção devido à semelhança com as vibrações da MOF em determinadas regiões.

Os termogramas sugeriram uma maior estabilidade térmica para a MOF na presença do  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . A espectroscopia UV-Vis revelou que todas as heterojunções podem ser ativadas sob luz visível, sendo os cálculos de band-gap consistentes com os espectros obtidos. Os ensaios de fluorescência mostraram comportamento semelhante ao do  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  puro.

A análise de Potencial Zeta sugeriu superfície negativa em todas as faixas de pH. A faixa entre pH 6 e 9 mostrou-se mais eficiente para a degradação. As imagens de MEV e EDS confirmaram a formação das heterojunções.

A heterojunção  $\text{EuBDC}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (50/50) apresentou o melhor desempenho na fotodegradação da rodamin B, com maior eficiência cinética e percentual de degradação. Além disso, a ausência de aumento na absorbância na região do ultravioleta sugere um menor acúmulo de subprodutos intermediários em comparação ao  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  puro.

O catalisador  $\text{EuBDC}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (50/50) foi testado na degradação dos corantes rodamin B, azul de metileno e alaranjado de metila, apresentando eficiências de 98%, 84% e 73%, respectivamente.

Os ensaios com agentes sequestradores sugeriram que os radicais superóxido desempenham papel central na degradação.

### 6.1 PERSPECTIVAS

- ✓ Realizar medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).
- ✓ Realizar ensaios fotocatalíticos com outras condições, como por exemplo utilização de água doce, ou até mesmo a aplicação em outra matriz além de soluções corantes, como avaliação das atividades fotocatalíticas em microplásticos.
- ✓ Realizar estudos teóricos para uma caracterização mais precisa das MOF ( $\text{EuBDC}$ ).



# VII.

---

## Referências bibliográficas

---

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdelhameed, R.M. and Abdel-Gawad, H. (2023) ‘The Chemistry and Applications of Europium-Based Metal-Organic Frameworks (Eu-MOFs)’, *Egyptian Journal of Chemistry*, 66(7), pp. 257–282. Available at: <https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2023.211746.7986>.

Abdollahi, B. et al. (2022) ‘Cu(BDC) metal–organic framework (MOF)-based Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> heterostructure with enhanced solar-light degradation of organic dyes’, *Inorganic Chemistry Communications*, 138. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109236>.

Aljuaid, A. et al. (2023) ‘g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Based Photocatalyst for the Efficient Photodegradation of Toxic Methyl Orange Dye: Recent Modifications and Future Perspectives’, *Molecules*. MDPI. Available at: <https://doi.org/10.3390/molecules28073199>.

Alvaro, M. et al. (2007) ‘Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF)’, *Chemistry - A European Journal*, 13(18), pp. 5106–5112. Available at: <https://doi.org/10.1002/chem.200601003>.

Arruda, J.G. (2019) PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ESTUDOS FOTOLUMINESCENTES DE COMPLEXOS BETA-DICETONATOS NAS REGIÕES DO VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO. João Pessoa. (Dissertação). Available at: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/19065> (Accessed: 14 October 2024).

BARBOSA, C. (2016) POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO HOMO/HETEROMETÁLICOS BASEADOS EM Pb<sup>2+</sup> e Eu<sup>3+</sup>: ESTRUTURA E PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS. (Tese de doutorado) Available at: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/23468> (Accessed: 21 February 2024).

Barry, N.P.E. and Sadler, P.J. (2014) ‘100 years of metal coordination chemistry: From Alfred Werner to anticancer metallodrugs’, in *Pure and Applied Chemistry*. Walter de Gruyter GmbH, pp. 1897–1910. Available at: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-0504>.

BEZERRA, FABIANA.C. (2022) FOTOCATÁLISE SOLAR HETEROGÊNEA PARA DEGRADAÇÃO DO CONTAMINANTE AZUL DE METILENO USANDO NANOFERRITAS. (Dissertação) Available at: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/26173> (Accessed: 1 August 2024).

Blanco Gálvez, J. et al. (2001) 3 PURIFICACIÓN DE AGUAS POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÊNEA: ESTADO DEL ARTE. Available at:

<https://www2.ulpgc.es/hege/almacen/download/48/48431/08cap03.pdf> (Accessed: 22 August 2024).

Bueno, R.T. et al. (2019) ‘Heterostructured semiconductors: An approach about the main challenges for obtaining and application on environmental and energy photochemical processes’, *Quimica Nova*, 42(6), pp. 661–675. Available at: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170372>.

Calado, C.M.S. et al. (2022) ‘Green and facile synthesis of EuBDC coordination polymer: Effects of ultrasound and stabilizing agent on morphological, structural and photophysical properties’, *Optical Materials*, 125. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112107>.

Carlos, A.F. de O. (2013) DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO A METAL-ORGANIC FRAMEWORKS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE NOVOS MATERIAIS. (Tese de doutorado) Available at: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/11765/1/Tese%20Final%20Carlos%20Alberto%20Fernandes.pdf> (Accessed: 22 March 2024).

Castro, M.A.M. (2024) Síntese de Heterojunções CaMoO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e Avaliação de suas Propriedades Fotocatalíticas para Degradação de Corantes. Natal. (Tese de doutorado). Available at: [https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/58201/1/SinteseheterojuncoesCaMoO4gC3N4\\_Castro\\_2024.pdf](https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/58201/1/SinteseheterojuncoesCaMoO4gC3N4_Castro_2024.pdf) (Accessed: 17 October 2024).

CHUNHUI DU; HONGDAN XUE and XIAOXIN MA; KE WANG (2022) Preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi<sup>5+</sup> doped Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoflowers. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12034-022-02678-5>.

COSTA, B.S.L.M. (2022) DESENVOLVIMENTO DE UM COMPOSTO CIMENTÍCIO FOTOCATALÍTICO COM ADIÇÕES DE g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> E GRAFENO (Dissertação). Available at: <http://hdl.handle.net/1843/50926> (Accessed: 6 September 2024).

Costa, G. and Cangerana F (2016) ESTUDO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO COMO UMA ALTERNATIVA TECNOLÓGICA E EFICAZ NO TRATAMENTO DE EFLUENTES. Available at: <https://tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2016/11/Estudo-do-processo-oxidativo-avan%C3%A7ado-como-uma->

alternativa-tecnol%C3%B3gica-e-eficaz-no-tratamento-de-efluentes.pdf (Accessed: 9 June 2024).

Cristina, C. and Bejan, C. (2006) Síntese de um Novo Polímero de Coordenação com Íons Lantanídeos. (Tese de doutorado) Available at: [https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/9538/1/arquivo9179\\_1.pdf](https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/9538/1/arquivo9179_1.pdf) (Accessed: 22 May 2024).

Davis, A.P. and Huang, C.P. (1988) 'REMOVAL OF PHENOLS FROM WATER BY A PHOTOCATALYTIC OXIDATION PROCESS', in *Water Pollution Research and Control* Brighton. Elsevier, pp. 455–464. Available at: <https://doi.org/10.1016/b978-1-4832-8439-2.50047-x>.

Dong, S. et al. (2019) 'The zeta potentials of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanoparticles: Effect of electrolyte, ionic strength, pH, and humic acid', *Journal of Nanoparticle Research*, 21(11). Available at: <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4686-z>.

Durmus, Z. et al. (2023) 'Preparation and characterization of Ce-MOF/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites and evaluation of their photocatalytic performance', *Ceramics International*, 49(14), pp. 24428–24441. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.063>.

Elenkova, D. et al. (2024) 'Investigation of the Sensing Properties of Lanthanoid Metal–Organic Frameworks (Ln-MOFs) with Terephthalic Acid', *Molecules*, 29(15). Available at: <https://doi.org/10.3390/molecules29153713>.

Fabrizio, K. et al. (2022) 'Determining Optical Band Gaps of MOFs', *ACS Materials Letters*, 4(3), pp. 457–463. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.1c00836>.

Fan, C. et al. (2017) 'Graphitic carbon nitride nanosheets obtained by liquid stripping as efficient photocatalysts under visible light'. Available at: <https://doi.org/10.1039/c7ra05732f>.

FERNANDES, C.H.M. (2021) Estudo de distintos processos oxidativos avançados eletroquímicos (e-POA) e teste de um reator solar em escala semi-piloto (Tese de doutorado). Available at: <https://repositorio.ufscar.br/handle/20.500.14289/14112> (Accessed: 11 June 2024).

FERREIRA, I.V.L. (2005) Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. Available at: <https://doi.org/https://doi.org/10.1590/S1413-41522004000400011>.

Ferreira, M.F., Jesus, D.E. and Carlos, S. (2021) PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: UMA BREVE REVISÃO. Available at: <https://repositorio.ufscar.br/handle/20.500.14289/14484> (Accessed: 22 July 2024).

Florentino, M.L., Díaz, F.E. and Barriocanal, C. (2022) ‘Relationship between gCN structure and photocatalytic water splitting efficiency’, *Carbon*, 187, pp. 462–476. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.11.030>.

Fónagy, O., Szabó-Bárdos, E. and Horváth, O. (2021) ‘1,4-Benzoquinone and 1,4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical formed in heterogeneous photocatalytic systems’, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 407. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.113057>.

FREITAS, M.A. (2022) 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). Available at: [https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/69672/3/2022\\_dis\\_mafmatos.pdf](https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/69672/3/2022_dis_mafmatos.pdf) (Accessed: 22 April 2024).

Frem, R.C.G. et al. (2018a) ‘Mofs (metal-organic frameworks): A fascinating class of porous inorganic materials’, *Quimica Nova*, 41(10), pp. 1178–1191. Available at: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170285>.

Frem, R.C.G. et al. (2018b) ‘Mofs (metal-organic frameworks): A fascinating class of porous inorganic materials’, *Quimica Nova*, 41(10), pp. 1178–1191. Available at: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170285>.

Fromm, K.M., Sagué, J.L. and Mirolo, L. (2010) ‘Coordination polymer networks: An alternative to classical polymers?’, in *Macromolecular Symposia*, pp. 75–83. Available at: <https://doi.org/10.1002/masy.201050509>.

Gao, Y. et al. (2021) ‘Enhanced visible light photocatalytic activity of Cl-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalyst’, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 99(9), pp. 2014–2023. Available at: <https://doi.org/10.1002/cjce.23891>.



- George B. Kauffman, J.H. (2018) Coordination Compound, Encyclopedia Britannica.
- Gu, Q. et al. (2023) 'Efficient photocatalytic degradation of tetracycline using Z-scheme GCN/ Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Br<sub>2</sub> composites under visible light: Process and mechanism'. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132903>.
- Guettaï, N. and Ait Amar, H. (2005) 'Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study', Desalination, 185(1–3), pp. 427–437. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.048>.
- Habimana, F. et al. (2016) 'Synthesis of europium metal–organic framework (Eu-MOF) and its performance in adsorptive desulfurization', Adsorption, 22(8), pp. 1147–1155. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9838-1>.
- Hashemzadeh, F. et al. (2015) 'Photocatalytic treatment of wastewater containing Rhodamine B dye via Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles: effect of operational key parameters', Desalination and Water Treatment, 56(1), pp. 181–193. Available at: <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.936516>.
- Herrmann, J.M. (2010) 'Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions', Applied Catalysis B: Environmental, 99(3–4), pp. 461–468. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.012>.
- Honda, K. (1910) One and Two-dimensional Structure of Alpha-Helix and Beta-Sheet Forms of Poly(L-Alanine) shown by Specific Heat Measurements at Low Temperatures (1.5–20 K), J. Chem. Soc. Japan (Kogyo Kagaku Zasshi).
- Hou, S. et al. (2018) 'Syntheses, crystal structures and photophysical properties of a series of Zn-Ln coordination polymers', Journal of Molecular Structure, 1167, pp. 239–247. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.04.080>.
- Hu, L. et al. (2016) 'Hydrothermal synthesis of SnO<sub>2</sub>/ZnS nanocomposite as a photocatalyst for degradation of Rhodamine B under simulated and natural sunlight', Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 411, pp. 203–213. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2015.10.003>.
- Iwuozor, K.O. et al. (2021) 'Adsorption of methyl orange: A review on adsorbent performance', Current Research in Green and Sustainable Chemistry, 4. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100179>.

Jardim, W. and Almeida, C. (2004) CADERNO TEMÁTICO VOLUME 03 Processos Oxidativos Avançados Conceitos teóricos Autores: Cláudia Poli de Almeida Barêa Teixeira.

Jia, C., Zhang, X. and Yang, P. (2018) 'Construction of anatase/rutile TiO<sub>2</sub> hollow boxes for highly efficient photocatalytic performance', *Applied Surface Science*, 430, pp. 457–465. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.163>.

JOEL Serving Advanced Technology (no date) 'Energy EDS Analysis'.

Karina, L. (2014) 'Síntese, estrutura e propriedades de polímeros de coordenação à base de íon lantanídeos e ácidos benzenodicarboxílicos.', pp. 1–82 (Dissertação). Available at: [https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/20710/1/AnaKarinaPereiraLeite\\_DISSERT.pdf](https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/20710/1/AnaKarinaPereiraLeite_DISSERT.pdf) (Accessed: 31 May 2024).

Leal, R.R. (2010) SÍNTESE, ANÁLISE ESTRUTURAL E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE FENILSELENINATO DE COBRE(II) (Dissertação). Available at: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/10473> (Accessed: 22 March 2024).

Li, L. et al. (2019) 'Facile one-step solvothermal synthesis of a luminescent europium metal-organic framework for rapid and selective sensing of uranyl ions', *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 411(18), pp. 4213–4220. Available at: <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01875-2>.

Li, Q. and Thonhauser, T. (2012) 'A theoretical study of the hydrogen-storage potential of (H<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>4</sub> in metal organic framework materials and carbon nanotubes', *Journal of Physics Condensed Matter*, 24(42). Available at: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/42/424204>.

Li, X. and Shen, B. (2013) 'Hydrothermal synthesis and crystal structure of a New 3D Zn(II) coordination polymer', *Asian Journal of Chemistry*, 25(14), pp. 8235–8236. Available at: <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.15085A>.

Liu, G. et al. (2017) 'Comparative Study of Pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Sulfur-Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Catalyst Performance in Photo-Degradation of Persistent Pollutant Under Visible Light', *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18(6), pp. 4142–4154. Available at: <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15243>.

Liu, J., Sun, W. and Liu, Z. (2016) ‘White-light emitting materials with tunable luminescence based on steady Eu(III) doping of Tb(III) metal-organic frameworks’, *RSC Advances*, 6(31), pp. 25689–25694. Available at: <https://doi.org/10.1039/c6ra01931e>.

LOURENÇO, A.A. (2020) ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS 67 (ZIF-67) COMO MOLDE PARA O DESENVOLVIMENTO DE NOVOS ELETROCATALISADORES NA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO (Dissertação). Available at: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/20393> (Accessed: 22 October 2023).

Luo, N., Kombo, D.C. and Osman, R. (1996) Theoretical Studies of Hydrogen Abstraction from 2-Propanol by OH Radical. Available at: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.

Mahata, P., Madras, G. and Natarajan, S. (2006) ‘Novel photocatalysts for the decomposition of organic dyes based on metal-organic framework compounds’, *Journal of Physical Chemistry B*, 110(28), pp. 13759–13768. Available at: <https://doi.org/10.1021/jp0622381>.

Maria, A. and Ferreira, C. (2017) Aula 13-Artilas MOFs (metal-organic frameworks) Metal-organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation, *MOFs-Dalton Trans*.

Matthews, R.W. (1986) PHOTO-OXIDATION OF ORGANIC MATERIAL IN AQUEOUS SUSPENSIONS OF TITANIUM DIOXIDE, *Wat. Res.* Available at: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354\(86\)90020-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354(86)90020-5).

Neppolian, B. et al. (2002) Solar light induced and TiO<sub>2</sub> assisted degradation of textile dye reactive blue 4. Available at: [www.elsevier.com/locate/chemosphere](http://www.elsevier.com/locate/chemosphere).

Nogueira, R.F.P. and Jardim, W.F. (1998) A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. Available at: <https://doi.org/https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000100011>.

Ohtani, B. (2010) ‘Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense’, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, pp. 157–178. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001>.

Oladoye, P.O. et al. (2022) ‘Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater’, *Results in Engineering*. Elsevier B.V. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>.

Pareek, S. et al. (2018) ‘Polymeric graphitic carbon nitride–barium titanate nanocomposites with different content ratios: a comparative investigation on dielectric and optical properties’, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(15), pp. 13043–13051. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9426-0>.

Pereira, M. (2013) Relatório da atividade profissional.

Pontes, V. dos S. (2018) SÍNTESE E PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE HETEROESTRUTURAS DE g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> APLICADAS NA FOTODESCOLORAÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO (Dissertação). Available at: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/13064> (Accessed: 28 October 2024).

Rao, P.A. et al. (2024) ‘Exploring the Gamma-Ray Enhanced NIR-Luminescence and Cytotoxic Potential of Lanthanide-Naphthalene Dicarboxylate based Metal–Organic Frameworks’, *Journal of Fluorescence* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10895-024-03677-x>.

Rattan Paul, D. and Nehra, S.P. (2021) ‘Graphitic carbon nitride: a sustainable photocatalyst for organic pollutant degradation and antibacterial applications’, *Environmental Science and Pollution Research*, 28(4), pp. 3888–3896. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09432-6>.

Reddy, C.V. et al. (2022) ‘Synthesis of transition metal ions doped-ZrO<sub>2</sub> nanoparticles supported g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrids for solar light-induced photocatalytic removal of methyl orange and tetracycline pollutants’, *Chemosphere*, 308. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136414>.

Regina, E. et al. (2004) CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS POR BTXS E PROCESSOS UTILIZADOS NA REMEDIAÇÃO DE SÍTIOS CONTAMINADOS, *Quim. Nova*. Available at: <https://doi.org/https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000300014>.

Ritomar, K. and Da Silva, M. (2021) SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO CDots/EuBDC COMO SONDA RACIOMÉTRICA

LUMINESCENTE DE TEMPERATURA E Cr(VI) (Dissertação). Available at: <http://www.repositorio.ufal.br/jspui/handle/123456789/8177> (Accessed: 10 August 2024).

Rohilla, P., Pal, B. and Das, R.K. (2023) ‘Improved photocatalytic degradation of rhodamine B by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> loaded BiVO<sub>4</sub> nanocomposites’, *Heliyon*, 9(11). Available at: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21900>.

Safaei-Ghomi, J., Akbarzadeh, Z. and Teymuri, R. (2019) ‘ZnS nanoparticles immobilized on graphitic carbon nitride as a recyclable and environmentally friendly catalyst for synthesis of 3-cinnamoyl coumarins’, *Research on Chemical Intermediates*, 45(6), pp. 3425–3439. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03800-9>.

Safarifard, V. and Morsali, A. (2015) ‘Applications of ultrasound to the synthesis of nanoscale metal-organic coordination polymers’, *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier, pp. 1–14. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.014>.

Saffari, R., Shariatnia, Z. and Jourshabani, M. (2020) ‘Synthesis and photocatalytic degradation activities of phosphorus containing ZnO microparticles under visible light irradiation for water treatment applications’, *Environmental Pollution*, 259. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113902>.

Sakthivel, C., Marappan, M. and Sankara Narayanan, T.S.N. (2022) ‘Comparison of the effectiveness of melamine derived graphitic carbon nitrides based photocatalysts towards the degradation of Rhodamine B’, *Materials Today: Proceedings*, 68, pp. 7–12. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.066>.

SANTOS, R. (2023) PRODUÇÃO DE FOTOCATALISADORES DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> IMOBILIZADO EM SUPORTE CERÂMICO PARA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTE SINTÉTICO EM EFLUENTES LÍQUIDOS (Tese de Doutorado). Available at: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/54550> (Accessed: 10 November 2024).

Saravanan, R., Gracia, F. and Stephen, A. (2017) ‘Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis’, in, pp. 19–40. Available at: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-62446-4\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-62446-4_2).

SCALDINI, F.M. (2018) ‘Polímeros de Coordenação com Ligantes Azolatos: Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Físico-Químicas.’, pp. 1–129 (Tese de Doutorado).

Available at: <https://repositorio.ufjf.br/jspui/bitstream/ufjf/6958/1/felipemagestescaldini.pdf> (Accessed: 2 December 2023).

Schneider, J.T. et al. (2020) ‘Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations’, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(27), pp. 15723–15733. Available at: <https://doi.org/10.1039/d0cp02411b>.

Schnermann, M.J. and Lavis, L.D. (2023) ‘Rejuvenating old fluorophores with new chemistry’, *Current Opinion in Chemical Biology*. Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2023.102335>.

Shah, B.R. and Patel, U.D. (2021) ‘Mechanistic aspects of photocatalytic degradation of Lindane by TiO<sub>2</sub> in the presence of Oxalic acid and EDTA as hole-scavengers’, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4). Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105458>.

da Silva, F.F. et al. (2023a) ‘Boosting the photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO heterojunctions through optimal control of mass ratio’, *Solid State Sciences*, 138. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107128>.

da Silva, F.F. et al. (2023b) ‘Boosting the photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO heterojunctions through optimal control of mass ratio’, *Solid State Sciences*, 138. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107128>.

Silva, V.V. (2019) ‘SISTEMAS CARREADORES DE LIBERAÇÃO A BASE DE REDES METALORGÂNICAS (METAL ORGANIC FRAMEWORKS-MOFS) PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS METAL ORGANIC FRAMEWORKS (MOFs)-BASED ON DELIVERY SYSTEMS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS SISTEMAS CARGADORES DE LIBERACIÓN A BASE DE REDES METAL-ORGÂNICAS (METAL ORGANIC FRAMEWORKS-MOFS) PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS’, *Revista Saúde e Meio Ambiente-RESMA*, (2), pp. 1–16.

Son, H.S. et al. (2004) ‘Kinetics and mechanism of TNT degradation in TiO<sub>2</sub> photocatalysis’, *Chemosphere*, 57(4), pp. 309–317. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.008>.

Sousa, H.R. et al. (2019) ‘Evaluation of methylene blue removal by plasma activated palygorskites’, *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), pp. 5432–5442. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.011>.

Souto, F.C. (2014) *DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ANTRACENO EMPREGANDO Ag-TIO<sub>2</sub> SUPORTADO EM FIBRAS DE COCO E SISAL* (Dissertação). Available at: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/18618> (Accessed: 17 June 2024).

Souza, A.B. (2019) *PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REDES METALORGÂNICAS À BASE DE TÉRBIO(III) MONTADAS EM SUPERFÍCIES DE POLI(TEREFTALATO* (Dissertação). Available at: <http://hdl.handle.net/1843/32585> (Accessed: 12 October 2024).

Souza, J., De Oliveira, S. and Greff Da Silveira, L. (2011) ‘UTILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO EM PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS PARA DEGRADAÇÃO DE HALOFENÓIS USE OF TITANIUM DIOXIDE IN PHOTOCATALYTIC PROCESS FOR HALOPHENOL DEGRADATION’, 7, pp. 91–104.

Sun, L. et al. (2017) ‘The phase stability of terephthalic acid under high pressure’, *Chemical Physics Letters*, 689, pp. 56–61. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.10.004>.

Sun, T. et al. (2014) ‘Hydrophobic silica aerogel reinforced with carbon nanotube for oils removal’, *Journal of Porous Materials*, 21(6), pp. 967–973. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10934-014-9845-0>.

Teixeira, A.R.F.A. et al. (2019) ‘SrSnO<sub>3</sub> perovskite obtained by the modified Pechini method—Insights about its photocatalytic activity’, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 369, pp. 181–188. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.028>.

Teixeira, C. and Jardim, W. (2004) *Processos Oxidativos Avançados Conceitos teóricos*.

Udom, I. et al. (2014) ‘Optimization of Photocatalytic Degradation of Phenol Using Simple Photocatalytic Reactor’, *American Journal of Analytical Chemistry*, 05(11), pp. 743–750. Available at: <https://doi.org/10.4236/ajac.2014.511083>.



Vogel, D.J. et al. (2019) 'Structure and electronic properties of rare earth DOBDC metal-organic-frameworks', *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(41), pp. 23085–23093. Available at: <https://doi.org/10.1039/c9cp04038b>.

Wang, D. and Li, Z. (2017) 'Iron-based metal–organic frameworks (MOFs) for visible-light-induced photocatalysis', *Research on Chemical Intermediates*, 43(9), pp. 5169–5186. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11164-017-3042-0>.

Xavier, C. (2019) Otimização da síntese de compósitos rGO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para a fotodegradação de poluentes orgânicos empregando-se o bisfenol A como modelo (Dissertação). Available at: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-17042019-162950/> (Accessed: 13 October 2024).

Xu, Y. and Gao, S.P. (2012) 'Band gap of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the GW approximation', *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(15), pp. 11072–11080. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.138>.

Yaghi, . M and Li, H. (1995) Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels, *J. Am. Chem. SOC.* Available at: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00146a033> (Accessed: 14 September 2024).

Zanoni, M.V.B. and Yamanaka, H. (2016) 'Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento', *Cultura Acadêmica*, 1 ed. Available at: <https://wordpress.ft.unicamp.br/wp-content/uploads/sites/33/2017/10/Corantes.pdf> (Accessed: 10 March 2024).

Zhang, J. and Ma, Z. (2018) 'Porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced adsorption and visible-light photocatalytic performance for removing aqueous dyes and tetracycline hydrochloride', *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(4), pp. 753–760. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.10.010>.

Zhang, T. and Lin, W. (2014) 'Metal-organic frameworks for photocatalysis', *Structure and Bonding*, 157, pp. 89–104. Available at: [https://doi.org/10.1007/430\\_2013\\_131](https://doi.org/10.1007/430_2013_131).

Zhang, X. et al. (2020) 'Functionalized metal-organic frameworks for photocatalytic degradation of organic pollutants in environment', *Chemosphere*. Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125144>.



Zhang, Z. et al. (2015) ‘Ultrathin hexagonal SnS<sub>2</sub> nanosheets coupled with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets as 2D/2D heterojunction photocatalysts toward high photocatalytic activity’, *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, pp. 298–305. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.013>.

Zhao, Y., Li, K. and Li, J. (2010) Solvothermal Synthesis of Multifunctional Coordination Polymers. Available at: <http://znaturforsch.com>.

Zhao, Z. et al. (2018) ‘Synthesis of graphitic carbon nitride from different precursors by fractional thermal polymerization method and their visible light induced photocatalytic activities’, *Journal of Alloys and Compounds*, 735, pp. 1297–1305. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.033>.

---

# APÊNDICES

---

## APÊNCIDE A

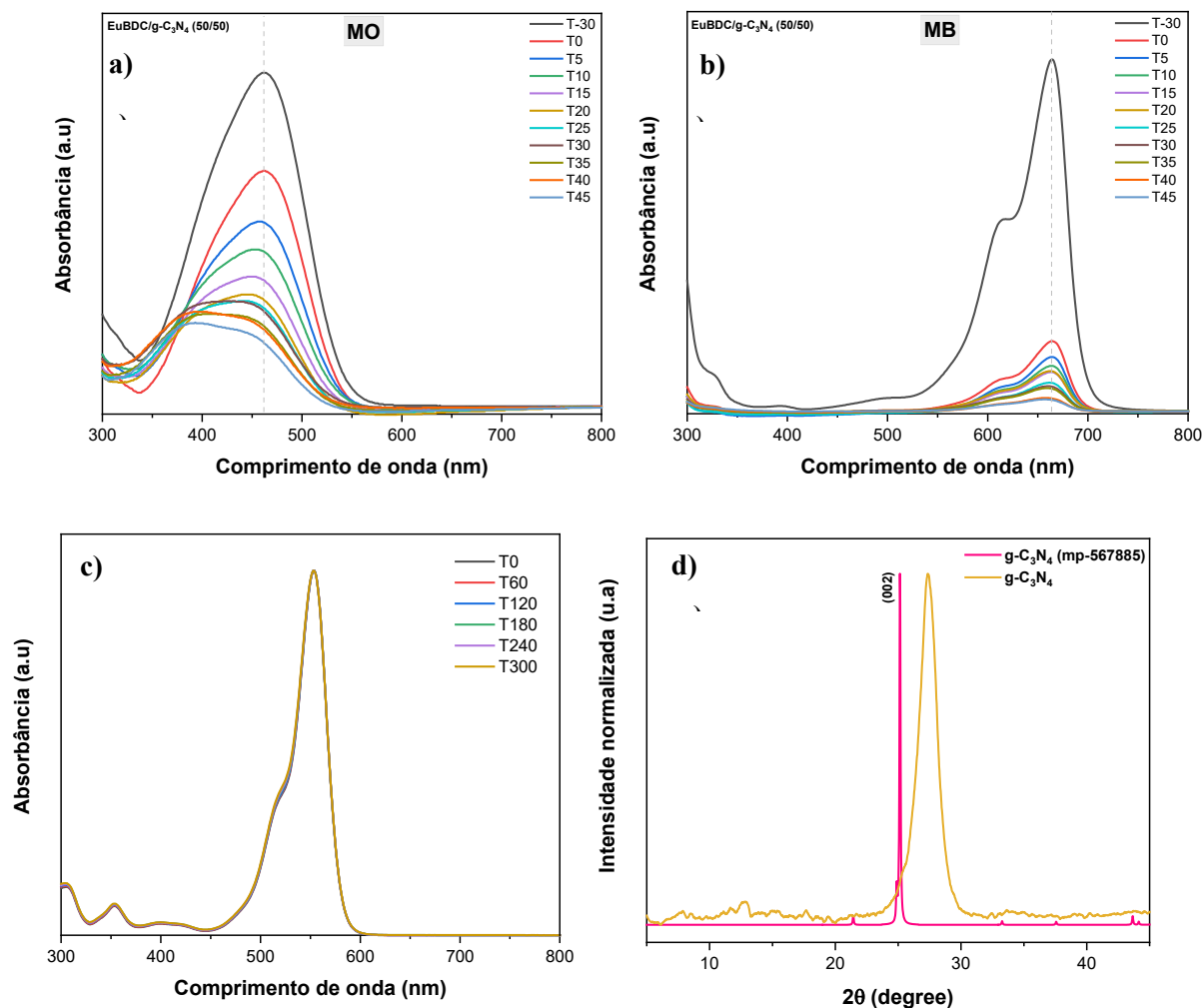


Figura 43: Espectros de UV dos ensaios fotocatalíticos realizados com o o fotocatalisador EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com o corante (a) alaranjado de metila, (b) azul de metileno, (c) ensaio de fotólise durante 5h e d) DRX comparativo do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

## APÊNDICE B

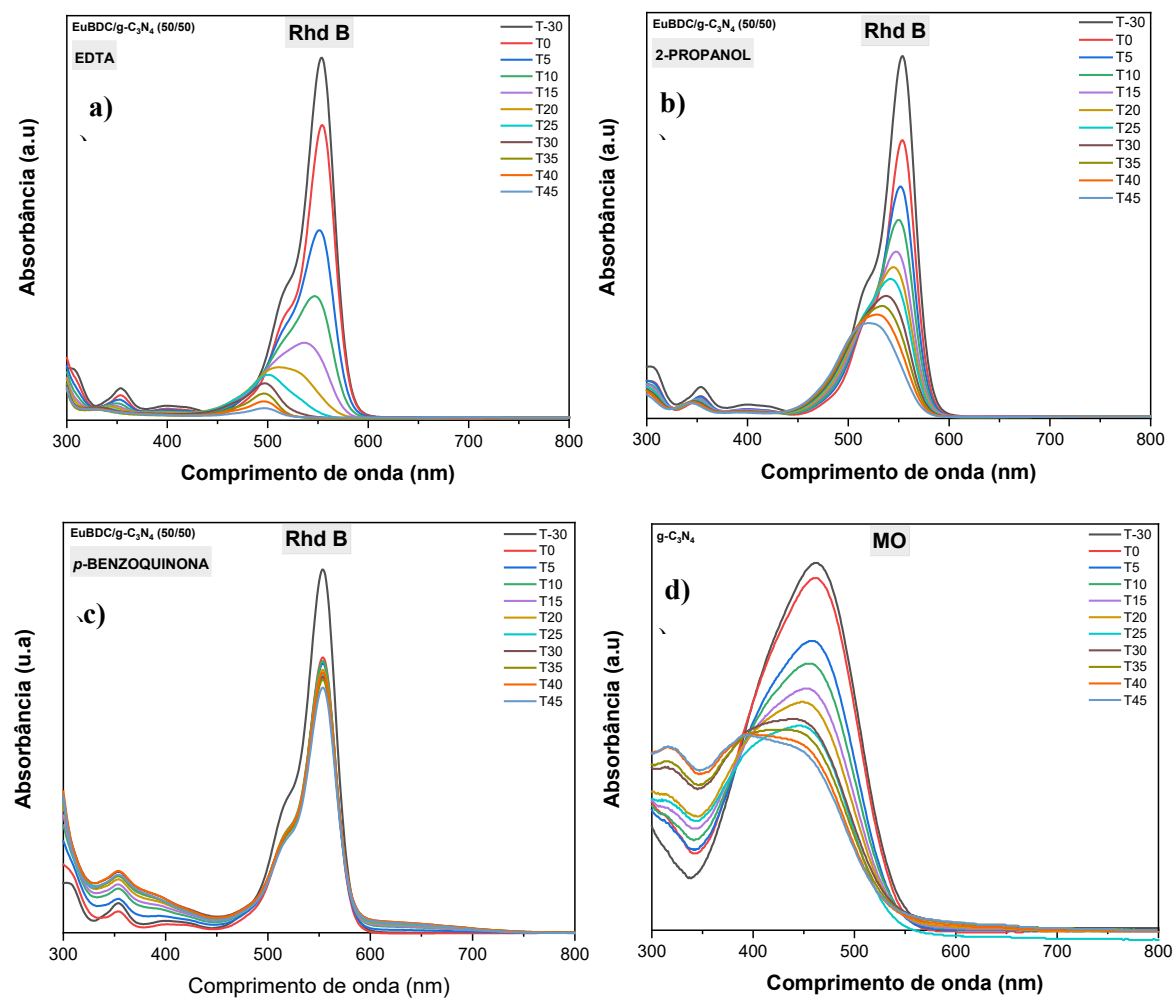


Figura 44: Espectros de UV dos ensaios fotocatalíticos realizados no corante Rhd B a) Ensaio com EDTA b) Ensaio com 2-propanol c) Ensaio com p-Benzoquinona d) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no corante alaranjado de metila

## APÊNDICE C

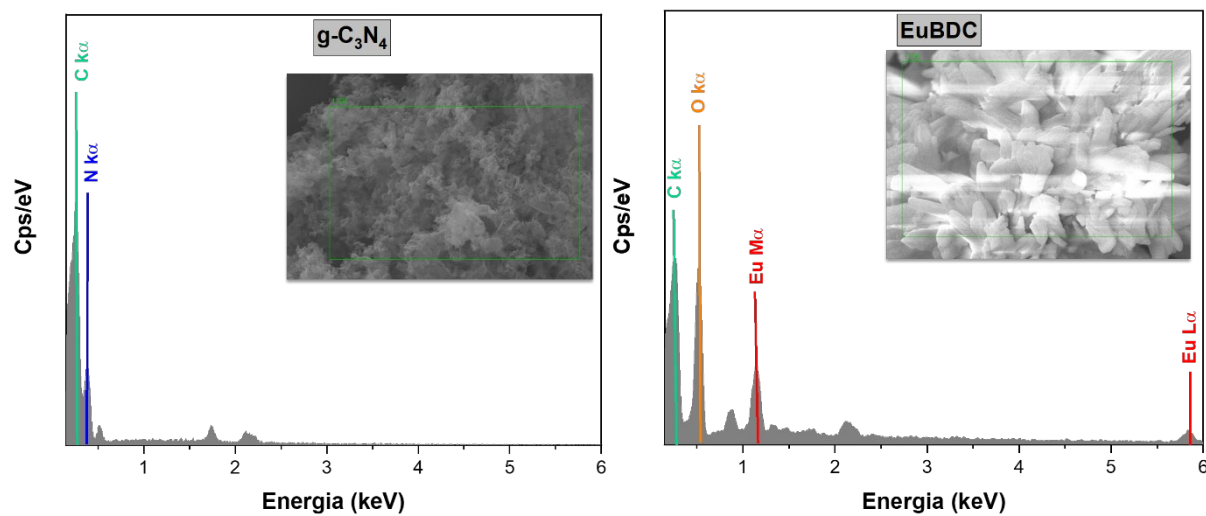


Figura 45: Espectros de EDS das amostras de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  e EuBDC.

## APÊNDICE D

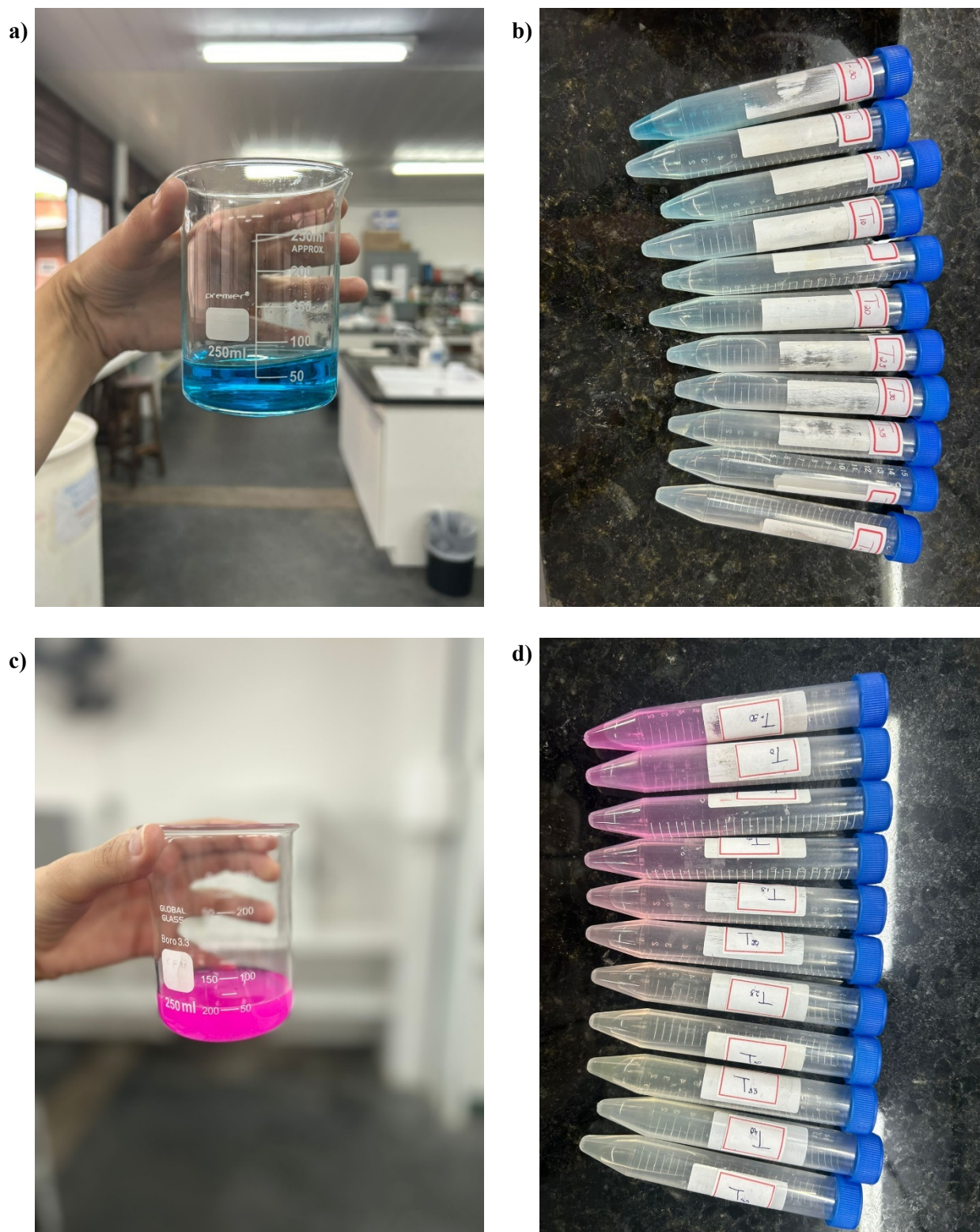


Figura 46: Imagens reais dos processos fotocatalíticos: (a) Solução de azul de metileno; (b) Aliquotas de azul de metileno; (c) Solução de rodamina B; (d) Aliquotas de rodamina B.



## APÊNDICE E

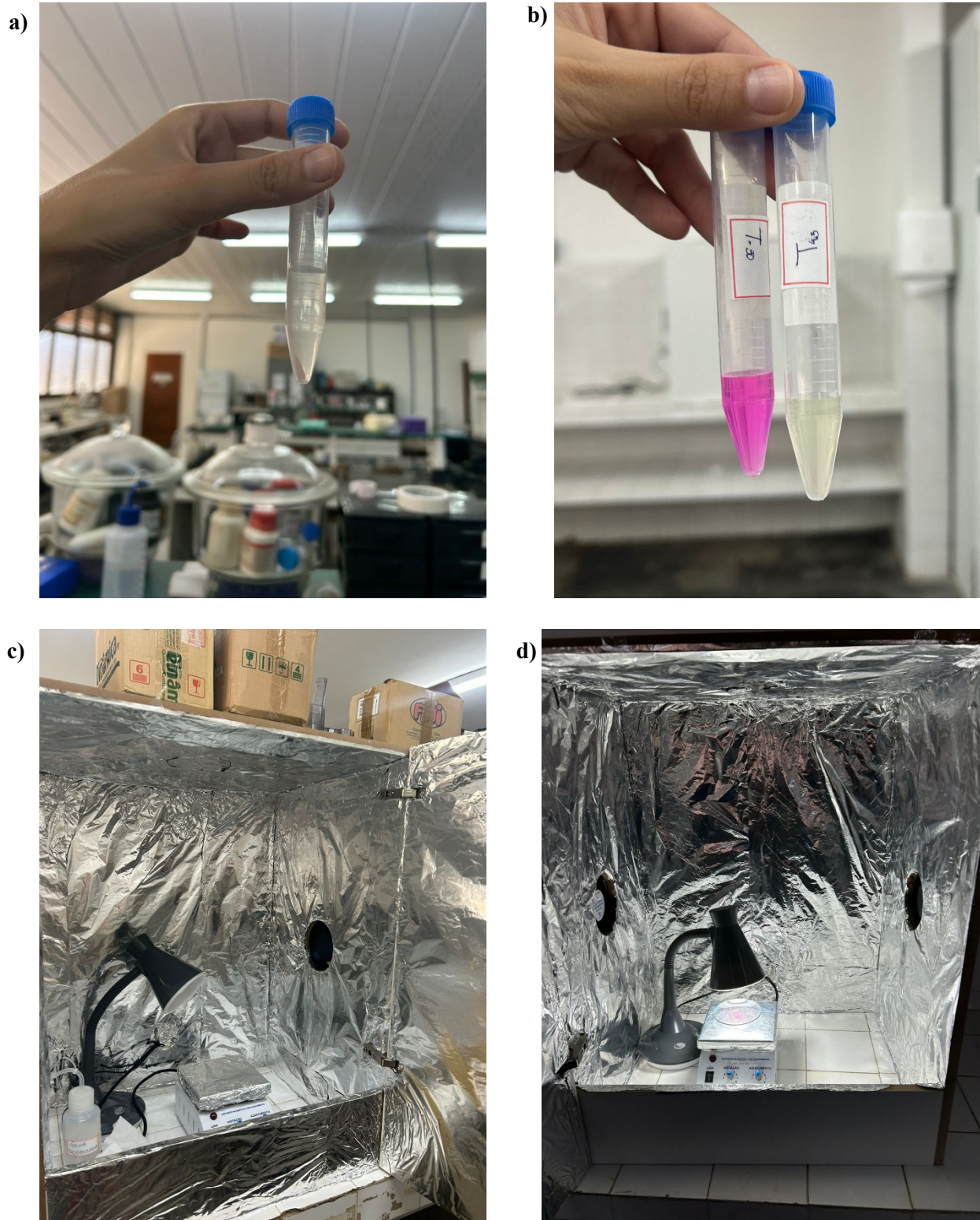


Figura 47: Imagens dos processos fotocatalíticos. (a) Alíquota da rodamina B ao final do processo fotocatalítico. (b) Comparação entre alíquotas em diferentes etapas do processo. (c) Caixa fotocatalítica desligada. (d) Caixa fotocatalítica em operação.

## APÊNDICE F

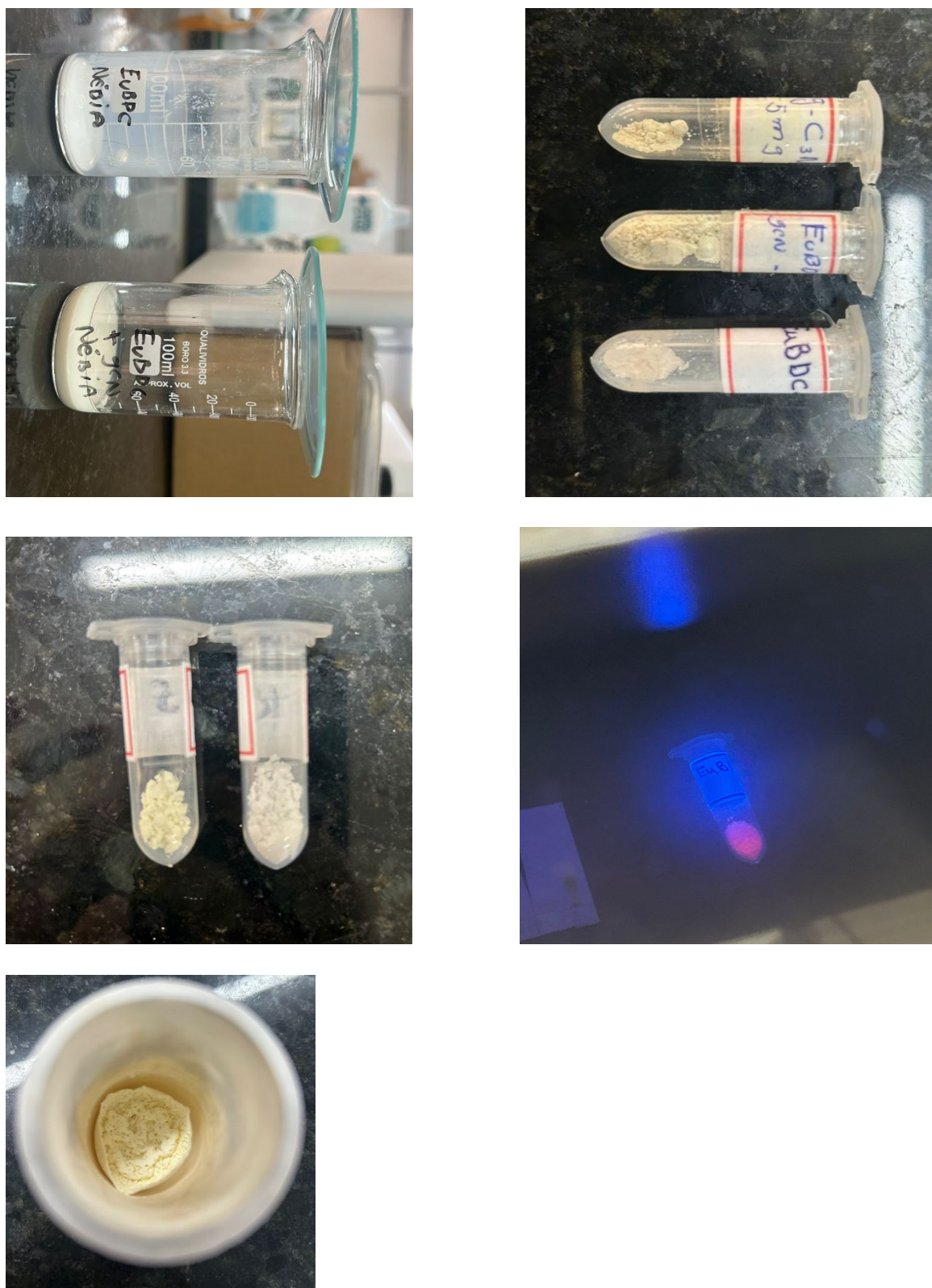


Figura 48: Imagens de alguns dos materiais sintetizados. a) Síntese do EuBDC e EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, b) EuBDC, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c) EuBDC e EuBDC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> prontos, d) imagem do material EuBDC sob luz ultravioleta e e) material g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> após segunda queima.