ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE UM MATERIAL POLIMÉRICO NA DEGRADAÇÃO DO ÍNDIGO CARMIN SOB LUZ VISÍVEL

Taís dos santos da Cruz[1], Walker Vinicius Ferreira do Carmo Batista[1], João Paulo de Mesquita[1]

[1]*Departamento de Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, Brasil (tais.cruz@ufvjm.edu.br)*

Resumo: Este trabalho avalia a atividade fotocatalítica de um material polimérico semicondutor denominado *red carbon*, por meio da degradação da molécula modelo do corante índigo carmin sob luz vísivel. O material foi caracterizado com diferentes técnicas, incluindo DRX, FTIR, UV-Vis e MEV que indicaram a formação de um material polimérico semicristalino formado por grupos funcionais lactonas com um *band gap* de 1,63 eV. Os testes fotocatalíticos sob luz visível em solução aquosa com diferentes pHs mostraram que a maior atividade ocorre em pH próximo a neutralidade com degradação de até 54% do corante índigo carmin em 40 minutos de reação. No geral, os resultados sugerem o potencial do *red carbon* para promover a formação de radicais oxidantes em solução aquosa sendo uma nova alternativa promissora em processos de fotocatálise ambiental, incluindo reações de oxidação seletiva.

Palavras-chave: *Red carbon*, fotocatálise, semicondutor.

INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a sustentabilidade tem impulsionado intensamente a busca por alternativas menos danosas ao ambiente em relação aos processos catalíticos tradicionais. Nesse contexto, pesquisas científicas vêm se concentrando no desenvolvimento de catalisadores não metálicos que sejam sustentáveis e eficazes sob condições ambientes ou próximas disso, em substituição a processos convencionais já considerados obsoletos. Esse movimento é motivado, principalmente, pela escassez e pelo alto custo dos metais pesados utilizados em catalisadores tradicionais, além dos impactos ambientais negativos associados a esses elementos. Como alternativa promissora, catalisadores livres de metais, compostos por elementos como carbono e nitrogênio, vêm ganhando destaque nos últimos anos por reunirem características como estabilidade térmica, baixo custo, abundância de precursores e estruturas facilmente ajustáveis (Ajiboye; Kuvarega; Onwudiwe, 2020).

Mais recentemente, um novo polímero semicondutor baseado em carbono, denominado *red carbon*, tem emergido como uma alternativa inovadora dentro do grupo de catalisadores não metálicos e com potencial em aplicações fotocatalíticas. O *red carbon* é um material polimérico poroso, rico em carbono, geralmente obtido por meio da carbonização controlada de precursores orgânicos, apresentando uma coloração avermelhada característica devido à presença de conjugação estendida e diferentes grupos funcionais superficiais como lactonas.

O interesse crescente por esse material se dá pela sua combinação única de propriedades: estabilidade térmica, abundância de precursores, ausência de metais, estrutura ajustável e boa capacidade de absorção de luz visível, tornando-o um candidato promissor para aplicações em fotocatálise ambiental. Essas propriedades tornam o *red carbon* uma plataforma versátil para o desenvolvimento de novos fotocatalisadores eficientes, especialmente quando aplicados à degradação de poluentes orgânicos persistentes, como os corantes industriais.

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a atividade fotocatalítica de um material polimérico sob luz visível, utilizando o Índigo Carmin como molécula modelo.

MATERIAL E MÉTODOS

Materiais e reagentes

Ácido malônico 98% (ACS Científica), Anidrido acético 97% (Dinâmica), éter dietílico (Vetec), índigo carmin (Neon). Todos os reagentes químicos foram usados diretamente, sem purificação adicional.

Síntese do red carbon (RC-p)

O material foi preparado baseando-se na metodologia de (Odziomek et al., 2022). Resumidamente, 5,4 g de ácido malônico foram misturados com 54 g de anidrido acético em um balão de vidro de fundo redondo. A mistura foi aquecida a 90 °C para dissolver o ácido malônico e a temperatura foi então elevada para 140 °C. A reação foi mantida nessas condições por 5 horas. Durante o processo, a solução mudou de transparente para amarela e finalmente para uma suspensão escura. O material resultante foi filtrado, lavado com éter e seco em uma estufa a 90 °C.

Caracterizações

As amostras de *RC-p* foram caracterizadas por diferentes técnicas como espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), titulação potenciométrica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia ultravioleta-vísivel (UV-Vis) com o objetivo de investigar suas propriedades químicas e estruturais.

Os espectros FTIR foram obtidos num equipamento Agilent modelo Cary 630, utilizando o acessório de metição ATR com o objetivo de investigar a presença de grupos funcionais da estrutura molecular do material.

Um difratômetro Shimadzu (XRD6000) foi aplicado para medir os padrões de difração de raios X (DRX) do material para avaliar sua estrutura cristalina.

A morfologia das amostras foi avaliada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) TESCAN modelo VEGA3 LMH. Para obtenção das imagens, todas as amostras sintetizadas foram depositadas sobre uma fita de carbono e posteriormente metalizadas com ouro utilizando um metalizador QUORUM, modelo Q150RS.

O sspectrofotômetro marca Varian, modelo Cary 50 foi utilizado para análise da degradação do corante em função do tempo. Além disso o equipamento foi utilizado também para análise espectroscópica de reflectância difusa (DRS) para investigar suas propriedades ópticas e estruturais.

Avaliação da atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica sob irradiação de luz visível do RC-p foi avaliada utilizando o corante índigo carmim como molécula-alvo. Em cada experimento, foram utilizados 15 mg do fotocatalisador RC-p, dispersos em 20 mL de uma solução aquosa de índigo carmim a 20 $mg \cdot L^{-1}$. A suspensão foi submetida à agitação magnética constante e mantida sob escuro por 30 minutos antes da irradiação, a fim de estabelecer o equilíbrio de adsorção entre o corante e a superfície do fotocatalisador. Em seguida, a mistura foi exposta à luz visível (lâmpada LED 12 watts) posicionada a 4 cm da amostra, e alíquotas foram retiradas em intervalos regulares de tempo para monitoramento da degradação do corante por espectroscopia UV-Vis. Para a análise cinética da reação, os dados obtidos foram ajustados usando um modelo de pseudo-primeira ordem, com o objetivo de determinar a constante aparente de velocidade da reação (k_{ap}).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese do red carbon parte de uma reação simples entre ácido malônico e anidrido acético, mas envolve um mecanismo bastante interessante. Inicialmente, essas duas moléculas reagem formando um intermediário, que rapidamente evolui, liberando ácido acético e dando origem ao subóxido de carbono (C_3O_2). Essa molécula intermediária é altamente reativa e, uma vez formada, tende a se organizar espontaneamente por meio de reações de polimerização, gerando uma estrutura extensa e conjugada, rica em oxigênio. O resultado é um material com organização característica, formado por unidades repetidas contendo anéis funcionalizados com grupos lactona. A Figura 1 apresenta os precurssores e o produto final da síntese.

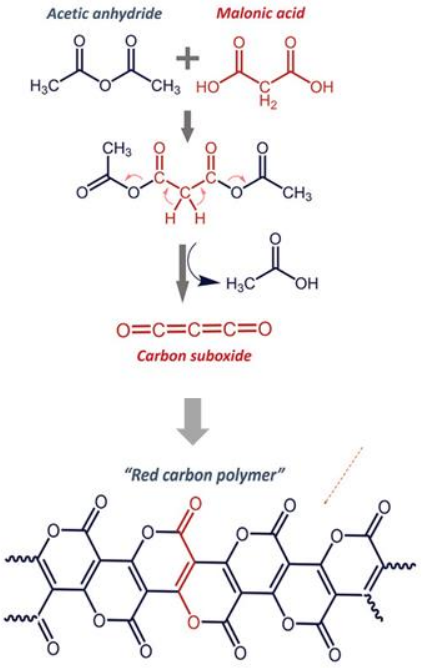

Figura 1. Esquema da síntese do *red carbon.*

A síntese do material polimérico *red carbon* foi conduzida com sucesso, resultando em um sólido de coloração avermelhada intensa como mostra a Figura 2, com aspecto homogêneo e boa estabilidade em condições ambiente.

Figura 2. Imagem digital do RC-p em estado sólido.

Para investigar a morfologia superficial do material, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de MEV apresentadas na Figura 3 revelaram uma morfologia composta por folhas aglomeradas e porosas, o que favorece a adsorção de moléculas do corante na superfície do catalisador. Essa porosidade é um indicativo importante da interação eficiente entre o material e o poluente, aspecto crucial para processos fotocatalíticos.

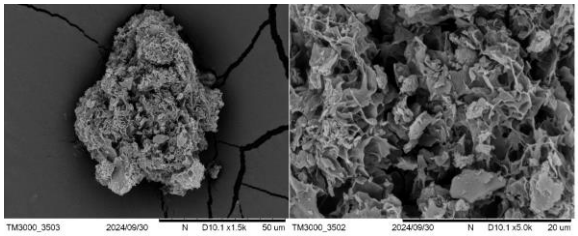

Figura 3. Imagem de MEV para o *red carbon*.

A difração de raios X (DRX) foi utilizada para analisar o grau de cristalinidade e investigar possíveis fases presentes no material. O difratograma apresentado na Figura 4 mostra 3 picos intensos e largos em torno de 2θ de 19°, 25° e 33°. Os picos largos evidenciados no difratograma são caracteristícos de materiais poliméricos. Isso sugere uma estrutura cristalina menos ordenada, típica de polímeros, onde as cadeias moleculares apresentam uma organização mais aleatória. Esses fatores contribuem para a descrição anterior do *red carbon* como um material semicristalino (Odziomek et al., 2022).

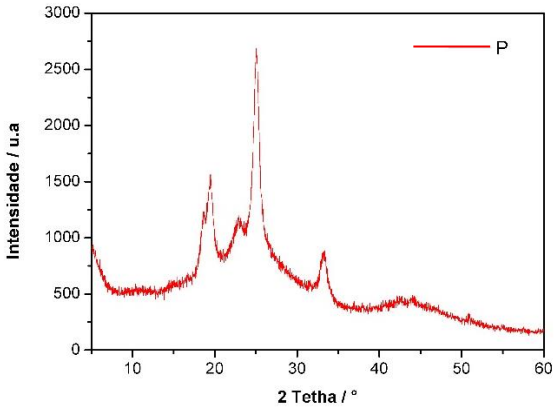

Figura 4. Difratograma de raios X (DRX) do material *red carbon*.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes na estrutura do polímero (Figura 5).

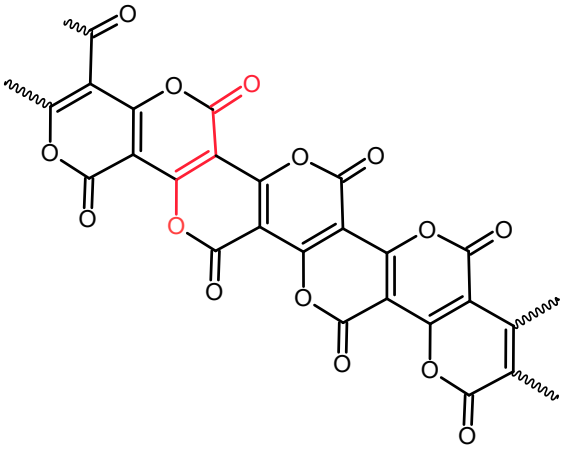

Figura 5. Representação esquemática da estrutura molecular proposta para o *red carbon*.

O espectro de FTIR mostrado na Figura 6 apresenta as bandas de absorção características dos grupos funcionais presentes na estrutura polimérica do *red carbon* RC-p. A presença de ésteres cíclicos é confirmada pela banda centrada em 1734 cm^{-1}, característica do estiramento C=O, além das absorções observadas em 1180 e 1128 cm^{-1}, características do estiramento C-O (Pavia et al., 2012). A presença de ligações C=C é confirmada pela absorção em 1612 cm^{-1} e 1520 cm^{-1}. As bandas localizadas em 792 e 679 cm^{-1} podem ser atribuídos a deformação e vibração fora do plano C-H em anéis aromáticos.

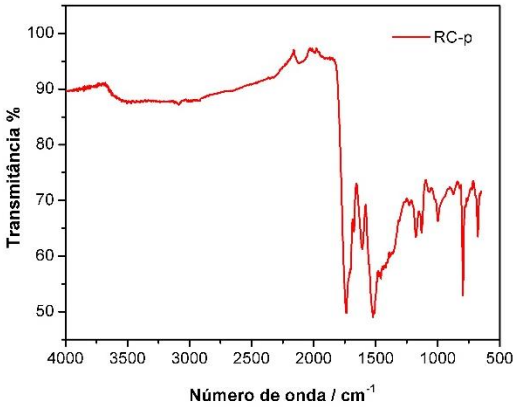

Figura 6. Espectro FTIR para o RC-p.

A tabela 1 apresenta os valores de pKa e as respectivas concentrações de grupos ácidos presentes na superfície do RC-p obtidos por titulação potenciométrica. Nota-se a presença de três grupos distintos com características ácidas, com valores de pKa de 4.98, 6.86 e 9.34 cujas concentrações foram de 2.17, 1.50 e 4.84 mmol.g^{-1}.

Tabela 1. Título da tabela.

Ácido malônico*		RC-p	
pKa	Concentração mmol.g-1	pKa	Concentração mmol.g-1
2.8	-	4.98	2.17
5.7	-	6.86	1.50
	-	9.34	4.84

*Dados retirados da literatura (Gebresas; Szabó; Marossy, 2023).

Esses valores indicam a presença de grupos funcionais como ácidos carboxílicos e grupos -OH que podem ser formados em diferentes valores de pH devido a hidrólise dos ésteres cíclicos. Para efeito de comparação, os valores de pKa para o ácido malônico encontrados na literatura pKa^1=2.8 e pKa^2=5.7 reforça que o RC-p apresenta grupos menos ácidos, o que pode estar relacionado à natureza conjugada e aromática da sua estrutura.

Além das análises estruturais, foi realizada uma estimativa da largura da banda proibida (*band gap*) óptica do RC-p, por meio da construção de uma curva de Tauc, baseada nos dados de reflectância difusa. A Figura 7 apresenta a plotagem de $[F(R)\cdot h\nu]^2$ em função da energia do fóton (hν), utilizada para estimar o band gap direto do material. A extrapolação linear da região de maior crescimento até o eixo de energia revelou um valor de aproximadamente **1,63 eV**, indicando que o *red carbon* possui uma boa capacidade de absorção de luz visível, o que reforça seu potencial como fotocatalisador sob irradiação nessa faixa espectral.

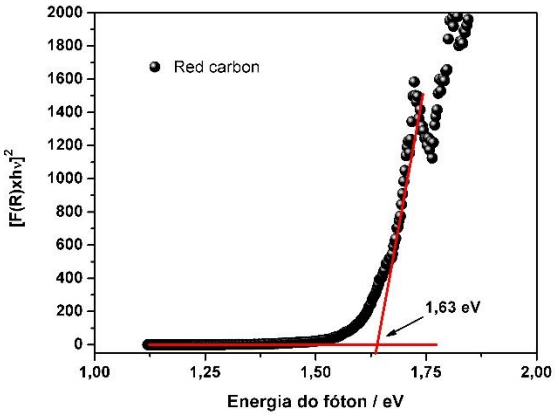

Figura 7. Determinação do *band gap* óptico do RC-p pela construção da curva de Tauc.

A atividade fotocatalítica do RC-p foi avaliada em pH 4, 7 e 8, com o objetivo de correlacionar o perfil ácido-base da superfície com a eficiência do processo fotocatalítico. Os resultados mostraram que o desempenho do material variou com o pH do meio, sendo mais favorecido em meios neutro e levemente alcalino. A Figura 8 apresenta o perfil de degradação do corante ao longo do tempo, evidenciando que a eficiência do RC-p aumenta à medida que o pH se torna mais alcalino.

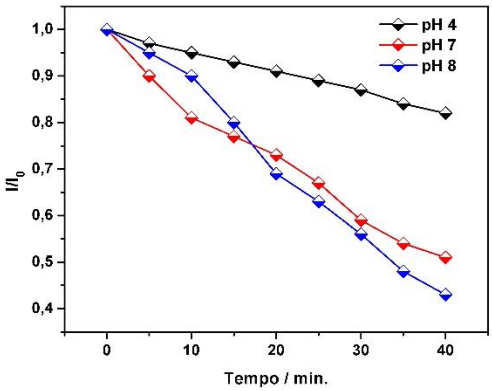

Figura 8. Cinética de conversão do corante índigo carmin para o RC-p em diferentes pHs.

As constantes cinéticas aparentes (k), determinadas pelo ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem (Figura 9), foram de 0,0049 min^{-1} (pH 4), 0,017 min^{-1} (pH 7) e 0,020 min^{-1} (pH 8), acompanhadas de taxas de remoção do corante de 17,7%, 47,3% e 54,4%, respectivamente.

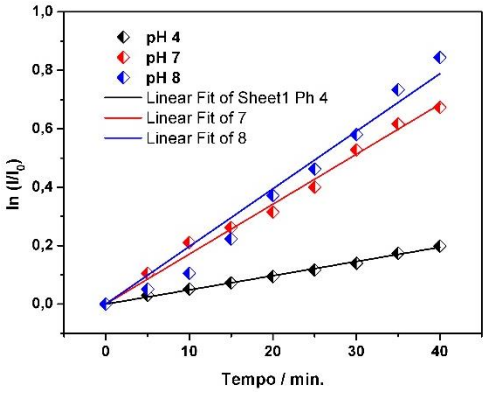

Figura 9. Curvas de Pseudo primeira-ordem para a cinética de reação do RC-p em diferentes pHs.

A maior eficiência observada em pH 8 pode estar associada à melhor separação dos pares carga/buraco (e^-/h^+) gerados sob irradiação de luz visível, favorecendo a formação de espécies reativas como radicais superóxido (O_2^-•) e hidroxila (•OH), conforme ilustrado na Figura 10. Em pH ácido, a maior protonação da superfície pode intensificar a recombinação eletrônica, reduzindo a disponibilidade dessas espécies oxidantes e, consequentemente, a eficiência fotocatalítica. Considerando que o índigo carmim é um corante aniônico, sua interação com a superfície do catalisador pode também ser menos favorecida em meio ácido. Esses resultados evidenciam a influência do pH sobre a dinâmica de geração de espécies reativas e a performance do red carbon, indicando sua maior eficácia em ambientes neutros a levemente alcalinos.

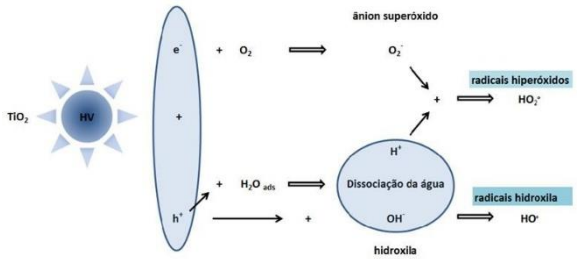

Figura 10. Mecanismo geral de geração de espécies reativas em materiais semicondutores sob irradiação de luz visível.

Conforme demonstrado em nosso artigo recentemente publicado na revista Compounds (Batista et al., 2025), o red carbon apresenta um estrutura de bandas capaz de promover a redução e oxidação da agua. O mecanismo de oxidação do corante envolve a excitação do red carbon pela luz visível, o que promove a separação de cargas no material: elétrons (e^-) são promovidos à banda de condução, deixando lacunas (h^+) na banda de valência. Essas lacunas são altamente oxidantes e podem reagir com moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador, formando radicais hidroxila (•OH), que são espécies muito reativas na degradação do corante. Ao mesmo tempo, os elétrons excitados na banda de condução podem reduzir o oxigênio molecular (O_2), gerando ânions superóxidos (O_2^-•), que também participam do processo oxidativo e podem ser convertidos em outros radicais, como os hidroxila e hidroperoxila (HO_2•).

Em meio ácido, a elevada concentração de H^+ pode reagir com os radicais hidroxila, neutralizando-os e reduzindo sua disponibilidade para atacar o corante, o que compromete a eficiência do processo. Já em pH neutro ou levemente alcalino (pH 7 e 8), esse efeito é minimizado, e o desempenho fotocatalítico se mantém elevado, sem diferença significativa entre essas duas condições.

CONCLUSÃO

Este trabalho buscou explorar o potencial do *red carbon* (RC-p) como fotocatalisador para a degradação de corantes em meio aquoso, considerando a influência do pH na eficiência do processo.

Os testes de degradação fotocatalítica demonstraram que o RC-p tem sua eficiência diretamente afetada pelo pH da solução. A remoção do corante foi mais significativa em pH 8, com 54,4% de eficiência, seguida por pH 7 (47,3%) e pH 4 (17,7%).

De forma geral, os resultados indicam que o *red carbon* apresenta propriedades estruturais e químicas que o tornam um material promissor para aplicações ambientais, especialmente em tratamentos fotocatalíticos em meio próximo a neutralidade. Sua atividade pode ser ainda otimizada com modificações estruturais adicionais ou pela combinação com outros materiais funcionais. Assim, este estudo contribui para o avanço do uso e desenvolvimento de novos materiais à base de carbono como alternativa futura para a ativação/formação de radicais oxidantes em processos de oxidação, reforçando o papel da química de materiais na preservação ambiental.

AGRADECIMENTOS

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, 102190/2022-4, 303595/2025-6). Os autores agradecem o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de

Nível Superior (CAPES) e ao LMMA e projetos associados FAPEMIG (CEX-112-10), SECTES/MG, RQ-MG (CEX-RED-00010-14, APQ-02790-14), APQ-003088-21, APQ-02629-17 e APQ-02754-24.

REFERÊNCIAS

AJIBOYE, Timothy O.; KUVAREGA, Alex T.; ONWUDIWE, Damian C. Graphitic carbon nitride-based catalysts and their applications: A review. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 24, p. 100577, 1 out. 2020.

GEBRESAS, Gerezgiher Alula; SZABÓ, Tamás; MAROSSY, Kálmán. Effects of acidity, number of hydroxyl group, and carbon chain length of carboxylic acids on starch cross-linking. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 6, p. 100354, 1 jan. 2023.

ODZIOMEK, Mateusz *et al.* "Red Carbon": A Rediscovered Covalent Crystalline Semiconductor. **Advanced Materials**, v. 34, n. 40, p. 2206405, 1 out. 2022.

PAVIA, Donald L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. 4 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

BATISTA, W. V. F. C. *et al.* Synthesis and optical properties of red carbon@$(NH_4)_3Zn)Cl_5$ hybrid heterostructures. Compounds, v. 5, p. 1-13, 2025.