



Desempenho de materiais à base de poli(heptazina imida) na remoção do corante índigo de carmim

Fernanda Barbosa Damaceno¹, Jânio Santos Almeida¹, Manoel José M. Pires¹, Taís dos Santos da Cruz¹, Walker Vinícius F.C. Batista¹ e Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão¹

¹Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM, Diamantina, Brasil (fernanda.damaceno@ufvjm.edu.br)

Resumo: Materiais de poli(heptazina imida)-PHI, aqui denominados K-PHI e Na-PHI, foram sintetizados utilizando-se os sais KCl e NaCl, respectivamente. Estes materiais foram avaliados na remoção do corante índigo de carmim por adsorção e fotodegradação. As amostras apresentaram baixa capacidade adsorptiva, porém elevada atividade fotocatalítica sob radiação UVC, com destaque para o Na-PHI, que promoveu degradação mais eficiente do corante. Os resultados evidenciam o potencial dos materiais PHI para aplicações fotocatalíticas no tratamento de contaminantes orgânicos.

Palavras-chave: PHI; Fotodegradação; Índigo de carmim; adsorção; Fotocatálise.

INTRODUÇÃO

A contaminação de recursos hídricos por corantes orgânicos provenientes de efluentes industriais representa um importante problema ambiental, devido à elevada estabilidade química e resistência à degradação desses compostos. Entre eles, o índigo de carmim destaca-se pelo amplo uso industrial e potencial impacto ambiental, tornando necessária a busca por métodos eficientes de remoção e degradação (CHENG *et al.*, 2023; DHAKSHINIAMOORTHY *et al.*, 2014).

Nesse contexto, materiais baseados em carbono nitreto polimérico, como o poli(heptazina imida) (PHI), têm despertado interesse devido às suas propriedades estruturais e eletrônicas, além da possibilidade de aplicação em processos oxidativos avançados. Modificações estruturais envolvendo diferentes cátions alcalinos podem influenciar diretamente o desempenho catalítico desses materiais em processos de degradação de contaminantes orgânicos (SAVATEEV *et al.*, 2020; ONG *et al.*, 2016).

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo sintetizar os materiais K-PHI e Na-PHI e avaliar seu desempenho na remoção do corante índigo de carmim por adsorção e processo Fenton-like, buscando correlacionar as propriedades estruturais e ópticas dos materiais com sua atividade catalítica.

MATERIAL E MÉTODOS

O K-PHI e o Na-PHI foram sintetizados seguindo o método descrito por Chen *et al.* Inicialmente, melamina e cloreto alcalino (KCl ou NaCl) foram misturados na proporção mássica de 1:6 e submetidos

à moagem até completa homogeneização. Em seguida, a mistura obtida foi distribuída igualmente em três cadinhos com tampa e submetida à calcinação em forno mufla a 550 °C por 2 h, sob atmosfera inerte de N₂, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Após o tratamento térmico, os sólidos obtidos foram triturados e lavados com água quente a 80 °C por 2 h. Posteriormente, o K-PHI e o Na-PHI foram lavados via centrifugação utilizando 2 e 4 L de água destilada, respectivamente, e secos em estufa a 60 °C por 12 h. Por fim, os sólidos secos foram macerados em almofariz até obtenção de um pó homogêneo, sendo então denominados K-PHI e Na-PHI.

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando uma solução de índigo de carmim na concentração de 30 mg L⁻¹ e 0,0103 g da amostra de cada amostra como catalisador. Inicialmente, o catalisador foi disperso na solução do corante, e as medidas foram iniciadas imediatamente após o contato entre a amostra e o corante. As alíquotas foram monitoradas em intervalos de 30 min ao longo do experimento para avaliação da degradação do corante.

Os ensaios de fotodegradação foram realizados em um reator fotocatalítico equipado com seis lâmpadas de 15 W, operando com radiação UVC ou luz visível, posicionadas a aproximadamente 0,24 m das amostras. O sistema foi acoplado a um circulador de água termostaticada ajustado a 13 °C, mantendo a temperatura das amostras em torno de 20 °C. Para os ensaios, utilizaram-se 0,0103 g de catalisador em 20 mL de solução de índigo de carmim (30 mg L⁻¹). A concentração do corante foi monitorada por

espectrofotometria UV-Vis (Shimadzu UV-6300PC) em 610 nm, nos tempos de 15, 45, 105 e 225 min para os ensaios sob radiação UVC e 30, 90, 210 e 330 min para os ensaios sob luz visível. Foram realizadas três medidas independentes para determinação do desvio padrão. O pH das suspensões foi mantido em 6 durante os experimentos.

As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis (DRS), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estrutura cristalina das amostras de K-PHI e Na-PHI foi investigada por difração de raios X (DRX), e os padrões obtidos são apresentados na Figura 1. Para ambas as amostras, o pico localizado em aproximadamente $8,2^\circ$, indexado ao plano (100), é atribuído à periodicidade intraplano das unidades de heptazina presentes nas camadas do material. Já o pico de maior intensidade, observado em torno de $28,7^\circ$ e correspondente ao plano (001), está relacionado ao empilhamento periódico das camadas de PHI.

Os padrões de difração obtidos apresentaram boa concordância com os modelos estruturais propostos por Savateev *et al.* e Tyborski *et al.*, confirmando a formação da fase poli(heptazina imida) (PHI). Dessa forma, pode-se sugerir que os materiais sintetizados apresentam estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial P31m.

Além disso, quando comparados ao carbono nitreto grafítico convencional (g-C₃N₄), os materiais K-PHI e Na-PHI apresentaram diferenças significativas nos picos característicos, especialmente na região de baixo ângulo, indicando modificações na organização estrutural e no empilhamento das camadas. Essas diferenças corroboram a formação da estrutura PHI em relação ao g-C₃N₄ polimérico convencional.

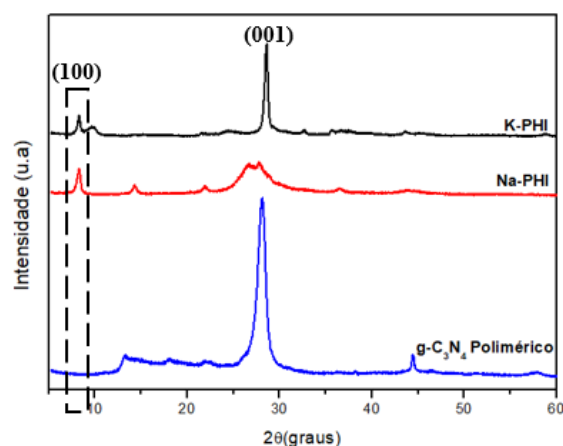


Figura 1. Difrátogramas de raios X das amostras de g-C₃N₄, K-PHI e Na-PHI.

A Figura 2 apresenta os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras de K-PHI e Na-PHI. Ambas as amostras exibem bandas de absorção características da estrutura do PHI, em concordância com trabalhos reportados na literatura (SAVATEEV *et al.*, 2020; TYBORSKI *et al.*, 2013). As bandas localizadas em aproximadamente 800 cm⁻¹ e na região entre 1200 e 1700 cm⁻¹ são atribuídas às vibrações do esqueleto heterocíclico das unidades de s-heptazina (C₆N₇) (TYBORSKI *et al.*, 2013).

Os máximos de absorção observados em 1620, 1509, 1409, 1362 e 1284 cm⁻¹ estão relacionados às vibrações de estiramento das ligações C–N e C=N presentes na estrutura polimérica do PHI. Além disso, a banda em aproximadamente 800 cm⁻¹ é atribuída ao modo de respiração característico do anel de heptazina (LOTSCH; SCHNICK, 2007).

Na região entre 800 – 1650 cm⁻¹, observam-se pequenas diferenças entre os espectros de K-PHI e Na-PHI, especialmente nas regiões entre 1576–1545 cm⁻¹, 1420–1334 cm⁻¹ e 1198–1122 cm⁻¹. Essas variações podem estar relacionadas às alterações eletrônicas e estruturais provocadas pela presença de diferentes cátions alcalinos (K⁺ e Na⁺) na estrutura do PHI (SAVATEEV *et al.*, 2020 e GALUSHCHINSKIY *et al.*, 2023).

A banda larga observada entre 3000 e 3500 cm⁻¹ é atribuída às vibrações de estiramento dos grupos N–H e O–H, associadas à presença de grupos amino residuais e moléculas de água adsorvidas na superfície do material (WANG *et al.*, 2009; TYBORSKI *et al.*, 2013).

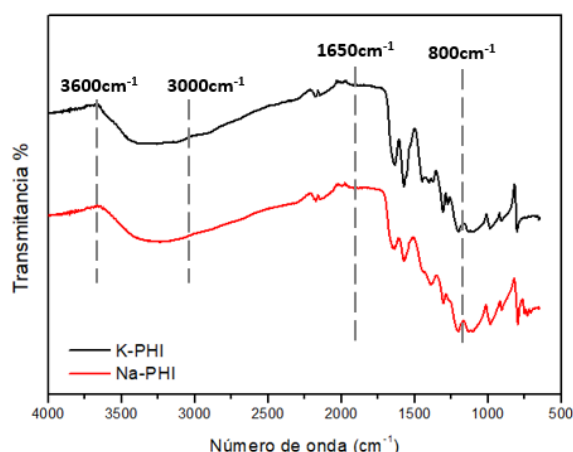


Figura 2. Espectros de FTIR obtidos para as amostras de K-PHI e Na-PHI.

A morfologia da amostra K-PHI (Figura 3) foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens revelam uma superfície constituída por aglomerados de partículas irregulares e heterogêneas distribuídas ao longo do material, característica frequentemente observada em materiais

à base de poli(heptazina imida) obtidos por síntese em sais fundidos (COLOMBARI *et al.*, 2021; FERREIRA *et al.*, 2020). O mapeamento elementar por EDS evidencia a distribuição homogênea dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e potássio na superfície da amostra, sugerindo composição química uniforme e ausência de segregação significativa de fases.

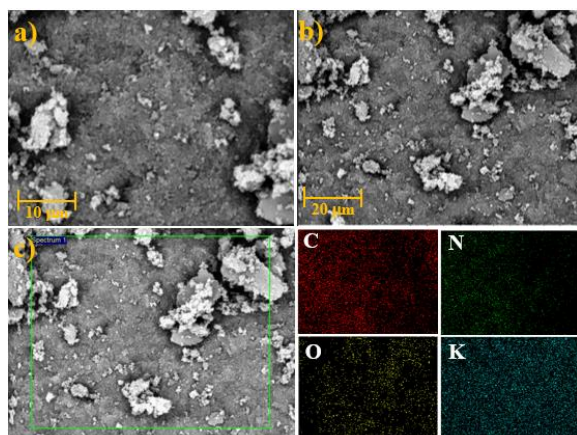


Figura 3. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra K-PHI em diferentes ampliações (a, b) e mapeamento elementar por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) (c), evidenciando a distribuição dos elementos C, N, O e K.

As imagens de MEV da amostra Na-PHI revelam uma morfologia composta predominantemente por placas sobrepostas e agregadas, distinta daquela observada para o K-PHI. O mapeamento elementar por EDS demonstra distribuição homogênea dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e sódio na superfície da amostra, indicando boa dispersão dos constituintes e ausência de segregação elementar significativa.

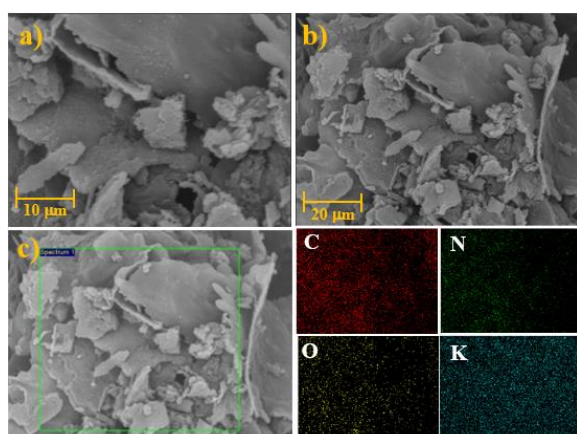


Figura 4 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra Na-PHI em diferentes ampliações (a, b) e mapeamento elementar por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) (c), evidenciando a distribuição dos elementos C, N, O e Na.

As propriedades ópticas das amostras de K-PHI e Na-PHI foram investigadas por espectroscopia de refletância difusa (DRS), (Figura 5). Os espectros de absorção de ambas as amostras apresentaram bandas intensas na região de aproximadamente 430 nm, atribuídas às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ características das unidades de heptazina presentes na estrutura do PHI (ZHANG *et al.*, 2010; BLASKIEVICZ; TEIXEIRA; MASCARO, 2025 e SONG *et al.*, 2024). Não foram observadas bandas secundárias de absorção, indicando que os materiais apresentam estruturas eletrônicas semelhantes e ausência de estados eletrônicos adicionais associados a defeitos ou espécies metálicas coordenadas.

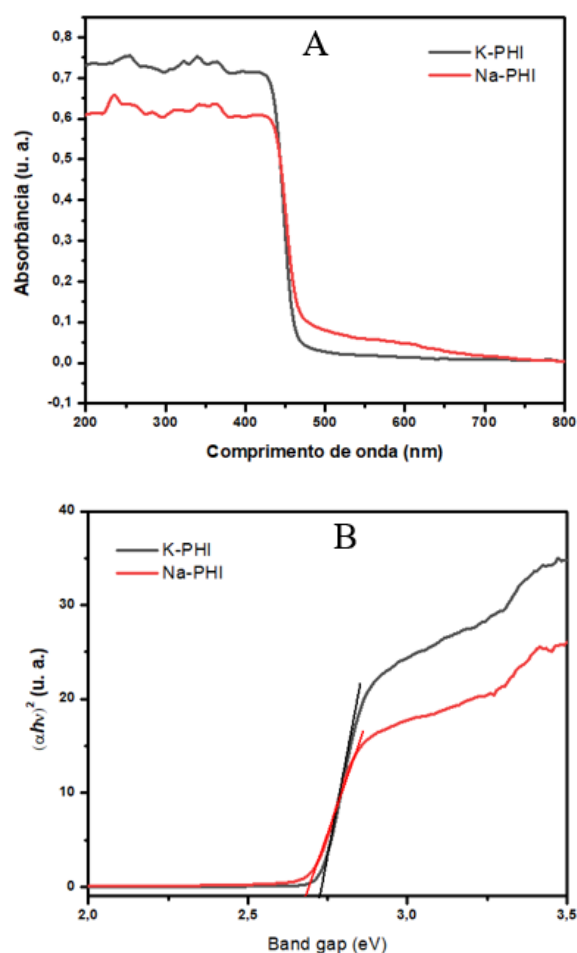


Figura 5- a) Espectros de refletância difusa (DRS) e b) gráfico de Tauc das amostras K-PHI e Na-PHI.

Os valores de band gap óptico, obtidos por meio da extrapolação linear dos gráficos de Tauc, foram próximos de 2,75–2,80 eV para ambas as amostras. A proximidade entre os valores obtidos indica que os materiais apresentam propriedades ópticas semelhantes. Esses resultados estão em concordância com valores reportados na literatura para materiais baseados em poli(heptazina imida) e outros carbono nitretos poliméricos, cujos valores de band gap

geralmente se situam entre 2,6 e 2,9 eV (LOTSCH; SCHNICK, 2007; ONG et al., 2016).

Os resultados dos testes de adsorção (Figura 6) demonstram que tanto o K-PHI quanto o Na-PHI apresentaram baixa capacidade adsorptiva para o corante índigo de carmim, uma vez que a razão C/C_0 permaneceu próxima de 1 durante todo o experimento. Esse comportamento sugere que a remoção do corante não ocorre predominantemente por adsorção superficial, indicando limitada interação físico-química entre o corante e a superfície dos materiais.

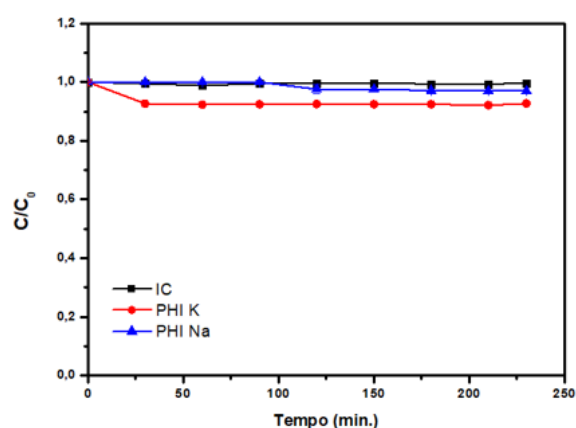


Figura 6 – Ensaio de adsorção do corante índigo de carmim utilizando K-PHI e Na-PHI.

Os resultados dos ensaios de fotodegradação do índigo de carmim sob radiação UVC (Figura A) e luz visível (Figura B) são apresentados na Figura 7. Sob radiação UVC (Figura A), ambos os materiais promoveram a degradação do índigo de carmim, sendo o Na-PHI mais eficiente que o K-PHI. Após 270 min de irradiação, o Na-PHI apresentou remoção praticamente completa do corante, enquanto o K-PHI alcançou degradação parcial. O melhor desempenho do Na-PHI pode estar relacionado às modificações estruturais e eletrônicas promovidas pela troca iônica, que podem favorecer a separação e o transporte das cargas fotogeradas. Vale destacar que, sob radiação visível, os materiais não apresentaram fotoatividade significativa.

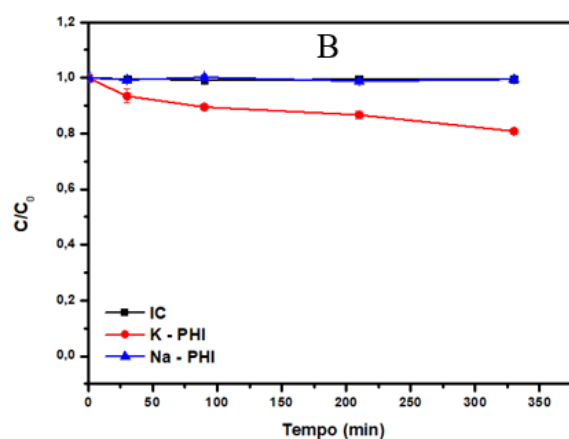
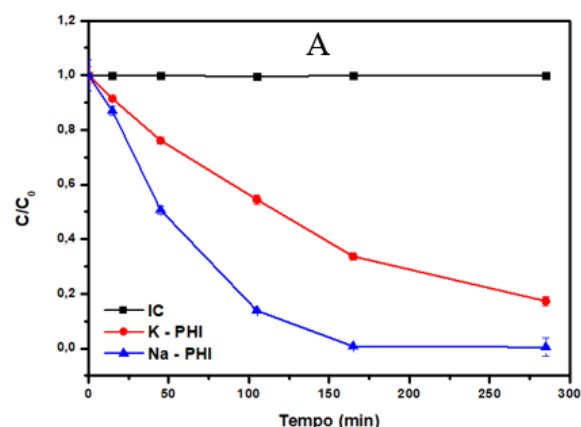


Figura 7. Resultados dos ensaios de fotodegradação do índigo de carmim utilizando K-PHI e Na-PHI sob (A) radiação UVC e (B) luz visível.

A maior eficiência observada sob radiação UVC pode ser atribuída à energia mais elevada dos fótons nessa região do espectro eletromagnético. A radiação UVC possui energia suficiente para promover eficientemente a excitação eletrônica do PHI, gerando pares elétron-lacuna (e^-/h^+) responsáveis pela formação de espécies reativas de oxigênio, tais como radicais hidroxila ($\bullet OH$) e superóxido ($\bullet O_2^-$), que participam da degradação oxidativa do corante.

Por outro lado, apesar de os materiais apresentarem valores de band gap em torno de 2,75–2,80 eV, correspondentes à absorção na região visível, a atividade fotocatalítica sob luz visível foi significativamente inferior. Esse comportamento ocorre porque apenas uma parte da luz visível é capaz de promover a fotoativação, ou seja, apenas os fótons da radiação visível com energia superior a 2,8 eV irão promover a fotogeração das cargas.

Além disso, a rápida recombinação dos pares elétron-lacuna pode ter limitado a geração de espécies oxidantes capazes de degradar o corante sob radiação visível. Fenômeno semelhante tem sido relatado para materiais à base de poli(heptazina imida), nos quais a absorção de luz visível nem sempre resulta em elevada atividade fotocatalítica devido ao reduzido número de cargas fotogeradas e às limitações cinéticas associadas à separação e migração destas cargas (WANG et al., 2009; SONG et al., 2024).

CONCLUSÃO

Os materiais K-PHI e Na-PHI foram obtidos com sucesso, apresentando características estruturais, morfológicas e ópticas típicas de materiais baseados em poli(heptazina imida). Os ensaios de adsorção demonstraram baixa interação entre os materiais e o corante índigo de carmim, indicando que a remoção do poluente não ocorre predominantemente por adsorção. Nos testes de fotodegradação, ambos os materiais apresentaram atividade fotocatalítica sob



radiação UVC, com destaque para o Na-PHI, que promoveu degradação mais eficiente do corante. Por outro lado, a atividade sob luz visível foi pouco expressiva, apesar dos materiais apresentarem absorção nessa região do espectro. Os resultados evidenciam o potencial dos materiais PHI para aplicações fotocatalíticas, especialmente em processos de degradação de contaminantes orgânicos sob radiação de maior energia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG, em especial o projeto APQ 04955-23) e à Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM) pelo apoio financeiro, infraestrutura e suporte ao desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- BLASKIEVICZ, S. F.; TEIXEIRA, I. F.; MASCARO, L. H. Evaluation of the photoelectrochemical properties of mono and dual single-atom catalysts. *Journal of Solid-State Electrochemistry*, v. 29, n. 3, p. 1025–1034, 2025.
- DHAKSHINIAMOORTHY, A.; *et al.* Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 275, p. 121–135, 2014. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.054.
- CHENG, X.; *et al.* Influence and mechanism of water matrices on H₂O₂-based Fenton-like oxidation processes: A review. *Science of the Total Environment*, v. 888, p. 164086, 2023. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.164086.
- COLOMBARI, F. M.; *et al.* Graphitic carbon nitrides as platforms for single-atom photocatalysis. *Faraday Discussions*, v. 227, p. 306–320, 2021.
- FERREIRA, M. A. *et al.* Fabrication of SrTiO₃/g-C₃N₄ heterostructures for visible light-induced photocatalysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 108, p. 104887, 2020.
- SAVATEEV, A.; *et al.* Potassium Poly(Heptazine Imide): Transition Metal-Free Solid-State Triplet Sensitizer in Cascade Energy Transfer and [3+2]-Cycloadditions. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 59, p. 15061, 2020.
- SONG, H.; *et al.* Advances in poly(heptazine imide)/poly(triazine imide) photocatalyst. *Chinese Chemical Letters*, v. 35, n. 10, p. 109347, 2024.
- GALUSHCHINSKIY, A.; *et al.* Heterostructured PHI-PTI/Li+Cl- carbon nitrides for multiple

photocatalytic applications. *Solar RRL*, v. 7, n. 14, p. 2300077, 2023.

- LIU, J.; *et al.* Surface charge and adsorption properties of graphitic carbon nitride in aqueous solution: influence of pH and surface functional groups. *Applied Surface Science*, v. 538, p. 148116, 2021. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148116.
- LOTSCH, B. V.; SCHNICK, W. New light on an old story: formation of melam during thermal condensation of melamine. *Chemistry – A European Journal*, v. 13, p. 4956–4968, 2007.
- TYBORSKI, T.; MENDIOLA, S.; STANISLAUS, M. S. Crystal structure of polymeric carbon nitride and the determination of its process-temperature-induced modifications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 25, n. 39, p. 395402, 2013.
- ONG, W.-J.; *et al.* Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chemical Reviews*, v. 116, p. 7159–7329, 2016.
- ZHANG, J.; *et al.* Sulfur-mediated synthesis of carbon nitride: band-gap engineering and improved functions for photocatalysis. *Energy & Environmental Science*, v. 3, p. 715–726, 2010.
- WANG, X.; *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature Materials*, v. 8, p. 76–80, 2009.