

Síntese de Heteroestruturas de SrTiO₃/g-C₃N₄ pelo Tratamento Sonoquímico e Aplicação na Fotodegradação da Amilorida sob Radiação Visível

Synthesis of SrTiO₃/g-C₃N₄ Heterostructures by Sonochemical Treatment and Application in the Photodegradation of the Drug Amiloride Under Visible Radiation

Nailma de J. Martins,^{a,b*} Meiriele A. Ferreira,^b Romero T. Bueno,^a Isabel C. H. Gomes,^a Andréa R. Malagutti,^c Henrique A. J. L. Mourão^a

^aUniversidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Instituto de Ciência e Tecnologia, Campus JK, Rodovia MGT 367, Km 583, nº 5000; Bairro Alto da Jacuba; CEP 39100-000, Diamantina-MG, Brasil

^bUniversidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Programa de Pós-Graduação em Química, Campus JK, Rodovia MGT 367, Km 583, nº 5000; Bairro Alto da Jacuba, CEP 39100-000, Diamantina-MG, Brasil.

^cUniversidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Departamento de Farmácia, Campus JK, Rodovia MGT 367, Km 583, nº 5000; Bairro Alto da Jacuba, CEP 39100-000, Diamantina-MG, Brasil.

*E-mail: naillmajanauba@gmail.com

Recebido em: 27 de Março de 2021

Aceito em: 1 de Outubro de 2021

Publicado online: 17 de Fevereiro de 2022

The heterogeneous photocatalysis using semiconductors has been applied in environmental remediation processes, such as the degradation of organic compounds in liquid effluents. A study was conducted aiming to obtain active heterostructures under visible radiation by the association of two semiconductors, strontium titanate (SrTiO₃, STO) and carbon nitride (g-C₃N₄, CN) based on the heteroaggregation induced by difference of surface charges under sonochemical treatment. Heterostructures with 85, 50 and 15% of CN were obtained by this method. The heterostructures of STO:CN were active to degrade the drug amiloride (AML) under visible irradiation. The STO:CN50% sample showed the best performance, attributed to the formation of more heterojunctions between STO and g-C₃N₄, probably forming a type II heterostructure.

Keywords: Photocatalysis; semiconductors; SrTiO₃; g-C₃N₄.

1. Introdução

A presença de contaminantes orgânicos em efluentes oriundos de atividades industriais, agrícolas e domésticas representa um sério risco à saúde pública e também aos ecossistemas. Muitos desses compostos, tais como corantes, pesticidas e fármacos, apresentam natureza tóxica e recalcitrante, tornando-os resistentes aos processos de tratamentos convencionais. O descarte incorreto de tais compostos promove o aumento da contaminação ambiental aumentando a concentração de poluentes orgânicos persistentes no ecossistema. Dentre os diferentes tipos de fármacos atualmente utilizados, a amilorida (monocloridrato de 3,5-diamino-N-diaminometileno-6-cloropirazina-carboxamida-6, H₈N₇ClO) é um fármaco diurético administrado oralmente que merece destaque visto que cerca de 90% do fármaco administrado é excretado diretamente para os efluentes.¹ Além disso, esse fármaco é estável a diversos métodos de tratamento, sendo, desta maneira, um micropoluinte emergente.^{1,2} Nesse contexto, a fotocatalise com semicondutores tem recebido considerável atenção nos últimos anos por sua capacidade de degradação de uma variada classe de compostos orgânicos e inorgânicos, incluindo também substâncias farmacêuticas.^{3,4} Entre as principais limitações do uso de semicondutores em fotocatalise estão a recombinação entre as cargas e o elevado *band gap* de muitos semicondutores.⁵ A recombinação entre o elétron (e⁻) e o buraco (h⁺) reduz o tempo de vida das cargas fotogeradas, impedindo, dessa forma, que as reações redox responsáveis pela geração dos radicais ocorram. Semicondutores com elevado *band gap* (ex.: ZnO, TiO₂, SrTiO₃, Nb₂O₄), por sua vez, necessitam de radiações mais energéticas (ex: radiação ultravioleta – UV) para serem fotoativados.⁶ Assim, o uso da radiação solar é inviabilizado, visto que apenas uma pequena fração do espectro solar é composto por radiação UV.

Nesse sentido, a formação de heteroestruturas entre semicondutores vem sendo largamente estudada com o objetivo de contornar tais limitações. Heteroestruturas são sistemas nos quais materiais de diferentes composições ou estruturas compartilham uma mesma interface, conhecida como heterojunção.^{7,8} Especificamente para aplicações fotocatalíticas, as heteroestruturas do tipo II são as mais adequadas. Neste tipo de heteroestrutura, os elétrons (e⁻) e buracos (h⁺) fotogerados migram em direções opostas, ou seja, os e⁻ se acumulam em um semicondutor, enquanto que os h⁺ se acumulam no outro semicondutor. Essa separação espacial das cargas impede a recombinação entre elas, favorecendo a atividade fotocatalítica

do material.⁷ Além disso, o uso das heteroestruturas pode ser ainda mais vantajoso quando resultar na ampliação da banda de absorção do material para a região do visível nos casos em que um dos semicondutores constituintes possuir baixo *band gap* (ex.: g-C₃N₄, CdS, Bi₂O₃, WO₃).^{9,10}

O titanato de estrôncio (SrTiO₃, STO) é um exemplo de semicondutor com estrutura do tipo perovskita. Este material tem sido investigado devido as suas diversas aplicações, tais como: a utilização em sensores, células solares, supercapacitores e em fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes orgânicos, entre outras.^{11,12} O desempenho do SrTiO₃ em diferentes aplicações está relacionado com suas propriedades eletrônicas e ópticas. Além disso, o SrTiO₃ é um material de baixo custo, possui estabilidade térmica em altas temperaturas e pode ser obtido por diferentes métodos de sínteses e materiais precursores acessíveis.¹³ No entanto, o SrTiO₃ é ativo apenas sob irradiação na região do ultravioleta em razão de seu alto valor de *band gap*, em torno de 3,2 eV (elétron-volts). Assim, a associação de materiais ativos na região do visível com o SrTiO₃, pela formação de uma heteroestrutura, possui grande potencial, uma vez que pode permitir a ampliação da faixa de absorção de energia para a região do visível do espectro eletromagnético. Neste sentido, o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄, CN) tem recebido grande atenção atualmente.¹¹⁻¹⁵ O g-C₃N₄ é um semicondutor, com *band gap* em torno de 2,7 eV, e ativo sob radiação na região do visível, apresenta em geral estrutura gráfica e pode ser obtido a partir de precursores nitrogenados de baixo custo, por meio de métodos de síntese acessíveis, como por exemplo, tratamento térmico, o que o torna interessante do ponto de vista econômico.¹⁴ Além disso, o g-C₃N₄ é um semicondutor livre de metais, o que o torna importante no ponto de vista ambiental.¹⁵ Logo, a possibilidade de formação de heteroestruturas baseadas em SrTiO₃ e g-C₃N₄ é uma alternativa promissora.^{16,11} Essas heteroestruturas já foram sintetizadas por diferentes métodos de síntese e aplicadas em processos de evolução fotocatalítica de H₂^{17,18} e na fotodegradação de compostos orgânicos como azul de metileno.^{16,19}

Neste trabalho, foi realizado um estudo de síntese de heteroestruturas pelo método sonoquímico utilizando-se diferentes proporções dos semicondutores: SrTiO₃ e g-C₃N₄. O método sonoquímico é simples, requer apenas a presença de uma solução aquosa para produzir ondas, as quais são emitidas em alta frequência (ca. 20 KHz), causando a movimentação do material em solução.²⁰ Apesar da simplicidade, esse método é ainda pouco explorado na literatura para a formação de heteroestruturas.²¹ A atividade fotocatalítica das possíveis heteroestruturas foi avaliada na degradação do fármaco amilorida (AML) sob radiação visível. A ideia principal foi associar os materiais baseando-se nas cargas superficiais opostas dos semicondutores, através de uma dispersão aquosa sob tratamento sonoquímico, buscando-se a obtenção de heteroestruturas ativas sob radiação visível.

2. Metodologia

2.1. Síntese do titanato de estrôncio (STO)

A síntese do STO foi realizada pelo método dos precursores poliméricos.⁹ Inicialmente, foram sintetizadas as resinas poliméricas na forma líquida, utilizando como precursores metálicos titânio (Ti) e estrôncio (Sr). Para isto, foram utilizados ácido cítrico (C₈H₈O₇, 99,5%, Sigma-Aldrich) e cloreto de estrôncio (SrCl₂.6H₂O, 99%, Sigma-Aldrich) em proporção molar (3:1, ácido cítrico: SrCl₂), formando um citrato de Sr²⁺. Logo após, fez-se a polimerização pela adição de 3,5 mL de etilenoglicol (C₂H₆O₂, 99%, Sigma-Aldrich) em proporção mássica (40:60, etilenoglicol:ácido cítrico), obtendo ao final uma resina de Sr com concentração de aproximadamente 0,1 mol L⁻¹. Para obtenção da resina de Ti, utilizou-se ácido cítrico e isopropóxido de titânio (C₁₂H₂₈O₄Ti, 97%, Sigma-Aldrich) em proporção (3:1). Em seguida, o citrato de Ti⁴⁺ formado foi colocado em refluxo por aproximadamente 24 horas sob agitação magnética em uma temperatura de aproximadamente 70 °C. Posteriormente, a solução foi polimerizada com etilenoglicol na proporção mássica (40:60, etilenoglicol:ácido cítrico), para a obtenção da resina de Ti com concentração de ca. 0,1 mol L⁻¹. Após o preparo das resinas de Sr e Ti, estas foram misturadas e calcinadas para obtenção dos pós de STO. A proporção molar dos íons metálicos na mistura (Sr:Ti) foi de 1:2 e a calcinação foi realizada na temperatura de 550 °C por 2 horas em mufla com a taxa de aquecimento de 3°C/min.

2.2. Síntese do nitreto de carbono grafítico (CN)

A síntese do CN foi realizada a partir da decomposição térmica do precursor nitrogenado – melamina (C₃H₆N₆, 99%, Aldrich). Foram usadas 5,00 g de melamina, calcinadas em mufla na temperatura de 550 °C durante 2 horas, com a taxa de aquecimento de 3°C/min, obteve-se um rendimento de aproximadamente 16,9%. Estas condições de síntese foram escolhidas baseando-se em trabalhos prévios da literatura.^{22,23}

2.3. Síntese das heteroestruturas

Para a síntese das heteroestruturas, os materiais puros (STO e CN) foram dispersos em água, com pH controlado e sob efeito de ultrassom. A determinação do pH foi feita por meio das medidas de potencial Zeta (PZ). Para isso, as amostras de STO e CN foram preparadas para a medição de PZ, utilizando-se 10 mg de cada material, em 25 mL de solução de ácido clorídrico (HCl, 37%, Alphatec) com concentração de 0,1 mol L⁻¹. A faixa de pH analisada foi de 1 a 11 com intervalos de 2, de um pH a outro. O pH foi ajustado com o uso de soluções de hidróxido de sódio (NaOH, 99,0%, Proquímios) com concentrações em 0,1 e

1,0 mol L⁻¹ e HCl 0,1 mol L⁻¹. As medidas de PZ foram efetuadas em triplicata através de um equipamento NanoZS Zetasizer (Malvern). Os materiais puros (STO e CN) formados previamente foram misturados por maceração em diferentes proporções. Assim, foram obtidas 3 amostras com diferentes proporções de massa (STOCN15%, STOCN50% e STOCN85%). Em seguida, as amostras foram dispersas em água destilada e o pH das soluções resultantes foi ajustado para o valor de 5,1, valor de pH em que as cargas superficiais dos dois materiais são opostas (Figura 1), facilitando a heteroagregação do STO e CN. As soluções com pH ajustado foram dispersas em lavadora ultrassônica por 20 minutos (Sanders Medical, SoniClean2) em frequência de 40 KHz e posteriormente submetidas ao aquecimento, sob agitação, em aproximadamente 80 °C para liberação de água. Após esta liberação, formaram-se materiais pastosos e estes foram tratadas termicamente a 300 °C por 2 horas em mufla, com a taxa de aquecimento de 3°C/min, para obtenção dos materiais na forma de pó.

2.4. Caracterização

Os padrões de difração de raios-X (DRX) foram obtidos com um DRX 6000 difratômetro (radiação CuKα) a uma velocidade de varredura de 2°/min no 2θ que varia de 5 a 80. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (IRTF) foram obtidos de 400 a 4000 cm⁻¹ usando um espectrômetro VARIAN 640-IR FT_IR em modo ATR. As análises de espectrometria de refletância difusa (ERD) foram realizadas com um espectrofotômetro UV-vis Shimadzu UV-2600 na faixa de 300-700 nm. A energia do *band gap* (E_g) foi estimada usando a equação de Tauc com a interceptação do eixo x com as retas tangentes de cada curva, conforme descrito em estudo anterior.¹⁶

O desempenho fotocatalítico das amostras sintetizadas foi analisado em um fotorreator equipado com seis lâmpadas fluorescentes da marca Philips TL-D 15 W/75-650 com emissão na faixa do visível, posicionado na parte superior do reator a 36 cm de distância da solução a ser analisada. Este fotorreator foi conectado a um trocador de calor que manteve a temperatura em cerca de 13 °C. As suspensões aquosas foram obtidas pela dispersão de 10 mg de cada fotocatalisador em 20 mL de soluções aquosas do fármaco amilorida (AML) a 10 mg L⁻¹.^{2,23} Antes do teste fotocatalítico, as suspensões foram mantidas no escuro por 12 h para atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção.^{11,24} Retirou-se aproximadamente 2 mL da solução com pipeta *Pasteur* para realizar a leitura no espectrofotômetro e, após a leitura, a solução foi devolvida ao béquer, esse procedimento foi repetido em todos os tempos da fotodegradação. A redução na concentração de AML foi analisada por espectroscopia UV-Vis em um espectrofotômetro de feixe duplo (equipamento Shimadzu UV 6300 PC) no comprimento de onda de 285 nm em diferentes períodos. Todas as medições foram realizadas em triplicata.

3. Resultado e Discussão

Visando a obtenção de heteroestruturas contendo STO e CN com diferentes proporções de seus constituintes, foi desenvolvido o procedimento de síntese baseando-se na dispersão conjunta do STO e CN em solução aquosa com pH ajustado, onde as cargas dos dois materiais apresentam sinais opostos. A Figura 1 apresenta o gráfico dos potenciais Zeta medidos em diferentes valores de pH para as amostras STO e CN. Observou-se que os dois materiais, CN e STO, apresentaram cargas opostas em pH 5,1 como pode ser observado na Figura 1. Desta forma, em pH 5,1 deve ocorrer a atração entre as partículas de STO e CN devido às cargas superficiais opostas com indução à aglomeração durante a dispersão ultrassônica favorecendo a formação da heteroestrutura entre os dois materiais. O processo de atração e aglomeração resultante das diferentes cargas tendem a somar-se à melhora da junção entre os diferentes materiais devido às características do método sonoquímico que propiciam melhor interação e reatividade entre os materiais formadores da heteroestrutura.

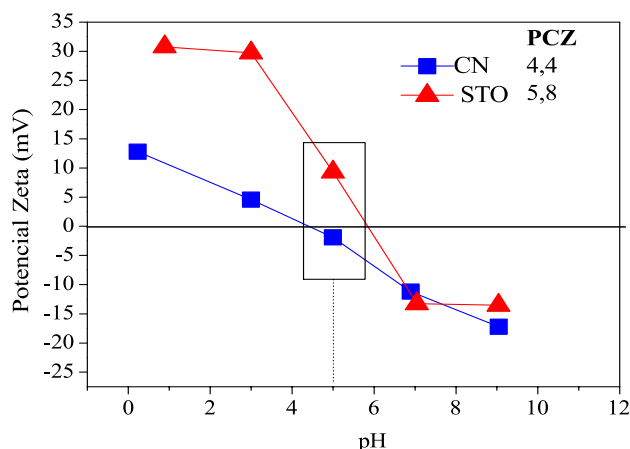


Figura 1. Potencial Zeta em função do pH e ponto de carga zero (PCZ) das amostras CN e STO

As amostras STOCN15%, STOCN50% e STOCN85% e os materiais puros, STO e CN, foram caracterizadas por DRX, visando a confirmação das fases pré-formadas na heteroestrutura. A Figura 2 apresenta os padrões de difração obtidos para estas amostras. Os picos identificados no difratograma do STO indicam a formação de estrutura perovskita (ficha cristalográfica PDF 35-734). Os dois picos de CN em 13° e 27° foram identificados pela ficha JCPDS n° 87-1526 como característicos do nitreto de carbono de estrutura grafítica, g-C₃N₄. Os padrões apresentados pelas amostras associadas revelaram claramente a presença da fase CN para as proporções STOCN50% e STOCN85% devido ao pico com plano em (002) do g-C₃N₄, no entanto, o pico em (002) não é perceptível para a amostra STOCN15%. Para as três proporções de associação dos materiais STO e CN (STOCN15%, STOCN50% e STOCN85%) foi

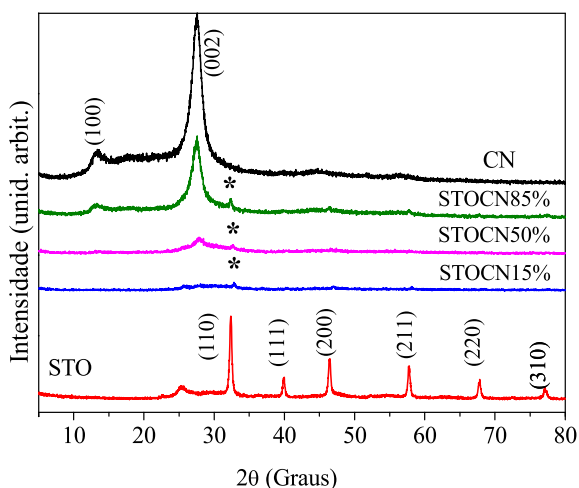


Figura 2. Padrões de difração para as amostras CN, STO, STOCN15%, STOCN50% e STOCN85% obtidas por tratamento sonoquímico. *Plano (110) do STO

identificado um pico de baixa intensidade no plano (110) referente ao STO.

As amostras sintetizadas STO, CN e STOCN15%, STOCN50% e STOCN85% foram caracterizadas por IRTF. Na Figura 3 são apresentados os espectros obtidos para estas amostras. Pode-se observar que as três amostras com diferentes proporções apresentaram bandas características de CN, como a vibração de anéis de s-triazina em 810 cm^{-1} , indicando a presença deste nos materiais sintetizados, corroborando com os resultados obtidos por DRX.^{25,26,13} Para as amostras STOCN15%, STOCN50% e STOCN85% observa-se bandas entre 3600 e 3000 cm^{-1} que podem estar relacionadas a presença de grupos OH.²⁷ Observa-se também os estiramentos de ligação de N-H e NH_2 em 3100 e 1360 cm^{-1} , respectivamente, para as 3 amostras, sendo as aminas secundárias e primárias correspondentes a estrutura de CN.^{11,13} Na região de 1240 cm^{-1} são identificadas

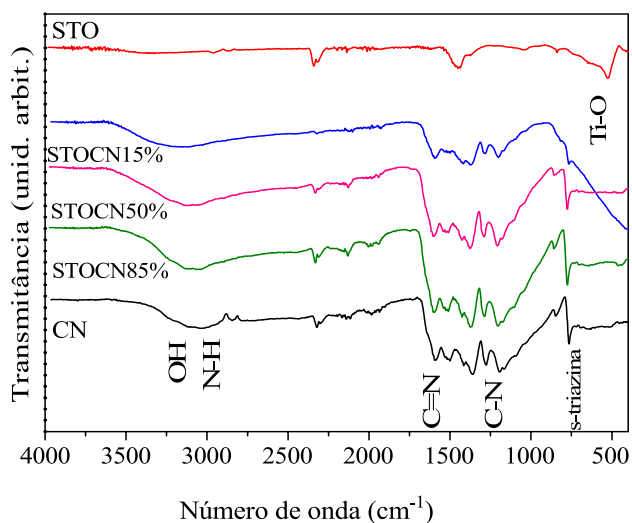


Figura 3. Espectros de transmitância na região do infravermelho obtidos para as amostras CN, STO, STOCN15%, STOCN50% e STOCN85%

ligações entre C-N e em 1640 cm^{-1} as ligações C=N, para as 3 proporções estudadas.¹³ A banda referente ao estiramento de ligação Ti-O na região de 500 a 700 cm^{-1} não é evidente nas três proporções estudadas, somente para a amostra de STO.

A Figura 4 mostra os espectros de UV-Vis obtidos a partir de medidas de ERD dos materiais sintetizados. A fotoabsorção do STO indica que a transição de um elétron da banda de valência (BV) para banda de condução (BC) ocorre na região do UV. O $\text{g-C}_3\text{N}_4$ apresenta um espectro no qual fica evidente sua fotoabsorção em comprimentos de onda maiores, sendo, assim, necessário uma quantidade menor de energia (radiação visível) para migrar um elétron da BV para BC.^{12,11,28}

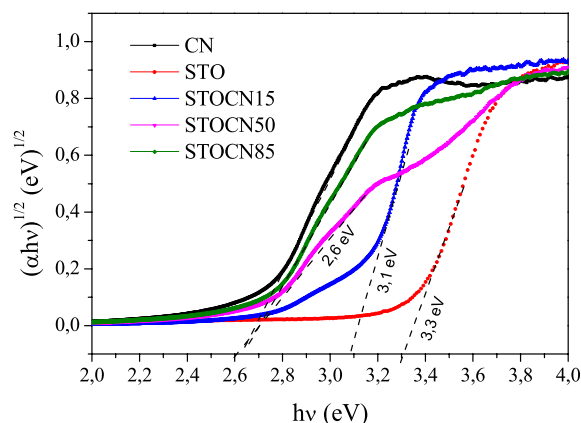


Figura 4. Espectros de absorção UV-Vis obtidos para as amostras CN, STO, STOCN15%, STOCN50% e STOCN85% obtidas por tratamento sonoquímico

As heteroestruturas sintetizadas apresentaram diferentes espectros de absorção. Nota-se que as diferentes proporções de STO e CN têm grande contribuição nas propriedades ópticas das heteroestruturas. A heteroestrutura STOCN85%, que possui a maior proporção de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, apresentou uma absorção em comprimento de onda maior (região do visível) enquanto que a heteroestrutura STOCN15% foi ativa em comprimentos de onda menores (mais próximo do UV). Para o $\text{g-C}_3\text{N}_4$, o valor estimado está mais próximo ao valor da literatura ($2,7\text{ eV}$) considerando-se a transição do tipo indireta.^{29,30} O SrTiO_3 cristalino tem um *gap* indireto em uma faixa de energia que varia entre $3,2$ e $3,5\text{ eV}$.^{17,16} Dessa maneira, a Figura 4 mostra o gráfico de Tauc para os materiais sintetizados indicando uma transição indireta. Os valores de E_g dos materiais foram calculados com a extrapolação de uma reta perpendicular à curva, até a intersecção do eixo de abscissas e esses valores estão apresentados na Figura 4.

A partir da análise dos gráficos, percebe-se que o valor de E_g estimado para o STO é de $3,3\text{ eV}$, que equivale a 387 nm (próximo ao valor apresentado na literatura, $3,2\text{ eV}$).¹³ Para o $\text{g-C}_3\text{N}_4$, o valor estimado de $2,6\text{ eV}$, aproximadamente 476 nm , também está próximo ao valor da literatura ($2,7\text{ eV}$).²⁹ As heteroestruturas tiveram valores de

band gap entre os valores estimados pelos seus constituintes, a amostra STOCN15% apresentou um *band gap* de 3,1 eV mais próximo da absorção do STO, enquanto as amostras STOCN50% e STOCN85% apresentaram ambas *band gap* de aproximadamente 2,6 eV, assim como o CN.

Os resultados do ERD provaram que de acordo com o aumento da quantidade de g-C₃N₄ na amostra, a absorção de radiação é estendida em direção à região visível, em razão da diminuição do valor de *band gap*, especialmente nas heteroestruturas contendo 50 e 85% de g-C₃N₄. Nesse sentido, as heteroestruturas sintetizadas (especialmente STOCN50% e STOCN85%) apresentam grande potencial para serem aplicadas em processos fotocatalíticos utilizando-se radiação visível ou até mesmo radiação solar.

As amostras STOCN15%, STOCN50% e STOCN85% obtidas por tratamento sonoquímico e os materiais constituintes também foram submetidos à avaliação de suas atividades fotocatalíticas sob radiação visível na degradação da AML. Essa molécula apresenta um grupo cromóforo responsável pela absorção no UV-Vis permitindo seu monitoramento durante os ensaios de degradação, além de ser estável sobre a radiação visível, indicando que a degradação não ocorre sem um fotocatalisador. Estas características a tornam uma boa molécula teste para estudos que envolvam a análise da fotodegradação de poluentes emergentes. As Figuras 5 (A) e (B) apresentam o espectro de absorção para a amostra com maior fotoatividade (STOCN50%) e as curvas de degradação para as amostras STOCN15%, STOCN50% e STOCN85% em relação aos materiais constituintes (STO e CN), respectivamente.

As curvas de degradação destas amostras mostram que as proporções STOCN15%, STOCN50% e STOCN85% apresentaram maior degradação em relação aos constituintes STO e CN. A amostra de STOCN50% com a maior degradação em aproximadamente 60% da AML foi observada através da redução da concentração. A radiação utilizada na degradação foi a visível o que torna esse catalisador promissor para aplicações sob radiação solar. Esse resultado indica uma possível modificação na estrutura

da amilorida que de acordo com o estudo de Calza *et al.* (2008) no processo de fotodegradação da amilorida os principais intermediários foram formados por meio de: decloração e hidroxilação do anel heteroaromático, o desprendimento da porção guanidínica e clivagem do anel heteroaromático.

Os resultados obtidos neste estudo são bons quando comparados também com outros trabalhos da literatura que utilizaram condições semelhantes. O trabalho de Ferreira *et al.* (2020) por exemplo, realizou a síntese de heteroestruturas de STO e g-C₃N₄ pelo método Pechini e aplicou esses fotocatalisadores na degradação de amilorida, o resultado da fotodegradação foi similar ao encontrado nesse trabalho (aproximadamente 54%), a eficiência fotocatalítica foi atribuída a melhor separação de cargas fotogeradas e a presença de vacâncias de oxigênio na estrutura. Outro estudo que utilizou amilorida como molécula alvo de fotodegradação foi o de Rodrigues *et al.* (2020) utilizando-se Nb₂O₅/SnO₂, sendo obtido percentual de degradação de similar ao deste manuscrito, mesmo utilizando-se radiação ultravioleta de maior energia. O trabalho de Martins *et al.* (2021) sintetizou heteroestruturas de ZnO:g-C₃N₄ ativas sob radiação visível, essa heteroestrutura apresentou melhor eficiência fotocatalítica na degradação de amilorida quando comparado com os constituintes puros (ZnO e g-C₃N₄), além disso apresentou estabilidade após 3 ciclos de reuso.

A cinética de fotodegradação da amilorida é dada pela Equação 1, em que A é a concentração de fotocatalisador e B é a concentração de AML.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (1)$$

Onde: v é a velocidade da fotodegradação da AML, k constante de taxa e A e B são respectivamente as concentrações de AML e fotocatalisador no tempo t.

Na fotodegradação sobre radiação visível, a concentração de fotocatalisador permanece inalterada enquanto que a concentração de AML varia com o tempo, o termo A₀ é a

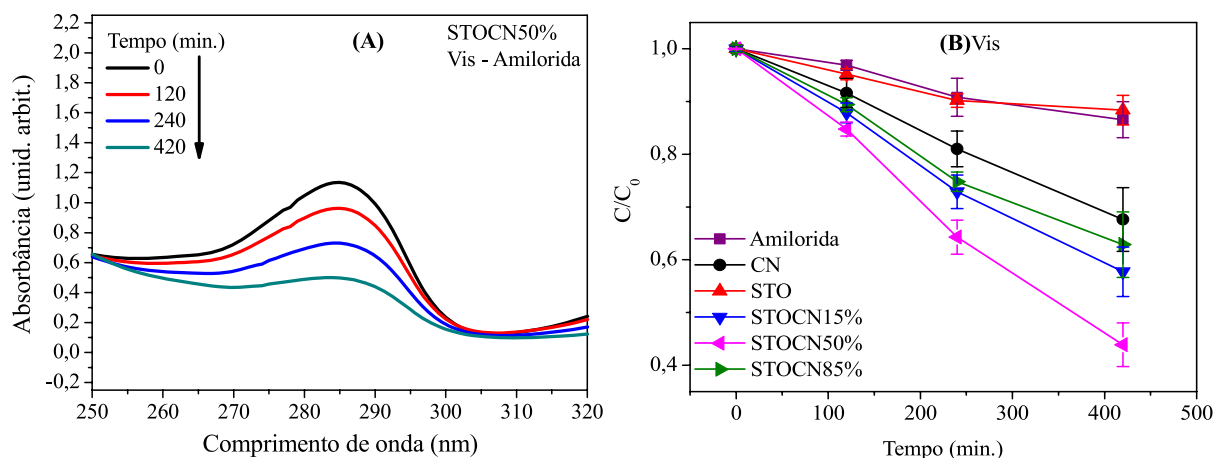


Figura 5. Curvas de degradação sob radiação visível em AML: (A) Espectro de absorção da amostra STOCN50% em AML e (B) curvas de degradação em AML

concentração inicial. O perfil de fotodegradação evidencia uma cinética de pseudo-primeira ordem e a equação de cinética foi linearizada como nas Equações 2 e 3. Assim, a constante k_p pode ser calculada pela inclinação da curva de fotodegradação linearizada, os valores de k_p estão descritos na Tabela 1. A linearização dos coeficientes de regressão linear (Tabela 1) indica que os dados experimentais se ajustaram bem a cinética de pseudo-primeira ordem.

$$\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]} = \int_{t_0}^t -k_p dt \quad (2)$$

$$\ln \left[\frac{A}{A_0} \right] = -k_p \Delta t \quad (3)$$

Observa-se que as constantes para as proporções STOCN15%, STOCN50% e STOCN85% foram maiores em relação as constantes para o STO e CN, confirmando os resultados observados pelas curvas de degradação. A amostra STOCN50% apresentou maior constante em $1,73 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, sendo aproximadamente 2 e 4 vezes maior em relação aos constituintes CN e STO, respectivamente.

Tabela 1. Valores da constante de velocidade de reação (k) para as amostras obtidas por tratamento sonoquímico e a regressão linear (R^2) do ajuste dos dados

Amostras	AML $k \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	R^2
AML	0,353	0,989
CN	0,877	0,998
STO	0,373	0,961
STOCN15%	1,26	0,998
STOCN50%	1,73	0,996
STOCN85%	1,13	0,996

O valor de k obtido para a amostra STOCN50% foi $1,73 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, se destacando na degradação amilorida. Desse modo, pode-se supor que ocorre um efeito sinérgico pelas proporções sintetizadas por tratamento sonoquímico e este favoreceu uma maior fotoatividade em relação aos constituintes STO e CN. Este aumento foi otimizado quando as quantidades dos materiais foram iguais, ou seja, 50% de CN e STO, provavelmente porque nesta condição as quantidades de heterojunções, interfaces entre STO e CN, são maiores. Embora devam ser efetuadas caracterizações adicionais para elucidar melhor a formação destes materiais, este fenômeno ocorre devido à formação de heteroestruturas do tipo II, que é responsável pela ativação das heteroestruturas no visível devido à presença do CN, e também pelo aumento da separação das cargas, justificado pela maior eficiência das heteroestruturas em relação ao CN puro que também é ativo no visível.

Em processos de fotocatalise heterogênea uma importante propriedade para fotocatalisadores é a possibilidade de reuso após um processo fotocatalítico. Neste sentido, foi realizado

um teste de reuso em dois ciclos de teste fotocatalítico para avaliar a eficiência da heteroestrutura com melhor desempenho fotocatalítico STOCN50%. Os ensaios foram efetuados acompanhando-se a fotodegradação da AML após 240 minutos de irradiação em cada ciclo. A Figura 6 apresenta os resultados obtidos para os dois ciclos de reuso. Como pode ser observado, o fotocatalisador reutilizado apresentou até discreto aumento da atividade em relação ao primeiro ciclo de uso. Embora a razão do possível aumento não seja clara, uma das hipóteses é a possibilidade de limpeza da superfície e maior adsorção de grupos OH que participam das reações redox, após o primeiro ciclo de uso. Este resultado é extremamente importante, pois demonstra que o fotocatalisador sintetizado, mantém a eficiência após o seu uso, o que evita a necessidade de substituição de material a cada ciclo do processo.

Desta forma, a metodologia desenvolvida neste trabalho se mostrou eficiente para o desenvolvimento de heteroestruturas de $\text{SrTiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ativas sob radiação visível, com potencial para serem aplicadas em processos utilizando-se radiação solar. O fotocatalisador STOCN50% apresentou estabilidade quanto à reutilização no processo fotocatalítico, o que torna essa aplicação mais viável.

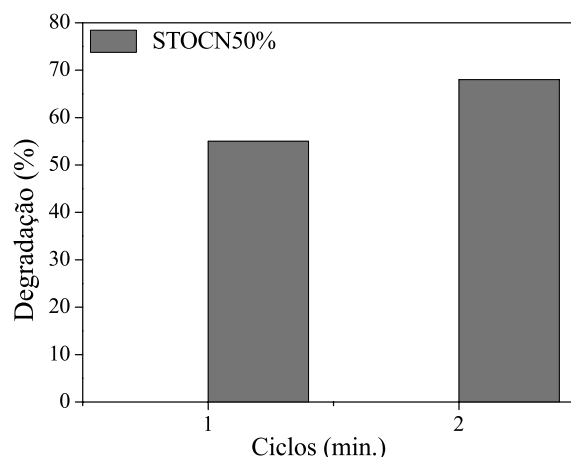


Figura 6. Ciclos de reuso apresentados para a amostra STOCN50%

4. Conclusões

Foram obtidas, por tratamento sonoquímico, heteroestruturas com diferentes proporções de STO e CN, sendo tais amostras denominadas STOCN% (15%, 50% e 85%). Os valores de *band gap* observados para as heteroestruturas STOCN50% e STOCN85% em 2,6 eV confirmaram a ampliação da banda de absorção do STO para a região do visível com a adição de CN. As curvas de degradação apresentadas para estas amostras mostraram maior atividade fotocatalítica, em relação aos seus materiais constituintes CN e STO, sob radiação visível. A amostra STOCN50% apresentou maior eficiência na degradação da amilorida, e se mostrou estável depois de ser reutilizada no processo fotocatalítico, logo esse catalisador é promissor na aplica-

ção em grande escala no tratamento de efluente utilizando radiação solar.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradecemos a Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri pelo apoio com as bolsas de estudo e fomento para a pesquisa

Referências Bibliográficas

1. Calza, P.; Massolino, C.; Monaco, G.; Medana, C.; Baiocchi, C.; Study of the photolytic and photocatalytic transformation of amiloride in water. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2008**, *48*, 315. [Crossref]
2. Rodrigues, T. A.; Falsetti, P. H. E.; Duque, D. M. S. D.; Silva, G. T. S. T.; Lopes, O. F.; Avansi, W.; Ribeiro, C.; Mendonça, V. R.; A Versatile Nb₂O₅/SnO₂ Heterostructure for Different Environmental Purposes: Water Treatment and Artificial Photosynthesis. *ChemCatChem* **2020**, *13*, 730. [Crossref]
3. Dewil, R.; Mantzavinos, D.; Poulios, I.; Rodrigo, M. A.; New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Environmental Management* **2017**, *195*, 93. [Crossref]
4. Mourão, H. A. J. L.; Mendonça, V. R.; Malagutti A. R.; Ribeiro, C.; Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova* **2009**, *32*, 2181. [Crossref]
5. Teoh, W. Y.; Scott, J. A.; Amal, R.; Progress in heterogeneous photocatalysis: from classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 629. [Crossref]
6. Baccaro, A. L. B.; Gutz, I. G. R.; Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. *Química Nova* **2018**, *41*, 326. [Crossref]
7. Jang, J. S.; Kim, H. G.; Lee, J. S.; Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. *Catalysis Today* **2012**, *185*, 270. [Crossref]
8. Mendonça, V. R.; Lopes, O. F.; Nogueira, A. E.; Silva, G. T. S. T. da; Ribeiro, C.; Challenges of synthesis and environmental applications of metal-free nano-heterojunctions. *Nanophotocatalysis and Environmental Applications* **2019**, *29*, 107. [Crossref]
9. Wang, H.; Zhang, L.; Chen, Z.; Hu, J.; Li, S.; Wang, Z.; Liu, J.; Wang, X.; Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5234. [Crossref]
10. Wang, Y.; Wang, Q.; Zhan, X.; Wang, F.; Safdar, M.; He, J.; Visible light-driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. *Nanoscale* **2013**, *5*, 8326. [Crossref]
11. Ferreira, M. A.; Silva, G. T. S. T.; Lopes, O. F.; Mastelaro, V. R.; Ribeiro, C.; Pires, M. J. M.; Malagutti, A. R.; Avansi, W.; Mourão, H. A. J. L.; Fabrication of SrTiO₃/g-C₃N₄ heterostructures for visible light-induced photocatalysis. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2020**, *108*, 104887. [Crossref]
12. Kang, H. W.; Lim, S. N.; Song, D.; Park, S. B.; Organic-inorganic composite of g-C₃N₄-SrTiO₃/Rh photocatalyst for improved H₂ evolution under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 11602. [Crossref]
13. Kumar, S. H.; Tonda, S.; Baruah, A.; Kumar, B.; Shanker, V.; Synthesis of novel and stable g-C₃N₄/N-doped SrTiO₃ hybrid nanocomposites with improved photocurrent and photocatalytic activity under visible light irradiation. *The Royal Society of Chemistry* **2014**, *43*, 16105. [Crossref]
14. Kumar, S.; Karthikeyan, S.; Lee, A. F.; g-C₃N₄-Based nanomaterials for visible light-driven photocatalysis. *Catalysts* **2018**, *8*, 74. [Crossref]
15. Li, J.; Tian, C.; Zhao, H.; Mei, J.; Zhang, J.; Yang, S.; Controllable fabrication of a red phosphorus modified g-C₃N₄ photocatalyst with strong interfacial binding for the efficient removal of organic pollutants. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *810*, 151885. [Crossref]
16. Konstas, P. S. G.; Konstantinou, I.; Petrakis, D.; Albanis, T. A.; Synthesis, Characterization of g-C₃N₄/SrTiO₃ Heterojunctions and Photocatalytic Activity for Organic Pollutants Degradation. *Catalysts* **2018**, *8*, 554 [Crossref].
17. Luo, Y.; Deng, B.; Pu, Y.; Liu, A.; Wang, J.; Ma, K.; Gao, F.; Gao, B.; Zou, W.; Dong, L.; Interfacial coupling effects in g-C₃N₄/SrTiO₃ nanocomposites with enhanced H₂ evolution under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *247*, 1. [Crossref].
18. Tan, C. E.; Lee, J. T.; Su, E. C.; Wey, M. Y.; Facile approach for Z-scheme type Pt/g-C₃N₄/SrTiO₃ heterojunction semiconductor synthesis via low-temperature process for simultaneous dyes degradation and hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 13330. [Crossref]
19. Sureshkumar, T.; Thiripuranthagan, S.; Paskalis, S. M. K.; Kumaravel, S.; Kannan, K.; Devarajan, A.; Synthesis, characterization and photodegradation activity of graphitic C₃N₄-SrTiO₃ nanocomposites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2018**, *356*, 425. [Crossref]
20. Xu, H.; Zeiger, B. W.; Suslick, K. S.; Sonochemical synthesis of nanomaterials. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 2555. [Crossref].
21. Elshikh, M. S.; Hemaïd, F. M. A. A.; Chen, T. W.; Chinnapaiyan, S.; Ali, M. A.; Chen, S. M.; Sonochemical synthesis of graphitic carbon nitrides-wrapped bimetal oxide nanoparticles hybrid materials and their electrocatalytic activity for xanthine electro-oxidation. *Ultrasonics Sonochemistry* **2020**, *64*, 105006. [Crossref].
22. Dong, G.; Zhang, Y.; Pan, Q.; Qiu, J.; A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2014**, *20*, 33. [Crossref]

23. Silva, G. T. S. T.; Carvalho, K. T. G.; Lopes, O. F.; Ribeiro, C.; g-C₃N₄/Nb₂O₅ heterostructures tailored by sonochemical synthesis: Enhanced photocatalytic performance in oxidation of emerging pollutants driven by visible radiation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *216*, 70. [[Crossref](#)]
24. Martins, N. J.; Gomes, I. C. H.; Silva, G. T. S. T.; Torres, J. A.; Avansi, W.; Ribeiro, C.; Malagutti, A. R.; Mourão, H. A. J. L.; Facile preparation of ZnO:g-C₃N₄ heterostructures and their application in amiloride photodegradation and CO₂ photoreduction. *Journal of Alloys and Compounds* **2021**, *856*, 156798. [[Crossref](#)]
25. Le, S.; Jiang, T.; Li, Y.; Zhao, Q.; Li, Y.; Fang, W.; Gong, M.; Highly efficient visible-light-driven mesoporous graphitic carbon nitride/ZnO nanocomposite photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *200*, 601. [[Crossref](#)]
26. Xiang, Q.; Yu, J.; Jaroniec, M.; Preparation and Enhanced Visible-Light photocatalytic H₂-Production Activity of Graphene/C₃N₄ Composites. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 7355. [[Crossref](#)]
27. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R.; *Introdução à Espectroscopia*. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
28. Yuan, X.; Zhou, C.; Jing, Q.; Tang, Q.; Mu, Y.; Du, A. K.; Facile Synthesis of g-C₃N₄ Nanosheets/ZnO Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity in Reduction of Aqueous Chromium(VI) under Visible Light. *Nanomaterials* **2016**, *6*, 173. [[Crossref](#)]
29. Thomas, A.; Fischer, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M.; Müller, J. O.; Schlogl, R.; Carlsson, M.; Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 4893. [[Crossref](#)]
30. Murphy, A. B.; Modified Kubelka-Munk model for calculation of the reflectance of coatings with optically-rough surfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2006**, *39*, 3571. [[Crossref](#)]