

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

HENRIQUE MARQUES POLAKIEWICZ

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA
ORGÂNICA EM ÁGUA NATURAL POR FOTOCATÁLISE UTILIZANDO
CATALISADOR IMPREGNADO EM MATERIAL SUPORTE E RADIAÇÃO
ULTRAVIOLETA

São Carlos
2025

HENRIQUE MARQUES POLAKIEWICZ

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA
ORGÂNICA EM ÁGUA NATURAL POR FOTOCATÁLISE UTILIZANDO
CATALISADOR IMPREGNADO EM MATERIAL SUPORTE E RADIAÇÃO
ULTRAVIOLETA

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Ambiental, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro(a) Ambiental.

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Lyda Patricia Sabogal Paz

VERSAO CORRIGIDA

São Carlos
2025

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

P762a Polakiewicz, Henrique
Avaliação do potencial de degradação de
matéria orgânica em água natural por fotocatálise
utilizando catalisador impregnado em material suporte e
radiação ultravioleta / Henrique Polakiewicz;
orientadora Lyda Paz; coorientador Murilo Guilherme
Neto. São Carlos, 2025.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2025.

1. Ácido húmico. 2. Fotocatálise. 3. Água
natural. 4. Nitreto de carbono grafítico. I. Título.

FOLHA DE AVALIAÇÃO OU APROVAÇÃO

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Henrique Marques Polakiewicz**

Data da Defesa: 13/11/2025

Comissão Julgadora:

Lyda Patricia Sabogal Paz (Orientador(a))

Lucas Tadeu Fuess

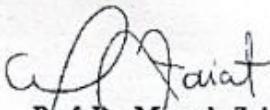
Natalia Fischer

Resultado:

Aprovado

Aprovado

Aprovado



Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Coordenador da Disciplina 1800091 - Trabalho de Graduação

ERRATA

*Este trabalho é dedicado às pequenas
comunidades que carecem de segurança hídrica.*

AGRADECIMENTOS

Aos orientadores, que tanto contribuíram para a execução dos experimentos e para a realização deste trabalho como um todo.

A amiga e companheira Geovanna Damacena, que tanto me apoiou durante a graduação e em momentos de dificuldade emocional e acadêmica.

À minha família, que proveu o acolhimento necessário entre dias de universidade e trabalho.

“O que nos parece uma provação amarga pode ser uma bênção disfarçada.”

(Oscar Wilde)

RESUMO

POLAKIEWICZ, H. M. Avaliação do potencial de degradação de matéria orgânica em água natural por fotocatálise utilizando catalisador impregnado em material suporte e radiação ultravioleta. 2025. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2025.

Este estudo busca contribuir nas pesquisas em tratamento de água a partir da fotocatálise heterogênea. Utilizou-se como água de estudo soluções de ácido húmico em água natural do poço artesiano da EESC/USP. Foram preparadas soluções não filtradas de ácido húmico nas concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25 mg/L. As soluções foram caracterizadas quanto à cor, absorbância UV-vis, turbidez, condutividade e alcalinidade. O semicondutor orgânico nitreto de carbono grafítico, g-C₃N₄, foi preparado a partir da melamina e caracterizado por espectroscopia de infravermelho, fluorescência e reflectância difusa. Os materiais *Luffa cylindrica*, areia fina, vidro e sílica gel 60 foram utilizados como meio de suporte para o semicondutor. Uma câmara UV LED foi utilizada nos ensaios de fotocatálise. A síntese do material foi feita de maneira satisfatória, com características físicas e químicas observadas na literatura, apresentando fluorescência típica e transmitância mínima observadas. A adsorção do catalisador impregnado em sílica também se comportou como o esperado, havendo remoção de cor das soluções em torno de 11% para todas as concentrações estudadas. A reação de fotocatálise, por outro lado, não foi bem observada nas amostras estudadas, com possível liberação de subprodutos com maior coeficiente de absorção mediante exposição à radiação UV, indicado pelo aumento da absorbância nas regiões características dos ácidos húmicos, prejudicando sua visualização.

Palavras-chave: Ácido húmico. Fotocatálise. Água natural. Nitreto de carbono grafítico.

ABSTRACT

POLAKIEWICZ, H. M. Assessment of organic matter degradation potential in natural water via photocatalysis with a supported catalyst under ultraviolet irradiation. 2025. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2025.

This study aims to contribute to research on water treatment through heterogeneous photocatalysis. Humic acid solutions prepared with natural water from the EESC/USP artesian well were used as the study water. Unfiltered humic acid solutions were prepared at concentrations of 5, 10, 15, 20, and 25 mg/L. The solutions were characterized in terms of color, UV–Vis absorbance, turbidity, conductivity, and alkalinity. The organic semiconductor graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) was synthesized from melamine and characterized by infrared spectroscopy, fluorescence, and diffuse reflectance analyses. The materials *Luffa cylindrica*, fine sand, glass, and silica gel 60 were used as support materials for the semiconductor. A UV LED chamber was employed for the photocatalytic experiments. The synthesis of the material was successfully achieved, presenting physicochemical characteristics consistent with those reported in the literature, presenting the typical fluorescence and minimal transmittancy detailed in other studies. The adsorption of the impregnated catalyst in silica was also satisfactory, showing removal levels of Around 11% of color for all analysed concentrations. The photocatalytic reaction, however, was not clearly observed in the samples studied, possibly due to the release of by-products upon exposure to UV radiation, observed via increase in absorption rates on the same typical wavelengths that the humic substances are shown, making visualization difficult.

Keywords: Humic acid. Photocatalysis. Natural water. Graphitic carbon nitride.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplo de molécula de ácido húmico agregado a uma molécula de açúcar.....	26
Figura 2 - Esquema do deslocamento do elétron para a banda de condução de um semicondutor.....	27
Figura 3 - Etapas do preparo do nitreto de carbono grafítico.....	31
Figura 4 - Localização do poço artesiano utilizado (22°00'34"S 47°53'45"W).....	32
Figura 5 - Exemplo de agitação magnética para dissolução e homogeneização da amostra.....	33
Figura 6 - Processo de impregnação da bucha com g-C ₃ N ₄	33
Figura 7 - Teste do lixiviamento da <i>Luffa cylindrica</i>	34
Figura 8 - Câmara de radiação utilizada para degradação em UV-A LED.....	36
Figura 9 - g-C ₃ N ₄ após retirada da mufla, exposto em câmara UVA.....	41
Figura 10 - Espectro FTIR do nitreto de carbono grafítico.....	42
Figura 11 - Espectro Fluorescência g-C ₃ N ₄	42
Figura 12 - Espectro de reflectância difusa RDS do g-C ₃ N ₄	43
Figura 13 - Placa de vidro após primeiro banho em suspensão de g-C ₃ N ₄	44
Figura 14 - Grupos funcionais na superfície do vidro e no nitreto de carbono grafítico.....	45
Figura 15 - Composição da <i>Luffa cylindrica</i>	46
Figura 16 - Nitreto de carbono grafítico impregnado em sílica gel- g-C ₃ N ₄ /SiO ₂	47
Figura 17 - Teste do lixiviamento para a sílica em comparação com o g-C ₃ N ₄	47
Figura 18 - Espectro de infravermelho da sílica com e sem catalisador adsorvido.....	49
Figura 19 - Espectro de reflectância difusa do g-C ₃ N ₄ /SiO ₂	50
Figura 20 - Fluorescência das amostras de sílica e areia impregnadas.....	51
Figura 21 - Varreduras da solução de 5 mg/L provenientes do ensaio de adsorção.....	58
Figura 22 - Varreduras da solução de 10 mg/L provenientes do ensaio de adsorção.....	58
Figura 23 - Varreduras da solução de 15 mg/L provenientes do ensaio de adsorção.....	59
Figura 24 - Varreduras da solução de 20 mg/L provenientes do ensaio de adsorção.....	59
Figura 25 - Varreduras da exposição das soluções ao UV para a concentração de 10 mg/L de ácido húmico.....	60
Figura 26 - Varreduras da exposição das soluções ao UV para a concentração de 15 mg/L de ácido húmico.....	61
Figura 27 - Varreduras da exposição das soluções ao UV para a concentração de 20 mg/L de ácido húmico.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características físico-químicas das soluções preparadas com água do poço e água destilada na primeira semana.....	40
Tabela 2 - Características físico-químicas das soluções 1 semana após preparo.....	42
Tabela 3 - Pesos das placas 1 a 3 impregnadas com g-C ₃ N ₄	46
Tabela 4 - Parâmetros físico-químicos das soluções de ácido húmico (5mg/L).....	51
Tabela 5 - Varredura de absorbâncias da amostra de água de poço e 5mg/L de ácido húmico..	52
Tabela 6 - Varredura de absorbâncias da amostra de água destilada e 5mg/L de ácido húmico..	53
Tabela 7 - Cor das amostras em cada situação.....	54
Tabela 8 - Cor das amostras antes e após o ensaio de adsorção.....	55
Tabela 9 - Turbidez das amostras antes e após o ensaio de adsorção.....	56
Tabela 10 - Cor removida das amostras filtradas e não filtradas no ensaio de adsorção.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MDR	Ministério do Desenvolvimento Regional
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
WHO	World Health Organization
MS	Ministério da Saúde

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	21
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.	OBJETIVOS	26
3.1.	Objetivos gerais.....	26
3.2.	Objetivos específicos	26
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1.	Procedimento experimental	27
4.1.1.	Preparo do catalisador	27
4.1.2.	Preparo da água de estudo	29
4.1.3.	Caracterização da água de estudo.....	30
4.1.4.	Impregnação em <i>Luffa cylindrica</i>	31
4.1.5.	Impregnação em vidro	32
4.1.6.	Impregnação em areia fina e SiO ₂	33
4.1.7.	Adsorção da solução de ácido húmico ao catalisador impregnado em sílica gel 60 – g- C ₃ N ₄ /SiO ₂	33
4.1.8.	Exposição das soluções de ácido húmico à luz UV LED	33
4.1.9.	Exposição da solução de ácido húmico com o catalisador g-C ₃ N ₄ /SiO ₂	34
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1.	Caracterização da solução de ácido húmico em água do poço e em água destilada	36
5.2.	Síntese do catalisador	39
5.3.	Caracterização do catalisador	40
5.4.	Escolha do material suporte para impregnação do catalisador	42
5.4.1.	Impregnação em vidro (g-C ₃ N ₄ /vidro)	42
5.4.2.	Impregnação em <i>Luffa cylindrica</i>	44
5.4.3.	Impregnação em sílica gel	45
5.4.4.	Impregnação em areia fina	49
5.5.	Comportamento da solução de ácido húmico e catalisador em luz UV	50
5.6.	Teste de adsorção	54
5.7.	Ensaios de fotocatálise.....	60
6.	CONCLUSÕES.....	62
	REFERÊNCIAS	64

1. INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos naturais mais importantes para a perpetuação da vida humana, estimando-se a necessidade de 20 L/habitante ao dia (Razzolini; Günther, 2008). Contudo, a distribuição deste recurso para a população mundial é desigual, em que aproximadamente 25% da população têm acesso a água potável (WHO, 2021).

No contexto brasileiro, o crescimento populacional, a ocupação irregular e o aumento no uso das águas para fins residenciais, comerciais e industriais contribuem para a desorganização e dificuldade do monitoramento das fontes de água utilizadas, com aproximadamente 400.000 poços que exploram apenas água subterrânea para abastecimento urbano e usos industriais e agropecuários (Hirata; Suhogusoff, 2019).

Adicionalmente, segundo dados do Ministério de Desenvolvimento Regional (MDR), cerca de 177 milhões de habitantes possuem acesso à rede pública de distribuição de água, correspondendo a 84,2% da população brasileira, e o consumo de água diário atinge 153,3 L/hab (MDR, 2022). Contudo, o Brasil não possui uma instituição federal que faz o monitoramento das águas subterrâneas, dificultando o acompanhamento da qualidade dos aquíferos que abastecem os centros urbanos.

Em contrapartida, o Estado de São Paulo realiza seu monitoramento por meio da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), no intuito de se ter maior detalhe acerca das águas subterrâneas extraídas no Estado. De acordo com o Boletim de Qualidade das Águas Subterrâneas de 2020, das 289 amostras coletadas dos poços monitorados, 32,8% delas não se encontravam nos conformes dos padrões de potabilidade, apresentando concentrações de matéria orgânica e compostos inorgânicos dissolvidos acima do recomendado, sendo impróprias para o consumo humano. O acesso à água potável no estado de São Paulo é dado principalmente por fontes subterrâneas, as quais tiveram um aumento da concentração de matéria orgânica dissolvida encontrada nas amostras em 2020, quando comparadas com o que se obteve em 2019 (CETESB, 2021). Tendo isso em vista, ressalta-se a seriedade da contaminação de água por matéria orgânica, a qual possui excelentes fontes de nutrientes para a proliferação de microrganismos patogênicos, que podem dificultar o tratamento da água para abastecimento (MS, 2006). A presença de compostos contendo carbono orgânico suspensos na coluna d'água pode, por exemplo, servir de abrigo para microrganismos, como a *Escherichia coli*, durante as etapas de desinfecção, ou até alterar características físicas da água, como a formação de subprodutos tóxicos, e aumento da cor, odor e sabor da amostra (Cordeiro, 2018).

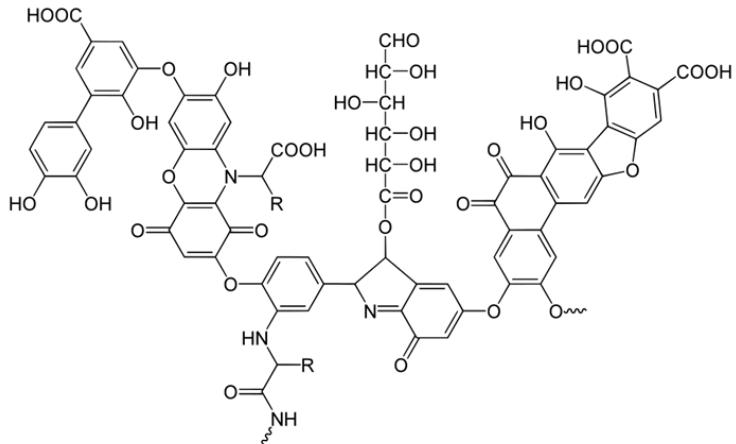
Desta forma, estudos buscam diferentes maneiras, eficazes e de baixo custo, para que se removam compostos químicos naturais e/ou artificiais que possam contribuir para a poluição de um reservatório, tal como os compostos orgânicos identificados pela CETESB. Nesse contexto, vem-se desenvolvendo a técnica de oxidação de substâncias de interesse a partir de fotocatálise heterogênea, com uso de radiação ultravioleta (Uyguner-Demirelu, 2011).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um dos métodos explorados para o processo de remoção de matéria orgânica é a fotocatálise heterogênea, empregada ao final do tratamento convencional de água para a retirada de compostos persistentes (Mary Elias, *et al.*, 2024; Uyguner-Demirelu, 2011), correspondendo a um processo de oxidação avançada à base de radiação luminosa e catalisadores, os quais desencadeiam uma série de reações químicas, oxidando enfim a matéria orgânica (Theisen, 2018; Souza, 2004). Uma das formas mais expressivas da matéria orgânica total em corpos hídricos são os ácidos húmicos, que possuem, de forma geral, fórmula estrutural $C_{308}H_{328}O_{90}N_5$ (Brighenti, 2010). Os ácidos húmicos são classificados como compostos recalcitrantes e, portanto, necessitam de tratamento específico para sua remoção, pois resistem às técnicas empregadas em tratamento de água por ciclo completo (Da Silva *et al.*, 2018). Além disso, tem-se também o efeito estético causado pela presença de tais compostos em corpos hídricos, principalmente a conferência de cor, sabor e odor à água potável (Silva, 2023), o que pode levar à rejeição do consumidor caso não seja removida. Ainda, os ácidos húmicos presentes podem, durante a etapa de cloração utilizada no tratamento convencional de águas para distribuição, levar à formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos, representando severos riscos à saúde humana (Pinto, 2020).

A Figura 1 apresenta um exemplo de molécula de ácido húmico encontrada na água:

Figura 1 - Exemplo de molécula de ácido húmico agregado a uma molécula de açúcar.



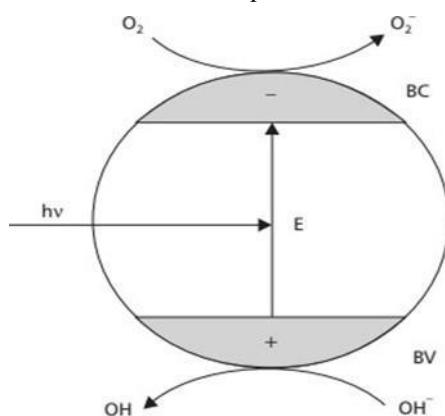
Fonte: Stevenson (1994)

Ácido húmico, fármacos e pesticidas são substâncias orgânicas dissolvidas na água que passam pelas etapas do tratamento, como floculação, coagulação e decantação prejudicando a qualidade para o consumo humano. Dentre as técnicas utilizadas para remoção dessas substâncias estão a ultra e nanofiltração e os processos oxidativos avançados (POA). A técnica

de fotocatálise é um processo oxidativo avançado que pode ser empregado para a oxidação da matéria orgânica presente em amostras de água, com facilidade de operação.

Por sua vez, a fotocatálise heterogênea atua para a remoção de compostos indesejados por meio de oxidação, em que um semicondutor absorve fôtons com energia acima do *band gap*, fazendo com que os elétrons se desloquem da banda de valência para a banda de condução, onde serão captados por moléculas e íons adsorvidos em sua superfície. A formação de espécies reativas, tal qual o radical O_2^- , por exemplo, oxida a matéria orgânica da amostra por meio de reações redox. O método tem como desvantagem principal a possibilidade de formação de subprodutos tóxicos e indesejáveis (Fernandes *et al.*, 2025; Nogueira, Jardim, 1998). A Figura 2 demonstra a formação dos radicais em um semicondutor:

Figura 2 - Esquema do deslocamento do elétron para a banda de condução de um semicondutor.



Fonte: Daniel (2001)

O nitreto de carbono grafítico (gC_3N_4) tem atraído grande interesse em fotocatálise devido às suas características únicas, como excelente estabilidade química e térmica. É um semicondutor orgânico e possui estrutura bidimensional e eletrônica diferenciada devido às ligações π -conjugadas contendo unidades tris-s-triazina e interações π - π entre as camadas (Muhmood, 2025). Apesar disso, possui uma área superficial pequena e uma recombinação de elétrons-vacâncias após a absorção de luz. Entretanto, recentes estudos mostram que a dopagem do g - C_3N_4 com outros materiais aumenta a capacidade de se realizarem as reações redox, dado o devido estímulo por radiação (Liu *et al.*, 2021).

Ademais, o material se mostra promissor no que se diz respeito ao tratamento de água pois não apresenta toxicidade ao ser administrado. Em termos estruturais, o material pode se apresentar em algumas maneiras distintas, com aspecto de nanohastes, nanofolhas, nanoflocos ou nanotubos a depender do precursor adotado para sua síntese e temperaturas utilizadas (Rosa, 2021).

Outro aspecto favorável do composto se apresenta em sua capacidade de adsorção a outros materiais, especialmente em relação a grupos silanóis, permitindo sua imobilização e potencial dopagem, a fim de se superarem as desvantagens apresentadas. A escolha do método de síntese, assim como o composto precursor traz, nesse sentido, o potencial aumento de área superficial, o que por sua vez proporciona aumento na quantidade de sítios reativos que terão contato com os contaminantes de interesse (Rosa, 2021).

Nos últimos anos o nitreto de carbono grafítico vem sendo utilizado para a remoção de diversos compostos orgânicos recalcitrantes, atingindo remoções satisfatórias de toxicidade associada e/ou das substâncias dissolvidas (Mirzaei *et al*, 2018).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos gerais

Sintetizar e caracterizar o semicondutor orgânico nitreto de carbono grafítico g-C₃N₄, verificando-se suas propriedades como adsorvente e photocatalisador frente à oxidação de matéria orgânica em água natural. Realizar a impregnação do semicondutor em diferentes materiais sólidos, como vidro, sílica gel, areia e bucha vegetal (*Luffa cylindrica*).

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar o semicondutor orgânico g-C₃N₄ a partir de melamina;
- Verificar a qualidade do composto obtido por meio de testes de caracterização que atestem a qualidade do material frente à fotocatálise;
- Realizar a impregnação do semicondutor em materiais suporte distintos, avaliando sua qualidade por meio das características esperadas;
- Realizar a escolha de um material suporte adequado para a exposição e oxidação de matéria orgânica por meio de fotocatálise heterogênea;
- Verificar a capacidade de adsorção do nitreto de carbono grafítico em relação ao ácido húmico presente na água simulada;
- Avaliar a remoção de matéria orgânica das amostras de água de poço contendo ácido húmico por meio da exposição a UV com catalisador adicionado, utilizando a espectrofotometria como parâmetro.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Tratamento Avançado de Águas e Reuso (LATAR), localizado na Escola de Engenharia de São Carlos/USP, área 1. Durante esta etapa inicial do projeto, realizaram-se ensaios preliminares sobre as amostras de água de poço e água destilada contendo ácido húmico, obtendo suas características físico-químicas, como turbidez, pH, condutividade, cor, alcalinidade total e absorbância. Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de pureza analítica ou superior. A metodologia adotada foi realizada de acordo com o descrito por APHA (2017).

Os materiais utilizados foram a melamina 99% (Sigma–Aldrich, EUA), Ácido Húmico (Sigma–Aldrich, EUA), sal sódico grau técnico (Sigma–Aldrich) e sílica gel 60 (Merck, Alemanha). A alcalinidade foi determinada de acordo com métodos APHA (2017).

Os equipamentos utilizados nos ensaios foram um agitador magnético (IKA C-Mag HS 7), turbidímetro (HACH 2100N), colorímetro (Digimed DM – Cor), condutivímetro (Digimed DM-32) e espectrofotômetro (Nanocolor UV-Vis, MN-Carvalhes). As leituras de pH foram realizadas com um pHmetro (KSVI). Os testes de adsorção foram realizados com o auxílio de um shaker (MARCONI Ma-830 a 159 rpm).

Uma câmara contendo lanterna de emissão de radiação UVA 365nm (Boitton) foi utilizada para verificação de fluorescência dos materiais obtidos. Os testes de fotocatálise foram realizados em uma câmara UV-LED com agitação magnética. Uma mufla SOLAB foi utilizada nos tratamentos térmicos.

As análises de infravermelho, refletância difusa e espectro de fluorescência foram realizadas na Central de Análises Químicas (CAQUI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) para a obtenção da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectro de reflectância difusa. O espectro de fluorescência foi obtido no espectrofotômetro de fluorescência F-4500 FL versão 4000 05.

4.1. Procedimento experimental

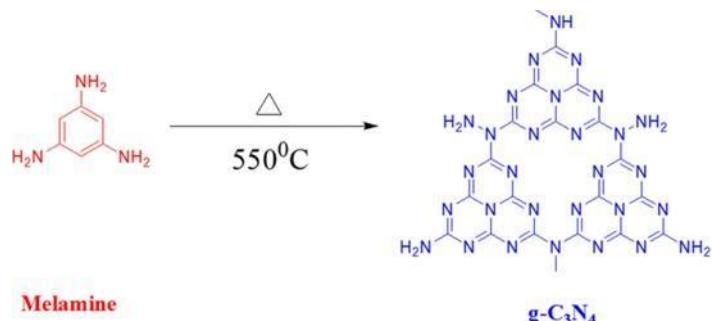
Todas as preparações foram realizadas no LATAR. Apenas as análises de infravermelho, reflectância difusa e fluorescência foram realizadas na Central de Análises Químicas do IQSC/USP.

4.1.1. Preparo do catalisador

O semicondutor orgânico nitreto de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) foi preparado em uma única etapa a partir da condensação térmica da melamina. Para tal, 10g de melamina foram colocadas em um cadinho de porcelana tampado e submetidas ao tratamento térmico em uma mufla a 520°C por 2 horas, com incremento de temperatura de 20°C, seguido de outro aquecimento a 550°C por mais 2 horas (Langmuir, 2009). Após o processo, obteve-se um composto sólido amarelado, o qual foi, em seguida, macerado com um pistilo. Posteriormente,

realizou-se a lavagem do g-C₃N₄ numa mistura metanol: água (70mL:30mL) em ultrassom, centrifugando-se após 15 minutos a 3000 rpm e descartando-se o sobrenadante. O procedimento foi repetido três vezes. A Figura 3 ilustra o processo.

Figura 3 – Etapas da preparação do nitreto de carbono grafítico

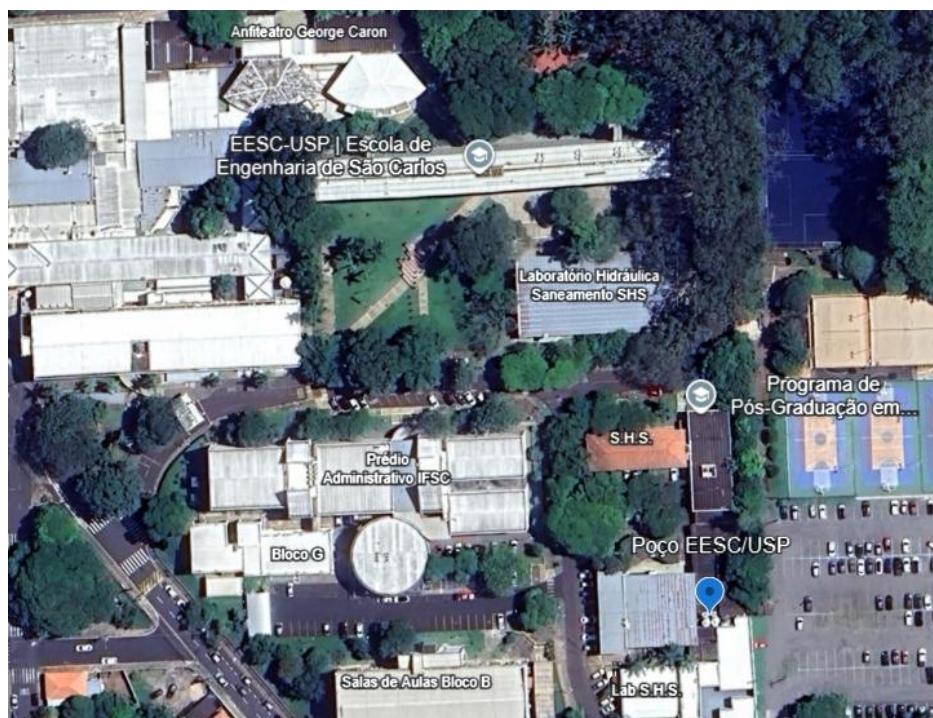


Fonte: Verma, S. (2022)

4.1.2. Preparo da água de estudo

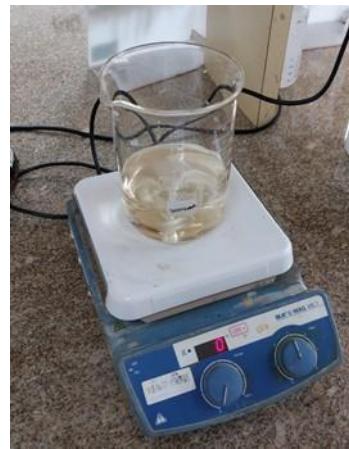
A água utilizada para os procedimentos de fotocatálise foi preparada de modo a simular uma contaminação de matéria orgânica. Foram preparadas soluções com concentrações de ácido húmico a 5, 10, 15, 20 e 25 mg/L, tanto em água do poço artesiano da EESC/USP (Figura 4) quanto em água destilada, para efeito de comparação. As soluções foram preparadas, deixando sob agitação por 30 minutos (Figura 5). As soluções foram armazenadas em frascos âmbar com capacidade de 1L, sendo mantidas sob refrigeração durante o período entre testes. A limpeza destes frascos foi feita utilizando uma solução de Extran a 2%, seguido de enxágue em água deionizada, seguido de secagem em estufa a 60°C. As soluções não foram filtradas.

Figura 4 – Localização do poço artesiano utilizado (22°00'34"S 47°53'45"W)



Fonte: Autor, utilizando Google Earth (2025)

Figura 5 – Exemplo de agitação magnética para dissolução e homogeneização da amostra.



Fonte: Autor (2025)

4.1.3. Caracterização da água de estudo

A caracterização das amostras foi realizada no intuito de se averiguar a durabilidade da solução sob refrigeração, bem como as características físico-químicas após o intervalo de 1 semana, de modo a verificar a durabilidade da água preparada. Para tal, avaliaram-se os parâmetros cor verdadeira, condutividade, alcalinidade total, pH, turbidez e absorbância em 254nm e 415nm. Esses comprimentos de onda foram escolhidos devido à absorvância característica do catalisador sintetizado (Muhmood, *et al.*, 2025).

4.1.4. Impregnação em *Luffa cylindrica*

Primeiramente, cortou-se a bucha (*Luffa cylindrica*), adquirida em mercado local, procurando obter um conjunto de fibras mais dispersas, a fim de se aumentar a superfície de contato com o catalisador e a água. Para a lavagem, submergiu-se o material em acetona, mantendo-se em agitação por ultrassom durante 7 minutos em temperatura ambiente. As fibras foram secas em estufa a 60°C por 30 minutos. Em seguida, realizou-se o tratamento alcalino, em que se colocou a *Luffa* em 100 mL de NaOH 0,1M, a 80°C por 2 horas sob agitação magnética. Depois, lavou-se o material com água deionizada, repetindo-se mais duas vezes o processo, na última, lavou-se até se obter pH neutro e secou-se a bucha por uma noite a 110°C, em estufa (M. El-Roz *et al*, 2013).

Para a impregnação (Figura 6), inicialmente pesou-se 1g de fibras e transferiu-se para uma suspensão aquosa de g-C₃N₄ a 1% de massa, medindo-se o pH durante o processo de agitação por 40 minutos. Após a decantação, filtrou-se e lavou-se a *Luffa* com água deionizada, secando-a na estufa a 80°C por uma noite. Para verificar a impregnação do semicondutor às fibras, realizou-se o teste de lixiviamento, em que a bucha impregnada foi colocada em um bêquer com água destilada. O sistema foi mantido em agitação por 1 hora, seguida de decantação. Após seco em estufa a 60°C por 1 noite, o material foi pesado.

Figura 6 – Processo de impregnação da bucha com g-C₃N₄



Fonte: Autor (2025)

Para se confirmar a adesão do catalisador ao material suporte, realizou-se o teste de lixiviamento, no qual pode-se avaliar visualmente o desprendimento do material para a água (Figura 7).

Figura 7 – Teste do lixiviamento da *Luffa cylindrica*



Fonte: Autor (2025)

4.1.5. Impregnação em vidro

A impregnação do catalisador g-C₃N₄ foi feita em slides de vidro. Os slides foram lavados antes da impregnação com o catalisador, utilizando uma solução de Extran a 2%, seguido de enxágue em água deionizada e secagem em estufa. Após isso, deixaram-se as peças de molho em acetona por aproximadamente 10 minutos, seguido de outra secagem em estufa a 100°C.

As suspensões foram preparadas em soluções de 30 mL de metanol: 70 mL de H₂O acidificadas com HNO₃ 0,1 N, até atingir pH igual a 3. Para os slides de vidro, a impregnação foi feita segundo a técnica de revestimento por imersão, ou seja, submergiram-se as placas nas soluções sob agitação por 3 minutos, seguidos de 3 minutos com a mistura em repouso, totalizando 6 minutos de contato do catalisador com o material suporte. Após isso, os slides foram secos em estufa a 65°C por uma noite. O processo foi repetido três vezes, e, ao final da terceira secagem, foram submetidas a tratamento térmico na mufla em 450°C por 2 horas. Ressalta-se que o controle foi feito pela adesão catalisador-material por meio de pesagens antes e após cada submersão na solução.

4.1.6. Impregnação em areia fina e SiO₂

Utilizou-se areia fina lavada de acordo com o procedimento descrito anteriormente para a bucha, submetendo o material a tratamento alcalino, lavagem com água destilada até pH neutro, lavagem com acetona e agitação em ultrassom, repetindo-se as etapas três vezes.

Misturou-se a areia com a melamina numa proporção 1:1 em massa (aproximadamente 5g de cada composto), maceradas com auxílio de um pistilo para obter um pó homogêneo. Ao final, colocou-se a mistura para tratamento térmico em mufla, como descrito, para a formação de g-C₃N₄. O mesmo procedimento foi feito para a impregnação do catalisador em sílica gel 60 (SiO₂). Ambas as misturas foram também submetidas ao teste de lixiviamento descrito anteriormente.

4.1.7. Adsorção da solução de ácido húmico ao catalisador impregnado em sílica gel 60 – g-C₃N₄/SiO₂

Para o ensaio de adsorção da solução, separou-se 25 mL da solução de ácido húmico em água do poço em diferentes concentrações em frascos de plástico (capacidade de 100mL) a fim de se evitar a possível adsorção do ácido húmico em suas paredes. Os frascos foram limpos com solução Extran 2% e secagem em estufa contendo 0,02 gramas de g-C₃N₄/SiO₂. O sistema foi mantido em agitação orbital em um shaker a 159 rpm por uma noite. Também se avaliou a estabilidade do catalisador, por meio de um frasco contendo 0,02g em água do poço sem ácido húmico adicionado, sob agitação em shaker por uma noite. Todos os testes foram feitos em triplicatas. Ao final das 24 horas, o sistema foi mantido sem agitação até que todo o sólido fosse decantado. Após isso, as amostras foram filtradas em filtro seringa com membrana de fibra de vidro 0,45µm, o qual era previamente lavado utilizando-se 10 mL de água destilada e um sopro com o êmbolo, a fim de se aumentar a eficácia do processo. O sobrenadante foi analisado quanto à cor, turbidez e varredura de 200 a 800nm. Descartaram-se os *outliers*.

4.1.8. Exposição das soluções de ácido húmico à luz UV LED

Para os ensaios de exposição UV, utilizaram-se duas faixas de comprimento de onda relativas à radiação UVA. Para a exposição das soluções à radiação, fez-se uso de reator contendo lâmpadas LED nas frequências em torno de 254nm e 415nm, podendo ser visualizado na Figura 8. A solução de ácido húmico foi inserida no reator em placas de Petri. Foram utilizados 20 mL de solução a cada ensaio e em diferentes concentrações, tendo este volume sido exposto por 30 minutos e 1 hora à radiação ultravioleta.

Antes e após a exposição, obteve-se o espectro UV-Vis e a leitura de cor das amostras.

Figura 8 – Câmara de radiação utilizada para degradação em UV-A LED



Fonte: Autor (2025)

A varredura para a análise das amostras inseridas no espectrofotômetro foi realizada em pontos de interesse para águas contaminadas com ácidos húmicos, abrangendo comprimentos de onda a partir de 200nm até 800nm. Os dados foram então compilados e analisados estatisticamente com auxílio do software PAST (Paleontological Statistics), na sua versão 4.03, em que foram testadas as normalidades dos pares de dados, nesse caso, entre os tempos 0 e 30 minutos, e 0 e 1 hora. Após a determinação da normalidade, seguiu-se com o teste T pareado para dados normais, enquanto os não-normais passam pelo teste de Wilcoxon, a fim de se avaliar as diferenças encontradas pelas varreduras.

4.1.9. Exposição da solução de ácido húmico com o catalisador g-C₃N₄/SiO₂

Para estes testes, realizou-se o mesmo procedimento do item 4.8, porém com o acréscimo de 10mg de catalisador impregnado em SiO₂ à placa de Petri, com agitação eletromagnética

durante a exposição para os intervalos de 30 minutos e 1 hora. A análise dos resultados foi feita com base na cor e absorbância nos comprimentos de onda de 200 a 800nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização da solução de ácido húmico em água do poço e em água destilada

Num primeiro momento, buscou-se determinar as características que o ácido húmico atribui às amostras de água, bem como a durabilidade das soluções elaboradas. Durante a primeira semana de testes, as amostras preparadas continham 4,70mg/L e 4,65mg/L da substância húmica para água destilada e água de poço, respectivamente. Observaram-se então, as características físico-químicas das soluções preparadas com 1L de cada matriz líquida, com os resultados expressos na Tabela 1. Ressalta-se o uso de água destilada a fim de se avaliar a influência que a água de poço tem no processo. As medições foram feitas no instante do preparo das soluções, e na retirada do armazenamento após o período de 1 semana, sendo realizadas medidas pontuais em cada momento.

Tabela 1 - Características físico-químicas das soluções preparadas com água do poço e água destilada na primeira semana.

	Água do poço	Água destilada
Concentração de ácido húmico (mg/L)	4,65	4,70
Condutividade (µS/cm)	49,47	3,30
Absorbância (254nm)	0,127	0,120
Absorbância (495nm)	0,015	0,013
Cor (Pt-Co)	51,5	45,7
Alcalinidade total (mgCaCO₃/L)	18,95	1,77
pH	6,45	5,59
Turbidez (UT)	2,19	1,42

Fonte: Autor (2025)

As características de condutividade, cor, pH e turbidez foram influenciadas pela matriz (água do poço) quando comparada com a solução preparada em água destilada. Esse comportamento é devido à pré-existência de sais dissolvidos a partir das rochas que envolvem o poço artesiano. A água do poço artesiano tem uma alcalinidade de 29,15 mg/L, porém com a adição de ácido húmico, a alcalinidade diminui para 18,95mgCaCO₃/L, como mostra a Tabela 1.

No caso do pH especificamente, a água destilada se encontra na faixa de 5 a 6 devido à presença de CO₂ dissolvido (USGS, 2019). A redução de pH é esperada com a dissolução de

ácidos orgânicos, visto que há o aumento da concentração de íons H^+ na amostra e, consequentemente, diminuição da alcalinidade total, fazendo com que a água contaminada contenha características ácidas. Para a amostra de água de poço, entretanto, a presença de íons carbonatos como CO_3^{2-} e HCO^{3-} (Silva, 1984) confere alcalinidade à água, o que justifica a diferença quando comparada à alcalinidade da solução com água destilada.

Com relação à turbidez, observa-se o aumento da turbidez na solução com água de poço, devido ao aumento da concentração de matéria orgânica e colóides comparado à solução com água deionizada. A presença de partículas sólidas em meio à água favorece a adsorção de substâncias poluentes e potencialmente tóxicas, como metais, além de auxiliar na resistência de microrganismos aos procedimentos de desinfecção comumente empregados em ETAs (USGS, 2019), podendo inclusive levar à formação de substâncias nocivas à saúde humana, como trihalometanos (Pinto, 2020).

Para a determinação da durabilidade das soluções de ácido húmico, realizaram-se os mesmos ensaios descritos anteriormente após 1 semana de armazenamento sob refrigeração, sendo apresentados na Tabela 2:

Tabela 2 - Características físico-químicas das soluções.

	Água do poço (1 ^a semana)	Água destilada (1 ^a semana)	Água do poço (2 ^a semana)	Água destilada (2 ^a semana)
Concentração de ácido húmico (mg/L)	4,65	4,70	4,65	4,70
Condutovidade (µS/cm)	49,47	3,30	47,34	2,87
Absorbância (254nm)	0,127	0,120	0,244	0,121
Absorbância (495nm)	0,015	0,013	0,016	0,010
Cor (Pt-Co)	51,5	45,7	51,2	46,9
Alcalinidade total (mgCaCO₃/L)	18,95	1,77	18,30	2,02
pH	6,45	5,59	6,28	5,72
Turbidez (UT)	2,19	1,42	2,57	1,25

Fonte: Autor (2025)

Comparando-se os resultados da Tabela 2 com os identificados na semana anterior, nota-se uma diferença maior na condutividade, absorbância em 254nm e na turbidez da solução preparada em água natural. Essas diferenças inviabilizam o armazenamento das soluções por um período maior de uma semana. No presente estudo, a solução preparada foi usada em um período máximo de 2 dias, a fim de se evitarem alterações físico químicas significativas às soluções.

5.2. Síntese do catalisador

O preparo do catalisador pela policondensação térmica resultou num sólido amarelo claro finamente dividido, o qual foi macerado para se obter 3,85g de g-C₃N₄. A policondensação

térmica do material se mostrou satisfatória na síntese do catalisador, devido à fluorescência observada no material e à caracterização cujos resultados se encontram no item 5.3 deste documento. A temperatura utilizada de 520 a 550°C se encontra na faixa ótima para a produção do nitreto de carbono grafítico em condições aeradas (Matos, 2022). A partir da Figura 9, é possível observar a fluorescência do material obtido. A fluorescência é uma das características do nitreto de carbono grafítico (Claudino, 2023) e pode ser observada no material obtido após o tratamento térmico na melamina.

Figura 9 - g-C₃N₄ após retirada da mufla, exposto em câmara UVA.

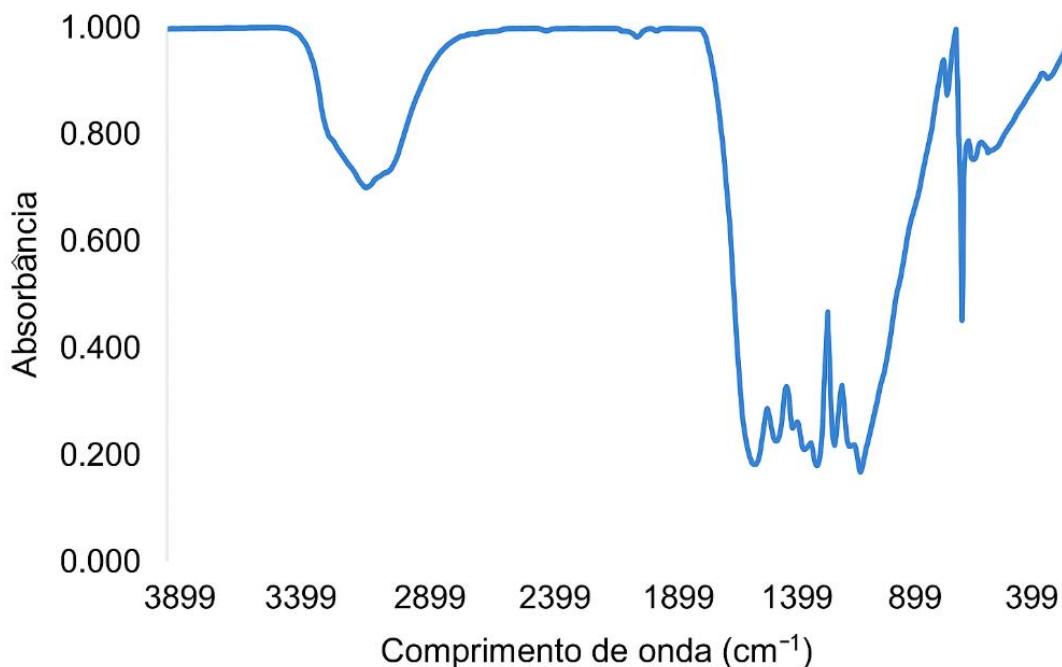


Fonte: Autor (2025)

5.3. Caracterização do catalisador

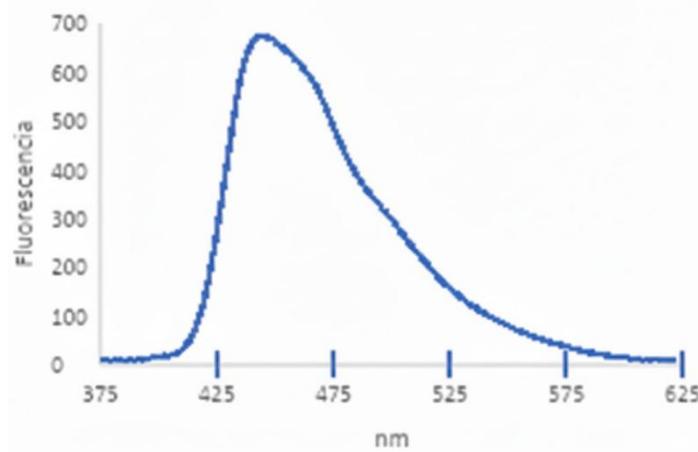
Com relação à caracterização do nitreto de carbono grafítico, realizou-se a análise de sua absorção no espectro infravermelho tanto na sua forma adsorvida aos materiais suporte, como no catalisador isolado. Este ensaio permite verificar a ocorrência de picos característicos das ligações C-N, C=N, além do pico relativo ao anel de heptazina presentes no g-C₃N₄ (Jia *et al*, 2022). Tal qual pode ser observado na Figura 10, os picos correspondem aos descritos na literatura, entre 1637 e 1569 cm⁻¹, representando um pico de forte intensidade relativo às ligações C=N no anel aromático. Ademais, nas faixas de 1429, 1404, 1315 e 1236 cm⁻¹, há a presença de picos correspondentes às deformações angulares de ligações entre carbono e nitrogênio em anel aromático. Por fim, destaca-se o pico observado em 806 cm⁻¹, proveniente da respiração do anel heptazina da estrutura molecular do catalisador (Jia *et al*, 2022).

Figura 10 - Espectro FTIR do nitreto de carbono grafítico



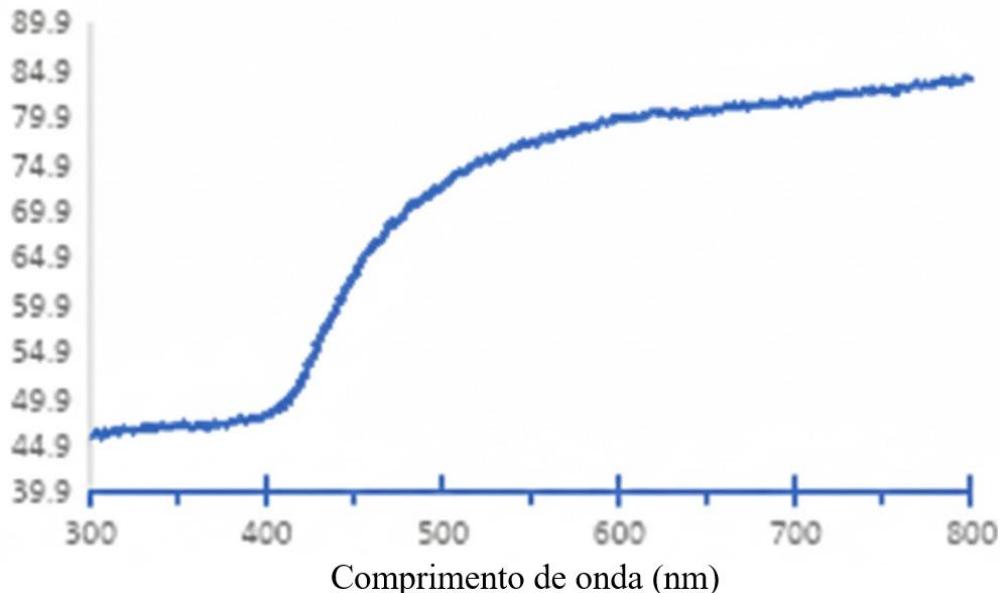
Fonte: Autor (2025)

Para estudo das propriedades ópticas do catalisador, foram obtidos os espectros de fluorescência molecular (Figura 11) e de refletância difusa (Figura 12). Na Figura 10, observa-se a faixa de comprimento de onda em que a absorção de energia luminosa é máxima, suficiente para ativação do catalisador. O máximo de absorção na região de 440 nm coincide com o descrito na literatura para *bulk* de g-C₃N₄ (Peng, 2019).

Figura 11 – Espectro de fluorescência g-C₃N₄. Modo de emissão: 375nm a 650nm com excitação em 350nm

Fonte: Autor (2025)

Figura 12 - Espectro de reflectância difusa RDS do g-C₃N₄.



Fonte: Autor (2025)

Na figura 11, é possível observar o espectro de reflectância difusa da amostra ao longo da varredura de 300 a 800nm. Como esperado, a região de mínimo de reflectância se apresenta na mesma faixa de máximo de absorbância, em torno de 440nm.

5.4. Escolha do material suporte para impregnação do catalisador

Um dos objetivos do estudo foi testar diversos materiais como meios de suporte para a impregnação do catalisador. Uma das principais vantagens é a facilidade de separação do meio reacional com o catalisador.

5.4.1. Impregnação em vidro (g-C₃N₄/vidro)

Preparou-se uma suspensão utilizando 70 mL de água deionizada, 30 mL de metanol e 100 mg de catalisador. Em seguida, foram utilizadas placas de vidro (slides), previamente lavadas, como descrito no item 4.5. As placas foram numeradas de 1 a 3, obtendo-se, ao final de três banhos, a Tabela 3 com os pesos de cada slide.

Tabela 3 - Pesos das placas 1 a 3 impregnadas com g-C₃N₄.

	Massa inicial	Massa ao final do banho 1	Massa ao final do banho 2	Massa ao final do banho 3	Massa total impregnada
P1	5,0715g	5,0728g	5,0723g	5,0726g	0,0011g
P2	4,6051g	4,6060g	4,6066g	4,6061g	0,0010g
P3	4,6072g	4,6085g	4,6083g	4,6090g	0,0018g

Fonte: Autor (2025)

De acordo com os valores reunidos na Tabela 3, observa-se que as placas obtiveram aumento em suas massas ao final da terceira submersão, mostrando que houve a adesão do catalisador no vidro e que a massa de catalisador impregnada foi pequena, em torno de 1 mg.

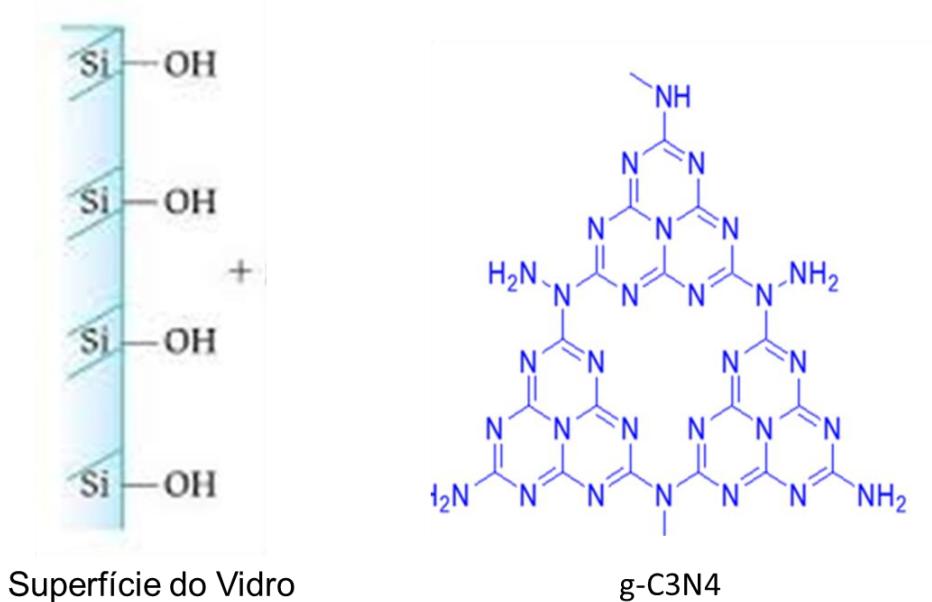
Apesar disso, observa-se que alguns pesos, como os das placas 1 e 3, ao final do segundo banho, obtiveram redução em suas respectivas massas. Isso pode ter ocorrido devido à baixa capacidade de fixação do material no vidro. Visualmente, os slides de vidro não apresentaram uma camada de cobertura regular, sendo que o catalisador se concentrou em certos pontos. A Figura 13 ilustra esse efeito.

Figura 13 - Placa de vidro após primeiro banho em suspensão de g-C₃N₄.

Fonte: Autor (2025)

Na superfície do vidro, existem os grupos silanol, Si-OH, que mostraram uma fraca interação com os grupos nitrogenados do nitreto de carbono grafítico (Figura 14), formando ligações de Van der Waals e algumas ocorrências de pontes de hidrogênio, devido à interação entre os hidrogênios presentes nos grupos NH₂ do catalisador e OH do vidro (Lima, 2019). Por esse motivo, os slides de vidro foram descartados como material de suporte para o catalisador.

Figura 14 - Grupos Funcionais na superfície do vidro e no nitreto de carbono grafítico.



Fonte: Autor (2025)

5.4.2. Impregnação em *Luffa cylindrica*

Outro material suporte explorado para se impregnar o catalisador durante as reações de fotocatálise futuras foi a bucha (*Luffa cylindrica*). Formadas de fibras vegetais compostas de 63% de celulose, 20% de hemicelulose e 11% de lignina (P. Sabarinatham, 2016). As buchas são compostas por grupos funcionais que poderiam interagir com as funções amina do nitreto de carbono grafítico (Jia *et al*, 2022). A Figura 15 apresenta as formações da *Luffa cylindrica*.

Figura 15 -Composição da *Luffa cylindrica*.



Fonte: Autor (2025)

Embora tenha boa resistência mecânica e térmica, a *Luffa cylindrica* não apresentou resultados satisfatórios para a impregnação do g-C₃N₄ devido ao desprendimento do catalisador para a água durante o teste de lixiviamento executado (Figura 7).

5.4.3. Impregnação em sílica gel

Em relação à impregnação do catalisador em sílica gel, foi possível fazer a reação de polimerização da melamina e impregnação em uma única etapa, colocando na mufla a sílica e a melamina juntas, como descrito anteriormente (item 4.1.6).

Ao final, houve a formação de um sólido amarelo claro (Figura 16), cuja suspensão em água faz com que se deposite no fundo, deixando o sobrenadante límpido, evidenciando a impregnação do catalisador no meio sólido (Figura 17).

Figura 16 - Nitreto de carbono grafítico impregnado em sílica gel- g-C₃N₄/SiO₂.



Fonte: Autor (2025)

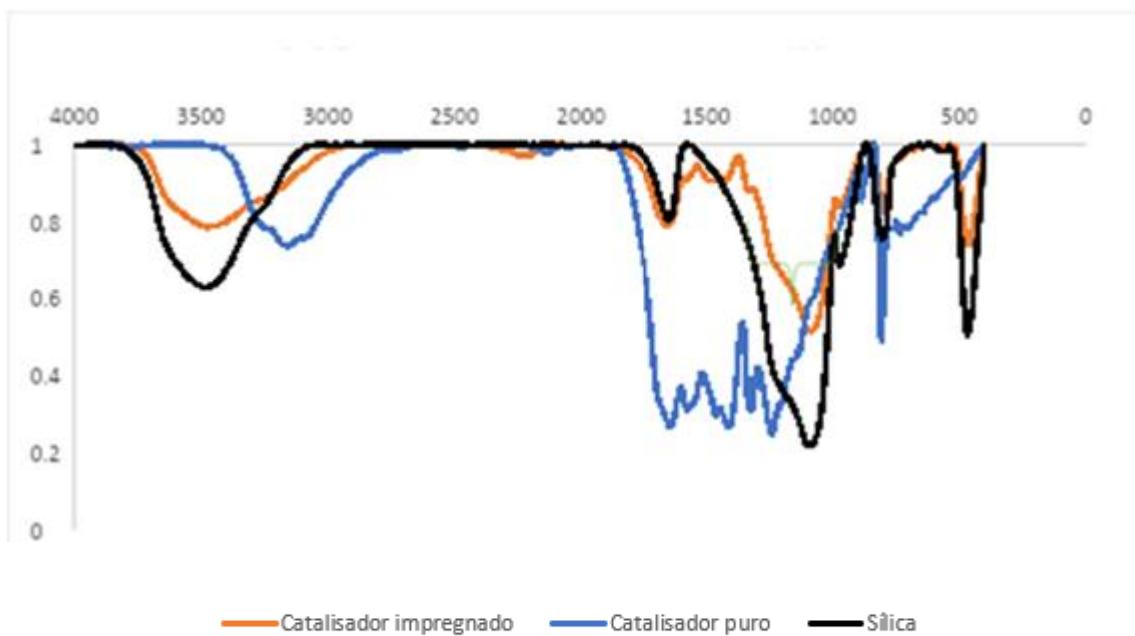
Figura 17 - Teste do lixiviamento para a sílica (à direita) em comparação com o g-C₃N₄ (à esquerda).



Fonte: Autor (2025)

O espectro infravermelho (Figura 18) confirma a formação de g-C₃N₄/SiO₂, já que este apresenta os mesmos picos característicos do aparecimento das ligações C-N e C=N em anéis aromáticos, os quais não estão presentes na estrutura de SiO₂ (Jia *et al*, 2022). Além disso, observa-se que, na região de 1500cm⁻¹, há picos de absorção da amostra de catalisador impregnado (linha laranja) que não ocorrem com a sílica pura (linha preta). Em comparação com o catalisador (linha azul), a amostra de g-C₃N₄/SiO₂ apresenta picos de menor intensidade. Isso se deve ao fato de que o catalisador impregnado possui um menor grau de liberdade para a vibração de suas ligações (Pavia, Lampman, e Kriz Jr, 2008).

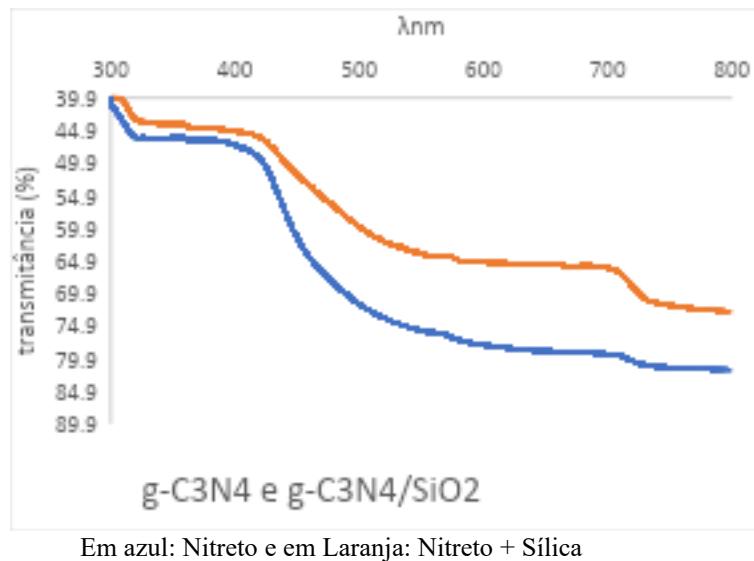
Figura 18 - Espectro de infravermelho da sílica com e sem catalisador adsorvido, em que a linha preta representa SiO_2 , a azul $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e a laranja $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$.



Fonte: Autor (2025)

A sílica gel possui bandas de absorção dos grupos relativos às pontes de hidrogênio, tal qual o nitreto de carbono grafítico; contudo, no primeiro, o pico obtido na faixa de 3400 cm⁻¹ corresponde às ligações dos grupos silanóis Si-OH, enquanto no catalisador são ligações N-H de aminas não condensadas. Ademais, outros picos da sílica coincidem com os do nitreto, como as vibrações da ligação Si-O, grupos siloxanos (Si-O-Si), e grupos silanóis (Jia *et al*, 2022). Aliado a isso, observa-se a mudança na coloração do sólido após sua impregnação, tornando-se amarelado.

Figura 19 - Espectro de reflectância difusa do g-C₃N₄/SiO₂.



Fonte: Autor (2025)

A Figura 19 mostra que há um pico de absorbância do catalisador na região de 400 nm, onde a transmitância é menor. O catalisador impregnado, estando alojado nos poros da sílica, tem uma menor transmitância do que quando não impregnado. Esses resultados estão de acordo com o observado na literatura (Peng, 2019)

Observou-se também que o catalisador não apresenta fluorescência após a impregnação em sílica gel, isso devido à interação com os grupos silanóis (Grando, 2009).

5.4.4. Impregnação em areia fina

Por fim, decidiu-se impregnar areia fina com o catalisador, dado seu amplo uso em filtros durante o tratamento convencional de água. Contudo, observou-se a formação de duas fases distintas, onde era possível distinguir o sólido amarelado com as características do nitreto de carbono grafítico, e uma outra contendo grãos mais esbranquiçados característicos da areia utilizada. Além disso, observou-se fluorescência na amostra com areia (Figura 20). Ademais, após teste de lixiviamento, notou-se o desprendimento do catalisador de seu material suporte em água, enquanto a areia permaneceu no fundo do recipiente.

Figura 20 - Fluorescência das amostras de sílica (à esquerda) e areia impregnadas (à direita), observadas com uso da lanterna UVA 365nm Boitton.



Fonte: Autor (2025)

Portanto, com base nos resultados obtidos com os diferentes meios de suporte, a sílica gel foi o melhor material, dada sua alta adesão ao catalisador, possibilidade de aumento da área superficial do catalisador, sendo então o meio utilizado para os testes de adsorção de matéria orgânica e fotocatálise.

5.5. Comportamento da solução de ácido húmico e catalisador em luz UV

Tendo o catalisador obtido e condizente com o esperado pela revisão bibliográfica, preparou-se uma nova água de estudo seguindo a mesma metodologia do preparo anterior, a fim de suspender a sílica impregnada com nitreto de carbono grafítico e realizar a exposição em câmara com radiação UVC (100 a 280nm) e UVA (315 a 400nm) para avaliar a degradação da matéria orgânica adicionada. O controle foi feito a partir da suspensão do catalisador em placas de Petri envoltas em papel alumínio para evitar a exposição à luz. 10mg do catalisador $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ foram adicionados a 20 mL de solução de ácido húmico, cujas características estão dispostas nas Tabelas 4, 5 e 6.

Tabela 4 - Parâmetros físico-químicos das soluções de ácido húmico (5mg/L).

	Água do poço	Água destilada
Concentração de ácido húmico (mg/L)	4,82	4,90
Conduktividade (µS/cm)	46,93	2,69
Absorbância (254nm)	0,126	0,115
Absorbância (495nm)	0,016	0,009
Cor aparente (Pt-Co)	46,6	44,8
Cor verdadeira (Pt-Co)	47,0	41,7
pH	6,60	5,55
Turbidez (UT)	1,50	1,69
Alcalinidade (mgCaCO₃)	18,3	2,02

Fonte: Autor (2025)

Tabela 5 - Varredura de absorbâncias da amostra de água de poço e 5mg/L de ácido húmico.

Comprimento de onda (nm)	Antes da exposição	30 min no escuro	30 min em UVC	30 min em UVA
227	0,138	2,871	2,897	2,823
235	0,130	2,434	2,637	2,263
254	0,117	1,171	1,341	1,040
280	0,099	0,263	0,281	0,247
365	0,041	0,050	0,048	0,047
400	0,027	0,036	0,034	0,034
436	0,019	0,027	0,026	0,026
465	0,015	0,022	0,022	0,021
495	0,011	0,018	0,019	0,018
500	0,010	0,017	0,018	0,017
592	0,002	0,010	0,010	0,010

Fonte: Autor (2025)

Tabela 6 - Varredura de absorbâncias da amostra de água destilada e 5mg/L de ácido húmico.

Comprimento de onda (nm)	Antes da exposição	30 min no escuro	30 min em UVC	30 min em UVA
227	0,144	2,948	2,931	2,962
235	0,138	2,663	2,640	2,754
254	0,126	1,148	1,456	1,523
280	0,107	0,318	0,338	0,429
365	0,047	0,069	0,059	0,132
400	0,032	0,050	0,041	0,112
436	0,024	0,039	0,030	0,096
465	0,019	0,034	0,024	0,087
495	0,015	0,029	0,020	0,080
500	0,014	0,028	0,019	0,079
592	0,006	0,018	0,011	0,062

Fonte: Autor (2025)

Observa-se um aumento nas absorbâncias após o contato da solução de ácido húmico com catalisador, tanto antes quanto após a exposição à radiação UV. Ressalta-se que os valores foram obtidos nos momentos após a exposição, sendo valores pontuais para cada amostra. Destaca-se a diferença das absorbâncias exibidas nos comprimentos de onda na faixa de 227 a 254nm. Ademais, observa-se que para a exposição em UVC houve uma redução de absorbância em relação à amostra no escuro, sugerindo uma parcela de degradação. Em contrapartida, a solução exposta a UVA obteve o maior aumento dentre as exposições testadas, sendo possível que a oxidação da matéria orgânica presente na solução tenha levado à formação de subprodutos cujo coeficiente de absorvidade seja superior ao ácido húmico utilizado (Amorim, dos Santos e Custodio, 2025). Avaliou-se a cor verdadeira e aparente das amostras para verificar se a contaminação resultante estava na forma dissolvida ou suspensa (Tabela 7).

Tabela 7- Cor das amostras em cada situação.

Amostra	Cor aparente (Pt-Co)	Cor verdadeira (Pt-Co)
Água destilada (no escuro)	79,8	56,1
Água de poço (no escuro)	71,6	43,2
Água destilada (UVC)	81,1	52,7
Água de poço (UVC)	68,6	44,1
Água destilada (UVA)	86,5	86,3
Água de poço (UVA)	61,7	40,0

Fonte: Autor (2025)

De acordo com o mostrado pelas Tabelas 6 e 7, considera-se que há o desprendimento de material orgânico do catalisador para a solução. É possível que, durante o processo de policondensação térmica aplicado, nem toda a melamina tenha se convertido em g-C₃N₄. Embora o material tenha sido lavado previamente, como descrito no item 4.1.1, e o teste de lixiviamento em sílica (Figura 16) tenha demonstrado boa adesão do nitreto de carbono grafitico à superfície da sílica gel, os resultados obtidos após as exposições à luz não foram satisfatórios. As alterações observadas foram observadas novamente durante uma repetição dos ensaios, sendo esta repetição a exibida nesta seção de resultados.

5.6. Teste de adsorção

Antes do ensaio de fotocatálise, buscou-se determinar a influência do catalisador na solução de ácido húmico, uma vez que ele tem potencial de se adsorver no g-C₃N₄. Para tal, os frascos contendo a solução e o catalisador foram submetidos a agitação em shaker por 1 noite.

O sobrenadante foi então analisado em relação à sua cor (Tabela 8), turbidez (Tabela 9) e varreduras (Figuras 20, 21, 22 e 23).

Tabela 8 - Cor das amostras antes e após o ensaio de adsorção.

Concentração de ácido húmico (mg/L)	Cor antes da adsorção (Pt-Co)	Cor após adsorção (Pt-Co)	Remoção (%)
5	42,3	37,2	12,1
10	110,0	97,9	11,0
15	198,0	178,0	10,1
20	256,0	228,7	10,7
Branco	-	0,3	-

Fonte: Autor (2025)

Tabela 9 - Turbidez das amostras antes e após o ensaio de adsorção.

Concentração de ácido húmico (mg/L)	Turbidez antes da adsorção (NTU)	Turbidez após adsorção (NTU)	Remoção (%)
5	1,71	1,51	11,7
10	2,97	1,66	44,1
15	4,51	2,15	52,3
20	5,99	2,30	61,6
Branco	-	0,46	-

Fonte: Autor (2025)

Em relação à remoção de cor, observa-se uma redução de cerca de 11% em todas as concentrações analisadas. Em relação à turbidez, entretanto, a remoção aumentou progressivamente com a concentração, chegando a mais de 60% na solução de 20 mg/L de ácido húmico. Isso se deve ao fato de que as amostras passaram pelo processo de filtração após o ensaio de adsorção, porém, para a leitura das soluções base, não se realizou esse procedimento.

Além das análises de cor das amostras filtradas, repetiram-se as leituras das amostras não filtradas com concentrações de 10 a 20 mg/L para efeitos de comparação da remoção total da cor (Tabela 10).

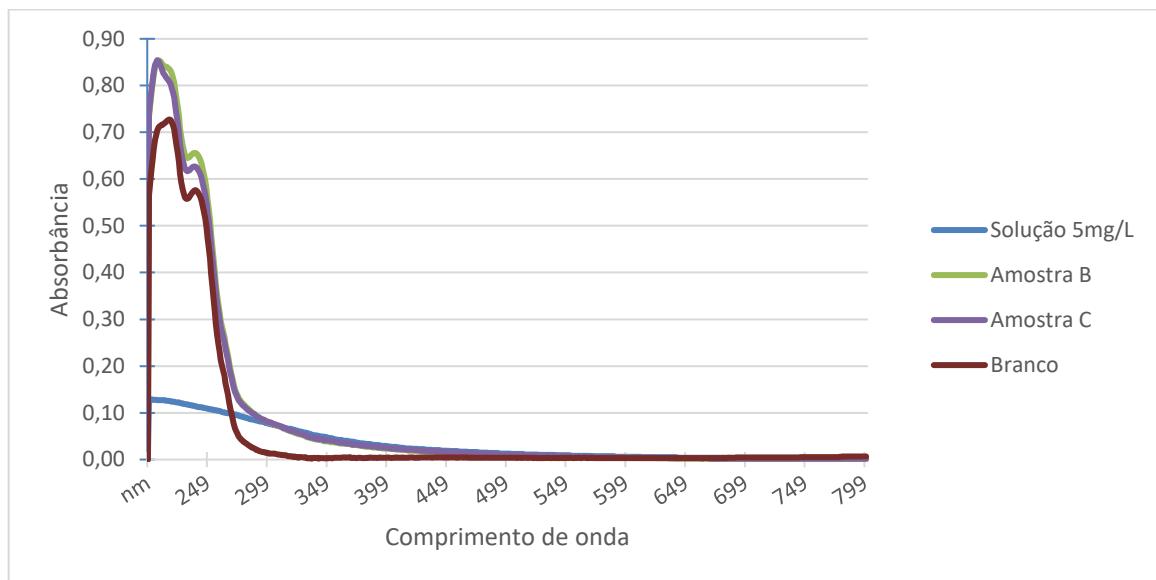
Tabela 10 - Cor removida das amostras filtradas e não filtradas no ensaio de adsorção.

Concentração de ácido húmico (mg/L)	Cor removida da amostra com filtração (Pt-Co)	Cor removida da amostra sem filtração (Pt-Co)
10	12,1	13,0
15	20,0	15,0
20	27,3	23,0

Fonte: Autor (2025)

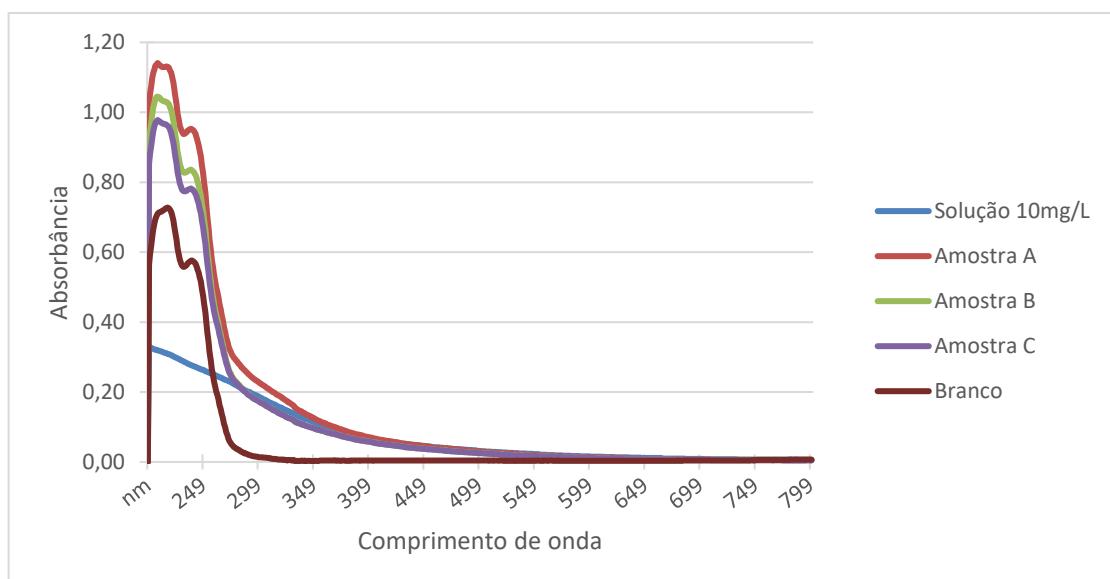
Em análise dos dados da Tabela 10, nota-se que a cor removida nas amostras filtradas se mostra próxima às não filtradas, com remoção em torno de 10% da cor total. As Figuras 21 a 24 mostram as varreduras das amostras no ensaio de adsorção, em que as amostras de A a C representam a triplicata realizada. A amostra A da solução de 5mg/L de ácido húmico foi descartada devido à diferença observada durante a leitura, onde sua absorbância sofreu uma alteração maior comparada às outras amostras da triplicata.

Figura 21 - Varreduras da solução de 5 mg/L provenientes do ensaio de adsorção.



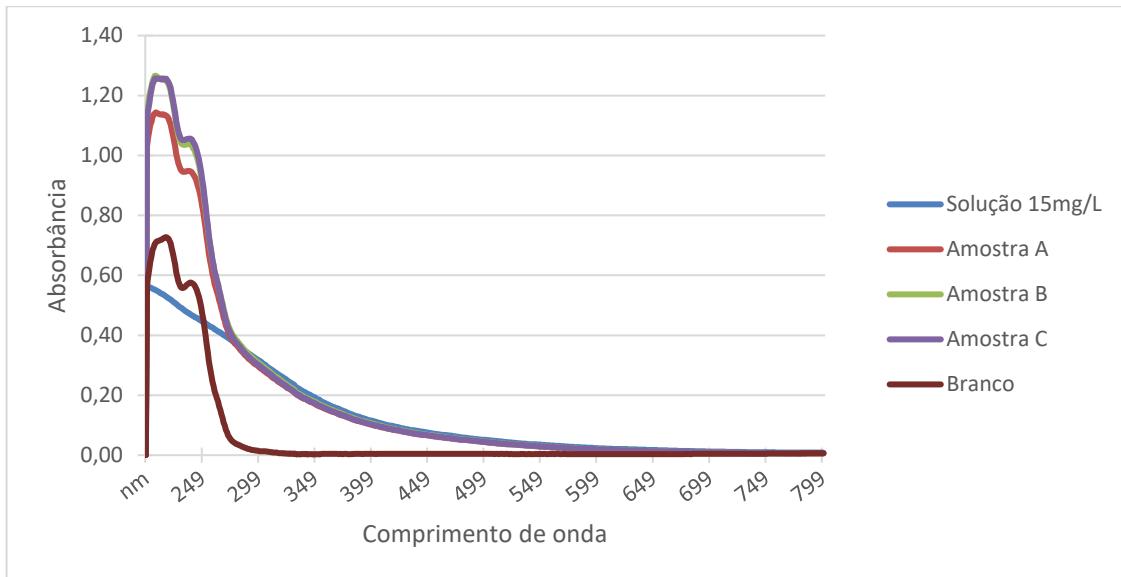
Fonte: Autor (2025)

Figura 22 - Varreduras da solução de 10 mg/L provenientes do ensaio de adsorção.



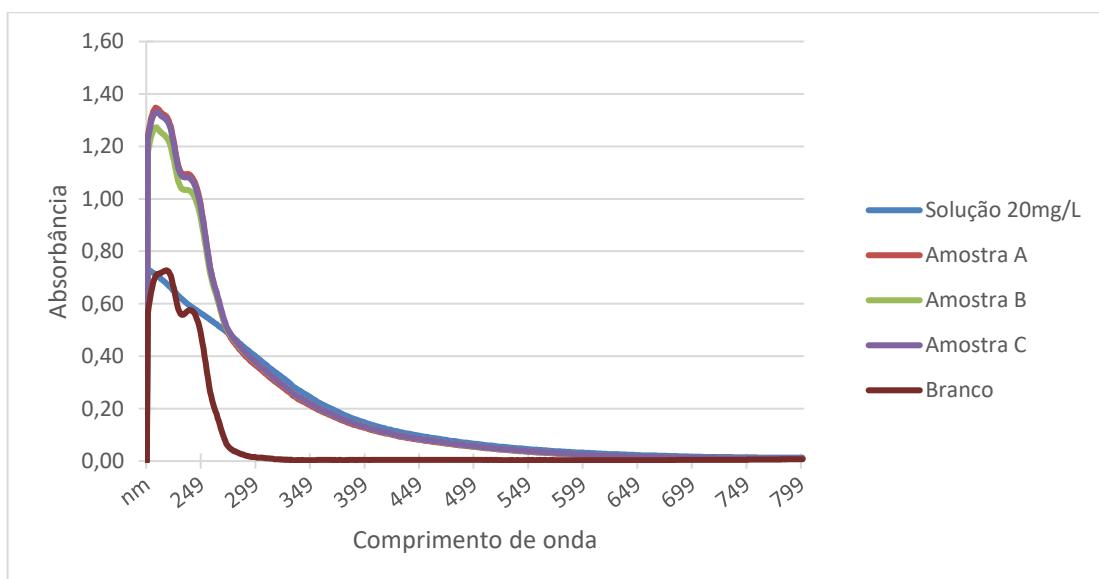
Fonte: Autor (2025)

Figura 23 - Varreduras da solução de 15 mg/L provenientes do ensaio de adsorção.



Fonte: Autor (2025)

Figura 24 - Varreduras da solução de 20 mg/L provenientes do ensaio de adsorção.



Fonte: Autor (2025)

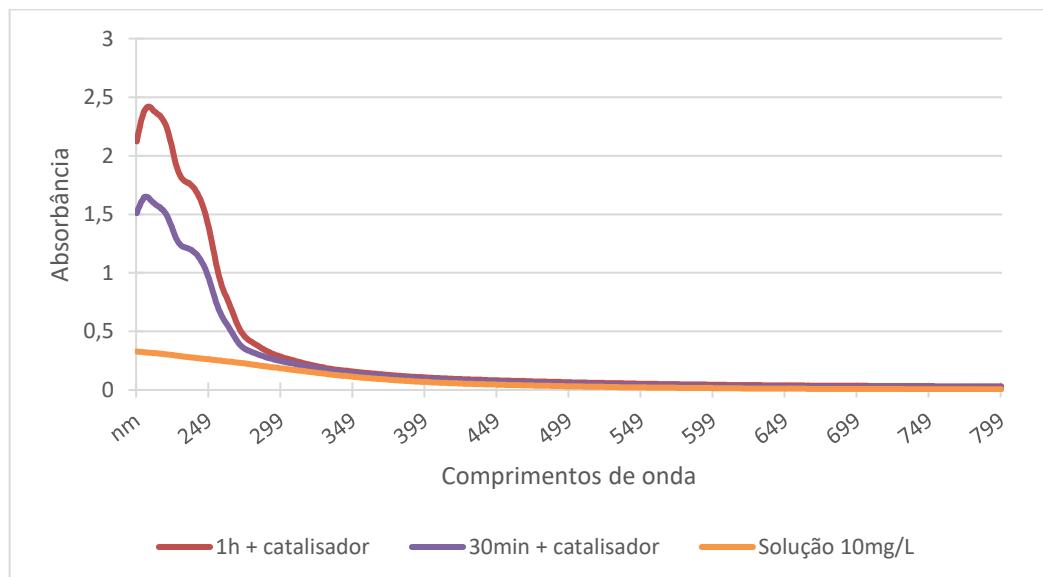
Com isso, observa-se o aumento da absorbância de 200 a 300nm devido ao acréscimo do catalisador às soluções. É provável que, durante o processo de síntese do catalisador pelo

processo de policondensação, parte da massa tenha se convertido em um produto intermediário da reação desejada, ocorrendo a liberação do material para a água e, consequentemente, interferindo nas leituras desses comprimentos de onda (Matos, 2022). Apesar disso, na faixa de 350 a 450nm, observa-se uma redução em relação à solução base utilizada, sendo esta a melhor observada na análise feita com as concentrações de 15 e 20 mg/L. Portanto, pode-se concluir, a partir da redução da cor das amostras e desta região dos gráficos, que houve adsorção do material dissolvido no catalisador.

5.7. Ensaio de fotocatálise

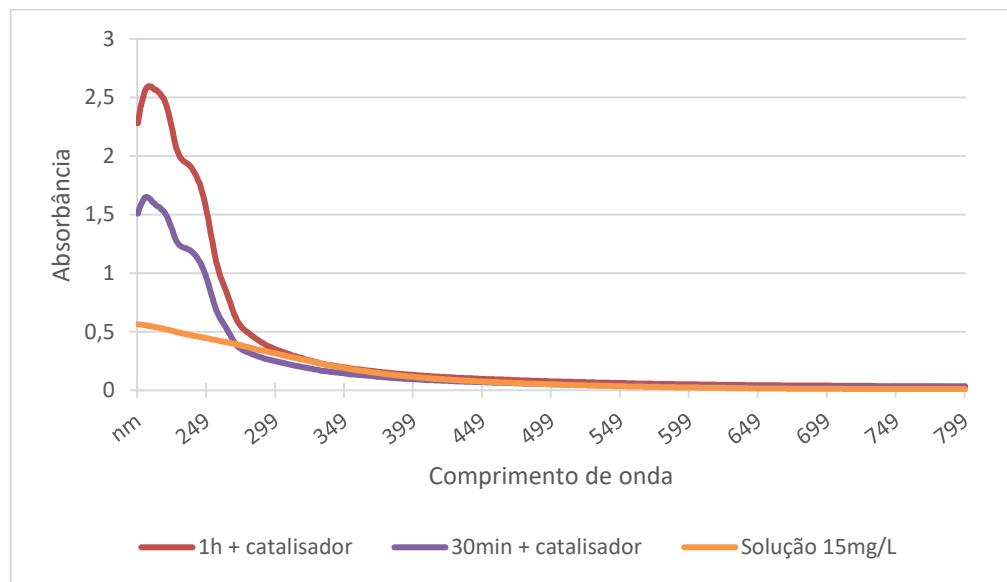
Para o ensaio fotocatalítico, foram analisadas as soluções com concentrações de 10 a 20 mg/L com relação às suas varreduras, mostradas nas Figuras 25, 26 e 27.

Figura 25 - Varreduras da exposição das soluções ao UV para a concentração de 10 mg/L de ácido húmico.



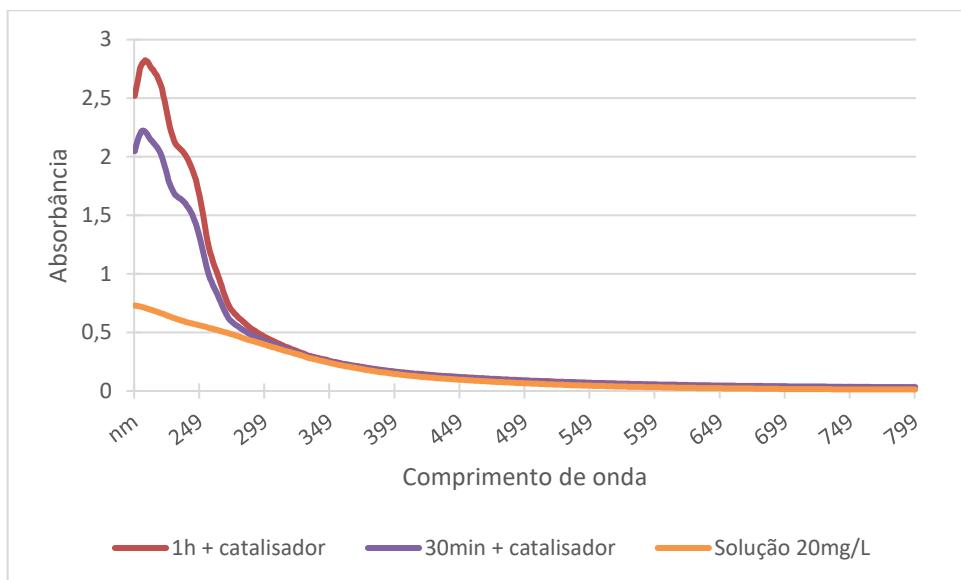
Fonte: Autor (2025)

Figura 26 - Varreduras da exposição das soluções ao UV para a concentração de 15 mg/L de ácido húmico.



Fonte: Autor (2025)

Figura 27 - Varreduras da exposição das soluções ao UV para a concentração de 20 mg/L de ácido húmico.



Fonte: Autor (2025)

A partir dos gráficos, observou-se novamente o pico associado à adição do catalisador na amostra, enquanto que, para os outros comprimentos de onda, não houve diferença visível. É possível que, durante o processo da degradação do ácido húmico, haja a geração de um subproduto cujo coeficiente de absorvidade seja maior que o exibido pelo ácido húmico, o que explica os aumentos de absorbância na faixa de 200 a 300nm (Amorim, dos Santos e Custodio, 2025).

6. CONCLUSÕES

A síntese do semicondutor orgânico nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), a partir de melamina, foi obtida com sucesso. Os espectros de infravermelho do sólido amarelo obtido a partir da reação térmica com melamina apresentam absorções típicas dos grupos heptazina e picos de absorção características de ligações entre carbono e nitrogênio em anéis aromáticos, que também são característicos para esse material. A fluorescência típica do catalisador também foi observada com o uso de uma lanterna de emissão em 365nm. O espectro de fluorescência para o composto apresentou uma absorção máxima na região de

400nm, enquanto o espectro de refletância difusa apresenta transmitância mínima nessa mesma região espectral. Esses resultados estão em concordância com achados na literatura.

Diversos materiais foram estudados como meio de suporte sólido para o catalisador. A sílica gel 60 foi o material que melhor aderiu a g-C₃N₄. A sílica, por sua natureza porosa, favoreceu a impregnação, além de que ocorreu alguma interação química entre o catalisador e a sílica, uma vez que a fluorescência não foi observada no sistema g-C₃N₄/SiO₂. A coloração amarelo-claro do catalisador impregnado indica sua adesão à superfície da sílica. O espectro de reflectância difusa mostra uma diminuição na transmitância do g-C₃N₄ quando comparado ao g-C₃N₄/SiO₂, que absorve mais e transmite menos.

O nitreto sintetizado apresentou resultados indicativos de adsorção de substâncias húmicas, dada a remoção de cor da solução após o ensaio realizado. O catalisador impregnado em sílica gel 60 foi o material que apresentou o melhor resultado no que diz respeito à adesão do catalisador e potencial adsortivo.

Ensaios de degradação das soluções de ácido húmico por exposição à luz UV foram realizados na ausência e presença do catalisador g-C₃N₄/SiO₂. Entretanto, não se obtiveram resultados conclusivos sobre a degradação da matéria orgânica na água devido à coincidência das absorções tanto do ácido húmico como do material possivelmente liberado pelo catalisador. O mesmo pode ser observado durante o mesmo ensaio com a adição do catalisador impregnado, possivelmente associado à liberação de um composto intermediário com maior coeficiente de absorvividade.

Para ensaios futuros, a caracterização de possíveis intermediários resultantes da fotodegradação de substâncias húmicas deve ser realizada, bem como seu comportamento em análises de espectroscopia de varredura, que podem interferir na determinação da oxidação de matéria orgânica pelo método.

REFERÊNCIAS

AIKEN, George; KAPLAN, Louis A.; WEISHAAR, James. **Assessment of relative accuracy in the determination of organic matter concentrations in aquatic systems.** Journal of Environmental Monitoring, v. 4, n. 1, p. 70-74, 2002.

American Public Health Association - APHA, American Water Works Association, Water Environment Federation. Lipps WC, Braun-Howland EB, Baxter TE, eds. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** ed. 23. Washington DC: APHA Press; 2017.

AMORIM, Guilherme Gustavo Silva; DOS SANTOS, Diego Pereira; CUSTODIO, Rogério. **Absortividade molar e probabilidade de transição.** 2025.

ANTUNES, Angela et al. **Avaliação da potencialidade de adsorção da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) para remoção de corante de meios aquosos.** TECNO-LÓGICA, Santa Cruz do Sul, v. 20, n. 2, p. 72-79, 2016.

BRIGHENTI, C. R. G.; REIS, E. L.; REIS, C. **Características físico-químicas de ácidos húmicos em diferentes etapas da vermicompostagem.** Eclética Química Journal, v. 35, n. 3, p. 69–82, 2010.

CLAUDINO, Caroline Helena. **Desenvolvimento de fotoeletrocatalisadores baseados em nanoestruturas híbridas de WO₃/BiVO₄, nitreto de carbono grafítico e cubanos de cobalto.** 2023.

CETESB (São Paulo). **Qualidade das águas subterrâneas no estado de São Paulo: boletim 2020/ CETESB;** Equipe técnica Rosângela Pacini Modesto ... [et al.] - São Paulo: CETESB, 2021.

CHOW, Alex Tat-Shing et al. **Challenges in quantifying and characterizing dissolved organic carbon: Sampling, isolation, storage, and analysis.** Journal of Environmental Quality, v. 51, n. 5, p. 837-871, 2022.

COIMBRA, G.; NETO, J. B.; FREIRE, R. **Concentração de matéria orgânica nas águas da porção urbana da bacia hidrográfica do Córrego do Limoeiro.** p. 596 - 611, 10 maio 2011. Disponível em:

<<https://pdfs.semanticscholar.org/005f/a955896803f22be92bccbd34d639a65ec6f0.pdf>>. Acesso em: 1 maio. 2023.

CORDEIRO, A. C. S.; DALTON, Marcondes Silva. **Vista da remoção de matéria orgânica natural em água para consumo humano por processo de Fenton Homogêneo.** Disponível em: <<https://www.revistas.uff.br/sg/article/view/1373/pdf>>. Acesso em: 1 maio. 2023.

DANIEL, Luiz Antonio. et al. **REDE COOPERATIVA DE PESQUISAS** Métodos Alternativos de Desinfecção da Água. [s.l: s.n.]. Disponível em:

<http://www.finep.gov.br/images/apoio-e-financiamento/historico-de-programas/prosab/LuizDaniel.pdf>. Acesso em: 1 maio 2023.

DA SILVA, Adelbani Braz. Evolução química das águas subterrâneas. Águas subterrâneas, v. 7, n. 1, 1984.

DA SILVA, Rubens Ribeiro et al. Spectroscopic and elementary characterization of humic substances in organic substrates. Comunicata Scientiae, v. 9, n. 2, p. 264-274, 2018.

GRANDO, Sílvia Regina. Efeitos da matriz no mecanismo de fluorescência em sílicas contendo corantes orgânicos do tipo benzazolas. 2009.

HIRATA, Ricardo; SUHOGUSOFF, Alexandra Vieira. How much do we know about the groundwater quality and its impact on Brazilian society today?. Acta Limnologica Brasiliensis, v. 31, p. e109, 2019.

HOSSEINNIA, A. et al. Photocatalytic Decomposition of Epichlorohydrin by TiO₂/Ag Coated Sintered Glass Filters. Iranian Journal of Chemical Engineering, v. 11, n. 1, p. 69-74, 2014.

JIA, Ruokun et al. Porous graphitic carbon nitride with high concentration of oxygen promotes photocatalytic H₂ evolution. RSC advances, v. 12, n. 52, p. 33688-33695, 2022.

LIMA, Luís Spencer. Interações de van der Waals. 2019.

LIU, Xiaolu et al. Recent developments of doped g-C₃N₄ photocatalysts for the degradation of organic pollutants. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 51, n. 8, p. 751-790, 2021.

MARY EALIAS, Anu; MEDA, Gayathri; TANZIL, Kashif. Recent progress in sustainable treatment technologies for the removal of emerging contaminants from wastewater: A review on occurrence, global status and impact on biota. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, v. 262, n. 1, p. 16, 2024.

MATOS, Maria Angelica Freitas. Efeito da temperatura de síntese do nitreto de carbono (g-C₃N₄) na degradação fotocatalítica da rodamina B. 2022.

Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento - SNS. **Diagnóstico Temático Serviços de Água e Esgoto.** 2022. Disponível em: https://www.gov.br/mdr/pt-br/assuntos/saneamento/snisd/produtos-dosnis/diagnosticos/diagnosticos_snis. Acesso em: 1 maio 2023

Ministério da Saúde - MS. Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano. Brasília: Editora MS, 2006. 76-97 p. ISBN 85-334-1240-1.

MIRZAEI, Amir et al. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by hierarchical magnetic ZnO@g-C₃N₄: RSM optimization, kinetic study, reaction pathway and toxicity evaluation. Journal of hazardous materials, v. 359, p. 516-526, 2018.

MUHMOOD, Tahir et al. **Graphene-like graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) as a semiconductor photocatalyst: Properties, classification, and defects engineering approaches**. Materials Today Sustainability, v. 25, p. 100633, 2025.

NOGUEIRA, Raquel FP; JARDIM, Wilson F. **A fotocatálise heterogênea e sua aplicação nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, Francisco Tairone Lessa de. **Síntese e caracterização de compósito baseado em nitreto de carbono grafítico**. 2022.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ JR, G. S. **Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry**. Introduction to spectroscopy, p. 105–112, 2008.

PENG, L. et al, Journal of Materials Research, 2019, V34,10,1785-1794

PINTO, Marta Laranjeiro; BALTAZAR, Ana Lúcia. **Presença de Trihalometanos na água: Potenciais riscos**. Acta Portuguesa de nutrição, v. 21, p. 32-37, 2020.

QU, Binhong et al. **Current advances on g-C₃N₄-based fluorescence detection for environmental contaminants**. Journal of Hazardous Materials, v. 425, p. 127990, 2022.

RAZZOLINI, M. T. P.; GÜNTHER, W. M. R. **Impactos na saúde das deficiências de acesso à água**. Saúde e Sociedade, v. 17, n. 1, p. 21–32, 2008.

ROSA, Eliane Vieira. **Nanocompostos à base de nitreto de carbono grafítico magnético como potenciais remediadores ambientais de poluidores emergentes**. 2021.

SOUZA, Danilo Rodrigues de. **Degradação da matéria orgânica proveniente de efluente de indústria de madeira, empregando fotocatálise e radiação solar**. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/26778/1/DegradaçãoMateriaOrganica.pdf>. Acesso em: 1 maio 2023.

SUTAR, Radhakrishna S. et al. **Sunlight assisted photocatalytic degradation of organic pollutants using g-C₃N₄-TiO₂ nanocomposites**. Arabian Journal of Chemistry, v. 13, n. 4, p. 4966-4977, 2020.

THEISEN, Jéssica. **Estudo da viabilidade técnica do processo H₂O₂/UV em um reator em espiral para remediação de um efluente da indústria de produtos saneantes**. 2018.

USGS (Virginia). **Water properties information by topic**. Water Science School, 2019. Disponível em: <https://www.usgs.gov/special-topics/water-science-school/science/water-properties-information-topic>. Acesso em: 8 janeiro 2025.

UYGUNER-DEMIREL, C. S.; BEKBOLET, M. **Significance of analytical parameters for the understanding of natural organic matter in relation to photocatalytic oxidation**. Chemosphere, v. 84, n. 8, p. 1009–1031, 2011.

VERMA, S. and Dutta, R., **Nanotechnology for Environmental Engineering** (2022) 7: 67-74.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO), UNICEF. **Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000-2020: five years into the SDGs.** 2021. Disponível em:

<<https://www.who.int/publications/i/item/9789240030848>>. Acesso em: 1 maio 2023.

YAN, S. C.; LI, Z. S.; ZOU, Z. G. **Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine.** Langmuir, v. 25, n. 17, p. 10397-10401, 2009.

ZOBY, J. L. G. **Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil.** Águas Subterrâneas, [S. l.], 2008. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23802>. Acesso em: 1 maio. 2023.