

FOTOCATALISADORES À BASE DE $g\text{-C}_3\text{N}_4$ NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FARMACÊUTICOS

Data de aceite: 27/10/2023

José André Ferreira Batista

Universidade Federal de Pelotas, Centro
de Engenharias
Pelotas - RS
<http://lattes.cnpq.br/1184115253311969>

Caroline Menezes Pinheiro

Universidade Federal de Pelotas, Centro
de Engenharias
Pelotas – RS
<http://lattes.cnpq.br/5984557031030431>

Julia Mendes

Universidade Federal de Pelotas, Centro
de Engenharias
Pelotas – RS
lattes.cnpq.br/1280242396515862

Maria Carolina Gomes Silva e Silva

Universidade Federal de Pelotas, Centro
de Engenharias
Pelotas - RS
<http://lattes.cnpq.br/4368079471397680>

Cícero Coelho Escobar

Universidade Federal de Pelotas, Centro
de Engenharias
Pelotas - RS
<http://lattes.cnpq.br/2824357187395679>

RESUMO Os contaminantes emergentes, dentre eles os compostos farmacêuticos, são uma grande preocupação na contaminação da água atualmente, devido à sua recalcitrância. Para remover, eficazmente esses contaminantes, é crucial promover sua mineralização, convertendo-os em produtos menos tóxicos. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são métodos amplamente reconhecidos para essa finalidade. Eles se dividem em sistemas homogêneos, como a fotólise direta, e sistemas heterogêneos, destacando-se a fotocatalise. Apesar de promissora, a fotocatalise heterogênea ainda possui limitações, como a absorção limitada de luz UV pelos fotocatalisadores comuns. Para superar essa limitação, são necessários materiais com maior capacidade de absorver luz visível. Nesse sentido, fotocatalisadores à base de Carbono Nitreto Grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) têm sido promissores, pois possuem *band gap* mais estreito, permitindo a absorção de luz visível. Este trabalho revisou recentes estudos sobre fotocatalise heterogênea com $g\text{-C}_3\text{N}_4$ para a degradação de fármacos. A síntese desse material normalmente é fácil e rápida. Todos os trabalhos realizaram testes de fotocatalise sob irradiação visível ou simulação da luz solar, algo condizente

com o fato do fotocatalisador absorver essa faixa do espectro. Fotocatalisadores magnéticos também têm sido explorados, visando facilitar a recuperação do material e possibilidade de reuso. No entanto, algumas lacunas ainda precisam ser mais estudadas, visando a aplicação desse fotocatalisador na área de contaminantes emergentes, sobretudo na aplicação da degradação de fármacos.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise heterogênea, $g-C_3N_4$, fármacos.

G- C_3N_4 BASED PHOTOCATALYST FOR THE DEGRADATION OF PHARMACEUTICAL COMPOUNDS

ABSTRACT Emerging contaminants, including pharmaceutical compounds, are a major concern in water pollution today due to their recalcitrance. To effectively remove these contaminants, it is crucial to promote their mineralization, converting them into less toxic products. Advanced Oxidative Processes (AOPs) are widely recognized methods for this purpose. They are divided into homogeneous systems, such as direct photolysis, and heterogeneous systems, particularly photocatalysis. Although promising, heterogeneous photocatalysis still has limitations, such as the limited absorption of UV light by common photocatalysts. To overcome this limitation, materials with a greater capacity to absorb visible light are needed. In this sense, photocatalysts based on $g-C_3N_4$ have been promising, as they have a narrower band gap, allowing them to absorb visible light. This work reviewed recent studies on heterogeneous photocatalysis with $g-C_3N_4$ for the degradation of drugs. The synthesis of this material is usually quick and easy. All the studies carried out photocatalysis tests under visible irradiation or simulated sunlight, which is consistent with the fact that the photocatalyst absorbs this range of the spectrum. Magnetic photocatalysts have also been explored, with a view to facilitating material recovery and the possibility of reuse. However, some gaps still need to be further studied in order to apply this photocatalyst in the area of emerging contaminants, especially in the application of drug degradation.

KEYWORDS: Heterogeneous photocatalysis, $g-C_3N_4$, pharmaceutical compounds.

1 | INTRODUÇÃO

Os contaminantes emergentes representam uma das maiores preocupações relacionadas à contaminação da água atualmente. Dentre os emergentes, os compostos farmacêuticos se destacam como uma das principais categorias (Kumar et al., 2022). Essas substâncias têm sido detectadas em diversas faixas de concentração, variando de ng/L a $\mu\text{g/L}$, em corpos d'água naturais (Arman et al., 2021; Kumar et al., 2022). Por exemplo, compostos como ibuprofeno, estona, estradiol, fluoxetina, naproxeno e cafeína foram detectados em ambientes aquáticos naturais, como o Lago Taihu na China e o Rio Mississippi nos Estados Unidos [Lin et al., 2016]. No Brasil também tem sido identificado a presença de fármacos em matrizes aquosas, incluindo a presença em esgoto bruto, esgoto tratado, água superficial e água de abastecimento público (Montagner et al., 2017). A nível mundial, estima-se que, até o momento, tenham sido identificados pelo menos 3000 compostos farmacêuticos diferentes em águas residuais (Biswas & Pal, 2023).

Águas contaminadas com poluentes emergentes tendem a apresentar uma demanda química de oxigênio (DQO) significativa e uma baixa demanda biológica de oxigênio (DBO). Embora os tratamentos convencionais, especialmente os processos terciários, sejam eficazes na transferência de fase do contaminante, isto é, da fase líquida para uma fase sólida (como adsorvente ou membrana), eles não asseguram a completa degradação desses poluentes (Nitoi et al., 2013). Para garantir a remoção eficaz de efluentes recalcitrantes, é necessário promover a sua mineralização, ou seja, converter as moléculas para o estado de oxidação mais elevado possível, como água, dióxido de carbono, ânions inorgânicos oxidados ou outras moléculas que se tornem suscetíveis à remoção por processos biológicos. Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são amplamente reconhecidos como métodos de degradação de poluentes, devido à sua capacidade de eliminar uma ampla gama de contaminantes orgânicos (Pouran et al., 2014). Uma das definições mais utilizadas para os POAs foi proposta por Glaze e colaboradores (1987), que os descreveram como processos que envolvem a geração de radicais hidroxilas em quantidades suficientes para a purificação da água, geralmente realizados em condições próximas da temperatura e pressão ambiente.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se subdividem em duas categorias: sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos. Nos sistemas homogêneos, nos quais não há presença de catalisadores sólidos, a degradação dos contaminantes ocorre por meio de dois mecanismos distintos: (i) fotólise direta utilizando radiação ultravioleta (UV); e (ii) geração de radicais hidroxila. Esta última ocorre devido à presença de agentes oxidantes poderosos, como o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), podendo ser combinados ou não com irradiação. Os radicais hidroxilas também podem ser gerados por meio de processos como radiólise, oxidação eletroquímica, feixe de elétrons, ultrassom (US) e plasma (Teixeira & Jardim, 2004). Dentre os sistemas heterogêneos, o destaque recai sobre a fotocatalise. Esse processo é caracterizado pela presença de um catalisador semiconductor, ativado pela radiação. Nesse processo, os semicondutores atuam como aceleradores da reação de fotodegradação, sem sofrerem alterações químicas (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013).

Apesar de promissora para a degradação de contaminantes emergentes, a fotocatalise heterogênea apresenta algumas desvantagens que limitam sua aplicação prática. Uma dessas limitações é a absorção da luz limitada no espectro UV (<385 nm) dos fotocatalisadores comerciais mais empregados (ZnO e TiO_2) (Gomes et al., 2019). Esta última característica pode ser especialmente limitante para aplicações usando fontes de luz que simulam luz artificial ou até mesmo a luz solar, pois a luz UV representa cerca de apenas 5% da total radiação solar. Nesse sentido, faz-se necessário a busca de novos materiais com *band gap* mais estreito, ou seja, com potencial de absorver uma parcela maior do comprimento de onda visível, uma vez que esta faixa do espectro constitui 45% da energia solar. Sendo assim, a fotocatalise, aproveitando a luz visível, oferece uma

melhor oportunidade para obter o máximo de energia solar. Nesse contexto o uso de fotocatalisadores à base de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ tornam-se promissores, pois apresentam energia de intervalos de banda (“*band gap*”) inferiores aos dos fotocatalisadores comerciais, e desse modo, possibilitando a absorção de luz visível (Wang et al., 2023).

A literatura relata variadas técnicas de síntese do $g\text{-C}_3\text{N}_4$, sendo que as mais comumente empregada é a policondensação térmica. Este método consiste no aquecimento contínuo de um precursor nitrogenado (por exemplo, ureia, melamina, cianamida, ureia ou dicinamida), de modo que ocorra uma reação de polimerização ao mesmo tempo em que ocorre a eliminação de água e o aumento da resistência mecânica do produto (Wang et al., 2023).

A Figura 1 mostra o mecanismo de policondensação proposto por DONG et al. (2014). Observa-se que a partir do precursor melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$), ocorre a formação de uma estrutura do tipo heptazina ($\text{C}_6\text{N}_7\text{H}_3$) durante um processo de aquecimento. Durante a decomposição, a amônia (NH_3) é liberada e unidades aromáticas se formam. Dependendo do precursor e das condições de aquecimento, a estrutura do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ também pode ser formada por unidades de triazinas ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$) (KUMAR et al., 2018) (Figura 2).

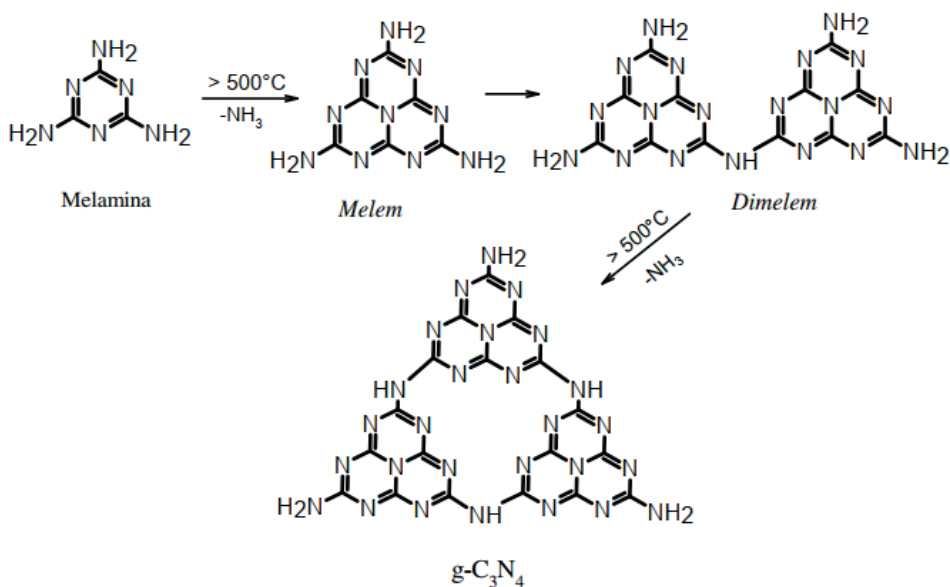


Figura 1: Mecanismo de policondensação de formação do $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Fonte: Adaptado de DONG et al., 2014.

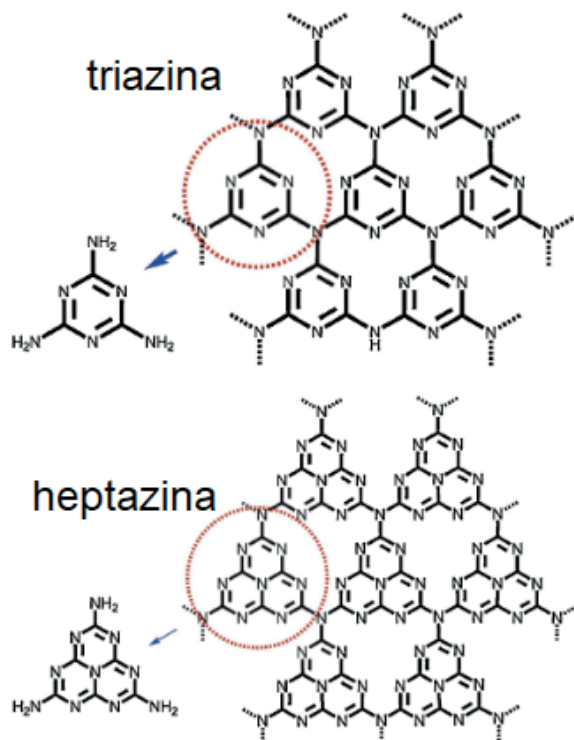


Figura 2: Unidade estrutural da triazina e heptazina.

Logo, o presente trabalho tem como objetivo revisar e discutir alguns dos recentes trabalhos publicados em fotocatalise heterogênea à base de $g-C_3N_4$ visando a degradação de fármacos. Os locais de busca foram: *ScienceDirect* e *Scopus*. O levantamento de dados ocorreu entre os dias 10/06/2023 a 10/08/2023. As palavras chaves utilizadas para as buscas foram: *photocatalysis*, $g-C_3N_4$, *pharmaceutical compound*. Para inclusão do artigo nessa revisão, o trabalho deveria incluir necessariamente a degradação de fármacos e uso de $g-C_3N_4$ (puro ou com modificações), e o ano de publicação não deveria ser anterior há cinco anos.

2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A Tabela 1 apresenta 10 trabalhos publicados na literatura. Em todos eles foram selecionados o fotocatalisador, o precursor do $g-C_3N_4$, o fármaco estudado, as técnicas de caracterizações empregadas e observações sobre o processo fotocatalítico.

Fotocatalisador	Precursor do g-C ₃ N ₄	Fármaco	Técnicas de Caracterizações	Processo fotocatalítico	Referência
g-C ₃ N ₄ dopado com Cl	Ureia e Melamina	Tetraciclina (antibiótico)	XRD, FTIR, DRS, BET, TEM, HRTEM, XPS, PL	Simulação solar simulada a partir de uma lâmpada de xeônio. C _{catal.} = 500 mg/L C _{substrato} = 10 mg/L	Guo et al., 2019
Fe ₃ O ₄ /CdS/g-C ₃ N ₄	Ureia	Ciprofloxacina (antibiótico)	XRD, FTIR, DRS, BET, SEM, XPS	Simulação solar simulada a partir de uma lâmpada de xeônio (250 W). C _{catal.} = 500 mg/L C _{substrato} = 20 mg/L	Zhang et al., 2020
Ti ₃ C ₂ de camadas de grafeno ancoradas em TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	Melamina	Tetraciclina (TC) (antibiótico), Ciprofloxacina (CIP) (antibiótico)	TEM, XRD, XPS, BET, DRS, PL	Simulação solar simulada a partir de uma lâmpada de xeônio (300 W). C _{catal.} = 600 mg/L C _{substrato} = 15 mg/L (TC) e 5 mg/L (CIP)	Wu et al., 2020
ZnFe ₂ O ₄ /BiVO ₄ /g-C ₃ N ₄	Ureia	Lomefloxacina (antibiótico)	XRD, DRS, PL, XPS, SEM, EDX, HR-TEM, BET	Luz solar simulada (lâmpada de xenônio de 300 W). C _{catal.} = 500 mg/L C _{substrato} = 25 mg/L	Truong et al., 2022
C ₃ N ₄ /C ₃ N ₄ quantum dots dopado com O	Dicianodiamida	Tetraciclina (antibiótico)	XDR, SEM, BET, XPS, DRS, PL	Luz solar simulada (lâmpada de xenônio de 300 W). C _{catal.} = 500 mg/L C _{substrato} = 10 mg/L	Liu et al., 2022
Ag ₂ CO ₃ /Bi ₄ O ₅ I ₂ /g-C ₃ N ₄	Ureia	Tetraciclina (antibiótico)	XRD, XPS, HRTEM, TEM, SEM, PL, BET, DRS	Luz solar simulada (lâmpada de xenônio de 300 W). C _{catal.} = 600 mg/L C _{substrato} = 20 mg/L	Chen et al., 2022
Hidroxiquinolina funcionalizada com g-C ₃ N ₄	Ureia e Melamina	Tetraciclina (antibiótico)	XRD, FTIR, SEM, NMR, BET, PL	Luz visível emitida por um conjunto de 10 lâmpadas LED de 85 W cada (de 474 a 513 W/m ²). C _{catal.} = 1000 mg/L C _{substrato} = 30 mg/L	Bhoyar et al., 2023
g-C ₃ N ₄	Melamina	Diclofenaco de sódio (anti-inflamatório)	XRD, TGA, BET, FTIR, XPS, DRS, SEM	Simulação solar simulada a partir de uma lâmpada de xeônio. C _{catal.} = 500 mg/L C _{substrato} = 10 mg/L	Abega et al., 2023

Ferrita magnética Ni-Zn ancorada em g-C ₃ N ₄	Ureia	Doxiciclina (antibiótico)	SEM, TEM, XRD, DRS e XPS	Simulação solar simulada a partir de uma lâmpada de xeônio (500 W). C _{cat.} = 300 mg/L C _{substrato} = 20 mg/L	Dhiman et al., 2023
g-C ₃ N ₄	Ureia, Melamina e Tiourea	Diclofenaco (anti-inflamatório)	SEM XRD, XPS, FTIR, DRS, BET	Irradiação de luz ultravioleta (lâmpada UV-A, Osram Dulux, 350–400 nm) C _{cat.} = 500 a 1000 mg/L C _{substrato} = 20 mg/L	Papamichail et al., 2023

Nomenclatura das técnicas de caracterizações:: XRD - X-ray diffractometer; DRS - UV-visible diffuse reflectance spectra; PL - Photoluminescence; XPS - X-ray photoelectron spectroscopy; SEM - Scanning electron microscope; EDX - Energy dispersive X-ray; HRTEM - High-resolution transmission electron microscope; EIS - Electrochemical impedance spectroscopy; BET - Surface area Brunauer-EmmettTeller (BET) technique; FTIR - Fourier transforms infrared spectrometer; TEM - Transmission electron microscope; TGA - Thermogravimetric analysis; UV/Vis - UV-vis absorption spectra; ESR - Electron spin resonance; NMR - nuclear magnetic resonance.

Tabela 1: Principais informações dos trabalhos encontrados na revisão bibliográfica envolvendo uso de g-C₃N₄ em degradação de fármacos.

Guo e colaboradores (2019) investigaram a fabricação de g-C₃N₄ poroso dopado com cloro (g-C₃N₄/Cl) preparado por meio de uma rota de síntese que combina ureia, melamina e cloreto e amônio misturados em solução aquosa. Após um tempo de agitação e secagem, o material resultante foi levado ao aquecimento em forno mufla, nas condições de 550°C por 3 horas.

A atividade fotocatalítica ótima sob irradiação de luz visível com a proporção de massa precursora de cloreto de amônio para melamina foi de 1:1 (92% de degradação de tetraciclina em 120 minutos), sendo 2,4 vezes maior do que a do g-C₃N₄ puro (não modificado). Os autores atribuem o aprimoramento da atividade fotocatalítica do material com cloro principalmente às seguintes razões: (i) o fotocatalisador dopado com cloro pode auxiliar na regulação da estrutura eletrônica; (ii) as amostras de fotocatalisadores com cloro possuem área de superfície (114 m²/g) de até 2,7 vezes superior que o material sem adição de cloro e (iii) o material dopado com cloro pode ajudar a inibir a recombinação dos elétrons e lacunas fotoinduzidas. O *band gap* do fotocatalisador com presença de cloro ficou em torno de 2,70 eV, sendo um pouco menor que o fotocatalisador ausente de cloro (2,75 eV).

Zhang e colaboradores (2020) avaliaram o desempenho de fotocatalisadores magnéticos Fe₃O₄/CdS/g-C₃N₄ visando a degradação de Ciprofloxacina. Fotocatalisadores compósitos com diferentes concentrações de g-C₃N₄ foram preparados. Dentre as amostras sintetizadas, a eficiência de degradação do fotocatalisador FCN15 (15% em massa de g-C₃N₄) foi a mais elevada (88% em 5 horas). Além disso, a atividade fotocatalítica não é reduzida significativamente após três ciclos de uso.

Com relação a caracterização dos materiais, os valores de área superficial ficaram na faixa de 47,7 a 54,7 m²/g, sendo o maior valor para a amostra FCN15. O *band-gap* da amostra g-C₃N₄ puro e do CdS puro foram de 2,83 e 2,23, respectivamente. Embora os autores não tenham mostrado os valores de *band-gap* dos fotocatalisadores Fe₃O₄/CdS/g-C₃N₄, a faixa de absorção mostrada pelo resultado do DRS indicam que os valores de *band-gap* deles ficam entre os limites do g-C₃N₄ puro e do CdS puro.

Wu et al. (2020) avaliaram a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos refratários como tetraciclina (TC), ciprofloxacina (CIP), bisfenol A (BPA) e rodamina B (RhB) através de fotocatalisadores sintetizados à base de camadas de grafeno ancoradas, denominado de TiO₂/g-C₃N₄ (GTOCN). Este, foi obtido a partir de uma estrutura de esquema Z que combina camadas de grafeno TiO₂ e g-C₃N₄. Foi realizada a síntese das camadas de grafeno ancoradas em heterojunções TiO₂/g-C₃N₄ através de calcinação a partir de 4 g de melamina, com diferentes variações em massa de Ti₃C₂ entre 10 a 100 mg para obtenção de diferentes amostras de GTOCN. As amostras foram denominadas de GTOCN1, GTOCN2, GTOCN3, GTOCN4 e GTOCN5.

O GTOCN3 demonstrou um desempenho satisfatório em relação aos demais catalisadores, sendo que em três ciclos de execução, as eficiências de remoção dos poluentes foram de 77,8% (TC), 57,1% (CIP), 70,1% (BPA) e 96,7% (RhB), indicando que o GTOCN3 reciclado mantém sua capacidade de degradação. Além disso, o GTOCN3 apresentou fase cristalina estável e composição química adequada de manutenção. A área BET do GTOCN3 foi de 26,41 m²/g, indicando maior exposição dos sítios ativos para que aconteçam as reações fotocatalíticas.

Truong e colaboradores (2022) produziram fotocatalisadores magnéticos ativado por luz visível ZnFe₂O₄/BiVO₄/g-C₃N₄ para decomposição do antibiótico lomefloxacina. Inicialmente, compósitos binários BiVO₄/g-C₃N₄ foram produzidos misturando-se diferentes quantidades de BiVO₄ coletado de uma etapa hidrotérmica com 200 mg de g-C₃N₄ em etanol. As misturas foram ultrassônicas por 30 minutos, seguidas de agitação contínua por 12 horas. Após aquecimento a 80°C por 6 h com agitação, as misturas secas foram calcinadas a 300°C por 1h. Por fim, fotocatalisadores com diferentes proporções de massa BiVO₄/g-C₃N₄ (20, 40, 60, 80 e 100%) foram fabricados e rotulados como BC-20, BC-40, BC-60, BC-80 e BC-100, respectivamente. Os compósitos ternários ZnFe₂O₄/BiVO₄/g-C₃N₄ foram fabricados seguindo o mesmo processo para BC-80, exceto que diferentes quantidades de ZnFe₂O₄ foram adicionadas simultaneamente com 160 mg de BiVO₄ em etanol puro contendo 200 mg de g-C₃N₄ poroso. Os compósitos ternários foram denotados como ZBC-2,5, ZBC-10, ZBC-25 e ZBC-45 de acordo com as razões de massa de ZnFe₂O₄ para g-C₃N₄ (2,5, 10, 25 e 45%, respectivamente). Por exemplo, ZBC-10 foi preparado a partir de 20 mg de ZnFe₂O₄, 160 mg de BiVO₄ e 200 mg de g-C₃N₄.

Verificou-se que o fotocatalisador com melhor desempenho foi o ZBC-10, possuindo uma proporção de massa ZnFe₂O₄:BiVO₄:g-C₃N₄ de 1:8:10. A remoção de antibiótico foi

de 96,1% após 105 min de iluminação. Para este catalisador, foi observada uma pequena redução de 8,3% na remoção da lomefloxacina pelo ZBC-10 no 6º ciclo em relação ao primeiro teste. A degradação da lomefloxacina foi atribuída à separação e migração promovidas de portadores de carga fotoexcitados e à geração efetiva de múltiplas espécies ativas, incluindo $\cdot\text{OH}$, h^+ , $\cdot\text{O}_2^-$ e $^1\text{O}_2$. A recuperação facilmente foi conseguida pela separação magnética. Os valores de *band gap* para $\text{g-C}_3\text{N}_4$, BiVO_4 e ZnFe_2O_4 foram aproximadamente 2,76, 2,42 e 1,85 eV, respectivamente. A área superficial estimada dos materiais variou de 77,6 (ZBC-45) a 109,7 m^2/g ($\text{g-C}_3\text{N}_4$).

A toxicidade biológica do antibiótico e seus intermediários foi determinada usando um ensaio de inibição de lodo ativado. Foi mostrado que a fotocatalise baseada em ZBC-10 mitigou consideravelmente a toxicidade biológica do fármaco e até mesmo preveniu a contaminação secundária dos intermediários para o meio ambiente durante o processo de decomposição.

Liu e colaboradores (2022) realizaram a síntese de C_3N_4 dopado com O decorado com pontos quânticos visando a degradação fotocatalítica de tetraciclina. A síntese começa com a fabricação de pontos quânticos de C_3N_4 a partir da sonicação combinada com oxidação química. Em uma síntese típica, 2 g de dicianodiamida foram colocados em um cadinho e calcinados a 600°C por 4 h. Após resfriamento à temperatura ambiente, o material foi novamente calcinado a 600°C por mais 2 h. Depois de bem triturada, 0,2 g de amostra foram adicionados em um bêquer contendo 20 mL de ácido sulfúrico e 60 mL de ácido nítrico e tratados com ultrassom por 8 h. A suspensão obtida foi lentamente adicionada a 400 mL de água deionizada e agitada por 0,5 h. A solução foi filtrada com uma membrana (0,1 μm). Os sólidos aprisionados foram dispersos em 32 mL de água deionizada e transferidos para uma autoclave de 50 mL revestida com Teflon e aquecidos a 200°C por 10 h. Em seguida, a suspensão obtida foi filtrada com membrana (0,01 μm), e o filtrado foi tratado por liofilização a -80°C para obter pontos quânticos de C_3N_4 ($\text{C}_3\text{N}_{4\text{qds}}$). Na sequência, os sólidos presos foram secos a 60°C.

O material preparado na etapa anterior segue para sequência de dopagem com O. Um cadinho contendo 15 g de ureia foi calcinado a 550°C por 4 h. A amostra obtida foi totalmente triturada e 0,2 g de amostra foram adicionados a 60 mL de H_2O_2 e agitados por 0,5 h. Em seguida, a suspensão foi transferida para uma autoclave de 100 mL revestida com Teflon e aquecida a 160°C por 12 h. O precipitado foi coletado por centrifugação, lavado várias vezes com etanol e água deionizada e, em seguida, seco a 60°C por 8 h (este produto é o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dopado com O). Na sequência, 0,1 g de C_3N_4 dopado com O e 0,02 g de pontos quânticos de C_3N_4 foram colocados em 20 mL de metanol e agitados por 0,5 h. A suspensão foi então seca em banho-maria a 60°C para obtenção do composto $\text{C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{N}_{4\text{qds}}$ dopado com O.

Os fotocatalisadores $\text{C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{N}_{4\text{qds}}$ dopados com O exibiram a maior degradação eficiência (98,2%), apresentando constante cinética de primeira ordem 2,43, 3,06 e 4,29

vezes maior que C_3N_4/C_3N_{4qds} , $C_3N_4/C_3N_{4n\tilde{a}o-qds}$ e C_3N_4 , respectivamente. C_3N_4 e C_3N_4/C_3N_{4qds} dopados com O apresentaram valores de área superficial de 67,5 e 105,5 m²/g, respectivamente. Os *band gaps* de C_3N_4 , $C_3N_{4n\tilde{a}o-qds}$, C_3N_{4qds} e C_3N_4 e dopados com O foram estimados em 2,90, 2,92, 2,99 e 2,79 eV, respectivamente.

Zi-Jun Chen e colaboradores (2022) produziram um fotocatalisador de heteroestrutura $Ag_2CO_3/Bi_4O_5I_2/g-C_3N_4$ para degradação fotocatalítica sob luz visível para tetraciclina. O material de heterojunção de esquema S duplo $Ag_2CO_3/Bi_4O_5I_2/g-C_3N_4$ foi projetado por tratamento térmico e subsequente química úmida *in-situ*. O fotocatalisador de heterojunção de esquema S consiste principalmente em dois tipos de fotocatalisadores semicondutores do tipo n, sendo um deles o fotocatalisador de redução (RP) com sítio negativo e outro fotocatalisador de oxidação (OP) com sítio positivo. Essa heterojunção pode melhorar muito a taxa de utilização da carga fotogerada e gerar um grande número de substâncias ativas para degradação de contaminantes.

Comparado com os fotocatalisadores $Bi_4O_5I_2$ e $g-C_3N_4$, o catalisador híbrido $Ag_2CO_3/Bi_4O_5I_2/g-C_3N_4$ mostrou desempenho fotocatalítico aprimorado na degradação de tetraciclina, mostrando uma contate cinética até 13 vezes superior que os fotocatalisadores comparativos ($Bi_4O_5I_2$ e $g-C_3N_4$). Os autores atribuem que o aumento da atividade fotocatalítica não é apenas devido à formação do complexo ternário, que pode aumentar a resposta à luz visível do $g-C_3N_4$, mas também devido à heterojunção do esquema S. Quando a interface é iluminada por luz visível, o estabelecimento do campo elétrico e a curvatura resultante da borda da banda promovem a recombinação de portadores fotogerados com capacidade redox mais fraca no compósito, enquanto retêm elétrons e lacunas com capacidade redox mais forte. Portanto, os elétrons residuais e os buracos com altas propriedades redutoras e oxidantes conferem ao compósito uma capacidade redox extremamente alta. Quanto à caracterização, a morfologia e microestrutura dos fotocatalisadores CN, ACO, BOI e ACO/BOI/CN foram avaliadas por TEM, SEM e HRTEM e o material apresentou nanopartículas irregulares com um tamanho de partícula de cerca de 0,3–1,0 μm . O *band gap* do fotocatalisador foi estimado em 2,14 eV, portanto sugerindo ser eficaz sob irradiação visível. O valor de área superficial foi relativamente pequeno, de 2,36 m²/g. Importante destacar que os fotocatalisadores comparativos mostraram valores de área pelo menos 5 vezes superior (como os $Bi_4O_5I_2$ e $g-C_3N_4$). Este resultado é interessante, pois, apesar do baixo valor de área, o fotocatalisador de interesse do estudo apresentou os melhores resultados em termos de degradação.

Bhoyar e colaboradores (2023) produziram hidroxiquinolina funcionalizada com $g-C_3N_4$ através de um método químico úmido (mistura do $g-C_3N_4$ com hidroxiquinolina em metanol e mantido sob agitação) de fácil preparo. Os autores relataram degradação de tetraciclina de até 94% (1 hora de reação) para amostra contendo 1 mmol/L de hidroxiquinolina, representando um aumento de 62% da amostra controle contendo apenas $g-C_3N_4$. O intervalo de *band gap* foi estimado em 2,7 eV, o que permite a absorção de luz

visível para desencadear reações de degradação oxidativa. O valor de área superficial encontrado foi de 84,15 m²/g, sendo 6,4 vezes superior ao da amostra comparativa (g-C₃N₄ não modificado).

Os autores deste trabalho também investigaram a fitotoxicidade das amostras de fármaco. Este tipo de análise ainda é incomum em trabalhos de fotocatalise envolvendo fotocatalisadores à base de g-C₃N₄ visando degradar fármacos. Porém, estes testes podem ser bastante úteis para avaliar a potencial toxicidade dos subprodutos de degradação, bem como a possibilidade de água de reuso. A solução de fármaco não tratada com fotocatalise mostrou uma inibição na germinação de sementes de grama comum, indicando o caráter tóxico do fármaco. Em contraste, a solução de fármaco após a degradação fotocatalítica usando o fotocatalisador não modificado (g-C₃N₄) também suprimiu o crescimento de sementes de gramíneas, o que significa que a toxicidade da solução tóxica da solução devido à degradação incompleta da molécula. No entanto, a solução de tetraciclina degradada (após 90 min. De reação) pelo fotocatalisador modificado com hidroxiquinolona (1 mmol/L) apresentou uma taxa de crescimento semelhante à taxa de crescimento da amostra de controle (água).

O trabalho de Abega e colaboradores (2023) estudou a síntese de g-C₃N₄ utilizando água ou etanol como solventes. Segundo os autores, todos os g-C₃N₄ sintetizados na presença de solventes apresentaram atividade fotocatalítica superior àquele obtido sem solvente, especialmente aquele obtido na presença de água destilada (g-C₃N₄-H₂O). Para todos os fotocatalisadores fabricados, a temperatura do forno mufla foi mantida a 550°C durante 4 horas.

O g-C₃N₄-H₂O alcançou os melhores resultados de atividade fotocatalítica de degradação do diclofenaco de sódio (48%) sob luz solar simulada após 120 minutos de irradiação. Para comparação, o material g-C₃N₄ *bulk* (sem adição de solvente na preparação) apresentou apenas 10% de degradação do fármaco. O material com melhores resultados apresentou um valor de área superficial de 22,15 m²/g (sendo o maior de todos), enquanto que o g-C₃N₄ *bulk* apresentou valor de área de 17,94 m²/g. O valor de *band gap* dos materiais foram todos similares, variando de 2,81 a 2,83 eV.

Fotocatalisadores magnéticos também foram estudados pelos autores Dhiman e colaboradores (2023). Foi avaliada a eficiência da fabricação em três etapas do fotocatalisador g-C₃N₄ acoplado com Ni-Zn para a degradação do antibiótico doxiciclina, sendo que este já foi encontrado em estações de esgoto entre 0.11–0.42 µg L⁻¹.

A solução proposta para impulsionar a fotodegradação foi a heterojunção do fotocatalisador polimérico baseado em metais semicondutores com *band gap* e potencial redox compatível para melhorar a reciclabilidade do catalisador e a suprimir a recombinação do par elétron-lacuna. Dentre os metais, o nanocomposto (NiZnFe₂O₄) foi escolhido pela constante aparições na literatura por apresentar boa atividade fotocatalítica em luz visível.

A síntese do catalisador g-C₃N₄@NZFO foi realizada em três etapas, que consistiu

no preparo do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ derivado de 10g de ureia aquecida em forno mufla a 550°C . Para a síntese da heterojunção $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi escolhido o método de combustão, no qual o foi usado nitrato de níquel, zinco e ferro como matéria prima. Para finalizar a combinação dos dois catalisadores realizou-se a moagem mecânica dos dois pós em proporções de 1:4, 2:3 e 4:1, assim levando para a mufla novamente por 550°C obtendo-se como produto final um pó marrom.

Os resultados revelaram que a heterojunção preparada possui eficiência máxima de degradação de 97,10% do poluente em experimento de 60 min. No processo de degradação, é desejável que o fotocatalisador seja reutilizável e reciclável sem qualquer perda de propriedades químico-físicas ao longo do número de ciclos de uso.

Considerando que o fotocatalisador preparado pelos autores possui propriedades magnéticas, foi demonstrado que quase 95% dele é recuperado com a ajuda do campo magnético. Além disso, não houve perda prejudicial na eficiência de degradação após a execução de cinco ciclos.

Para a caracterização da morfologia e dimensão das partículas do catalisador os métodos de MEV, MET e DRX, são os quais demonstraram homogeneização da nanopartícula de ferrita de Ni-Zn nas estruturas de folhas finas do $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Foi empregado para o cálculo de *band-gap* a equação de Tauc, revelando um valor de 2,35 eV.

Papamichail e colaboradores (2023) estudaram a síntese do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ usando água como reagente crucial a fim de ajustar as propriedades físico-químicas e consequentemente aumentar a degradação fotocatalítica do diclofenaco. A estratégia para otimização dos materiais fotocatalíticos envolveu três precursores com diferentes tempos de policondensação térmica, sendo eles: a melamina, a ureia e a tioureia. A preparação de amostras de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ se deu da seguinte forma: aproximadamente 10 g de cada precursor foi aquecido a 550°C por 120, 240 e 300 minutos, respectivamente, a uma taxa de aquecimento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ em mufla. As amostras de melamina foram chamadas de Mp2, Mp4 e Mp5, conforme o tempo em horas de duração do tratamento térmico. Já a ureia e a tioureia, passaram por uma rota alternativa, na qual utilizou-se água ultrapura na preparação do catalisador. A pasta formada foi seca a vácuo e os sólidos foram aquecidos a 550°C por 120, 240 e 300 minutos em atmosfera de nitrogênio. As amostras designadas de M (melamina), U (ureia) e Th (tioureia) foram lavadas, moídas e peneiradas antes de sua utilização.

Quanto a eficiência de degradação, as amostras derivadas de ureia apresentaram as maiores áreas de superfície específicas e os menores cristais, bem como os maiores valores de eficiência fotocatalítica, sendo a concentração de fotocatalisador de 1000 mg/L a melhor encontrada. Comparando com a amostra comercial de TiO_2 (P25), os autores relataram que a constante cinética da degradação do fármaco foi maior apenas para as amostras sintetizadas com ureia.

A morfologia das amostras revelou estruturas distintas, nas amostras derivadas de ureia e tioureia, por exemplo, as nanofolhas apresentaram-se mais finas e com menor

tamanho de cristais. Outra característica analisada foi a área superficial específica, a qual apresentou valores maiores para as amostras de ureia e tiourea em comparação às amostras derivadas da melamina. Os valores de área BET encontrados para Mp2 (2,73 eV), Mp4 (2,76 eV) e Mp5 (2,76 eV) foram de 6, 7 e 18 m²/g, respectivamente. No que diz respeito à degradação do fármaco diclofenaco utilizando g-C₃N₄ sintetizado a partir da melamina, as amostras obtidas após 300 minutos apresentaram atividade fotocatalítica superior se comparado com as amostras de 120 e 240. Ainda, é válido ressaltar que os autores buscaram a otimização do pH inicial e dosagem do fotocatalisador a fim de ter a melhor eficiência de remoção de diclofenaco. Os resultados demonstraram que o pH mais promissor é o 5 e que 1 g/L de catalisador tem a capacidade de aproximadamente 60% de eficiência de remoção de diclofenaco.

3 | CONCLUSÕES

Apesar de não pretender esgotar o assunto, a presente revisão foi capaz de mostrar algumas tendências nessa área de pesquisa. Foi possível constatar que uso do fotocatalisador à base de g-C₃N₄ é promissor para a degradação de fármacos. A síntese desse material normalmente é fácil e rápida. Todos os trabalhos realizaram testes de fotocatalise sob irradiação visível ou simulação da luz solar, algo condizente com o fato do fotocatalisador absorver essa faixa do espectro. Fotocatalisadores magnéticos também têm sido explorados, visando facilitar a recuperação do material e possibilidade de reuso. No entanto, algumas lacunas ainda precisam ser mais estudadas visando a aplicação desse fotocatalisador na área de contaminantes emergentes. A maioria dos fármacos estudados são focados no uso de antibiótico, sendo poucos estudos explorando outras classes de fármacos como anti-inflamatório e analgésicos. Além disso, ainda são escassos os trabalhos envolvendo testes com radiação de luz solar natural com uso do g-C₃N₄. Também observa-se que são pouco comuns os estudos avaliando a degradação de efluentes hospitalares reais, algo também constatado em estudos de revisão recentes (Biswas et al., 2023). Análises de toxicidade ou fitotoxicidade também não foram encontradas de maneira recorrente nos estudos avaliados.

REFERÊNCIAS

ABEGA, A. V.; MARCHAL, C.; DZIURLA, M.-A.; DANTIO, N. C. B. et al. **Photocatalytic enhancement of bulk g-C₃N₄ by one-step polymerization of melamine in the presence of solvent: Synthesis and characterization.** Journal of Materials Research, 38, n. 15, p. 3690-3706, 2023/08/01 2023.

ARMAN, N. Z.; SALMIATI, S.; ARIS, A.; SALIM, M. R. et al. **A Review on Emerging Pollutants in the Water Environment: Existences, Health Effects and Treatment Processes.** Water, 13, n. 22, p. 3258, 2021.

BHOYAR, T.; VIDYASAGAR, D.; UMARE, S. S. **Mitigating phytotoxicity of tetracycline by metal-free 8-hydroxyquinoline functionalized carbon nitride photocatalyst**. Journal of Environmental Sciences, 125, p. 37-46, 2023/03/01/ 2023.

BISWAS, S.; PAL, A. **A Brief Review on the Latest Developments on Pharmaceutical Compound Degradation Using g-C₃N₄ Based Composite Catalysts**. Catalysts, 13, n. 6, p. 925, 2023.

CHEN, Z.-J.; GUO, H.; LIU, H.-Y.; NIU, C.-G. et al. **Construction of dual S-scheme Ag₂CO₃/Bi₄O₅I₂/g-C₃N₄ heterostructure photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic degradation for tetracycline**. Chemical Engineering Journal, 438, p. 135471, 2022/06/15/ 2022.

DHIMAN, P.; RANA, G.; ALSHGARI, R. A.; KUMAR, A. et al. **"Magnetic Ni-Zn ferrite anchored on g-C₃N₄ as nano-photocatalyst for efficient photo-degradation of doxycycline from water"**. Environ Res, 216, n. Pt 3, p. 114665, Jan 1 2023.

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, 20, p. 33-50, 2014/09/01/ 2014.

GLAZE, W. H.; KANG, J.-W.; CHAPIN, D. H. **The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation**. Ozone: Science & Engineering, 9, n. 4, p. 335-352, 1987/09/01 1987.

GOMES, J.; LINCHO, J.; DOMINGUES, E.; QUINTA-FERREIRA, R. M. et al. **N-TiO₂ Photocatalysts: A Review of Their Characteristics and Capacity for Emerging Contaminants Removal**. Water, 11, n. 2, p. 373, 2019.

GUO, F.; LI, M.; REN, H.; HUANG, X. et al. **Facile bottom-up preparation of Cl doped porous g-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible light**. Separation and Purification Technology, 228, p. 115770, 2019/12/01/ 2019.

IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. **Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications**. Catalysts, 3, n. 1, p. 189-218, 2013.

KUMAR, R.; QURESHI, M.; VISHWAKARMA, D. K.; AL-ANSARI, N. et al. **A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies**. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 6, p. 100219, 2022/12/01/ 2022.

KUMAR, S.; KARTHIKEYAN, S.; LEE, A. F. **g-C₃N₄ Based Nanomaterials for Visible Light-Driven Photocatalysis**. Catalysts, 8, n. 2, p. 74, 2018.

LIN, T.; YU, S.; CHEN, W. **Occurrence, removal and risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) around Taihu Lake in China**. Chemosphere, 152, p. 1-9, Jun 2016.

LIU, Y.; GONG, Y.; CUI, X.; YU, H. et al. **Synthesis of O doped C₃N₄ decorated with C₃N₄ quantum dots: Construction of a homo junction photocatalyst for the enhanced photocatalytic degradation of tetracycline**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 138, p. 104457, 2022/09/01/ 2022.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. **CONTAMINANTES EMERGENTES EM MATRIZES AQUÁTICAS DO BRASIL: CENÁRIO ATUAL E ASPECTOS ANALÍTICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E REGULATÓRIOS**. Química Nova, 40, 2017.

NITOI, I.; ONCESCU, T.; OANCEA, P. **Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo-Fenton process**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19, n. 1, p. 305-309, 2013.

PAPAMICHAIL, P.; NANNOU, C.; GIANNAKOUDAKIS, D. A.; BIKIARIS, N. D. et al. **Maximization of the photocatalytic degradation of diclofenac using polymeric g-C₃N₄ by tuning the precursor and the synthetic protocol**. Catalysis Today, 418, p. 114075, 2023/06/01/ 2023.

RAHIM POURAN, S.; ABDUL AZIZ, A. R.; WAN DAUD, W. M. A. **Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, n. 0. 2014.

TEIXEIRA, C. P. A. B. Jardim., W. F. **Processos Oxidativos Avançados. Conceitos teóricos**. Caderno temático. Instituto de Química UNICAMP, Campinas/SP. 3 2004.

TRUONG, H. B.; HUY, B. T.; RAY, S. K.; GYAWALI, G. et al. **Magnetic visible-light activated photocatalyst ZnFe₂O₄/BiVO₄/g-C₃N₄ for decomposition of antibiotic lomefloxacin: Photocatalytic mechanism, degradation pathway, and toxicity assessment**. Chemosphere, 299, p. 134320, 2022/07/01/ 2022.

WANG, Q.; LI, Y.; HUANG, F.; SONG, S. et al. **Recent Advances in g-C₃N₄ Based Materials and Their Application in Energy and Environmental Sustainability**. Molecules, 28, 2023.

WU, Z.; LIANG, Y.; YUAN, X.; ZOU, D. et al. **MXene Ti₃C₂ derived Z-scheme photocatalyst of graphene layers anchored TiO₂/g-C₃N₄ for visible light photocatalytic degradation of refractory organic pollutants**. Chemical Engineering Journal, 394, p. 124921, 2020/08/15/ 2020.

ZHANG, N.; LI, X.; WANG, Y.; ZHU, B. et al. **Fabrication of magnetically recoverable Fe₃O₄/CdS/g-C₃N₄ photocatalysts for effective degradation of ciprofloxacin under visible light**. Ceramics International, 46, n. 13, p. 20974-20984, 2020/09/01/ 2020.