

ESTUDO DE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DA UTILIZAÇÃO DE FOTOCATALISADOR g-C₃N₄ NA DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS

CAROLINE MENEZES PINHEIRO¹; JULIA MENDES²; JÉSSICA TORRES DOS
SANTOS³; JULIA KAIANE PRATES DA SILVA⁴; CICERO COELHO DE
ESCOBAR⁵; MAURIZIO SILVEIRA QUADRO⁶

¹Universidade Federal de Pelotas – carolsmnz3@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – mndsjulix@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – jessica_jesantos@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – juliakaiane.prates@hotmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas – cicero.escobar@gmail.com (Coorientador)

⁶Universidade Federal de Pelotas – mausq@hotmail.com (Orientador)

1. INTRODUÇÃO

Os fármacos são substâncias que atuam como analgésicos, antibióticos e anti-inflamatórios e, apesar de terem sido uma importante descoberta para o tratamento de doenças foram desenvolvidos para serem persistentes (BILA; DEZOTTI, 2003), possuindo propriedades químicas de alta complexidade e que têm uma enorme preocupação ambiental por serem classificados como contaminantes emergentes, (DOS SANTOS, 2017; BATISTA, 2019).

Estes compostos caracterizam-se por serem recalcitrantes aos tratamentos convencionais (DOS SANTOS, 2017). Ou seja, ao serem excretados por humanos ou animais podem passar despercebidos pelas Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs). Isso porque os processos convencionais nem sempre conseguem degradar de forma eficiente as moléculas farmacêuticas (BATISTA, 2019; BILA; DEZOTTI, 2003), fazendo com que seja necessário buscar alternativas mais eficientes.

Dentre as tecnologias que vêm ganhando destaque ao longo dos anos pode-se citar os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais se mostram eficazes na degradação de moléculas complexas e compostos recalcitrantes que não são completamente degradados e mineralizados através dos tratamentos convencionais (BATISTA, 2019).

A fotocatalise heterogênea é uma das técnicas associadas aos POAs. Ela baseia-se na absorção de energia de um semicondutor ou fotocatalisador através de um mecanismo luminoso para degradar o poluente alvo afim de mineralizá-lo em CO₂ e H₂O (DOS SANTOS, 2017). O nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) é um exemplo de semicondutor polimérico de metal com características interessantes que vem sendo abordado em estudos recentes.

Em virtude disso, a revisão bibliográfica tem como objetivo a realização de um levantamento bibliográfico sobre a utilização do fotocatalisador g-C₃N₄ na descontaminação de fármacos em soluções aquosas.

2. METODOLOGIA

A presente pesquisa caracterizou-se como uma revisão bibliográfica desenvolvida através de demais estudos já elaborados a respeito da temática. Essa metodologia tem como ponto central a análise e discussão do tema proposto

fundamentado com base em referências teóricas publicadas em revistas, livros, periódicos e entre outros (MARTINS; PINTO, 2001).

Para a busca por artigos científicos foi utilizado o portal de periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), seguindo a metodologia descrita no site, o qual pode ser acessado pelo endereço de web: <http://www.periodicos.capes.gov.br/metalibplus/help/>.

As palavras chaves “g-C₃N₄” e “drugs” foram utilizadas para a busca e selecionou-se a opção artigos publicados nos últimos 5 anos (2015-2020). A busca foi realizada e os artigos foram selecionados de forma aleatória.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao realizar a busca foram encontrados uma variedade de resultados de artigos científicos, monografias, teses e dissertações. Apesar de a maioria se tratar de heterojunções de fotocatalisadores, selecionamos aleatoriamente 8 artigos. Posteriormente foi realizada uma nova seleção a partir de uma leitura sucinta e feita a escolha dos artigos que fariam parte desse estudo. No Quadro 1 é possível observar que foram selecionados 3 artigos e buscou-se identificar algumas características importantes para a discussão do tema.

Para uma primeira análise foram anotados os fotocatalisadores utilizados. Nota-se que foi encontrado um estudo que utilizava apenas fotocatalisador g-C₃N₄ (HERNÁNDEZ-URESTI et al., 2016) para degradar fármacos enquanto NGUYEN et al. (2021) e MUELAS-RAMOS et al. (2021) utilizaram fotocatalisadores combinados. Apesar disso, os autores também buscaram avaliar as eficiências dos fotocatalisadores puros a fim de comparar com a eficiência das heterojunções.

Um dos motivos pelos quais os pesquisadores têm focado em estudos de fotocatalisadores combinados pode estar associado ao que LIANG et al. (2019) apresentam em suas pesquisas. De acordo com os autores, o semicondutor g-C₃N₄ possui limitações no desempenho catalítico pois recombina-se rapidamente, enquanto a absorção de luz é baixa, isso gera um desequilíbrio na reação e o semicondutor é desativado. Por isso torna-se importante o desenvolvimento de estratégias, como por exemplo, a introdução de outro semicondutor para que a recombinação de elétrons seja reduzida.

Para sintetizar o g-C₃N₄, os autores utilizaram policondensação térmica de melamina (HERNÁNDEZ-URESTI et al., 2016; NGUYEN et al., 2021) e decomposição de dicianodiamida (MUELAS-RAMOS et al., 2021). Pode-se dizer que uma das vantagens desse semicondutor é seu baixo custo tendo em vista que pode ser facilmente preparado através de condensação de compostos ricos em nitrogênio, como por exemplo: cianamida, dicianodiamida, melamina, ureia e outros. Também vale ressaltar que a forma como são sintetizados influencia na energia de *bandgap*, que se estreita permite que o fotocatalisador seja ativado com luz visível (CAO et al., 2015). Nos trabalhos, observa-se que todos utilizaram luz visível. NGUYEN et al. (2021) e MUELAS-RAMOS et al. (2021) ativaram os semicondutores com lâmpadas LEDs e HERNÁNDEZ-URESTI et al. (2016) ativaram com lâmpadas de xenônio.

Os estudos utilizaram fármacos diversos para suas análises fotoquímicas, optando por concentrações entre 10-20 mg/L de substrato e para concentração de catalisador MUELAS-RAMOS et al. (2021) foram os únicos a utilizarem 250 mg/L. É importante destacar que os autores denotaram em seus resultados a degradação do fotocatalisador g-C₃N₄/NH₂-MIL-125 em termos de porcentagem mássica (25%

C₃N₄; 50% g-C₃N₄; 70 % g-C₃N₄) de g-C₃N₄ para a heterojunção (MUELAS-RAMOS et al., 2021).

É possível verificar também que os fotocatalisadores puros obtiveram uma degradação consideravelmente menor do que os fotocatalisadores combinados. Os estudos de NGUYEN et al. (2021) demonstraram a maior eficiência se comparado com os outros trabalhos no que diz respeito a degradação de 98,9% do fármaco tetraciclina em apenas 15 minutos. Em comparação com os experimentos de HERNÁNDEZ-URESTI et al. (2016) é possível perceber que a degradação varia de acordo com a estrutura da molécula degradada. Outro aspecto interessante no trabalho de HERNÁNDEZ-URESTI et al. (2016) é que após 2h foi possível degradar completamente a molécula de diclofenaco utilizando o fotocatalisador 50% g-C₃N₄.

Quadro 1 – Principais parâmetros encontrados na revisão bibliográfica

| Fotocatalisador | Rota de síntese do g-C ₃ N ₄ | Molécula degradada | Parâmetros de reação | Principais resultados | Referência |
|---|---|---|--|--|--------------------------------|
| g-C ₃ N ₄ /ZnCr ₂ O ₄ | Polimerização térmica da melamina a 500 °C, com rampa de aquecimento de 2 °C/min por 2h e depois mantida a 520 °C, com igual rampa de aquecimento, por 2h. | Tetraciclina (análise por espectrofotometria UV-Vis a 360 nm). | C _{cat} = 1000 mg/L; C _{substrato} = 20 mg/L | g-C ₃ N ₄ : 15% após 15 min. ZnCr ₂ O ₄ : 24% após 15 min. g-C ₃ N ₄ /ZnCr ₂ O ₄ : 98,9% após 15 min. | NGUYEN et al., 2021. |
| g-C ₃ N ₄ /NH ₂ -MIL-125 | Decomposição térmica da dicianodiamida a 450 °C, com rampa de aquecimento de 2 °C/min por 2h e depois mantida a 550 °C, com igual rampa de aquecimento, por 4h. | Diclofenaco (Cromatografia Líquida de Ultra Alta Pressão - UHPLC) | C _{cat} = 250 mg/L; C _{substrato} = 10 mg/L | g-C ₃ N ₄ =50% após 120 min. 25% g-C ₃ N ₄ = 86% após 120 min. 50% g-C ₃ N ₄ = 98% após 120 min. 70% g-C ₃ N ₄ = 95% após 120 min. NH ₂ -Mil-125= 80% após 120 min. | MUELAS-RAMOS, et al., 2021. |
| g-C ₃ N ₄ | Policondensação de melamina a 500 °C por 4h | Tetraciclina, ciprofloxacina, ácido salicílico e ibuprofeno | C _{cat} = 1000 mg/L; C _{substrato} (tetraciclina, ibuprofeno, ácido salicílico) = 20 mg/L; C _{substrato} (ciprofloxacina) = 10 mg/L | g-C ₃ N ₄ (Tetraciclina)= 86% após 240 min. g-C ₃ N ₄ (Ciprofloxacina)= 60% após 240 min. g-C ₃ N ₄ (Ácido Salicílico)= 30% após 240 min. g-C ₃ N ₄ (Ibuprofeno)= 20% após 240 min. | HERNÁNDEZ-URESTI et al., 2016. |

4. CONCLUSÕES

Diante do presente estudo, pode-se perceber que o fotocatalisador g-C₃N₄ tem ganhado destaque nas pesquisas envolvendo a fotocatálise heterogênea devido seu baixo custo de sintetização. Os resultados quanto a degradação de diferentes fármacos têm se mostrado promissores principalmente em mecanismos combinados. Faz-se importante salientar também a necessidade de mais estudos envolvendo a escala industrial, bem como para amostras de efluentes reais, para que futuramente sua viabilidade de aplicação seja analisada.

5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BATISTA, G. R. Estudo da degradação do paracetamol (acetaminofeno) por fotocatalise heterogênea Amazônicas. **Monografia**. Curso de Engenharia Química. Universidade do Estado do Amazonas, 2019.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química nova**, v. 26, n. 4, pág. 523-530, 2003.
- CAO, S.; LOW, J.; YU, J.; JARONIEC, M. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride. **Advanced Materials**, v. 27, n. 13, p. 2150-2176, 2015.
- DOS SANTOS, M. C.; OEHNINGER, I. M.; WILLIG, J. C. M.; DA ROSA, M. F. Utilização de fotocatalise heterogênea para a degradação de contaminantes emergentes: cloridrato de norfloxacino. **Revista de Química Industrial**, V. 758 (1), p. 25-35, 2017.
- HERNÁNDEZ-URESTI, D. B.; VÁZQUEZ, A.; SANCHEZ-MARTINEZ, D., OBREGÓN, S. Performance of the polymeric g-C₃N₄ photocatalyst through the degradation of pharmaceutical pollutants under UV-vis irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 324, p. 47-52, 2016.
- LIANG, S.; ZHANG, D.; PU, X.; YO, X.; HAN, R. YIN, J.; REN, X. A novel Ag₂O/g-C₃N₄ pn heterojunction photocatalysts with enhanced visible and near-infrared light activity. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 786-797, 2019.
- MARTINS, G.A.; PINTO, R.L. Manual para elaboração de trabalhos acadêmicos. São Paulo: **Atlas**, 2001.
- MUELAS-RAMOS, V.; SAMPAIO, M. J.; SILVA, C.G.; BEDIA, J.; RODRIGUEZ, J. J.; FARIA, J. L.; BELVER, C. Degradation of diclofenac in water under LED irradiation using combined g-C₃N₄/NH₂-MIL-125 photocatalysts. **Journal of Hazardous Materials**, p. 126-199, 2021.
- NGUYEN, V.; DELBARI, S. A.; MOUSAVI, M.; NAMINI, A. S.; GHASEMI, J. B.; LE, Q. V.; ASL, M. S.; MOHAMMADI, M.; SHOKOUHIMEHR, M. g-C₃N₄-nanosheet/ZnCr₂O₄ S-scheme heterojunction photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for degradation of phenol and tetracycline. **Separation and Purification Technology**, p. 118511, 2021.