

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS - UFPEL**  
**Centro de Engenharias**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais**  
**Mestrado em Ciências Ambientais**



**Fotocatalisadores à base de nitreto de carbono grafítico ( $g-C_3N_4$ ) com aplicação em fotocatalise heterogênea sob irradiação de luz solar visando a degradação de diclofenaco de sódio**

**José André Ferreira Batista**

Pelotas  
**2024**

**José André Ferreira Batista**

**Fotocatalisadores à base de nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) com aplicação em fotocatalise heterogênea sob irradiação de luz solar visando a degradação de diclofenaco de sódio**

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, do Centro de Engenharias da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Cícero Coelho de Escobar

Pelotas, 2024

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação da Publicação

B333f Batista, José André Ferreira

Fotocatalisadores à base de nitreto de carbono grafítico (g-C3N4) com aplicação em fotocatalise heterogênea sob irradiação de luz solar visando a degradação do diclofenaco de sódio [recurso eletrônico] / José André Ferreira Batista ; Cícero Coelho de Escobar, orientador. — Pelotas, 2024.  
65 f.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, 2024.

1. Diclofenaco de sódio. 2. Fotocatalise. 3. Nitreto de carbono grafítico.  
I. Escobar, Cícero Coelho de, orient. II. Título.

CDD 363.7

Elaborada por Simone Godinho Maisonave CRB: 10/1733

Fotocatalisadores à base de nitreto de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) com aplicação em fotocatalise heterogênea sob irradiação de luz solar visando a degradação de diclofenaco de sódio

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, do Centro de Engenharias da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências Ambientais.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Maurizio Silveira Quadro, Doutor em Ciências do Solo pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dra. Mery Luiza Garcia Vieira, Doutora em Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal do Rio Grande.

Prof. Dr. Fernando Machado Machado, Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus imensamente por esta conquista maravilhosa ao me tornar mestre em Ciências Ambientais.

À minha esposa Patrícia, a idealizadora e grande incentivadora deste movimento em avançar intelectualmente no mestrado; às nossas filhas Pietra, Laís e Nicole, frutos do nosso amor e fonte de nossa felicidade.

Ao meu orientador professor Doutor Cícero Escobar, referência em sabedoria e profissionalismo na docência, responsável por incansavelmente me ensinar, guiar e encorajar em todos momentos do curso.

A(a)s professore(a)s integrantes da banca examinadora, Prof. Dr. Maurizio Silveira Quadro, Prof. Dra. Mery Luiza Garcia Vieira, Prof. Dr. Fernando Machado Machado, fundamentais para apreciação deste projeto à medida de seus vastos saberes.

A todo(a)s professore(a)s do PPGCAmb, um quadro de excelentes profissionais que contribuem brilhantemente ao desenvolvimento da educação, pesquisa e ciência.

À UFPEL por toda estrutura de suporte ao desenvolvimento dos estudantes; aos servidores, imprescindíveis ao funcionamento da universidade, especialmente à técnica química Cátia, sempre colaborativa às atividades de pesquisa; às demais colegas estudantis de laboratório que muito contribuíram para o meu trabalho.

## Resumo

Quatro fotocatalisadores à base de nitreto de carbono grafitico ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cl}$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ ) foram sintetizados a partir do precursor melamina através do método de policondensação térmica. Todos os catalisadores apresentaram absorção de luz visível para além de 400 nm, o que indica a sua capacidade de reação à luz visível. Não foram observadas diferenças estatisticamente significativas no desempenho da degradação do diclofenaco entre os fotocatalisadores estudados dentro dos intervalos de tempo investigados (240 min). No entanto, a taxa constante específica normalizada por  $S_{\text{BET}}$  revelou que o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  não modificado exibiu uma taxa 4,9 vezes mais elevada em comparação com a média dos outros três fotocatalisadores combinados. Este resultado sugere que o fotocatalisador  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  não modificado é adequado para promover a degradação do diclofenaco, sem a necessidade de preparação de heterojunções ou dopagem com cloro.

A eficiência da degradação do diclofenaco sob irradiação de luz solar natural utilizando  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  não modificado mostrou que o tempo de iluminação normalizado ( $t_{30w}$ ) necessário para uma degradação superior a 67% foi de 68 minutos, atingindo valores acumulados de energia UV e VIS de 13,44 e 1259  $\text{KJ.m}^{-2}$ , respetivamente. Apesar da eficácia reduzida em comparação com os resultados obtidos sob luz solar artificial, a fotocatalise sob luz solar natural ressalta a capacidade do fotocatalisador  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  para a degradação do diclofenaco.

Relativamente à avaliação da fitotoxicidade, foram realizados 14 ensaios utilizando os quatro fotocatalisadores e duas variedades de sementes (pepino e alface). Com algumas exceções (nomeadamente  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cl}$  e  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ , mas apenas para as sementes de pepino), todos os ensaios indicaram que os subprodutos resultantes da fotocatalise do diclofenaco, quer sob luz solar artificial quer natural, não foram fitotóxicos. Este facto foi evidenciado por índices de germinação superiores a 80%, sugerindo a potencial utilização destes subprodutos para o reuso de água.

**Palavras-chave:** Diclofenaco de sódio; Fotocatálise, Nitreto de carbono grafitico.

## Abstract

Four photocatalysts (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Cl, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>) were synthesized successfully using straightforward methods. All photocatalysts exhibited visible-light absorption extending beyond 400 nm, indicative of their responsiveness to visible light. No statistically significant differences in diclofenac degradation performance were observed among the studied photocatalysts within the investigated time intervals (240 min). However, the specific constant rate normalized by S<sub>BET</sub> revealed that bare g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exhibited a 4.9-fold higher Kinect constant compared to the average of the other three photocatalysts combined. This finding suggests that unmodified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst is adequate for promoting diclofenac degradation, without the need for heterojunction fabrication or chloro-doping.

The degradation efficiency of diclofenac under natural sunlight irradiation using unmodified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> showed that the normalized illumination time ( $t_{30w}$ ) required for degradation over 67% was 68 minutes, achieving accumulated UV and VIS energy values of 13.44 and 1259 KJ.m<sup>-2</sup>, respectively. Notwithstanding the diminished efficacy in comparison to results achieved under artificial sunlight, the photocatalysis under natural sunlight underscores the photocatalyst's capacity to exploit g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for the degradation of the diclofenac.

Concerning phytotoxicity assessment, a total of 14 assays were performed utilizing the four photocatalysts and two seed varieties (cucumber and lettuce). With some exceptions (notably g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Cl, and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, but solely for cucumber seeds), all trials indicated that the byproducts resulting from diclofenac photocatalysis, whether under artificial or natural sunlight, were non-phytotoxic. This was evidenced by germination indices surpassing 80%, suggesting the potential utilization of these byproducts for water recycling in irrigation purposes.

**Keywords:** Sodium diclofenac; Photocatalysis; Graphitic carbon nitride.

## Lista de Figuras

Figura 1: Concentrações médias de compostos farmacêuticos analisadas em efluentes hospitalares e afluentes municipais. Fonte: SOUZA e FÉRIS (2016). .....	18
Figura 2: Estrutura molecular do diclofenaco de sódio.....	19
Figura 3: Tipos de processos oxidativos avançados. Fonte: AMETA, 2018.....	21
Figura 4: Mecanismo simplificado da fotocatalise (Adaptado de HERRMANN, 2010). .....	23
Figura 5: Mecanismo de policondensação de formação do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . .....	25
Figura 6: Unidade estrutural da triazina e heptazina.....	25
Figura 8: Reator de Fotocatalise Heterogênea. Fonte: O autor. ....	28
Figura 7: Fluxograma Experimental. ....	29
Figura 9: a) Isotermas de adsorção de nitrogênio) e (b) a distribuição correspondente de tamanho de poros (b) para os fotocatalisadores. ....	35
Figura 10: Espectros de infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR) dos fotocatalisadores sintetizados. ....	38
<b>Figura 11:</b> UV-DRS dos fotocatalisadores sintetizados (a); Gráficos de Tauc dos fotocatalisadores (b). ....	40
Figura 12: pH de ponto de carga zero (pH <sub>PZC</sub> ) para g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	41
Figura 13: Efeito da rota de síntese na fotodegradação do diclofenaco sob luz solar simulada. C <sub>0</sub> = 20mg/L; C <sub>cat.</sub> = 600mg/L; irradiação = 40 W/m <sup>2</sup> UVA, 245 W/m <sup>2</sup> VIS). As barras representam o erro padrão. ....	42
Figura 14: Constante específica normalizada pela área superficial (k/S <sub>BET</sub> )....	45
Figura 15: Efeito do pH inicial na fotodegradação do diclofenaco e na constante cinética utilizando o g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . C <sub>0</sub> = 20mg/L; C <sub>cat.</sub> = 600mg/L; irradiação = 40 W/m <sup>2</sup> UVA, 245 W/m <sup>2</sup> VIS). As barras representam o erro padrão. ....	47
Figura 16: Eficiência da degradação do diclofenaco (fotólise e g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) ao longo de 6 horas através de luz solar natural. C <sub>0</sub> = 20 mgL <sup>-1</sup> ; C <sub>cat.</sub> = 600 mgL <sup>-1</sup> , pH <sub>0</sub> = 6.2 ± 0.2. Para cada tempo de teste houve a respectiva coleta da alíquota em um tempo (t), o registro da média da temperatura (T) e a média das intensidades das radiações visíveis (VIS) e ultravioleta (UV). pH <sub>0</sub> = 6.2 ± 0.2. As barras e o sinal ± indicam o desvio-padrão. ....	49
Figura 17: (a) Tempo de iluminação normalizado (t <sub>30w</sub> ) e (b) energia acumulada (UV e VIS) para a degradação do diclofenaco por luz solar natural. .....	53
Figura 18: Índice de germinação obtido com sementes de pepino (a) e sementes de alface (b) para a fotocatalise do diclofenaco ao final do teste. As barras representam os erros padrão das estimativas (n = 3). Todas as diferenças significativas foram testadas por Tukey HSD, onde * = P ≤ 0,05, ** = P ≤ 0,01 e *** = P ≤ 0,001. A linha horizontal tracejada representa a média de todas as amostras (excluindo o controle). ....	54

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Comparação entre o Potencial Oxidante ( $E^{\circ}$ ) de vários agentes oxidantes. ....	22
Tabela 2: Características texturais dos fotocatalisadores. ....	36
Tabela 3: Teste de Tukey para os valores médios de concentração obtidos entre os pares de fotocatalisadores, onde * = $P \leq 0,05$ , ** = $P \leq 0,01$ , *** = $P \leq 0,001$ , **** = $P \leq 0,0001$ e ns = estatisticamente não significativo. ....	43
Tabela 4: Constante cinética (k) para cada fotocatalisador (média +/- DP), obtida ao longo do tempo total de ocorrência (4 horas), seguindo um modelo de pseudo-primeira ordem. ....	44
Tabela 5: Parâmetros correlacionados com a degradação do diclofenaco (após 240 minutos). ....	46
Tabela 6: Teste de Tukey para os valores médios de concentração obtidos na avaliação do pH inicial utilizando g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , onde * = $P \leq 0,05$ , ** = $P \leq 0,01$ , *** = $P \leq 0,001$ , **** = $P \leq 0,0001$ e ns = estatisticamente não significativo. ....	48
Tabela 7: teste t para o parâmetro analisado durante a fotocatalise solar (radiação VIS, radiação UV, temperatura e degradação do diclofenaco) obtidos através de fotólise e fotocatalise para pares sequenciais de tempo de fotocatalise, onde * = $P \leq 0,05$ , ** = $P \leq 0,01$ , e ns = diferença não significativa. ....	51
Tabela 8: Correlação de Pearson entre valores de degradação e energia absorvida. Onde * = $P \leq 0,05$ , ** = $P \leq 0,01$ e *** = $P \leq 0,001$ . ....	51

### **Lista de Abreviaturas e Siglas**

ETEs	Estações de Tratamento de Esgoto
DFC	Diclofenaco de Sódio
CFAs	Compostos Farmacêuticos Ativos
OMS	Organização Mundial da Saúde
POAs	Processos de Oxidativos Avançados
ETARs	Estações de Tratamento de Águas Residuais
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução

## Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	12
1.1 Objetivos.....	14
1.1.1 Objetivo Geral.....	14
1.1.2 Objetivo Específicos.....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	15
2.1 Contaminantes de Preocupação Emergentes e Fármacos.....	15
2.2 Diclofenaco de Sódio.....	19
2.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	20
2.3.1 Fotocatálise Heterogênea.....	22
2.3.2 Fotocatalisadores à base de nitreto carbono grafítico (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) .....	24
3- MATERIAL E MÉTODOS .....	27
3.1 Preparação dos Fotocatalisadores.....	29
3.2 Caracterização dos Fotocatalisadores.....	30
3.3 Fotocatálise Heterogênea.....	32
3.4 Análise de fitotoxicidade .....	34
3.5 Análise estatística .....	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
4.1 Caracterização dos fotocatalisadores.....	35
4.2 Degradação fotocatalítica sob irradiação de luz solar artificial.....	41
4.3 Degradação fotocatalítica com variação de pH .....	46
4.4 Degradação fotocatalítica sob irradiação de luz solar natural .....	49
2.5 Fitotoxicidade .....	53
CONCLUSÕES .....	56
REFERÊNCIAS .....	57

## 1 INTRODUÇÃO

Segundo dados recentes do Censo Demográfico, em 2022, 62,5% da população do Brasil morava em domicílios conectados à rede de coleta de esgoto (Ferreira 2024). Somado a esse problema, uma preocupação crescente na literatura tem se voltado para os chamados contaminantes emergentes, muitos deles recalcitrantes aos tratamentos convencionais. Estes são produtos químicos sintéticos ou naturais que não são comumente monitorados no meio ambiente, mas têm o potencial de entrar no meio ambiente e causar efeitos adversos ecológicos e/ou à saúde humana. Nesse cenário, a literatura tem se voltado a atenção para a presença de Compostos Farmacêuticos Ativos (CFAs) (RICHARDSON & KIMURA, 2020), dentre eles antibióticos, analgésicos e antiinflamatórios, psiquiátricos,  $\beta$ -bloqueadores e anestésicos.

A maneira convencional de tratar os contaminantes recalcitrantes não consegue de maneira eficaz degradá-las. Por exemplo, no caso de uso de adsorventes ou membranas, ocorre a transferência de fase do contaminante, ou seja, da fase líquida para uma fase sólida. Para garantir a remoção efetiva dos efluentes recalcitrantes faz-se necessária sua mineralização, isso é, precisa-se converter a molécula para o seu maior estado de oxidação possível, ou seja, convertê-la em água, dióxido de carbono e em ânions inorgânicos oxidados. É nesse contexto que o uso de Processos Oxidativos Avançados (POAs) podem ser úteis para garantir a degradação de poluentes devido a sua habilidade de remoção de uma ampla variedade de contaminantes orgânicos. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea merece destaque pois apresenta um maior desempenho fotocatalítico devido à presença de um semicondutor (RUEDA-MARQUEZ et al., 2020).

Os materiais mais investigados na área de fotocatalise são o  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  (RUEDA-MARQUEZ et al., 2020). A literatura tem mostrado que esses fotocatalisadores apresentam desvantagens, sendo uma dessas a sua aplicação limitada ao espectro UV (DHARMA et al., 2022; RUEDA-MARQUEZ et al., 2020). Nesse contexto, novos fotocatalisadores têm sido explorados buscando fazer proveito da luz solar. Dentre estes, fotocatalisadores à base de nitreto de

carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) estão entre algumas das alternativas promissoras para o avanço da fotocatalise heterogênea sob irradiação de luz solar (JIMÉNEZ-SALCEDO, 2018; GUO et al., 2019).

Embora seja possível encontrar artigos recentes explorando o uso do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como potencial fotocatalisador (ZHENG et al., 2016; Guo et al., 2019; LIU et al., 2020), há uma variação entre os autores com respeito a rota de síntese e precursor. Também são escassos os estudos em amostras de efluentes reais, e até o momento não foi encontrado trabalhos avaliando a fitotoxicidade.

Em recente revisão bibliográfica (ANTONOPOULOU et al., 2021), os autores avaliaram os trabalhos publicados (entre 2012 e 2019) envolvendo fotocatalise e redução de toxicidade. Foram considerados apenas os estudos de desintoxicação de águas residuais reais (urbanas ou industriais). Todos os estudos focados na redução da toxicidade por fotocatalise em soluções sintéticas foram excluídos. Usando a plataforma *Scopus*, foram encontrados apenas 22 trabalhos que satisfizeram os critérios de busca (palavra-chaves: fotocatalise, águas residuais e toxicidade), sendo *Vibrio fischeri* e *Daphnia magna* os mais usados pelos autores dos trabalhos revisados. A maioria dos trabalhos (75%) fizeram uso de TiO<sub>2</sub> ou ZnO como fotocatalisador. Poucos fotocatalisadores alternativos (por exemplo, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foram testados. Sendo assim, segundo os revisores, são necessários mais estudos que se concentrem na comparação de vários fotocatalisadores para eliminação de toxicidade. Importante destacar que não há relato do uso de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para efluentes hospitalares investigando toxicidade. Ensaio de fitotoxicidade também podem ser uma ferramenta valiosa para fins de reutilização como água de irrigação, e apenas um trabalho é descrito.

Neste contexto, o objetivo deste estudo é comparar o desempenho de diferentes fotocatalisadores, seja baseado na dopagem de elementos (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Cl) ou em heterojunções (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>), com o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> não modificado para a para a degradação de Diclofenaco sob luz solar artificial. Visando possíveis futuras aplicações práticas, todos os protocolos de síntese foram escolhidos como de fácil fabricação. Depois de determinar o fotocatalisador mais eficaz utilizando métodos estatísticos, testes de

fitodegradação foram efetuados sob luz solar natural. Além disso, a potencial fitotoxicidade dos produtos também foi investigada.

Cabe ressaltar que a presente dissertação projeto vai ao encontro das ações previstas na Agenda 2030 e nos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), pois propõe a utilização um material ecologicamente amigável (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) visando o tratamento de águas. Encaixando-se, assim, nos ODS: 6 (água potável e saneamento), 9 (indústria, inovação e infraestrutura), 11 (cidades e comunidades sustentáveis) e 12 (produção e consumo responsáveis).

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Este estudo tem como principal objetivo avaliar a eficiência fotocatalítica sob incidência de luz solar artificial de 4 fotocatalisadores à base de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> visando o aumento da degradação e diminuição da fitotoxicidade em amostras sintéticas de diclofenaco de sódio.

### **1.1.2 Objetivo Específicos**

- 1) Avaliar o desempenho da fotocatalise heterogênea de 4 fotocatalisadores diferentes sintetizados à base de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mantendo todos os parâmetros reacionais (concentração de catalisador, concentração de fármaco, pH reacional, tempo de reação, intensidade luminosa) constantes;
- 2) Avaliar a fitotoxicidade antes e após os tratamentos fotocatalíticos, utilizando os bioindicadores *Lactuca Sativa* e *Cucumis Sativus*.
- 3) Selecionar o fotocatalisador com melhor desempenho nos testes com amostras sintéticas e realizar o estudo de desempenho de fotocatalise sob irradiação com luz solar natural.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Contaminantes de Preocupação Emergentes e Fármacos

Os contaminantes de preocupação emergentes são substâncias químicas naturais ou antrópicas cujo monitoramento ambiental não é regulamentado pela legislação da maioria dos países, embora apresentem potencial para causar efeitos adversos ecológicos e à saúde humana (GAVRILESCU et al., 2015). Esses poluentes são ingeridos por organismos aquáticos, podendo causar problemas de saúde e até morte, além de bioacumulação e biomagnificação desses compostos na cadeia alimentar (XU et al., 2020).

Contaminantes emergentes são compostos químicos, sintéticos ou naturais, detectados como resultado de novas tecnologias analíticas, sendo produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais (PCPs) e desreguladores endócrinos alguns exemplos considerados potencialmente perigosos aos organismos aquáticos (RICHARDSON & KIMURA, 2020).

Dentre os grupos de contaminantes emergentes, os compostos fármacos se apresentam como uma das maiores ameaças ao meio hídrico (ZHOU et al., 2019). Estes produtos acabam sendo lançados ao meio ambiente causando impactos negativos como alterações a organismos aquáticos (CARRARO et al., 2016; KOSMA et al., 2019).

Os produtos farmacêuticos atingem solos, águas superficiais, subterrâneas, sedimentos e até mesmo água potável. A ocorrência de medicamentos nas últimas décadas, como antibióticos, AINEs, reguladores lipídicos, hormônios, bloqueadores e anticonvulsivantes nos compartimentos aquáticos e estações de tratamento de águas residuais (ETARs), tem recebido atenção entre os pesquisadores em virtude de seus potenciais efeitos negativos no ecossistema (VERLICCHI et al., 2012).

O crescimento populacional é outro fator que contribui para o aumento de recursos naturais e materiais incluindo também substâncias farmacêuticas (MOLE e BROOKS, 2019). Os produtos farmacêuticos chegam ao esgoto por excreção humana e não são completamente removidos nas ETARs (ALVARINO et al., 2018; PATEL et al., 2019). Além disso, outro fator preocupante é que muitos

países ainda não possuem um saneamento adequado sendo que em 2015 mais de 5 bilhões de pessoas não tinham acesso a serviços de saneamento (OMS, 2017), o que acarreta em mais da metade do esgoto mundial indo diretamente para o meio ambiente com uma grande variedade de contaminantes, incluindo fármacos que não sofreram nenhuma atenuação.

Águas residuais hospitalares são continuamente lançadas sem regulamentação em redes públicas coletoras até alcançarem estações de tratamento de esgoto onde estes efluentes são misturados aos demais dejetos. O descarte indiscriminado de efluentes contendo produtos farmacêuticos leva a um estágio diferente de contaminação no qual esses resíduos se misturam ao escoamento natural, águas subterrâneas e esgoto, alcançando estações de tratamento e ficando mais perigosos (NADEEM et al, 2021).

Outro problema inerente aos produtos farmacêuticos é que são desenvolvidos para serem biologicamente ativos e persistentes, a fim de manter sua atividade terapêutica em humanos e fauna (LEE et al., 2017). Nesse contexto, as propriedades físico-químicas dos produtos farmacêuticos, como alta polaridade, volatilidade, alta lipofilicidade, persistência e adsorção, podem influir na taxa de remoção durante os processos de tratamento em ETEs. Os produtos farmacêuticos são referidos como contaminantes “pseudo-persistentes” devido à sua liberação contínua no ambiente aquático através de diferentes vias, incluindo águas residuais tratadas ou não tratadas liberadas de ETEs municipais, hospitalares e industriais, lixiviados de aterros sanitários, descarte ilegal e escoamento superficial de áreas urbanas ou agrícolas (PATEL et al., 2019).

Em particular, as ETEs são de grande importância, pois lançam continuamente produtos farmacêuticos nos corpos hídricos (TRAN et al., 2018). A ocorrência de produtos farmacêuticos tem sido investigada largamente. Como exemplo, vários antibióticos (sulfametoxazol, eritromicina, triclosan e trimetoprima) foram detectados nos afluentes de duas ETEs localizadas no sul da Califórnia, com concentração variando de 0,4 a 2,1 ng/L (PHONSIRI et al., 2019).

Outras classes de produtos farmacêuticos, como cafeína, acetaminofeno, ibuprofeno, naproxeno, codeína e gemfibrozil também foram detectadas nas ETEs da Costa Rica (RAMÍREZ-MORALES et al., 2021), com concentrações

médias no afluente de 69,9 a 14,6 ng/L para cafeína e paracetamol, respectivamente. No entanto, concentrações médias de 1,3 ng/L (para gemfibrozil) e 6,4 mg/L (cafeína) também foram registradas nas amostras de efluentes. Em diferentes países, como a China, as concentrações médias de metoprolol (0,1646 ng/L) e valsartana (0,1203 ng/L) foram detectados nos efluentes das ETEs (HUANG et al., 2018).

Estudos mostraram que a administração e a descarga de produtos farmacêuticos variam entre diferentes países e épocas. Porém, os efeitos a longo prazo da exposição de produtos farmacêuticos em humanos, flora e fauna ainda estão faltando (PATEL et al., 2019). A ocorrência e concentração de fármacos nos efluentes das ETEs dependem das propriedades dos compostos farmacêuticos, propriedades do efluente de águas residuais (alcalinidade e acidez), sorção de produtos farmacêuticos em sólidos suspensos e processos de tratamento aplicados (HUANG et al., 2018).

Devido à complexidade das matrizes ambientais contendo impurezas e diferentes moléculas orgânicas, torna a detecção e quantificação de produtos farmacêuticos mais desafiadoras (FATTA- KASSINOS et al., 2019). No entanto, técnicas analíticas modernas têm permitido a detecção e determinação de produtos farmacêuticos em quantidades traços (de ng/L a µg/L) em matrizes ambientais complexas mais viáveis (DE OLIVEIRA et al., 2020).

As ETARs são projetadas para a remoção e degradação de substâncias pouco ou moderadamente persistentes, como compostos biodegradáveis de carbono, nitrogênio e fósforo, organismos microbiológicos, nutrientes e patógenos (COUTO et al., 2019). No entanto, essas plantas não são projetadas para eliminar micropoluentes altamente persistentes, como produtos farmacêuticos (KHAN et al., 2020). Deste modo, os produtos farmacêuticos não são removidos nas ETARs sendo continuamente lançados através dos efluentes das ETARs para o meio hídrico (KHASAWNEH e PALANIANDY, 2021).

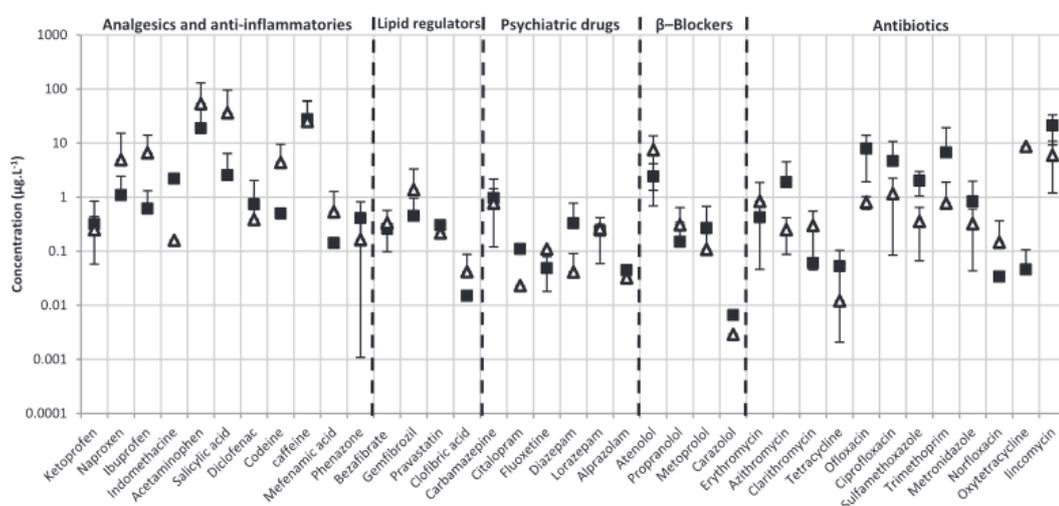
Muitas pesquisas avaliaram o efluente hospitalar e encontraram concentrações significativas de poluentes persistentes e tóxicos (ESCHER et al., 2010). Os efluentes lançados por unidades de saúde representam uma ameaça simultânea para o meio ambiente e seres humanos, pois há uma composição de

compostos farmacêuticos, patógenos, metais pesados e produtos gerados em laboratórios e pesquisas (ESCHER et al, 2010).

A gestão de efluentes hospitalares infelizmente não é satisfatória pois a maioria dos países considera as águas residuais geradas em hospitais semelhantes às águas residuais domésticas, sendo descartadas diretamente pelo sistema de esgoto geral, sem aplicar nenhum pré-tratamento. Um pequeno número de países reconheceu as águas residuais hospitalares como não domésticas e industriais e são pré-tratadas antes do destino final de serem lançadas na rede de esgoto (KHALIL et al, 2021).

Efluentes hospitalares contêm uma variedade de agentes tóxicos ou persistentes, como os medicamentos, solventes, detergentes, radionuclídeos, produtos químicos inseguros, patógenos, radioisótopos, desreguladores endócrinos e substâncias bactericidas médicas em uma concentração diferente (TARIQ et al, 2021). Medicamentos anti-inflamatórios não esteróides, betabloqueadores, antibióticos, antiepilépticos, medicamentos antivirais e antipsicóticos figuram como categorias de medicamentos do mundo que são descobertas em amostras aquosas (MUBEDI et al, 2013).

SOUZA E FÉRIS (2016) compilaram vários estudos mundiais que relatam a presença de fármacos em efluente hospitalares (Fig. 1). A classe de analgésicos e anti-inflamatórios (do qual o diclofenaco faz parte) compõe quase 40% da frequência de detecção de efluentes hospitalares. A faixa de concentração típica dos fármacos encontra-se entre 0,001 a 100 µg/L.



**Figura 1:** Concentrações médias de compostos farmacêuticos analisadas em efluentes hospitalares e afluentes municipais. Fonte: SOUZA e FÉRIS (2016).

Em relação ao Brasil, QUADRA e al. (2017) comentam que as concentrações de fármacos encontradas em sistemas aquáticos advindo de efluentes hospitalares ou de descarte incorreto pode ser considerado baixo (na faixa de até 100 ng/L). Contudo, alguns compostos como o estradiol e o diclofenaco podem alcançar faixas de concentrações acima de 5000 ng/L (como é o caso do rio Atibaia, SP). Além disso, testes ecotoxicológicos mostraram que mesmo esses compostos de baixa concentração podem causar efeitos subletais na biota. Portanto, novas pesquisas são necessárias sobre os efeitos desses fármacos, bem como o efeito combinado deles em matrizes aquosas.

## 2.2 Diclofenaco de Sódio

Dentre os fármacos de preocupação atualmente, o diclofenaco de sódio (Fig. 2) tem por característica ser um medicamento não esteróide com propriedades anti-inflamatórias, analgésicas e antipiréticas (PALLANIVEL et al, 2019).

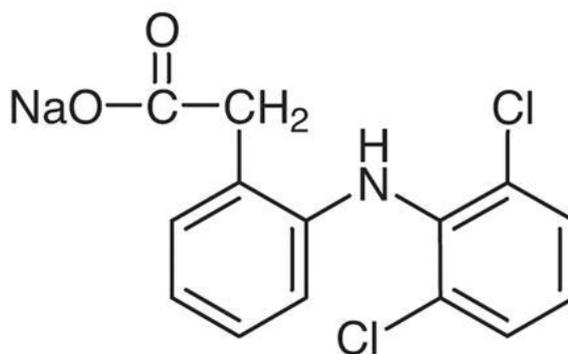


Figura 2: Estrutura molecular do diclofenaco de sódio.

O aumento da exposição ao diclofenaco ocasiona problemas de saúde para animais como abutres, organismos aquáticos, plantas superiores e ameaças aos mamíferos. O diclofenaco está presente nas águas superficiais (rios, lagos, estuários e mares) e subterrâneas assim como em água potável e águas residuais alcançando estações de tratamento de água e esgotos, perfazendo uma substância persistente no meio ambiente e representando um grande risco em face de suas interações sinérgicas com outros contaminantes

promovendo o desenvolvimento de cepas resistentes a drogas e à formação de novos poluentes emergentes (PALLANIVEL et al, 2019).

O diclofenaco é uma substância persistente no ambiente aquático devido à sua hidrofiliabilidade e estabilidade (MADIKIZELA et al., 2017). Neste cenário a presença de diclofenaco em águas superficiais pode estar em níveis detectáveis na água potável, mesmo em condições tratadas. Estudos mostram que concentrações máximas medidas em águas residuais municipais variam entre 0,44 e 7,1 µg/L e as concentrações médias estão entre 0,11 e 2,3 µg/L (VIENO E SILLANPA, 2014).

Os processos de tratamento de ETEs não retêm ou degradam o diclofenaco, produzindo assim relevantes concentrações de diclofenaco (PALLANIVEL et al, 202). No entanto, em recente estudo (SATHISHKUMAR et al., 2020), os autores confirmam que o diclofenaco pode causar efeitos adversos em mamíferos, animais aquáticos, plantas, artrópodes e minhocas. Importante mencionar que o estresse oxidativo induzido por esta substância foi descrito em diferentes animais aquáticos, que é a fonte de várias doenças. Segundo os autores, o DFC pode demonstrar efeitos citotóxicos e genotóxicos.

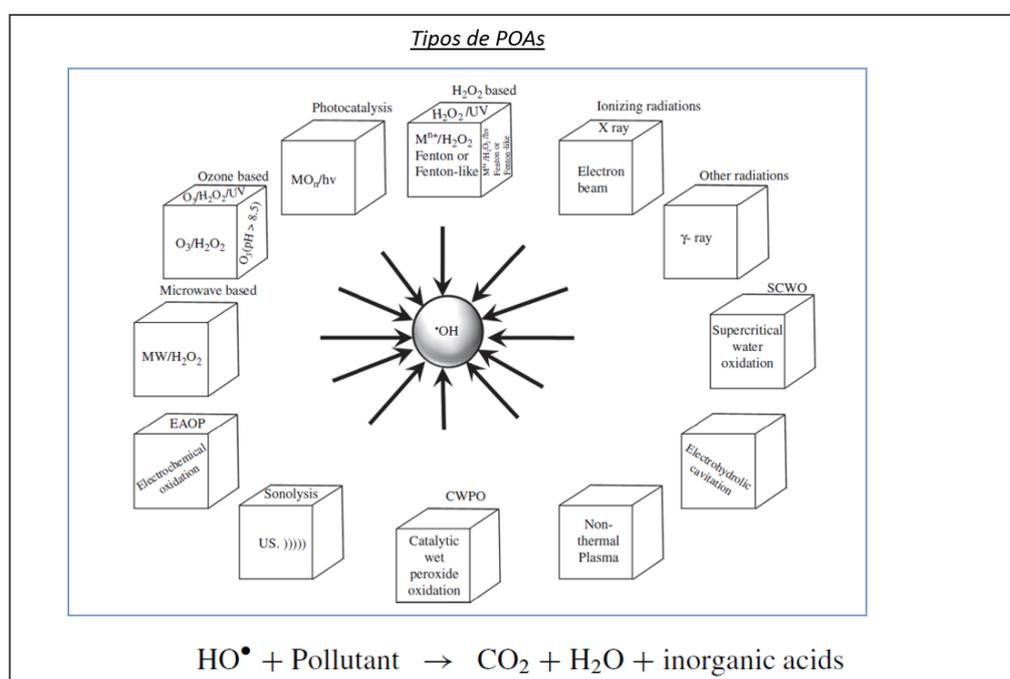
A ocorrência e distribuição de diclofenaco em águas superficiais e águas residuais estão bem documentadas, entretanto em outros compartimentos ambientais como águas subterrâneas, água do mar, solo, sedimentos, lodo de esgoto e biota, ainda faltam pesquisas. Por exemplo, ACUÑA et al (2015) destacou a ocorrência de diclofenaco em águas doces no nível de risco ecotoxicológico.

### **2.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs)**

O crescente aumento da industrialização e da população em níveis globais também incorrem em maior poluição hídrica (YANG et al, 2020). Nesta perspectiva temos que os processos de oxidação avançados (POAs) se apresentam como uma alternativa frente a esta problemática e têm sido sugeridos como tratamento terciário em efluentes devido à versatilidade e capacidade de remover poluentes que não são biodegradáveis ou possuem baixa biodegradabilidade, persistência e alta estabilidade química

(KANAKARAJU et al., 2014; KONSTAS et al., 2019). Existe vários tipos de POAs possíveis de se aplicar (Fig. 3), e o que todos têm em comum é geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) no meio reacional. Depois de formado, este radical ataca o poluente, com possível mineralização (formação de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e ácidos inorgânicos).

Dentre os processos mais comuns de POAs aplicado para tratamento de efluentes pode-se citar os processos Fenton, foto-Fenton, ozonização ( $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3/\text{UV}$ ),  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UV}/\text{persulfato}$ , sonólise e fotocatalise. Cada um desses processos possui vantagens e desvantagens e podem ser aplicados de maneira individual ou combinada (KANAKARAJU et al., 2014).



**Figura 3:** Tipos de processos oxidativos avançados. Fonte: AMETA, 2018.

Os POA's são considerados métodos ambientalmente sustentáveis e são baseados em processos físico-químicos que induzem decomposição, simplificação de estrutura das moléculas orgânicas e finalmente a mineralização. Esses processos envolvem a geração de espécies transientes reativas, como a hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ), superóxido ( $\text{O}\cdot^-$ ), alcóxila ( $\text{RO}\cdot$ ), sulfato ( $\text{SO}\cdot^-$ ) e cloro ( $\text{Cl}\cdot$ ), a depender do catalisador ou do oxidante utilizado (ANTONOPOULOU e KONSTANTINOU, 2017; GÓMEZ-OLIVÁN, 2017; KANAKARAJU et al., 2014).

Radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) são geralmente gerados a partir de reações envolvendo oxidantes como peróxido de hidrogênio, ozônio ou catalisadores, incluindo íons metálicos e semicondutores sob irradiação UV ou outras fontes de energia (PERINI et al., 2018).

Para que uma reação de oxidação ocorra, ela deve possuir alta energia livre (ou potencial elétrico), ou seja, ela deve ser termodinamicamente favorável. A Tabela 1 mostra os potenciais redox de alguns dos oxidantes mais apropriados para aplicações ambientais. Por exemplo, o radical hidroxila, o mais comum em processos oxidativos avançados, possui um potencial de redução de 2,80 V, sendo assim um forte agente oxidante. As espécies químicas da Tabela 1 apresentam natureza não seletiva e alta taxa de reação, podendo promover a mineralização dos poluentes para  $\text{CO}_2$ , água e ácidos minerais ou então, transformando-as em moléculas mais biodegradáveis.

**Tabela 1:** Comparação entre o Potencial Oxidante ( $E^\circ$ ) de vários agentes oxidantes.

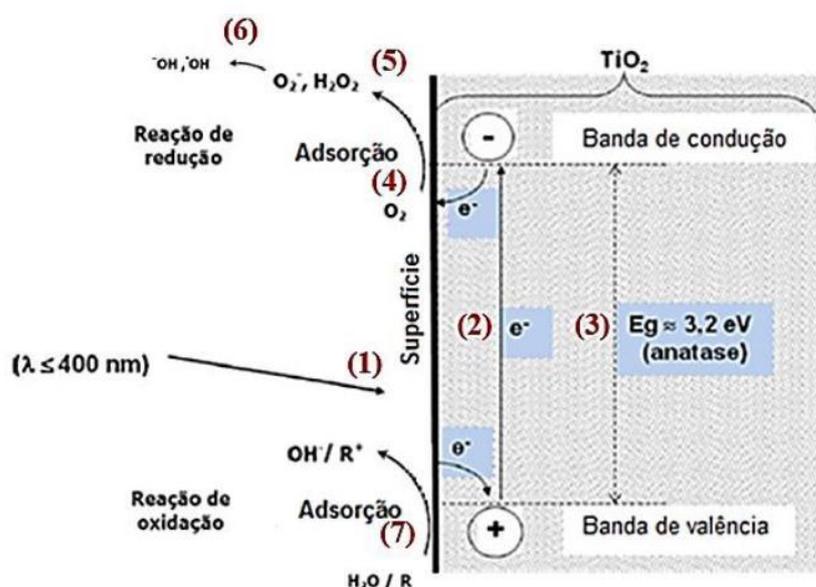
Oxidante	Potencial de Oxidação, $E^\circ$ (V)
Radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ )	2,80
Radical sulfato ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )	2,60
Persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )	2,12
Ozônio ( $\text{O}_3$ )	2,08
Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1,78
Permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ )	1,68
Dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ )	1,57
Cloro ( $\text{Cl}_2$ )	1,36

### 2.3.1 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise é, dentre os diferentes tipos de processos de oxidação avançada, uma solução promissora, pois permite uma purificação eficiente da água inclusive em relação a métodos como microfiltração, osmose reversa e

desinfecção. Além disso, tem o potencial de utilizar a energia solar, contemplando eficiência e menor custo (ANTONIADOU et al, 2021). A reação fotocatalítica decorre das etapas de transferência de massa do poluente para os materiais do catalisador; adsorção e dessorção do poluente para os materiais do catalisador; fotocatalise em massa e reações químicas seguintes.

A Fig. 4 ilustra as etapas envolvidas na fotocatalise. Inicialmente ocorre irradiação de luz com energia superior ao *band gap* (trajeto 1), com consequente formação de lacunas ( $h^{\circ}$ ) na BV (trajeto 2) e geração de elétron ( $e^{-}$ ) na BC. Todos esses processos ocorrem na faixa de femtossegundo, podendo ocorrer a recombinação (trajeto 3) em uma escala de 10-100 ns. Na sequência, os elétrons fotogerados são capturados por aceptores eletrofílicos (trajeto 4), podendo ser o oxigênio dissolvido, com consequente formação de peróxido de hidrogênio (trajeto 5) e radicais hidroxila (trajeto 6). Radicais hidroxila também pode ser formados através da água adsorvida na vacância positiva (trajeto 7).



**Figura 4:** Mecanismo simplificado da fotocatalise (Adaptado de HERRMANN, 2010).

Um dos semicondutores mais usados em fotocatalise é o  $TiO_2$ . Este material normalmente possui amplo *band gap* (3.0–3.2 eV), é relativamente pouco tóxico e pode ser facilmente sintetizado a partir de precursores simples.

No entanto, algumas limitações acabam fazendo com que sua aplicação prática seja limitada, tais como cinética extensivamente dependente de coeficientes de adsorção (dificultando a degradação de moléculas na superfície polar do  $\text{TiO}_2$ ) e absorção da luz limitada no espectro UV (<385 nm) (IBHADON & FITZPATRICK, 2013; DHARMA et al., 2022). Esta última característica pode ser especialmente limitante para aplicações usando fontes de luz simulando 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  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  se tornam promissores.

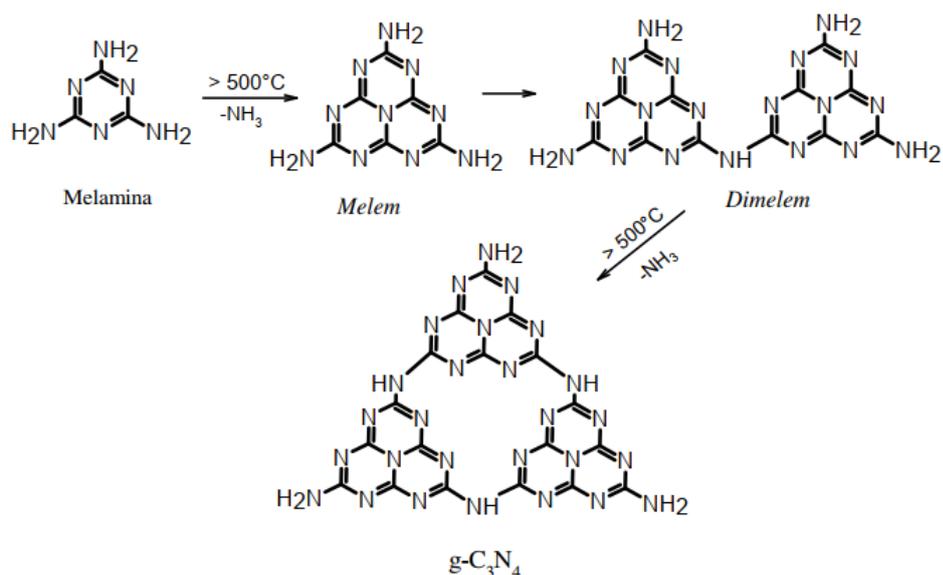
### 2.3.2 Fotocatalisadores à base de nitreto carbono grafítico ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )

As primeiras pesquisas envolvendo os nitretos de carbono datam do início da década de 90, mas as aplicações em fotocatalise são recentes e menor número em comparação aos materiais tradicionais, como  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  (DONG et al., 2014). Os nitretos de carbono possuem inúmeros alótropos, dentre eles o  $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ , o  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  e o  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (THOMAS et al., 2008; WANG et al., 2017). O nitreto de carbono grafítico ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) apresenta estrutura similar à do grafeno, com planos contendo C e N mostrando hibridização  $\text{sp}^2$  e ligações  $\pi$  conjugadas (WANG et al., 2017).

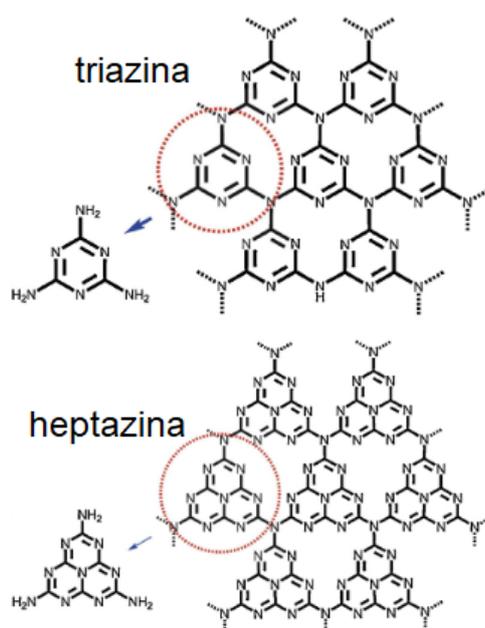
A literatura relata variadas técnicas de síntese do  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , sendo que a mais comumente empregada é a policondensação térmica. Este método consiste no aquecimento contínuo de um precursor nitrogenado (por exemplo, ureia, melamina, cianamida, ureia ou dicinamida), de modo que ocorra 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., 2017).

A título de ilustração, a Fig. 5 mostra o mecanismo de policondensação proposto por DONG et al. (2014). Observa-se que a partir do precursor melamina

( $C_3H_6N_6$ ), ocorre a formação de uma estrutura do tipo heptazina ( $C_6N_7H_3$ ) 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- $C_3N_4$  também pode ser formada por unidades de triazinas ( $C_3H_3N_3$ ) (KUMAR et al., 2018) (Fig. 6).



**Figura 5:** Mecanismo de policondensação de formação do g- $C_3N_4$ .  
Fonte: Adaptado de DONG et al., 2014.



**Figura 6:** Unidade estrutural da triazina e heptazina.

Conforme visto na Fig. 5, a estrutura de anéis aromáticos facilita o transporte eficiente e rápido dos elétrons, devido a deslocalização dos elétrons  $\pi$ . Uma das consequências positivas disso, é que o material apresenta um *band gap* aproximadamente de 2,7 eV (WANG et al., 2017), permitindo assim absorção na região do visível, sobretudo entre 400 a 460 nm (FERREIRA et al. 2020). Portanto, o uso com fontes de luz simulando artificialmente a luz solar torna-se promissor. No entanto, as duas principais desvantagens da aplicação do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em fotocatalise é a sua baixa área superficial e uma rápida recombinação de pares de elétrons/buracos foto gerados, o que pode reduzir sua eficiência (SILVA et al., 2017). Apesar disso, algumas estratégias podem ser empregadas para contornar esses problemas, como dopagem, modificações estruturais e produção de compósitos baseados em heterojunções (FERREIRA et al., 2020).

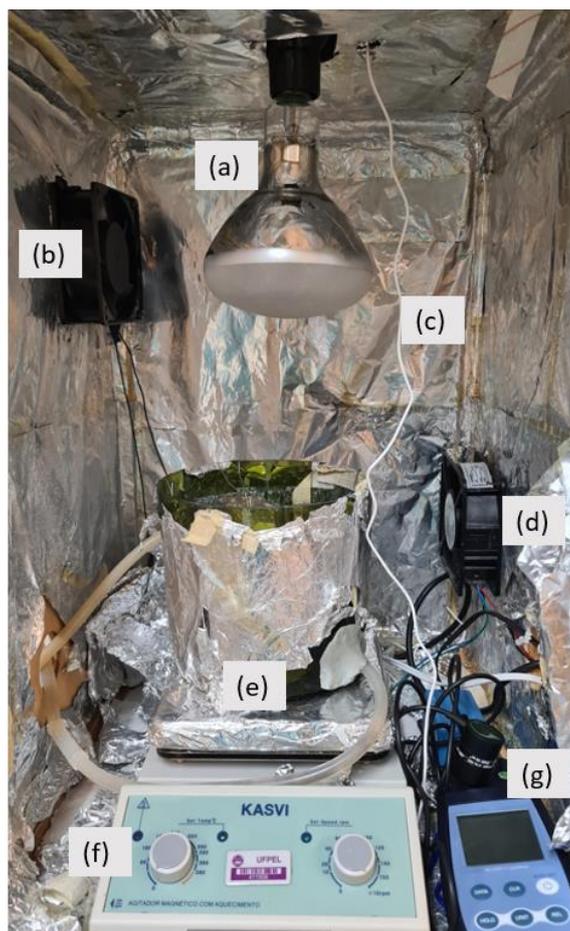
Até o presente momento, o uso do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em fotocatalise já foi constatado em diversas aplicações, como geração de H<sub>2</sub> a partir da água, redução do CO<sub>2</sub> para a produção de hidrocarbonetos, desinfecção bacteriana, degradação de poluentes em fase gasosa e degradação de poluente sem fase aquosa (ONG et al., 2016; DONG et al., 2014). No entanto, com relação a última aplicação, ainda são escassos os trabalhos envolvendo efluentes reais com uso do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, e menos ainda com análise de fitotoxicidade dos subprodutos gerados (ONG et al., 2016; ANTONOPOULOU et al., 2021). Também é importante destacar que a maioria das moléculas estudadas com g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> até o momento foram focadas na avaliação de antibióticos, com poucos estudos a explorar outras classes de medicamentos, como os anti-inflamatórios e os analgésicos (como é o caso do diclofenaco) (BATISTA et al., 2023).

### 3- MATERIAL E MÉTODOS

Diclofenaco de sódio foi fornecido por uma farmácia local ( $\geq 99\%$ , USO INDICADO). Ácido clorídrico (HCl, 37%) foi fornecidos pela Sigma-Aldrich. Pentacloroeto de nióbio ( $\text{NbCl}_5$ ,  $\geq 99,5\%$ ) foi obtido da Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM, Brasil). Dióxido de titânio foi obtido da ACROS (Aeroxide P25,  $\geq 99,5\%$ ). Adicionalmente, melamina (99,0%), ureia ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $\geq 99,5\%$ ), cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 99,9%), isopropanol (IPA,  $\geq 99,9$ ) foram produtos químicos disponíveis comercialmente obtidos da Merck Company e utilizados sem purificação adicional.

O sistema de fotodegradação foi realizado utilizando uma caixa de madeira em formato retangular, similar ao utilizado em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (DOS SANTOS, 2022). As dimensões são: comprimento de 40 cm, largura de 30 cm e altura de 50 cm. A parte interna do reator é totalmente forrada com papel alumínio, a fim de evitar perdas e dissipação de luz. Os experimentos serão conduzidos em bateada em um reator com o sólido de catalisador suspenso (tipo *slurry*).

O aparato experimental utilizado neste trabalho é mostrado na Fig. 8, na qual pode-se observar os seguintes equipamentos: (a) lâmpada de simulação da radiação solar, (b) e (d) exaustores de ar, (c) fio do termômetro digital, (e) banho-maria com entrada e saída constante de água (cujo béquer contendo a solução é colocado dentro), (f) agitador magnético e (g) sensor radiômetro para medição de luz UV e VIS.

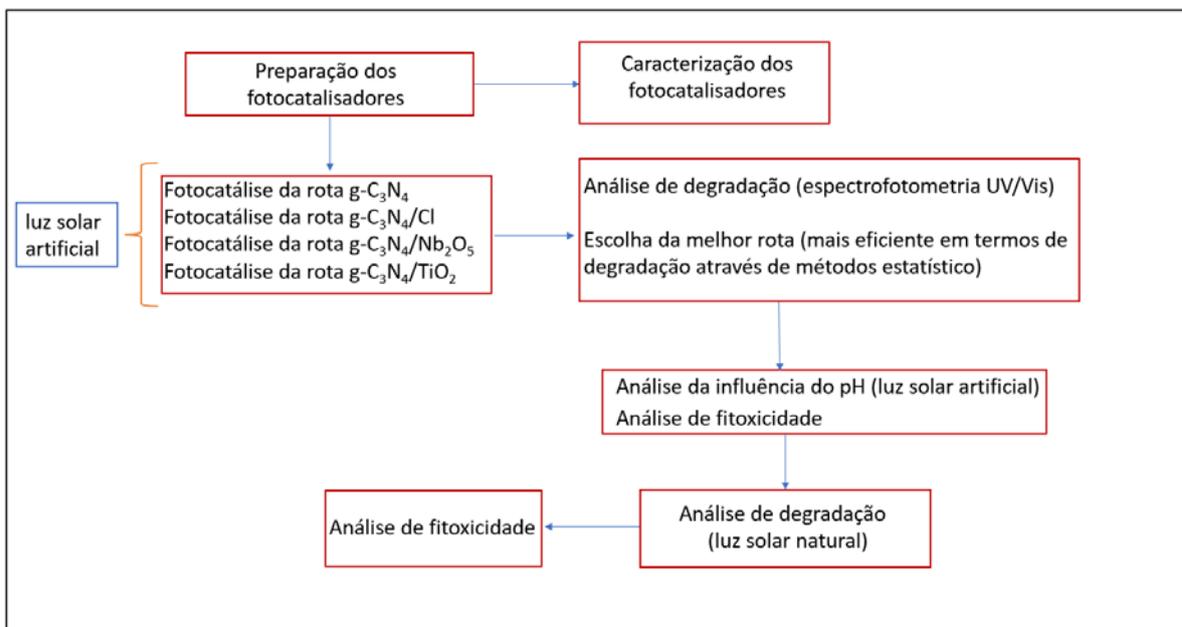


**Figura 7:** Reator de Fotocatálise Heterogênea. Fonte: O autor.

Considerando que fotocatalisadores à base de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  são ativos na região do espectro visível, no presente trabalho será utilizada uma lâmpada adequada que desempenhe o papel de luz solar artificial. A lâmpada que será utilizada é da marca OSRAM Ultra Vitaluz (300 W), irradiação = 40 W/m<sup>2</sup> UVA, 245 W/m<sup>2</sup> VIS e capaz de emitir comprimentos de ondas que simula luz solar (OSRAM, 2016; INES et al., 2019). A distância entre a base do béquer até a lâmpada foi mantida constante a 27 cm. Mantendo essa distância, foi confirmado com a ajuda de um radiômetro (HD 2302.0) que a lâmpada emite radiação UVA (40 W/m<sup>2</sup>) e visível (245 W/m<sup>2</sup>).

Os experimentos e as análises foram realizados no Laboratório de Análise de Águas e Efluentes, localizado no Centro de Engenharias (CEng) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel). A pesquisa seguiu conforme o Fluxograma Experimental (Fig. 7), no qual os itens serão melhor detalhados nos tópicos a seguir.

Foram quatro rotas avaliadas por métodos diferentes. Todos estes materiais foram caracterizados por um conjunto de técnicas texturais, estruturais e morfológicas. Em paralelo, foi realizado os ensaios de fotocatalise destas rotas usando como molécula modelo o diclofenaco de sódio.



**Figura 8:** Fluxograma Experimental.

### 3.1 Preparação dos Fotocatalisadores

.Foram estudados quatro protocolos de preparação distintos, todos eles utilizando a melamina como matéria-prima. A quantidade de precursor (5 g), a temperatura do forno (550°C) e o tempo de aquecimento na mufla (4 horas) foram mantidos iguais em todas as preparações. O objetivo do tratamento térmico é para a indução da reação de policonsensação térmica da melamina, formando assim o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, bem como a formação de fases cristalinas nas heteroestruturas.

Para produzir g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, uma massa do material precursor foi colocada num cadinho de alumina coberto e sujeita a aquecimento. Para a preparação de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Cl, foi efetuada uma polimerização *in situ*. 7,0 g de NH<sub>4</sub>Cl, e 7,0 g de ureia como monômero aditivo foram misturados e dissolvidos em 90 mL de água deionizada. A solução foi submetida a agitação magnética por um período de 30 minutos e, posteriormente, foi submetida a secagem numa estufa a 80°C durante

6 horas. Sequencialmente, o material resultante foi exposto a um tratamento térmico numa mufla. A fabricação do fotocatalisador g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi efetuado através da mistura inicial de amoníaco com 0,2 g de NbCl<sub>5</sub> como precursor. Esta mistura foi posteriormente submetida a acidificação com HCl 0,5 M. Após a conclusão da agitação magnética, o material foi submetido a um processo de secagem seguido de calcinação. Para sintetizar o fotocatalisador g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, foi preparada uma solução combinando 5 g de TiO<sub>2</sub>, 10 mL de água deionizada e precursor. Esta solução foi então mantida a uma temperatura de 60°C até à evaporação da fase líquida.

### 3.2 Caracterização dos Fotocatalisadores

A determinação da área superficial específica foi efetuada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) a uma temperatura de -196 °C, operando no intervalo de pressão parcial de  $0,2 < P/P_0 < 0,9$ , utilizando um analisador de área superficial (Gemini 2375 Micromeritics). Antes de cada medição, as amostras foram submetidas a um pré-aquecimento a 110 °C durante 14 horas em condições de vácuo. O volume total dos poros foi obtido a partir de uma desorção de ponto único obtida a  $P/P_0 = 0,967$ . Além disso, a avaliação do diâmetro e da distribuição dos poros foi realizada utilizando o método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

Para a determinação do potencial zeta, foi utilizado o equipamento Malvern-Zetasizer® nanoZS com células capilares fechadas (DTS 1060). Aproximadamente 1,0 g de amostra foi misturada com água deionizada. Em seguida, uma amostra do sobrenadante foi retirada e adicionada à célula de leitura do analisador de potencial zeta, obtendo-se assim os valores de potencial zeta da amostra expressos em mV, registrados para cada medida.

O tamanho das partículas sintetizadas foi determinado por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) utilizando um instrumento Zetasizer Nano ZS. As medições foram realizadas a 20°C com uma concentração de partículas de aproximadamente 20 µgm/L em água deionizada.

Os espectros de espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FT-IR) foram registados à temperatura ambiente utilizando um espectrômetro Bomem MB-102 com 36 varrimentos a uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

Os espectros foram medidos na gama de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram prensadas em pellets com cerca de 1 mm de espessura e 5 mm de diâmetro. Foi preparada uma diluição de cerca de 10% em KBr seco.

As amostras sólidas foram submetidas a uma análise ultravioleta-visível, em que cerca de 0,05 g foram dispersos numa célula de análise. Estas amostras foram examinadas com um espectrofotômetro Varian (Cary 100) equipado com um acessório DRA-CA-301 (Labsphere) para análise de reflectância difusa (DRS). Os espectros foram adquiridos à temperatura ambiente utilizando  $\text{BaSO}_4$  como referência, na faixa espectral de 200 a 800 nm. Os resultados da absorbância foram utilizados na equação de Tauc para calcular o intervalo de banda, de acordo com a Equação 5, o qual modelo permite obter o valor da energia de gap do material, a partir da extrapolação de uma reta na região de alta energia da curva (COULTER; BIRNIE, 2017).

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

Em que  $\alpha$  é o coeficiente de absorção do material,  $h\nu$  é a energia do fóton incidente,  $E_g$  é o intervalo de banda do material (*band gap*),  $A$  é uma constante relacionada com a probabilidade de transição ótica,  $n$  é um expoente que depende do tipo de transição ótica (os valores normalmente assumidos variam entre 1/2 e 2). Para determinar o valor de  $E_g$  a partir desta equação, é necessário traçar um gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$ . A partir deste gráfico, é possível extrapolar a intersecção com o eixo das abcissas, que corresponde ao valor do "band gap".

O pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) foi encontrado através da realização de experiências de desvio de pH com um medidor de pH (Alfakit, AT-355). 0,02 g da amostra foram dispersos em 20 mL de soluções de NaCl 0,001 M. Estas soluções tinham diferentes valores iniciais de pH entre 2 e 11, ajustados com soluções de HCl e NaOH 0,1 M. Depois de agitar as suspensões a 200 rpm durante 48 horas num agitador a 25°C, o pH da suspensão foi medido para cada amostra. O pH no ponto de carga zero é obtido através do gráfico do  $\text{pH}_i \times (\text{pH}_f - \text{pH}_i)$ , no qual o pH no ponto de carga zero é aquele onde a sua curva corta o eixo das abcissas. O ponto de carga zero indica o valor do pH em que a superfície do material é neutra. A avaliação do pH no sistema é um fator fundamental na

adsorção pois relaciona a capacidade competitiva dos íons hidrogênios com os íons do adsorvente durante a troca iônica no sistema (Lima et al., 2015).

### 3.3 Fotocatálise Heterogênea

As condições do meio reacional foram as seguintes: concentração de fotocatalisadores ( $C_{cat}$ ) = 600 mg/L; concentração inicial do fármaco  $C_0$  = 20mg/L; potencial hidrogeniônico natural pH= 6,0; irradiação = 40 W/m<sup>2</sup> UV-A e 245 W/m<sup>2</sup> VIS.

Em todos os testes, as amostras foram submetidas a duas etapas, sendo ambas sob agitação magnética. Inicialmente, permaneceram 30 minutos no escuro de forma a promover a adsorção inicial e atingir o equilíbrio (determinado por testes preliminares). Durante os ensaios, o volume de amostra coletada foi de 1 mL através de um sistema seringa/mangueira acoplada na lateral da câmara e armazenadas em frascos *ependorfs*. As amostras foram coletadas nos instantes -30 (antes de iniciar etapa de adsorção), 0 (imediatamente ao ligar a lâmpada), 30, 60 e 120 minutos (após ligar com a solução tampada). Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

Após cada tratamento, as amostras foram centrifugadas por 15 min a 5000 rpm, com o objetivo de separar o catalisador da amostra, e então seguirá para as análises propostas. Na sequência, o sobrenadante foi filtrado com ajuda de filtros de seringa (PTFE de 13 mm de diâmetro e com poros de 0,22 µm). Após os testes de fotocatálise, a porcentagem de degradação foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$\text{Degradação (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

O valor da constante cinética foi calculado baseado em um modelo de pseudo-primeira ordem, de acordo com a Equação 2.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (2)$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial (mg/L) do fármaco correspondendo ao resultado da análise inicial de absorvância ( $A_0$ ),  $C$  é a concentração final (mg/L) correspondendo ao resultado final de absorvância ( $A$ ) e  $k$  a constante cinética ( $\text{min}^{-1}$ ).

A concentração do fármaco foi calculada através de uma curva padrão relacionando a absorvância (2760 nm) e concentração, segundo a equação 3.

$$A = 0,0289C - 0,0056 \quad (3)$$

Experimentos com luz solar natural foram conduzidos no Centro de Engenharia da Universidade Federal de Pelotas, RS, Brasil ( $31^\circ 46' 52,877''$  S;  $52^\circ 20' 4,602''$  W) usando irradiação de luz solar natural durante três dias ensolarados (triplicata) em abril de 2023. As amostras foram recolhidas em cada hora da reação, juntamente com medições da intensidade da luz solar (UV e luz visível) e da temperatura. Conseqüentemente, os resultados são apresentados com a média e o desvio padrão ao longo dos dias de análise.

A intensidade da radiação solar é influenciada por vários fatores, incluindo a estação do ano, a localização geográfica, a hora do dia e as condições meteorológicas. Por isso, vários autores (MIRALLES-CUEVAS et al., 2014; NAVARRO et al., 2009; JIMÈNEZ et al., 2011; LUMBAQUE et al., 2021) incorporaram um ajustamento matemático, utilizando o conceito de "tempo de iluminação normalizado" ( $t_{30w}$ ), de acordo com as Equações 4 e 5.

$$t_{30W,i} = t_{30W,i-1} + \Delta t_n \frac{\overline{UV} V_i}{30 V_t} \quad (4)$$

$$\Delta t_n = t_{n+1} - t_n \quad (5)$$

Onde  $\overline{UV}$  é a radiação solar ultravioleta média medida entre o tempo experimental para cada amostra ( $\Delta t_n$ ),  $V_t$  é o volume total do sistema e  $V_i$  é o volume total irradiado. Por tanto,  $t_{30w}$  significa uma potência solar UV constante de  $30 \text{ W/m}^2$ , considerada como uma potência solar UV típica num dia de sol por volta do meio-dia.

### 3.4 Análise de fitotoxicidade

Os ensaios de fitotoxicidade foram realizados para avaliar o efeito tóxico das amostras, conforme adaptação da metodologia indicada por ZUCCONI et al. (1981) e MENDES et al. (2016). Os ensaios serão realizados em triplicata utilizando sementes de pepino (*Cucumis sativus*) e alface (*Lactuca sativa*).

Foram colocados 5 ml de amostra em cada placa de Petri, incluindo 20 sementes de alface ou 10 de pepino. Para cada semente foi incluído o controle, em triplicata, preparado com 5 ml de água destilada. As placas foram cobertas com filme plástico para facilitar as trocas gasosas e diminuir as perdas por umidade. Posteriormente, as placas foram incubadas a  $25\pm 1^\circ\text{C}$  por 48h.

O número de sementes germinadas e o comprimento das radículas foi contabilizado com o auxílio de um paquímetro digital e o índice de germinação será calculado através da fórmula descrita por ZUCCONI et al. (1981) (Equação 6):

$$IG = G \frac{Lm}{Lc} \quad (6)$$

Onde:

IG= índice de germinação;

G= número de sementes germinadas na amostra, dividido por número de sementes germinadas no controle;

Lm= longitude média das raízes germinadas da amostra (mm);

Lc= longitude média das raízes germinadas do controle (mm).

Um índice de germinação inferior a 100% indica que a germinação da raiz foi prejudicada pelo contato com a solução, enquanto valores superiores a 100% indicam que ambas as características foram melhoradas.

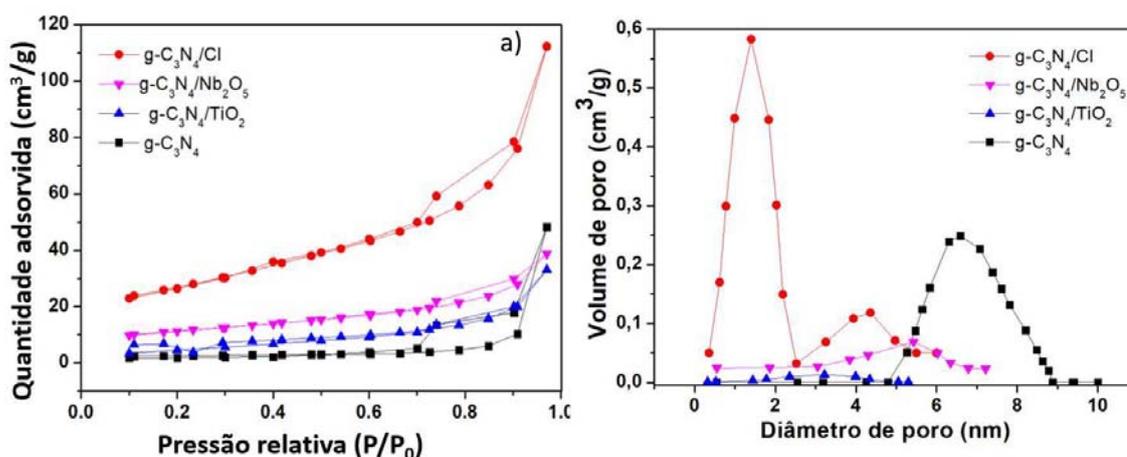
### 3.5 Análise estatística

Os dados apresentados neste estudo representam as médias de três repetições. Para avaliar potenciais diferenças entre os valores médios, a normalidade dos dados foi primeiro examinada através do teste de Shapiro-Wilk, que confirmou a sua distribuição normal. Posteriormente, os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e, para distinguir as médias, foi utilizada a diferença menos significativa com um nível de significância de  $p \leq 0,05$ , conforme determinado pelo teste HSD de Tukey. Nos casos que envolveram dois grupos, foi realizado o teste t para verificar a presença de diferenças estatisticamente significativas entre eles.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização dos fotocatalisadores

As isotermas de adsorção de nitrogênio estão representadas em Figura 9a. Para todas as amostras, o comportamento de adsorção exibido em pressão relativa a níveis elevados ( $P/P_0$ ) está em conformidade com um loop de histerese Tipo H4. Esta ocorrência significa a existência de poros estreitos em forma de fenda, indicando assim a presença de características mesoporosas (SING et al. 2008).



**Figura 9:** a) Isotermas de adsorção de nitrogênio) e (b) a distribuição correspondente de tamanho de poros (b) para os fotocatalisadores.

MEINA et al (2021) relacionaram uma área superficial específica de BET maior ao aumento da atividade fotocatalítica sendo que os resultados demonstraram que a modificação do gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> acoplado TiO<sub>2</sub>- SnO<sub>2</sub> dá origem a um efeito positivo no tamanho das partículas e na morfologia.

A Tabela 2 apresenta as características texturais obtidas para os fotocatalisadores estudados. A análise BET revelou que a área superficial específica do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> medida foi de 7,80 m<sup>2</sup>/g, alinhando-se estreitamente com os valores relatados na literatura usando melamina como precursora (XU et al., 2015; JIANG et al., 2017; PAPAMICHAIL et al., 2023). Todas as outras amostras apresentaram um aumento considerável na área superficial. Este aumento substancial na área serve como evidência do sucesso da preparação dos materiais compósitos (AN et al., 2016). Particularmente expressiva foi a amostra g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Cl, que demonstrou um notável aumento de aproximadamente 20 vezes na área de superfície específica em comparação com o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro. Um comportamento semelhante também foi relatado em estudos anteriores nos quais os autores prepararam nanofolhas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> porosas dopadas com Cl para maior manipulação fotocatalítica de tetraciclina e corantes (GUO et al., 2019; ZHANG et al., 2019). Consequentemente, a amostra contendo cloro exibiu o maior volume de poros, embora com o menor diâmetro de poros.

**Tabela 2:** Características texturais dos fotocatalisadores.

<b>Fotocatalisador</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro dos poros (nm)</b>	<b>Tamanho da partícula (nm)</b>	<b>Potencial Zeta (mV)</b>
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	7,0	0,027	6,7	1213,00	-28,91
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub></b>	16,0	0,028	6,1	470,90	-23,62
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Cl</b>	93,5	0,122	5,1	610,30	-33,33
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	38,5	0,042	5,6	352,50	-45,30

Como consequência de uma maior área superficial, a amostra g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Cl também exibiu o maior volume de poros. Além disso, esta amostra foi a única a exibir uma distribuição bimodal de poros (Figura 9b), comportamento semelhante ao observado por ZHANG et al. (2019) durante sua investigação da polimerização *in situ* do sal de melamina-uréia-amônio. No entanto, todas as amostras exibiram diâmetros de poros na faixa mesoporosa, com pouca variação variando de 5,6 a 6,7 nm, em concordância com as isotermas de concentração de nitrogênio (Figura 9a).

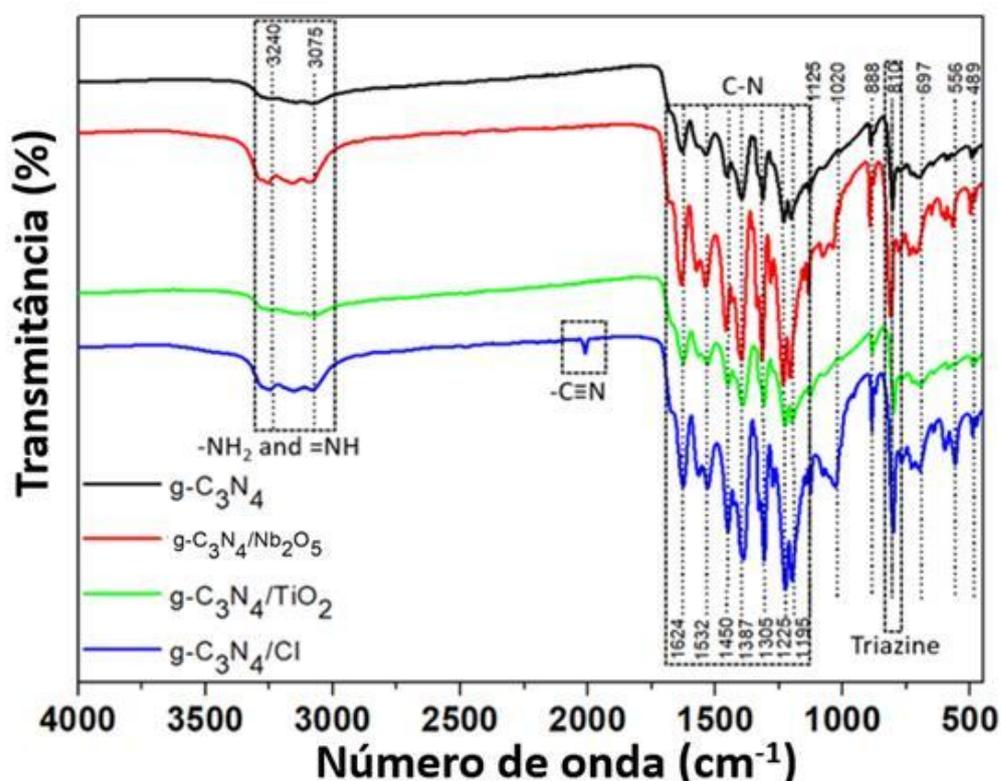
O tamanho da partícula hidrodinâmica também é apresentado na Tabela 2. Pode-se observar que o tamanho médio das partículas variou de 352,5 nm (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Nb) a 1212 nm (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), sugerindo que, em comparação com a amostra pura de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a presença de outros componentes (como Nb, Cl e TiO<sub>2</sub>) tende a reduzir o tamanho médio das partículas. Isso é corroborado com um estudo em que a distribuição das partículas variou de 300 a 1500 nm (MONTALVO-HERRERA et al., 2022). Vale destacar ainda que o alto valor absoluto do potencial zeta encontrado indica uma forte força repulsiva entre as partículas, evitando a agregação (LUNARDI et al., 2021), sendo que a amostra g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e nióbio é a solução mais estável.

Segundo WEIMIN et al (2021) para remoção de poluente, a estrutura porosa desempenha um papel vital fornecendo centros ativos abundantes para a captura e degradação fotocatalítica de moléculas orgânicas, bem como acelerando a difusão de moléculas orgânicas de forma mais eficiente à luz visível, bem como a rápida separação de transportadores fotogerados. Como resultado, as heterojunções tendem a melhorar em fotocatalise.

Os espectros infravermelhos com transformação de Fourier (FTIR) são representados em Fig. 10, em que estão destacados os principais picos. Nos espectros de todas as amostras, é evidente um pico de absorção em 810 cm<sup>-1</sup>, que corresponde ao modo de deformação específico das unidades de triazina.

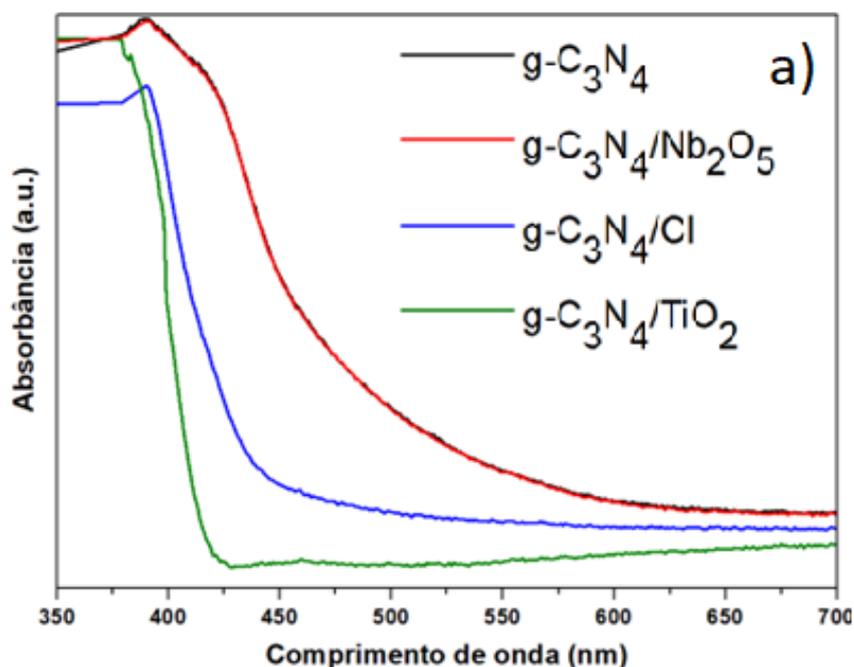
Além disso, todas as amostras apresentaram bandas observadas na faixa de 1200 a 1625 cm<sup>-1</sup>, atribuídas à vibração de estiramento dos heterociclos C–N e C=N. O amplo pico de adsorção na região de 3.000 a 3.500 cm<sup>-1</sup> é atribuído às vibrações de estiramento dos grupos terminais NH ou N-H<sub>2</sub> originários de grupos

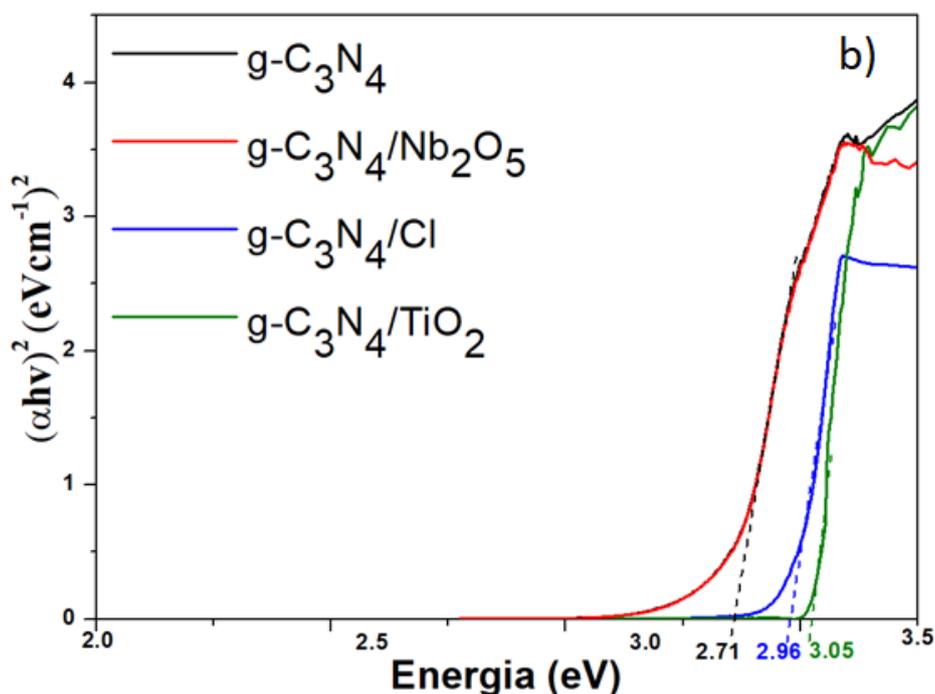
amino não condensados. Esses picos característicos foram consistentes com vários outros estudos anteriores (DONG et al., 2019; ZHANG et al., 2019; ABEGA et al., 2023; GUO et al., 2019; PAPAMICHAIL et al., 2022). Além disso, um pico de adsorção em  $2010\text{ cm}^{-1}$  é observado no  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Cl}$ . Este pico corresponde às vibrações de estiramento dos grupos ciano e é atribuído a falhas resultantes de polimerização incompleta e perda de amônia. Esta observação fornece evidências claras da incorporação bem sucedida de grupos ciano na estrutura  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Cl}$  (ZHANG et al., 2019). Para as amostras  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  é importante observar que os picos dentro da faixa de  $1100$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  também podem estar associados com a presença de vibrações de estiramento  $\text{Ti-O-Ti}$  e  $\text{Ti-O}$  (GIANNAKOPOULOU et al. 2017; HAO et al., 2020; ZAHROUNI et al., 2023). Além disso, no caso de  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , as bandas entre  $830$  e  $500\text{ cm}^{-1}$  também poderiam estar relacionadas à vibração angular  $\text{Nb-O-Nb}$  (CARVALHO et al., 2016)



**Figura 10:** Espectros de infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR) dos fotocatalisadores sintetizados.

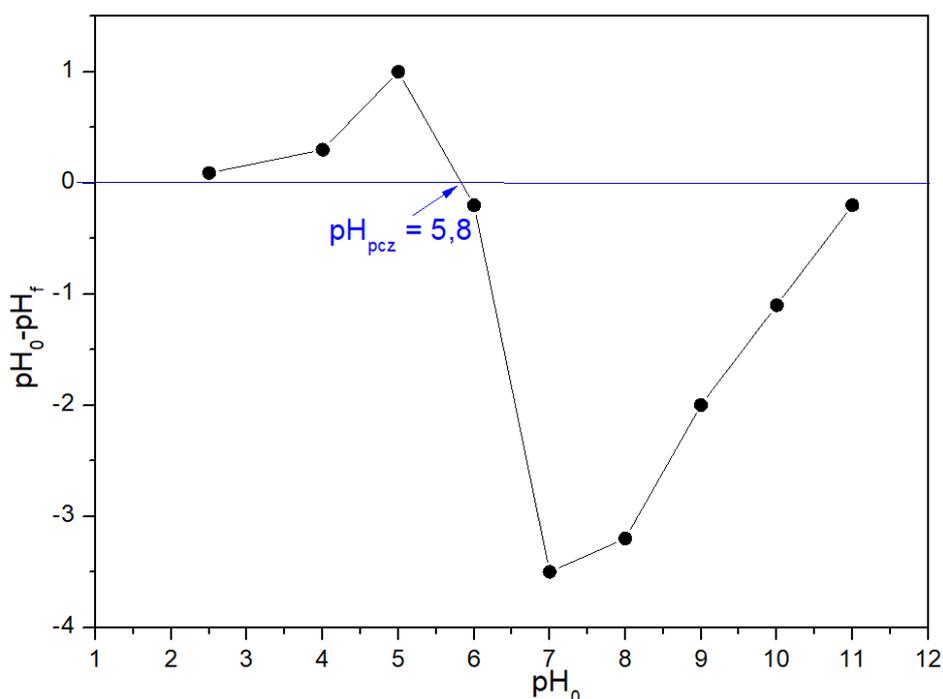
Os espectros DRS dos fotocatalisadores são apresentados na Figura 11. Esses espectros revelam que todos os materiais exibem uma absorção dentro da região do espectro visível que se estende além de 400 nm, aumentando sua capacidade de resposta à luz visível – uma característica crucial para fotocatalisadores deste estudo. Além disso, a Fig. inserida dentro Figura 11 exibe os valores de energia *bandgap* ( $E_g$ ). Para g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ficou em torno de 2,64 eV, coincidindo com os estudos anteriores que utilizaram melamina como material precursor (ZHENG et al., 2012; XU et al., 2015; JIANG et al., 2017). A amostra contém Nb exibiu um valor de *bandgap* semelhante ao da amostra g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Por outro lado, a presença de Cl e TiO<sub>2</sub> aumentou seu valor de band gap, medindo 2,97 e 3,06 eV, respectivamente. Em comparação com a amostra g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, o aumento no valor do *bandgap* para a amostra contendo TiO<sub>2</sub> também foi observado por GIANNAKOPOULOU et al. (2017). Eles descobriram que a energia *bandgap* dos materiais transita gradualmente de 2,66 eV em g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro para 3,14 eV em TiO<sub>2</sub> puro, dependendo das proporções de peso de melamina/TiO<sub>2</sub>.





**Figura 11:** UV-DRS dos fotocatalisadores sintetizados (a); Gráficos de Tauc dos fotocatalisadores (b).

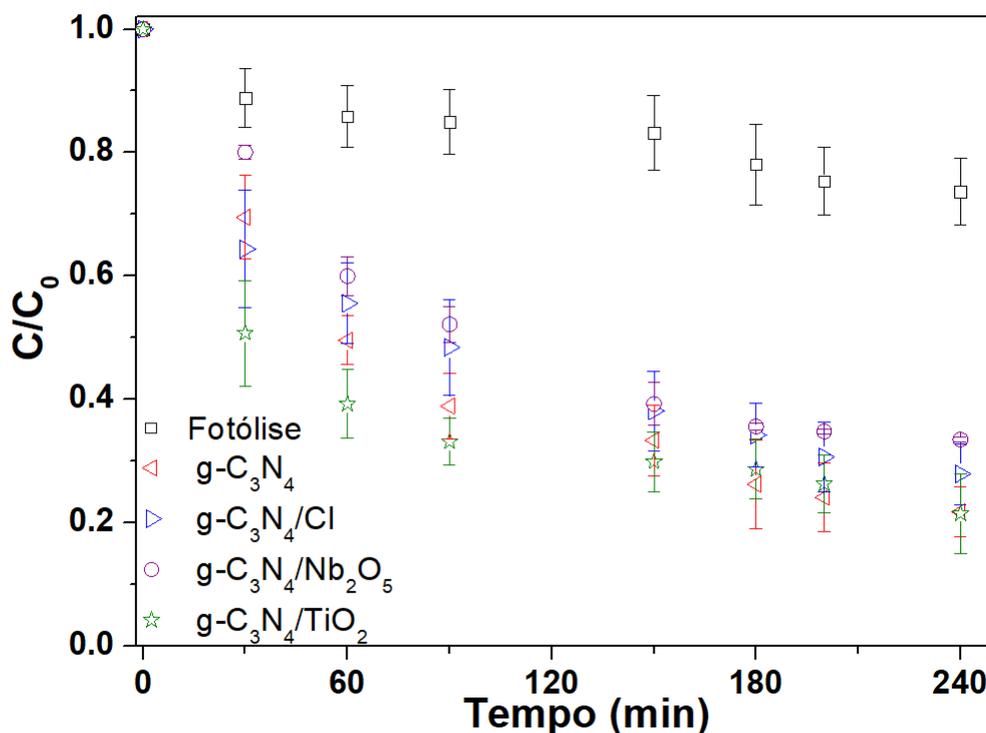
A avaliação da carga superficial de um fotocatalisador depende dos valores de pH. O valor de pH não faz com que a carga superficial do adsorvente atinja o equilíbrio elétrico que é designado como Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) (Lima et al., 2015). Neste sentido, o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  de um experimento é um parâmetro crucial para fins catalíticos. Isso significa que as funcionalidades da superfície podem adquirir cargas positivas ou negativas quando o nível de pH cai abaixo ou sobe acima do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , respectivamente. No caso da amostra  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , o valor  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  é ilustrado na Figura 12 e foi estimado em 5,8. Na literatura, valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  variando de 5,0 a 6,4 foram relatados para amostras de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  preparadas utilizando melamina como matéria prima. Essas variações nos valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  são atribuídas a fatores como duração do tratamento e temperatura de aquecimento, conforme documentado por estudos anteriores (ZHU et al., 2015; HERNÁNDEZ-URESTI, 2016; PAPAMICHAIL et al., 2023).



**Figura 12:** pH de ponto de carga zero (pH<sub>PZC</sub>) para g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

#### 4.2 Degradação fotocatalítica sob irradiação de luz solar artificial

O desempenho fotocatalítico dos fotocatalisadores estudados foi avaliado e comparado à fotólise, com o declínio da concentração normalizada ( $C/C_0$ ) do diclofenaco apresentado na Figura 13. Após 240 minutos, máxima degradação alcançada pela fotólise foi de 26,3%. Em contrapartida, a degradação média considerando os quatro fotocatalisadores foi de 73,8% após 240 minutos. Além disso, pode-se observar que todos os fotocatalisadores apresentam uma tendência semelhante de diminuição da concentração, com o fotocatalisador g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentando os menores valores médios de degradação (66,5%), enquanto as amostras g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> tiveram as médias mais altas (78,1 e 78,50% respectivamente).



**Figura 13:** Efeito da rota de síntese na fotodegradação do diclofenaco sob luz solar simulada.  $C_0 = 20\text{mg/L}$ ;  $C_{\text{cat.}} = 600\text{mg/L}$ ; irradiação =  $40\text{ W/m}^2$  UVA,  $245\text{ W/m}^2$  VIS). As barras representam o erro padrão.

Apesar da diferença nas médias das concentrações, é possível avaliar se houve diferença significativa entre elas. Portanto, foi realizado um teste ANOVA para todos os tempos de ensaios, e o resultado indicou que, em cada momento, pelo menos um dos grupos é estatisticamente diferente dos demais em termos de valores de eficiência de degradação. Posteriormente, foi realizado o teste de Tukey para identificar pares estatisticamente diferentes, e os resultados são apresentados na Tabela 3. Ao examinar os resultados de obtidos através da fotólise, percebemos que para a maioria dos períodos avaliados houveram diferenças estatisticamente significativas quando comparados aos valores obtidos pelos fotocatalisadores. A única exceção ocorreu no tempo inicial (30 min), onde três fotocatalisadores não foram coletados dados estatísticos.

Uma comparação entre todos os pares de fotocatalisadores também é apresentada na Tabela 3. Em todos os momentos de análise, pode-se observar que não houve diferença estatisticamente significativa no valor médio entre os fotocatalisadores, com exceção do par  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$  vs  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  nos instantes iniciais dos testes. Este resultado sugere que, nas condições dos

experimentos desenvolvidos neste estudo, os quatro fotocatalisadores não exibiram diferenças estatisticamente significativas no desempenho da degradação do diclofenaco ao longo destes intervalos de tempo. Portanto, não é possível afirmar que um fotocatalisador é superior ou inferior aos outros.

O desempenho dos fotocatalisadores também pode ser avaliado considerando a constante cinética ao longo de todo o tempo dos experimentos, mostrados na Tabela 4. Os valores obtidos levam em consideração a média de triplicatas dos testes fotocatalíticos. Comparando entre os fotocatalisadores, a ordem decrescente do valor  $k$  é  $g\text{-C}_3\text{N}_4 > g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2 > g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cl} > g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Nb}$ . No entanto, uma análise ANOVA revelou que as diferenças entre os valores cinéticos não são estatisticamente significativas ( $P > 0,05$ ). Este resultado corrobora o mencionado anteriormente, implicando que nas condições experimentais aqui estudadas não é possível afirmar diferença no desempenho médio entre os fotocatalisadores avaliados.

Valores mais elevados de área superficial são comumente atribuídos como um dos principais fatores que influenciam positivamente a atividade fotocatalítica (MOHTAR et al, 2021; KUMARI et al., 2023; SINGH et al., 2023). Porém, no presente estudo, foi mostrado que, apesar da grande variação nos valores de área superficial entre os fotocatalisadores (Tabela 2), a degradação fotocatalítica não apresentou diferença estatisticamente significativas ao longo.

**Tabela 3:** Teste de Tukey para os valores médios de concentração obtidos entre os pares de fotocatalisadores, onde \* =  $P \leq 0,05$ , \*\* =  $P \leq 0,01$ , \*\*\* =  $P \leq 0,001$ , \*\*\*\* =  $P \leq 0,0001$  e ns = estatisticamente não significativo.

Comparação	30 min	60 min	90 min	150 min	180 min	200 min	240 min
Fotólise vs $g\text{-C}_3\text{N}_4$	ns	***	***	***	****	****	****
Fotólise vs $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cl}$	ns	**	**	***	***	****	****
Fotólise vs $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Nb}$	ns	*	**	***	***	***	***
Fotólise vs $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$	**	****	***	***	***	****	****
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ vs $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cl}$	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ vs $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns

g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> vs g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	ns						
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Cl vs g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ns						
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Cl vs g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	ns						
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> vs g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	*	ns	ns	ns	ns	ns	ns

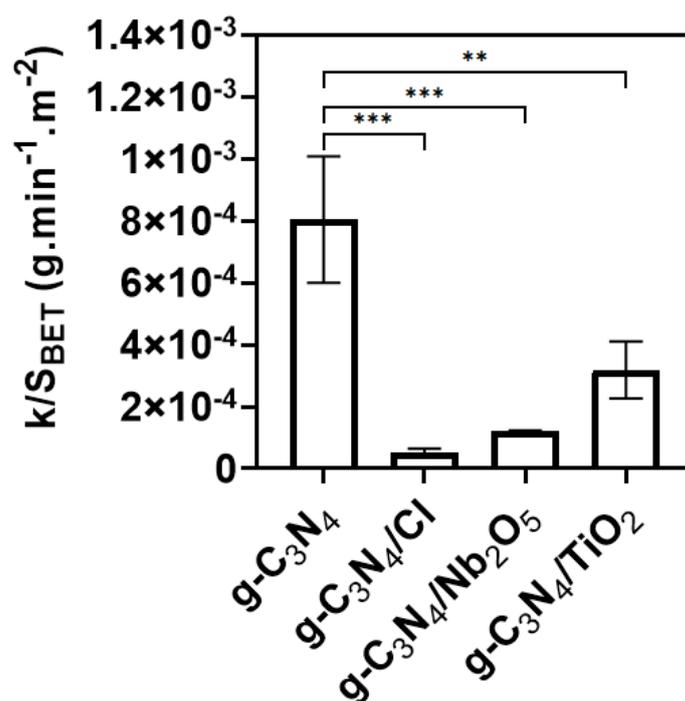
**Tabela 4:** Constante cinética (k) para cada fotocatalisador (média +/- DP), obtida ao longo do tempo total de ocorrência (4 horas), seguindo um modelo de pseudo-primeira ordem.

Fotocatalisador	k (min <sup>-1</sup> )
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	0,0062 +/- 0,0016
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Cl</b>	0,0049 +/- 0,0010
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,0046 +/- 0,0001
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub></b>	0,0052 +/- 0,0015

Ao comparar dois fotocatalisadores com diferentes constantes cinéticas para uma determinada reação, pode parecer que um fotocatalisador é mais eficiente do que o outro simplesmente porque tem uma constante cinética mais elevada. No entanto, esta comparação não leva em conta o fato de os catalisadores poderem ter diferentes áreas de superfície disponíveis para a ocorrência da reação. Dessa forma, a normalização da constante cinética por área de superfície serve como um método valioso para comparar eficazmente diferentes fotocatalisadores (LI et al., 2015). Essencialmente, permite considerar a atividade catalítica em relação à quantidade de superfície ativa disponível para que a reação ocorra. Este processo de normalização proporciona uma comparação justa entre os fotocatalisadores, revelando a sua eficiência numa base de área de superfície por unidade. Em outras palavras, permite avaliar a eficácia de cada fotocatalisador na catalisação da reação, tendo em conta a quantidade de superfície ativa que oferece.

Conforme mostrado na Figura 14, o valor da constante cinética normalizada obtida para a amostra g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é estatisticamente diferente dos outros três fotocatalisadores, enquanto estes três não apresentaram valores

estatisticamente diferentes entre si. Em outras palavras, apesar das rotas modificadas com cloro, nióbio e  $\text{TiO}_2$  exibirem valores de área superficial mais elevados que o  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , seus desempenhos fotocatalíticos deveriam ter sido maiores se a área superficial fosse o fator crucial relacionado à maior degradação do diclofenaco. Comportamentos semelhantes foram encontrados em várias outras aplicações de fotocatalise, como na investigação do efeito da temperatura de calcinação em fotocatalisadores à base de  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  (FALK et al., 2000) visando a decomposição do azul de metileno, na investigação de fotocatalisadores  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  preparados através de um procedimento hidrotérmico (MIZINANI et al., 2014), na degradação de substâncias gasosas em filmes nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$ , e também na produção de hidrogênio empregando  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  orgânico (LI et al., 2015).



**Figura 14:** Constante específica normalizada pela área superficial ( $k/S_{\text{BET}}$ ).

Nesse sentido, as propriedades dos fotocatalisadores foram correlacionadas com a degradação (após 240 minutos), a constante cinética e a constante cinética normalizada pela área superficial (Tabela 5). Observando os dados, torna-se evidente que à medida que o potencial zeta aumenta (aproximando-se de zero), são obtidos valores de degradação mais elevados.

No entanto, o efeito das cargas superficiais também precisa ser analisado em relação ao pH da solução (discutido abaixo). Nenhuma correlação emergiu com a constante cinética. Por outro lado, a constante cinética normalizada foi correlacionada com o diâmetro dos poros, indicando que, entre os fotocatalisadores estudados, maiores tamanhos de poros podem acelerar as taxas de distribuição. Esta característica foi especialmente relevante na amostra g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

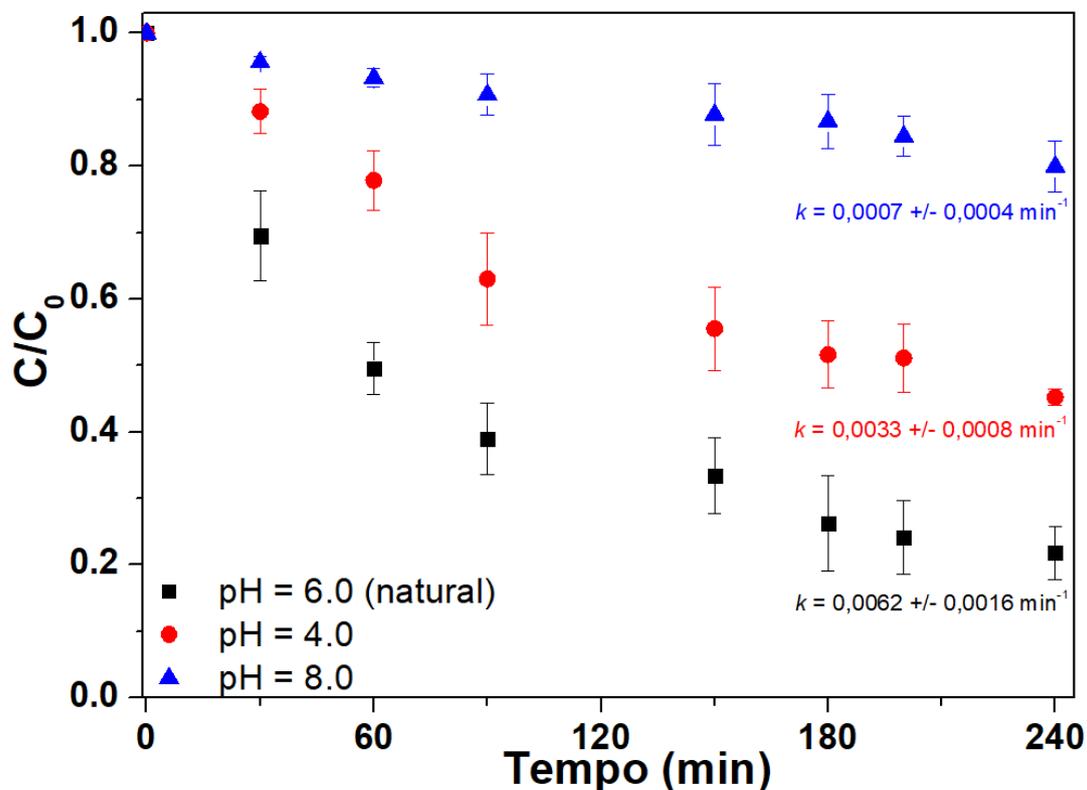
**Tabela 5:** Parâmetros correlacionados com a degradação do diclofenaco (após 240 minutos).

	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro dos poros (nm)	Tamanho da partícula (nm)	Potencial Zeta (mV)	Bandgap (eV)
<b>Degradação (após 240 min)</b>	0,4927	0,6521	0,3105	0,4092	<b>0,0357 (*)</b>	0,6570
<b>Constante cinética</b>	0,4096	0,5739	0,1322	0,0559	0,4000	0,7198
<b>Constante cinética normalizada</b>	0,2462	0,3764	<b>0,0454 (*)</b>	0,1196	0,5201	0,5496

### 4.3 Degradação fotocatalítica com variação de pH

O pH da solução pode influenciar o desempenho fotocatalítico. Dado que os resultados não indicaram diferença estatística no desempenho de degradação do diclofenaco, e também que houve variação estatística na análise da constante cinética normalizada, a variação do pH foi realizada apenas para a amostra g-

C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Fig. 15). Esta decisão foi tomada devido à sua simplicidade e disponibilidade de recursos para esta síntese.



**Figura 15:** Efeito do pH inicial na fotodegradação do diclofenaco e na constante cinética utilizando o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. C<sub>0</sub>= 20mg/L; C<sub>cat.</sub> = 600mg/L; irradiação = 40 W/m<sup>2</sup> UVA, 245 W/m<sup>2</sup> VIS). As barras representam o erro padrão.

Conforme visto na Figura 7, o pH natural da solução de diclofenaco (pH = 6,0) apresentou o melhor desempenho fotocatalítico. Em comparação, uma diminuição no pH resultou numa redução de 44% na degradação (em pH = 4,0), enquanto um aumento no pH causou uma diminuição ainda mais substancial, com a degradação caindo em 290% (em pH = 8,0).

A partir do diagrama de especificação do diclofenaco, pode-se observar que mais de 50% do composto em solução carrega carga negativa quando pH > pK<sub>a</sub> (=4,0) (LARA-PÉREZ et al., 2020), demonstrando que o diclofenaco forma íons quando o pH da solução excede seu pK<sub>a</sub>. Como mostrado em Figura 15, o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> apresentou um pH<sub>pcz</sub> = 5,8. Assim, dentro da faixa de pH de 4,0 a 5,8, ocorre atração eletrostática, resultando potencialmente em uma interação entre g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e o diclofenaco. Isto explica a razão do desempenho intermediário em

pH = 4,0 ser favorecido, pois é beneficiado pela interação eletrostática entre o diclofenaco carregado com carga negativa e a superfície positiva do fotocatalisador. Em pH = 6,0, a superfície do fotocatalisador está próxima do seu ponto de carga zero, resultando em maior eficiência fotocatalítica. Em contrapartida, a repulsão eletrostática intensifica-se em pH = 8,0, pois tanto a molécula quanto o fotocatalisador apresentam predominantemente cargas negativas, resultando em desempenho reduzido.

A comparação estatística entre os 3 testes de variação de pH é mostrada em Tabela 6. Pode-se observar que os resultados de degradação em pH = 6 são estatisticamente diferentes em quase todos os tempos de análise quando comparados aos resultados obtidos em pH = 8, sendo a única exceção o tempo inicial de 30 min. Resultado semelhante foi obtido ao comparar os valores de degradação em pH = 6 com aqueles em pH = 4; entretanto, nenhuma diferença estatística foi observada nos momentos de 90 e 150 minutos. Além disso, foi possível observar diferenças estatísticas entre os valores médios da constante cinética nos testes realizados em pH = 6 vs. pH = 4 ( $P < 0,05$ ) e pH = 6 vs. pH = 8,0. Por outro lado, não foi observada diferença estatística na média das constantes cinéticas quando comparados os resultados em pH = 4 versus pH = 8.

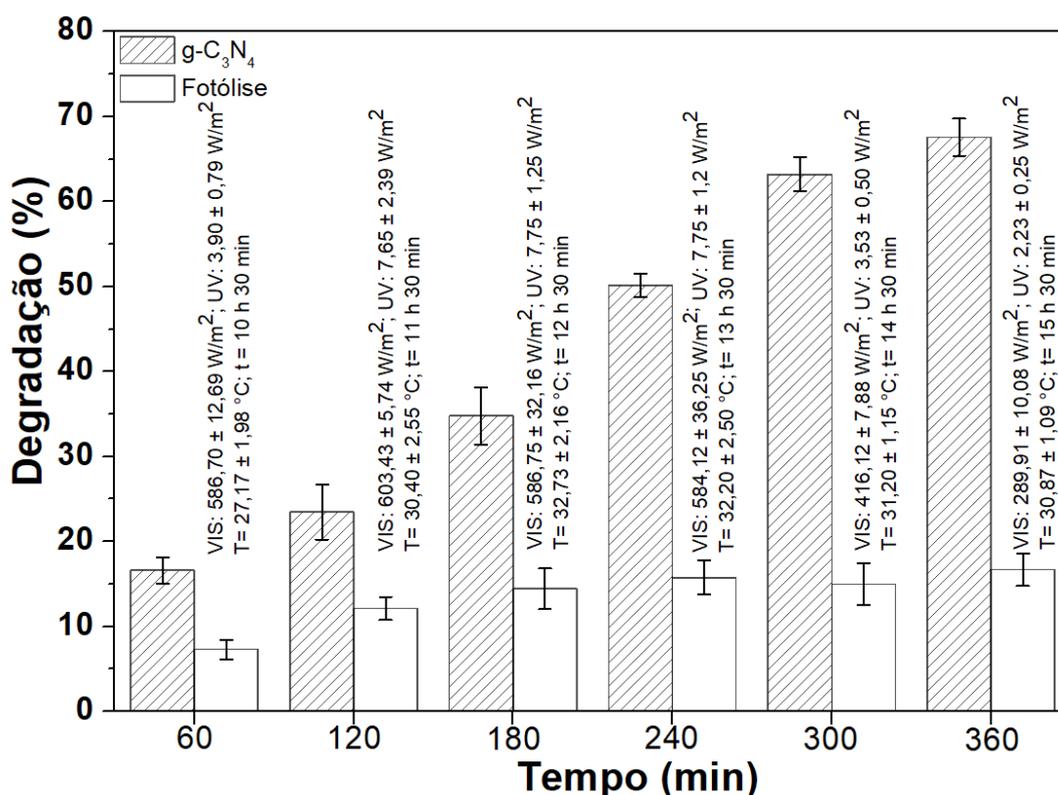
Levando em consideração os resultados acima, podemos concluir que o fotocatalisador g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> não modificado é suficiente para promover a degradação do diclofenaco no pH natural da solução. Portanto, testes com luz solar natural foram realizados utilizando este fotocatalisador.

**Tabela 6:** Teste de Tukey para os valores médios de concentração obtidos na avaliação do pH inicial utilizando g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, onde \* =  $P \leq 0,05$ , \*\* =  $P \leq 0,01$ , \*\*\* =  $P \leq 0,001$ , \*\*\*\* =  $P \leq 0,0001$  e ns = estatisticamente não significativo.

<b>Comparação entre pares</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>90</b>	<b>150</b>	<b>180</b>	<b>200</b>	<b>240</b>
	<b>min</b>						
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> pH 6 vs. g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> pH 4	ns	**	ns	ns	*	****	*
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> pH 6 vs. g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> pH 8	ns	***	***	****	****	****	****
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> pH 4 vs. g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> pH 8	ns	ns	*	*	**	ns	***

#### 4.4 Degradação fotocatalítica sob irradiação de luz solar natural

A eficiência de degradação do diclofenaco sob irradiação solar natural é apresentada na Figura 16. Ao longo de todo o teste, o desempenho do fotocatalisador excedeu o da fotólise. A degradação máxima alcançada pelo  $g-C_3N_4$  foi de 67,55% após 6 horas de ocorrência ( $k = 0,0033 \pm 0,00012 \text{ min}^{-1}$ ), correspondendo a quatro vezes o valor obtido por fotólise. Embora o desempenho seja inferior em comparação com os valores sob luz artificial, este resultado destaca claramente a capacidade do fotocatalisador de aproveitar a luz solar natural para a degradação do composto farmacêutico.



**Figura 16:** Eficiência da degradação do diclofenaco (fotólise e  $g-C_3N_4$ ) ao longo de 6 horas através de luz solar natural.  $C_0 = 20 \text{ mgL}^{-1}$ ;  $C_{\text{cat.}} = 600 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $\text{pH}_0 = 6.2 \pm 0.2$ . Para cada tempo de teste houve a respectiva coleta da alíquota em um tempo (t), o registro da média da temperatura (T) e a média das intensidades das radiações visíveis (VIS) e ultravioleta (UV).  $\text{pH}_0 = 6.2 \pm 0.2$ . As barras e o sinal  $\pm$  indicam o desvio-padrão.

A Tabela 7 apresenta os resultados da avaliação estatística (teste t) para o conjunto de parâmetros analisados (radiação VIS, radiação UV, temperatura e manipulação do medicamento obtido pela fotólise e pelo fotocatalisador) para pares sequenciais de tempo de fotocatalise. Curiosamente, a degradação durante a fotólise não foi estatisticamente significativa entre tempos de ocorrência de 180 a 300 min. Por outro lado, foram observadas diferenças estatísticas em todos os tempos de análise quando o fotocatalisador foi incluído.

É importante notar que entre 240 e 360 minutos, há uma diminuição notável no fluxo de energia tanto para a radiação visível quanto para a radiação ultravioleta (Figura 16) sendo estatisticamente significativo (ver Tabela 7. Portanto, estes resultados sugerem que o desempenho do fotocatalisador tende a melhorar ao longo do tempo, mesmo sob condições de incidência reduzida de radiação nas últimas duas horas do teste. Esta tendência também é evidente na degradação sob condições de fotólise na última hora de teste ( $P \leq 0,05$ ); porém, na presença do fotocatalisador, essa tendência torna-se ainda mais relevante ( $P \leq 0,01$ ). O efeito potencial positivo da radiação solar também pode ser observado através da degradação, principalmente com o uso do fotocatalisador (ver Tabela 8,  $P \leq 0,001$ ). Além disso, foram observadas diferenças estatísticas significativas de temperatura em alguns pontos de coleta. Porém, considerando o limite máximo atingido ( $32,8^{\circ}\text{C}$ ), desde que a variação de temperatura não seja muito elevada, é bastante consolidado na literatura que fotocatalise é minimamente afetada por este parâmetro (HERRMANN et al, 2010; TRAN et al. 2023).

**Tabela 7:** teste t para o parâmetro analisado durante a fotocatalise solar (radiação VIS, radiação UV, temperatura e degradação do diclofenaco) obtidos através de fotólise e fotocatalise para pares sequenciais de tempo de fotocatalise, onde \* =  $P \leq 0,05$ , \*\* =  $P \leq 0,01$ , e ns = diferença não significativa.

	Degradação do diclofenaco		radiação VIS	radiação UV	Temperatura
	Fotólise g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>				
60 min vs 120 min	**	*	ns	ns	ns
120 min vs 180 min	ns	*	ns	ns	**
180 min vs 240 min	ns	**	ns	*	ns
240 min vs 300 min	ns	**	*	**	ns
300 min vs 360 min	*	**	**	*	*

**Tabela 8:** Correlação de Pearson entre valores de degradação e energia absorvida. Onde \* =  $P \leq 0,05$ , \*\* =  $P \leq 0,01$  e \*\*\* =  $P \leq 0,001$ .

Degradação	Radiação	
	VIS	UV
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,9853 (***)	0,9910 (***)
fotólise	0,9121 (*)	0,9194 (**)

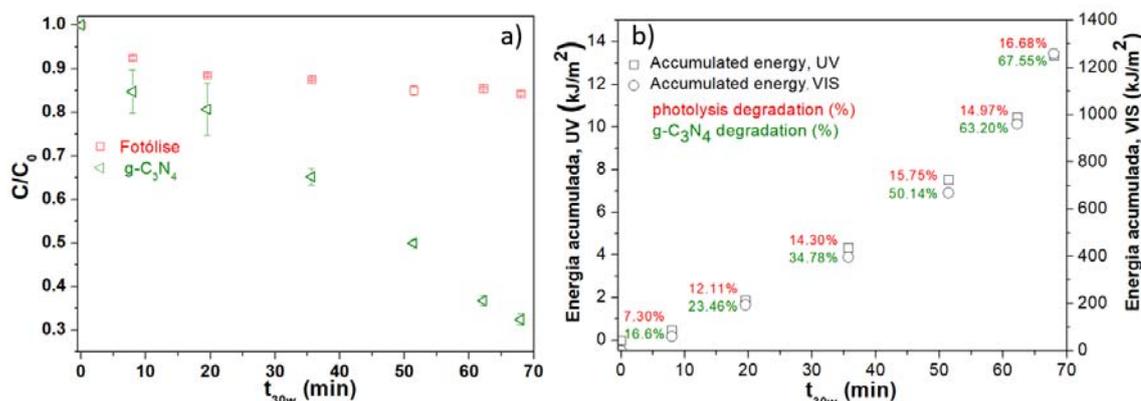
Recentemente, alguns autores investigaram a degradação do diclofenaco sob radiação solar natural. Por exemplo, (BANIAMER et al., 2018) sugeriu que a degradação atingiu o equilíbrio durante os primeiros 180 minutos. Posteriormente, tornou-se mais lento quando ZnO ou V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram usados como fotocatalisador. Sob pH = 6,0 (o usado na degradação com luz natural), os autores relataram que a eficiência de degradação variou de 20% (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 200 mg/L) a 40% (ZnO, 400 mg/L). Em ambos os casos, o tempo de irradiação foi de 3 horas e a concentração inicial de diclofenaco foi de 300 mg/L. Mais recentemente, o polímero à base de heptazina ligado à oxigênio ou nitrogênio combinado com TiO<sub>2</sub> alcançou uma taxa cinética de 0,06 min<sup>-1</sup> usando uma concentração de 400 mg/L (ZHANG et al., 2021). ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/pontos de carbono (*quantum dots*) foram estudados por YANG et al. (2021), no qual os autores

afirmaram 100% de degradação em 12 minutos para uma concentração inicial de 10 mg/L. Como pode ser observado, existe uma grande variação de valores de distribuição entre os autores.

A comparação direta usando luz solar natural é muitas vezes difícil porque ocorre a influência das concentrações iniciais do medicamento e do fotocatalisador. Além disso, a intensidade da radiação solar é influenciada por vários fatores, incluindo a estação do ano, localização geográfica, hora do dia e condições climáticas. Conseqüentemente, vários pesquisadores (NAVARRO et al., 2009; JIMÉNEZ et al., 2010; MIRALLES-CUEVAS et al., 2014; LUMBAQUE et al., 2021) têm sugerido incorporar um ajuste matemático nos experimentos usando o conceito de "tempo normalizado de iluminação" ( $t_{30w}$ ) (Eq. 4).

Como visto na Figura 17a, o tempo de iluminação necessário para degradação de 67% foi de 68 minutos, atingindo valores acumulados de energia UV e VIS de 13,44 e 1259  $\text{KJm}^{-2}$ , respectivamente (Figura 17b). Durante o mesmo período de tempo, apenas 17% de degradação foi alcançado pela fotólise, sendo necessária uma quantidade equivalente de energia acumulada para esta menor eficiência.

Trabalhos recentes investigaram os efeitos do  $t_{30w}$  na fotocatalise, sendo possível notar uma amplitude de valores, dependendo sobretudo da molécula em exame. Por exemplo, LUMBAQUE et al (2021), afirmaram que o propranolol atingiu aproximadamente 20% de degradação para  $t_{30w} = 200$  min., enquanto a dipirona foi completamente degradada em menos de  $t_{30w} = 60$  min., ambos utilizando água destilada como solvente e um fotocatalisador proveniente de resíduos petroquímicos. MUSTAFA et al. (2023) relataram que cerca de 45% do diuron (concentração = 20 mg/L) foi degradado por um fotocatalisador solar heterogêneo ( $\text{TiO}_2$ ) com  $t_{30w} = 20$  min. Nesse sentido, os resultados apresentados neste estudo ( $t_{30w} = 68$  min; degradação de 67%) alinham-se com outros resultados de pesquisas, embora a faixa de eficiência varie consideravelmente.

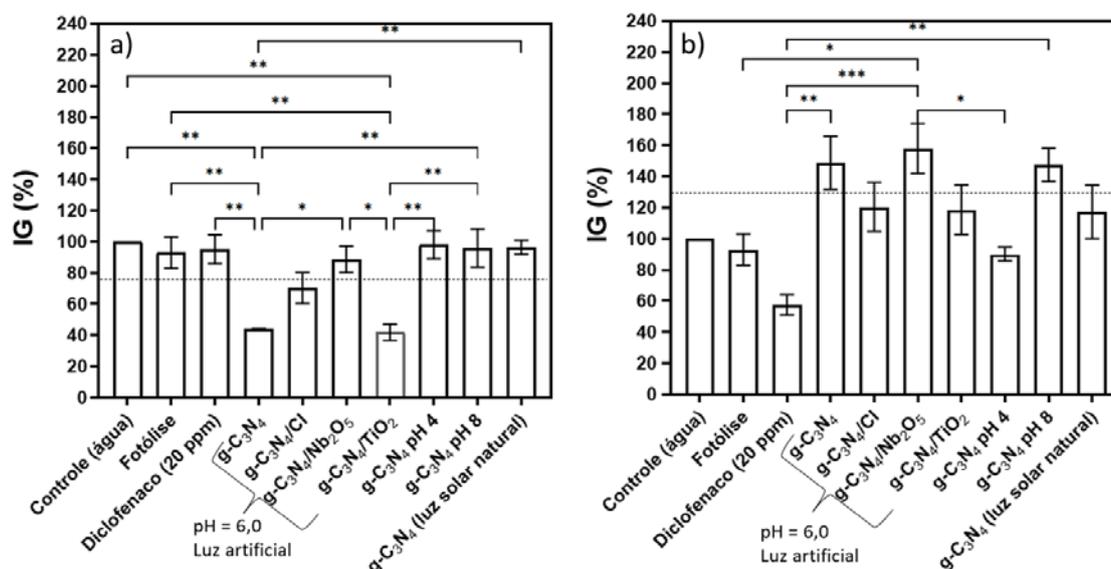


**Figura 17:** (a) Tempo de iluminação normalizado ( $t_{30w}$ ) e (b) energia acumulada (UV e VIS) para a degradação do diclofenaco por luz solar natural.

## 2.5 Fitotoxicidade

Ensaio de fitotoxicidade podem servir como uma ferramenta valiosa para fins de reutilização de água diretamente e/ou fertilizante líquido (RAVINDRAN et al., 2016; RUEDA MARQUES et al., 2020). A literatura aponta como ausência de substâncias fitotóxicas se  $IG \geq 80\%$  (ZUCCONI et al., 1985; Selim et al., 2011) enquanto que  $IG \leq 50\%$  é considerado altamente tóxico e não adequado para fins agrícolas (RAVINDRAN et al., 2016).

Para efeito de comparação, também são apresentados os resultados obtidos do controle, da fotólise e do diclofenaco (20 ppm) ausente de tratamento. Os valores de IG obtidos com sementes de alface e pepino para a fotocatalise ao final do estudo são apresentados na Figura 18. O IG médio para todos os tratamentos avaliados (excluindo o controle, indicado pela linha tracejada na Figura 18) com as sementes de pepino e alface foram 77% e 128%, respectivamente. Consequentemente, pode-se inferir que o valor médio do IG é superior ao que a literatura normalmente considera como ausência de substâncias fitotóxicas ( $IG \geq 80\%$ ) (ZUCCONI et al., 1985; RAVINDRAN et al., 2016; SELIM et al., 1985; RAVINDRAN et al., 2016; SELIM et al., 2011; RAVINDRAN et al., 2016) para sementes de alface, mas isso não é aplicável para as sementes de pepino.



**Figura 18:** Índice de germinação obtido com sementes de pepino (a) e sementes de alface (b) para a fotocatalise do diclofenaco ao final do teste. As barras representam os erros padrão das estimativas ( $n = 3$ ). Todas as diferenças significativas foram testadas por Tukey HSD, onde  $* = P \leq 0,05$ ,  $** = P \leq 0,01$  e  $*** = P \leq 0,001$ . A linha horizontal tracejada representa a média de todas as amostras (excluindo o controle).

Observando os resultados exclusivamente para sementes de pepino (Figura 18a), é evidente que nenhum dos fotocatalisadores avaliados exibiu valores de IG estatisticamente mais elevados em comparação com o controle, fotólise ou diclofenaco. Dentre os fotocatalisadores, a rota modificada com nióbio apresentou menor fitotoxicidade (maior IG) e a única que apresentou  $IG \geq 80\%$ , embora tenha sido estatisticamente equivalente ao IG médio da amostra modificada com cloro. As amostras g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> apresentaram menor valor de IG em comparação ao controle, fotólise ou diclofenaco, indicando um potencial aumento da fitotoxicidade.

Interessantemente, o valor de IG para a amostra g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (com luz solar simulada) foi inferior ao teste de luz solar natural (Figura 18a), indicando que a incidência da luz solar natural pode diminuir a fitotoxicidade para esta semente, mesmo sem alterar o fotocatalisador. Porém, o desempenho do IG não é estatisticamente diferente dos testes com variação de pH (pH = 4 e pH = 8). Apesar da baixa degradação alcançada em pH = 8,0, a fitotoxicidade não foi

alterada nos três casos com alteração de pH. Além disso, semelhante ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, todos estes foram considerados com subprodutos não fitotóxicos.

Diferentemente do observado com sementes de pepino, a amostra g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> apresentou diferença estatisticamente significativa no IG médio em relação ao diclofenaco para as sementes de alface (Figura 18b), mas não foi observada diferença quando comparado ao resultado obtido com o ensaio de luz solar natural. Note-se também que a fotocatalise em pH = 8 produziu um dos valores médios de IG mais elevados, mas foi apenas estatisticamente diferente da fotólise (Figura 18b). A este respeito, podemos concluir que apesar de vários testes em que foi utilizada a amostra de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> não modificada (pH = 4, pH = 6, pH = 8 e sob luz solar natural), o valor médio de IG não é estatisticamente diferente entre todos esses ensaios de fotocatalise, apresentando média de 142,5% (Figura 18b).

Como tendência geral, os resultados demonstram que todos os fotocatalisadores são seguros para o crescimento natural das plantas, seja porque o IG ≥ 80% (com g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> para sementes de pepino sendo as exceções), ou porque não houve aumento da toxicidade quando comparada ao controle, embora as sementes de alface tenham apresentado resultados mais promissores. Estudos que avaliam a fitotoxicidade de fotocatalisadores à base de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ainda são limitados. No entanto, alguns deles também indicam o potencial de redução da fitotoxicidade. Por exemplo, BHOYAR et al. (2022) investigaram a fotooxidação do cloridrato de tetraciclina (TCH) usando um nitreto de carbono funcionalizado com 8-hidroxiquinolina isento de metal. O valor de IG para o crescimento de sementes de *Cicer arietinum* (grão-de-bico) após degradação pelo fotocatalisador foi de 92%, significativamente maior que a solução de TCH não tratada (19%). Além disso, MOREIRA et al. (2019) avaliaram a fotocatalise de micropoluentes orgânicos em águas residuais urbanas sob luz visível utilizando g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Os autores estudaram três sementes de plantas diferentes (*Sorghum saccharatum*, *lepidium sativum* e *Sinapis alba*). Experimentos de fitotoxicidade indicaram que a fotocatalise heterogênea não aumentou a fitotoxicidade.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho, quatro fotocatalisadores ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cl}$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ ) foram sintetizados com sucesso utilizando métodos simples. Todos os fotocatalisadores apresentaram absorção de luz visível para além de 400 nm, o que indica a sua capacidade de absorção à luz visível. Não foram observadas diferenças estatisticamente significativas no desempenho da degradação do diclofenaco entre os fotocatalisadores estudados dentro dos intervalos de tempo investigados (240 min). No entanto, a taxa constante específica normalizada por  $S_{\text{BET}}$  revelou que o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  não modificado exibiu uma constante cinética 4,9 vezes mais elevada em comparação com a média dos outros três fotocatalisadores. Este resultado sugere que o fotocatalisador  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  não modificado é adequado para promover a degradação do diclofenaco, sem a necessidade de fabricação de heterojunções ou dopagem com cloro. No entanto, este estudo apresenta limitações que podem ser exploradas em investigações futuras, tais como a avaliação da mineralização, a degradação de outros fármacos e diferentes condições experimentais.

A eficiência da degradação do diclofenaco sob irradiação de luz solar natural utilizando  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  não modificado mostrou que o tempo de iluminação normalizado ( $t_{30w}$ ) necessário para uma degradação superior a 67% foi de 68 minutos, atingindo valores acumulados de energia UV e VIS de 13,44 e 1259  $\text{KJ.m}^{-2}$ . Apesar da eficácia reduzida em comparação com os resultados obtidos sob luz solar artificial, a fotocatalise sob luz solar natural evidencia a capacidade do fotocatalisador  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  para a degradação do diclofenaco em condições com luz natural.

Relativamente à avaliação da fitotoxicidade, foram realizados 14 ensaios utilizando os quatro fotocatalisadores e duas variedades de sementes (pepino e alface). Com algumas exceções (nomeadamente  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cl}$  e  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ , mas apenas para as sementes de pepino), todos os ensaios indicaram que os subprodutos resultantes da fotocatalise do diclofenaco, quer sob luz solar artificial quer natural, não foram fitotóxicos. Este fato foi evidenciado

por índices de germinação superiores a 80%, sugerindo a potencial utilização dos subprodutos da reação em reuso de água ou irrigação.

## REFERÊNCIAS

- ABEGA, A. V.; MARCHAL, C.; DZIURLA, M.-A.; DANTIO, N. C. B. et al. Photocatalytic enhancement of bulk gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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.
- ACUÑA, A., A. GINEBREDA, J.R. MOR, M. PETROVIC, S. SABATER, J. SUMPTER, D. BARCELÓ, Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example. **Environment International**, v.85, p.327-333, 2015.
- ALVARINO, T; LEMA, SSJ; OMIL, F. 2018. Understanding the sorption and biotransformation of organic micropollutants in innovative technologies for biological wastewater treatment. **Science Total Environment**, v.615, n.1, p.297-306, 2018.
- AMETA, S.C., Chapter 1 - Introduction, in: S.C. Ameta, R. Ameta (Eds.) **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment**, Academic Press, p. 1-12, 2018.
- AN, J.; ZHANG, G.; ZHENG, R.; WANG, P. Removing lignin model pollutants with BiFeO<sub>3</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> compound as an efficient visible-light-heterogeneous Fenton-like catalyst. **Journal of Environmental Sciences**, 48, p. 218-229, 2016/10/01/ 2016.
- ANTONOPOULOU, Maria; KOSMA, Christina; ALBANIS, Triantafyllos; KONSTANTINOU, Ioannis. An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. **Science of The Total Environment**, v.765, p.144163, 2021.
- BATISTA, J. A. F. P., C.M., Mendes, J., Silva, M.C.G.S; Escobar, C.C. Fotocatalisadores à base de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na degradação de compostos farmacêuticos. In: ATENA (Ed.). **Soluções inovadoras em engenharia sanitária e ambiental**. Ponte Grossa, PR, 2023.

BI ESCHER, Beat; BAUMGARTNER, Rebekka; KOLLER, Mirjam; TREYER, Karin; LIENERT, Judit; MCARDELL, Christa S. Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater. **Water Research**, v.45, n.1, p.75-92, 2010.

CARRARO, Elisabetta; BONETTA, Silvia; BONETTA, Sara. Hospital wastewater: existing regulations and current trends in management. **The Handbook of Environmental Chemistry**, volume 60, n.1, p.1-16, 2018.

COULTER J. B.; BIRNIE D. P. Assessing Tauc Plot Slope Quantification: ZnO Thin Films as a Model System. **Physica Status Solidi (b) – Basic Solid State Physics**, v. 12, p. 1-7, 2017

COUTO, Carolina F.; LANGE, Lisete C. ; AMARAL, Miriam C.S. Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants—A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, p.100927, 2019.

DHARMA, Hadi Nugraha Cipta; JAAFAR, Juhana; WIDIASTUTI, Nurul; MATSUYAMA, Hideto; RAJABSADDEH, Saied; OTHMAN, Mohd Hafiz Dzarfan; RAHMAN, Mukhlis A.; JAFRI, Nurul Natasha Mohammad; SUHAIMIN, Nuor Sariyan ; NASIR, Atikah Mohd ; ALIAS, Nur Hashimah. A Review of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>)-Based Photocatalyst for Oilfield-Produced Water Treatment. **Membranes**, v.12, p. 345, 2022.

DONG, S.; ZENG, Z.; CAI, W.; ZHOU, Z. et al. The zeta potentials of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanoparticles: Effect of electrolyte, ionic strength, pH, and humic acid. **Journal of Nanoparticle Research**, 21, n. 11, p. 233, 2019/11/09 2019.

DONG, Guoping; ZHANG, Yuanhao; PAN, Qiwe; Qiu, Jiarong. A fantastic graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 20, p.33, 2014.

ÉDER CLÁUDIO LIMA, M. A. A.; MACHADO, a. F. M. Experimental Adsorption. In: CARLOS P. BERGMANN, F. M. M. (Ed.). **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. Switzerland: Springer International, 2015. cap. 4, p. 112.

ESCOBAR, Cícero Coelho; LANSARIN, Marla Azário; ZIMNOCH DOS SANTOS, João Henrique, Synthesis of molecularly imprinted photocatalysts containing low

TiO<sub>2</sub> loading: Evaluation for the degradation of pharmaceuticals, **Journal of Hazardous Materials**, v. 306, p. 359, 2016.

FALK, G. S.; BORLAF, M.; LÓPEZ-MUÑOZ, M. J.; RODRIGUES NETO, J. B. et al. Photocatalytic activity of nanocrystalline TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> obtained by a colloidal sol-gel route. **Ceramics International**, 44, n. 6, p. 7122-7127, 2018/04/15/ 2018.

FERREIRA, Meiriele Antunes ; SILVA, Gelson T.S.T. da; LOPES, Osmando F.; MASTELARO, Valmor R.; RIBEIRO, Caue; PIRES, Manoel J.M; MALAGUTTI, Andrea R.; AVANSI, Waldir; MOURAO, Henrique A.J.L. Fabrication of SrTiO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructures for visible light-induced photocatalysis. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.108, p.104887, 2020.

FATTA-KASSINOS, D; NIKOLAOU, A; IOANNOU-TTOFA, L. Advances in the analysis of methods for determining pharmaceutical residues in water and effluents. **Encyclopedia Environment Cura**, p.1-12, 2019.

FERREIRA, I. (2024). Censo 2022: rede de esgoto alcança 62,5% da população, mas desigualdades regionais e por cor e raça persistem Agência IBGE.

GAVRILESCU, Maria; DEMNEROVÁ, Katerina; AAMAND, Jeans; AGATHOS, Silva; FAVA, Fábio. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147-156, 2015.

GIANNAKOPOULOU, T.; PAPAILIAS, I.; TODOROVA, N.; BOUKOS, N. et al. Tailoring the energy band gap and edges' potentials of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts for NO<sub>x</sub> removal. **Chemical Engineering Journal**, 310, p. 571-580, 2017/02/15/ 2017.

GUO, Feng; LI, Mingyang; REN, Hongji; HUANG, Xiliu; SHU, Keke; SHI, Weilong; LU, Changyu. Facile bottom-up preparation of Cl-doped porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible light. **Separation and Purification Technology**, v.228, p.115770, 2019.

HAO, X.; JI, X.; ZHANG, Q. Effective improvement of the photocatalytic efficiency of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by a green hydrothermal treatment method. **Materials Letters**, 185, p. 29-31, 2016/12/15/ 2016.

HERNÁNDEZ-URESTI, D. B.; VÁZQUEZ, A.; SANCHEZ-MARTINEZ, D.; OBREGÓN, S. Performance of the polymeric g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst through the degradation of pharmaceutical pollutants under UV-vis irradiation. **Journal of**

**Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 324, p. 47-52, 2016/06/30/ 2016.

HERRMANN, Jean-Marie. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.216, p.85-93, 2010.

HUANG, Huang; WU, Jie; YE, Jian; YE, Tingjin; DENG, Jia; LIANG, Yongmei; M. Ines, P. Paolo, F. Roberto, S. Mohamed, Experimental studies on the effect of using phase change material in a salinity-gradient solar pond under a solar simulator, **Solar Energy**, 186 (2019) 335-346.

IBHADON, Alex Omo; FITZPATRICK, Paul. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, v.3, p.189-218, 2013.

KUMARI, H.; SONIA; SUMAN; RANGA, R. et al. A Review on Photocatalysis Used For Wastewater Treatment: Dye Degradation. **Water, Air, & Soil Pollution**, 234, n. 6, p. 349, 2023/05/26 2023.

LARA-PÉREZ, C.; LEYVA, E.; ZERMEÑO, B.; OSORIO, I. et al. Photocatalytic degradation of diclofenac sodium salt: adsorption and reaction kinetic studies. **Environmental Earth Sciences**, 79, n. 11, p. 277, 2020/06/03 2020.

LI, X.; MASTERS, A. F.; MASCHMEYER, T. Photocatalytic Hydrogen Evolution from Silica-Templated Polymeric Graphitic Carbon Nitride—Is the Surface Area Important? **ChemCatChem**, 7, n. 1, p. 121-126, 2015/01/01 2015.

LIU Wei. Occurrence, removal, and environmental risks of pharmaceuticals in wastewater treatment plants in south China. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v.12, n.7, p.2095-2201, 2018.

LUNARDI, C. N.; GOMES, A. J.; ROCHA, F. S.; DE TOMMASO, J. et al. Experimental methods in chemical engineering: Zeta potential. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 99, n. 3, p. 627-639, 2021.

MOHTAR, S. S.; AZIZ, F.; ISMAIL, A. F.; SAMBUDI, N. S. et al. Impact of Doping and Additive Applications on Photocatalyst Textural Properties in Removing Organic Pollutants: A Review. **Catalysts**, 11, n. 10, p. 1160, 2021.

MAZINANI, B.; MASROM, A. K.; BEITOLLAHI, A.; LUQUE, R. Photocatalytic activity, surface area and phase modification of mesoporous SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prepared by a one-step hydrothermal procedure. **Ceramics International**, 40, n. 8, Part A, p. 11525-11532, 2014/09/01/ 2014.

MONTALVO-HERRERA, T.; VALLEJO-MÁRQUEZ, J. C.; HERNÁNDEZ-URESTI, D. B.; SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, D. Enhanced visible light photoactivity of polymeric g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by twice exfoliation in the degradation of acetaminophen and ibuprofen. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 33, n. 20, p. 16210-16218, 2022/07/01 2022.

JI MUBEDI, Ji; DEVARAJAN, FAUCHEUR, N S. Le ;JK MPUTU, J K; ATIBU, EK; SIVALINGAM, P; PRABAKAR, K; MPIANA, PT; WILDI, W; POTÉ, J. Effects of untreated hospital effluents on the accumulation of Toxic metals in sediments of the receptor system under tropical conditions: the case of southern India and the Democratic Republic of Congo, **Chemosphere**, v.93, n.1, p.1070-1076, 2013.

JIMÉNEZ-SALCEDO, Marta; MONGE, Miguel ; TENA María Teresa. Photocatalytic degradation of ibuprofen in water using TiO<sub>2</sub>/UV and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/visible light: Study of intermediate degradation products by liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry. **Chemosphere**, v.215, p.605-618, 2019.

JIANG, X.; LI, J.; FANG, J.; GAO, L. et al. The photocatalytic performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from melamine hydrochloride for dyes degradation with peroxymonosulfate. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 336, p. 54-62, 2017/03/01/ 2017.

JIMÉNEZ, M.; OLLER, I.; MALDONADO, M. I.; MALATO, S. et al. Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water. **Catalysis Today**, 161, n. 1, p. 214-220, 2011/03/17/ 2011.

KHAN, Nadeem A.; VAMBOL, Viola; VAMBOL, Sergij; BOLIBRUKH, Borys; SILLANPAA, Mika; CHANGANI, Fazlollah; ESRAFILI, Ali; YOUSEFI, Mahmood. Hospital wastewater guidelines and legislation landscape around the world: a critical review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.9, n.5, 2021.

KHAN, Muhammad Tariq; SHAH, Izaz Ali; IHSANULLAH, Ihsanullah; NAUSHAD, Mu; ALI, Sharafat; SHAH, Syed Hassan Ali; MOHAMMAD, Abdul Wahab. Hospital wastewater as a source of environmental contamination: an overview of waste management practices management, environmental risks and treatment processes. **Journal of Water Process Engineering**, v.41, n.1, 2021.

KHALIL, Ahmed M E ; MEMON, Fayyaz A; TABISH, Tanveer A; FENTON, Ben; SALMON, Deborah; ZHANG Shaowei; Butler, David. Performance Evaluation of Porous Graphene as a Filter Media for the Removal of Pharmaceutical/Emerging Contaminants from Water and Wastewater. **Nanomaterials**, v.11, n.1, pages 79-79, 2021.

KHASAWNEH, Omar Fawzi Suleiman; PALANIANDY, Pugeseshwary. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants. **Process Safety and Environmental Protection**, v.150, p.532-556, 2021.

KONSTAS Panagiotis-Spyridon, KOSMA Christina, KONSTANTINOOU Ioannis, ALBANIS Triantafyllos. Photocatalytic Treatment of Pharmaceuticals in Real Hospital Wastewaters for Effluent Quality Amelioration. **Water**, v.11, n.10, p.2165, 2019.

KOSMA, CI; NANNOU, CI; BOTI, VI; ALBANIS, TA. Psychiatry and selected Metabolites in hospital and urban effluents: Occurrence, removal, bulk loading, seasonal influence and risk assessment. **Science Total Environment**, v.659, n.1, p.1473-1483, 2019.

KUMAR, Santosh; KARTHIKEYAN, Sekar; LEE, Adam F. G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Nanomaterials for Visible Light-Driven Photocatalysis. **Catalysts**, v.8, n.2, p.1-47, 2018.

LEE, Yunho; KOVALOVA, Lubomira; MCARDELL, Christa S; GUNTEN, Urs Von. Prediction of elimination of micropollutants during ozonation of a hospital wastewater effluent. **Water Research**, v. 64, n.1, p.134-148., 2014.

LIU, Xiao; TANG, Ru-Yi; XIA, Xue-Min; QIN, Yao-Yu; ZHANG, Xia. The study of visible-light photocatalytic degradation activity of Ag doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtained by heating process. **Materials Research Express**, v.7, n.11, p.115904, 2020.

LUMBAQUE, E. C.; SCHWEIGERT, C. E.; DOS SANTOS, L. O.; LAVAYEN, V. et al. Degradation of pharmaceuticals in wastewater matrices through solar light-driven photocatalyst prepared from petrochemical waste. **Environmental Science and Pollution Research**, 28, n. 19, p. 24124-24137, 2021/05/01 2021.

MIRALLES-CUEVAS, S.; AUDINO, F.; OLLER, I.; SÁNCHEZ-MORENO, R. et al. Pharmaceuticals removal from natural water by nanofiltration combined with advanced tertiary treatments (solar photo-Fenton, photo-Fenton-like Fe(III)–

EDDS complex and ozonation). **Separation and Purification Technology**, 122, p. 515-522, 2014/02/10/ 2014.

MOLE, Rachel A; BROOKS, Brian W. Global scanning of selective serotonin reuptake inhibitors: occurrence, wastewater treatment and hazards in aquatic systems. **Environmental Pollution**, V.250, n.1, p.1019-1031, 2019.

MORALES, Didier Ramírez; MORA, Mario Masís; SANDÍ, Wilson Beita; MORA, José R. Montiel; FERNÁNDEZ, Ericka Fernández; RIVERA, Michael Méndez; MORA, Víctor Arias, SALAS, Adrián Leiva; ALFARO, Laura Brenes; RODRÍGUEZ, Carlos E. Rodríguez. Pharmaceuticals in farms and surrounding surface water bodies: Hazard and ecotoxicity in a swine production area in Costa Rica. **Chemosphere**, v.272, p.129574, 2021.

NAVARRO, S.; FENOLL, J.; VELA, N.; RUIZ, E. et al. Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight. **J Hazard Mater**, 172, n. 2-3, p. 1303-1310, Dec 30 2009.

OLIVEIRA, Milina de ; FRIHLING, Breno Emanuel Farias; VELASQUES, Jannaina ; FILHO, Fernando Jorge Corrêa Magalhães ; CAVALHERI, Priscila Sabioni ; MIGLIOLO, Ludovico. Pharmaceuticals residues and xenobiotics contaminants: Occurrence, analytical techniques and sustainable alternatives for wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, v.705, p.135568, 2020.

ONG, Wee-Jung; TAM, Lling-Lling; Ng, un Hau; Yong, Siek-Ting. **Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability?** *Chemical Reviews*, v. 12, p.7179, 2016.

OSRAM, S. M. More than just light. Solutions in ultraviolet light. 100 Years of Innovation Osram. 2016. 24 p.

PATEL, M; KUMAR, R; KISHOR, K; MLSNA, T; PITTMAN, CU; MOHAN, D. Pharmaceuticals of emerging interest in aquatic systems: chemistry, occurrence, effects and removal methods. **Chemical Reviews**, v.119, n.1, p.3510-3673, 2019.

OUYANG, W.; JI, Y.; TAN, S.; TIAN, Q. et al. Visible-light-response g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@N,S-TiO<sub>2</sub> nanocomposites for superior photocatalysis and photoelectrochemical

performance. **Journal of Alloys and Compounds**, 866, p. 158964, 2021/06/15/ 2021.

PAPAMICHAIL, P.; NANNOU, C.; GIANNAKOUDAKIS, D. A.; BIKIARIS, N. D. et al. Maximization of the photocatalytic degradation of diclofenac using polymeric g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by tuning the precursor and the synthetic protocol. **Catalysis Today**, 418, p. 114075, 2023/06/01/ 2023.

PHONSIRI, Vanh; CHOI, Samuel; NGUYEN, Canh; TSAI, Yu-Li; COSS, Ron; KURWADKAR, Sudarshan T. Monitoring, occurrence and removal of selected pharmaceuticals in two different wastewater treatment plants. **SN Applied Sciences**, v.150, p.532-556, 2021.

QUADRA, Gabrielle Rabelo; SOUZA, Helena Oliveira; SANTOS COSTA, Rafaela; FERNANDEZ, Marcos Antonio, Do pharmaceuticals reach and affect the aquatic ecosystems in Brazil? A critical review of current studies in a developing country, **Environmental Science and Pollution Research**, 24, p. 1200, 2017.

QUADRO et al. **Manual de análises de águas e efluentes**. Pelotas: Editora UFPEL, 2016.

RAZALI, M. H.; MD FAUZI, M. A. F.; MOHD AZAM, B.; YUSOFF, M. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalyst for methylene blue photodegradation under visible light. **Applied Nanoscience**, 12, n. 11, p. 3197-3206, 2022/11/01 2022.

RICHARDSON, Susan D.; KIMURA, Susana Y. Water analysis: emerging contaminants and current issues. **Analytical Chemistry**, v.92, n.1, p. 473-505, 2020.

RUEDA-MARQUEZ, Juan José; LEVCHUK Irina; IBAÑEZ, Pilar Fernández; SILLANPÄÄ, Mika. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v.258, p.120694, 2020.

SATHISHKUMAR, Palanivel; MEENA, Ramakrishnan Anu Alias; PALANISAMI, Thavamani; ASHOKKUMAR, Veeramuthu; PALVANNAN, Thayumanavan; GU, Feng Long. Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota - a review. **Science of The Total Environment**, v. 698, p.134057, 2020.

SANTOS, Jéssica Torres, **Degradação de Diclofenaco de sódio pelos processos de ozonização e fotocátalise heterogênea**, in: Mestrado em Ciências Ambientais, UFPEL, Pelotas, 2022.

SATHISHKUMAR, Palanivel; MEENA, Ramakrishnan Anu Alias; PALANISAMI, Thavamani; ASHOKKUMAR, Veeramuthu; PALVANNAN, Thayumanavan; GU, Feng Long. Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota - a review. **Science of The Total Environment**, v.698, p.134057, 2019.

SINGH, G.; UBHI, M. K.; JEET, K.; SINGLA, C. et al. A Review on Impacting Parameters for Photocatalytic Degradation of Organic Effluents by Ferrites and Their Nanocomposites. **Processes**, 11, n. 6, p. 1727, 2023.

SOUZA, Fernanda Siqueira; FÉRRIS, Liliana Amaral, Hospital and Municipal Wastewater: Identification of Relevant Pharmaceutical Compounds, **Water environment research**, v. 88, p. 871, 2016.

THOMAS Arne; FISCHER Anna; GOETTMANN Frederic; ANTONIETTI Markus; Jens-Oliver MULLER; Robert SCHLOG; CARLSSON, Johan M. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. **Journal of Materials Chemistry**, v.18, p.4893-4908, 2008.

TRAN, NH; REINHARD, M; GIN, KY-H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants of different geographic regions-a review. **Water Research**, v.133, n.1, p.182-207, 2018.

ÜCKER, Cátia; RIENKE, Fábio; ANDRADE NETO, Nivaldo; SANTIAGO, Anderson; SIEBENEICHLER, Tatiane; RAUBACH, Cristiane; CAVA, Sergio, Influence of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystal structure on photocatalytic efficiency, **Chemical Physics Letters**, v. 764, p.138271, 2021.

VERLICCHI, P; AL, Aukidy; M; Zambello, E. Occurrence of com-libras in urban wastewater: removal, mass loading and environmental risk after secondary treatment – a review. **Science Total Environment**, v.429, n.1, p.123-155, 2012.

VIENO, Niina; SILLANPA, Mika. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatmentplant — A review. **Environment International**, v. 69, p. 28-39, 2014.

WANG, Junjie; HAO, Dong; YE, Jinhua; UMEZAWA, Naoto. Determination of Crystal Structure of Graphitic Carbon Nitride: Ab Initio Evolutionary Search and Experimental Validation. **Chemistry of Materials**, v.29, p.2694-2707, 2017.

World Health Organization. (2018, 22 de Fevereiro). 2017. Progress on drinking-water, sanitation and hygiene: 2017 update and SDG baselines.

XU, H. Y.; WU, L. C.; ZHAO, H.; JIN, L. G. et al. Synergic Effect between Adsorption and Photocatalysis of Metal-Free g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Derived from Different Precursors. **PLoS One**, 10, n. 11, p. e0142616, 2015.

XU, Shen; MA, Jie; RONGJI; PAN, Ke; MIAO, Ai-Jun. Microplastics in aquatic environments: occurrence, accumulation and biological effects. **Science of the Total Environment**, n. 703, p. 134699, 2020.

ZHANG, C.; LIU, J.; HUANG, X.; CHEN, D. et al. Multistage Polymerization Design for g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets with Enhanced Photocatalytic Activity by Modifying the Polymerization Process of Melamine. **ACS Omega**, 4, n. 17, p. 17148-17159, 2019/10/22 2019.

ZHENG, Y.; LIU, J.; LIANG, J.; JARONIEC, M. et al. Graphitic carbon nitride materials: controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis. **Energy & Environmental Science**, 5, n. 5, p. 6717-6731, 2012. 10.1039/C2EE03479D.

ZHENG, Qinmin; DURKIN, David P.; ELENEWSKI, Justin E.; SUN, Yingxue; BANEK, Nathan A.; HUA, Likun; CHEN, Hanning; WAGNER, Michael J.; ZHANG, Wen; SHUAI, Danmeng. Visible-Light-Responsive Graphitic Carbon Nitride: Rational Design for application Water Treatment, **Environmental Science Technology**, v. 50, 2016.

ZHOU, Shangbo; PAOLO, Carolina Di; WU, Xinda; SHAO, Ying; SEILER, Thomas-Benjamin; Henner HOLLERT, Henner. Optimization of risk assessment at the screening level and priority selection of emerging pollutants - The case of pharmaceuticals in European surface waters. **Environment International**, v.128, n.1, p.1-10, 2019.

ZHU, B.; XIA, P.; HO, W.; YU, J. Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. **Applied Surface Science**, 344, p. 188-195, 2015/07/30/ 2015.