

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Fotodegradação de Contaminantes Emergentes Por Catalisadores À Base de PHI (Poli Heptazina Imida).

Vitor Gabriel da Silva Pastana*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira

*** Bolsista CAPES**

São Carlos – SP

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Vitor Gabriel da Silva Pastana, realizada em 17/07/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira (UFSCar)

Profa. Dra. Nívea Cristina Guedes Munin (UFAM)

Prof. Dr. Fillipe Vieira Rocha (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

“Funny how all dreams come true...”

Sea, Eugene & Shoo.

AGRADECIMENTOS

A parte principal deste trabalho.

Primeiramente, a Deus, nosso Senhor, pelas bênçãos concedidas a mim e aos meus próximos. A Ele toda a honra e toda a glória.

Ao Prof. Ivo Teixeira pelo abraço de orientação em uma situação fora do comum, pela paciência e esmero para com os seus alunos. É sério. O seu cuidado e manejo comigo foi imprescindível para eu gostar ainda mais da inorgânica e me apaixonar pela catálise. É como se fosse uma reafirmação bondosa da minha formação e do que eu escolhi pra vida. Por mais professores assim.

Aos meus pais Simone e Jairo pelos encorajos e patrocínios e para a Tia Sônia pela preocupação e financiamentos. Para as minhas irmãs Carol e Eduarda, tivemos que nos separar para isso acontecer, e um dia espero que todos vocês compreendam que a minha ausência não foi apenas por motivos profissionais. Eu precisei sair de casa para viver. Eu precisei partir para me aproximar ainda mais de vocês.

Ao Prof. Jean Gallo pelo primeiro aceite de orientação e estabelecimentos.

Ao Msc. Marcos Augusto pelo braço direito nos passos iniciais e finais do mestrado. Quando eu crescer, quero ser igual o Sr.

Ao mestre José Lucas Vieira pela parceria, orientação, paciência, puxão de orelha e pelo cuidado na chegada a São Carlos.

Aos amigos do Lablvo pelas parcerias e ensinamentos. Vocês são aquele caso ímpar do destino para se encontrarem em vida e peregrinarem. Vocês são o momentroh.

À CAPES, pelo financiamento, ao Programa de Pós Graduação em Química da UFSCar pela oportunidade e à Prof^a. Roberta Urban por me ajudar a amarrar pontas soltas da pesquisa.

Àqueles que não contribuíram diretamente a este trabalho, mas que fazem de mim este ser tão feliz com a vida. E é isso breehs.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difração de Raios X
EROs	Espécies Reativas de Oxigênio
EXAFS	Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios-X Estendida
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HR-TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
LC-MS	Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas
LED	Light-Emitting Diode (Diodo Emissor de Luz)
PHI	Poli Heptazina Imida
PTI	Poli Triazina Imida
SACs	<i>Single-atom Catalysts</i>
TOC	Total Organic Carbon

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais testes fotocatalíticos realizados com a rifampicina e suas condições.	41
Tabela 2: Epítome dos principais resultados obtidos com a rifampicina.	46
Tabela 3: Epítome dos principais resultados obtidos com a tetraciclina.	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fontes e percursos de contaminantes farmacêuticos até o meio ambiente.	16
Figura 2: (a) Estruturas da Rifampicina e (b) Cloridrato de Tetraciclina, utilizadas nos ensaios.	19
Figura 3: Compêndio da fotocatalise e suas aplicações ao longo dos anos.....	20
Figura 4: Destaques das unidades básicas dos Nitretos de Carbono: (a) Unidades de triazina e (b) unidades de heptazina.....	22
Figura 5: Etapas da polimerização com vários precursores para a formação do nitreto de carbono sob aquecimento.....	22
Figura 6: Síntese ionotermal empregada para obtenção de estruturas PHI de nitretos de carbono. O precursor, melamina, e o sal utilizado NaCl estão na proporção 1:10. Após o tratamento térmico na mufla, íons Na ⁺ (em lilás) aparecem na estrutura do nitreto como <i>single-atoms</i>	23
Figura 7: Estrutura da Poli heptazina imida (PHI) com átomo de sódio (Na ⁺) coordenado.....	23
Figura 8: Estrutura da poli heptazina imida (PHI), as pontes de imida em destaque e o balanço de carga realizado pelos cátions suportados.....	24
Figura 9: Representação da geometria e estrutura eletrônica de nanopartículas, <i>clusters</i> e <i>single-atoms</i>	25
Figura 10: Mecanismo fotocatalítico básico de um semiconductor. A formação de EROs permite a degradação de poluentes orgânicos presentes na água de forma mais efetiva.	27
Figura 11: Esquema da troca de cátions ocorrida durante a agitação do catalisador com a solução do metal, resultando em estruturas de Fe-PHI.	29
Figura 12: Catalisadores sintetizados. Em (1), o Na-PHI utilizado para a troca catiônica com os subsequentes: (2), Fe-PHI 1%; (3), Fe-PHI 3%; (4) Fe-PHI 5%. ...	30

Figura 13: (a) Cloridrato de Tetraciclina retirado da cápsula do medicamento. Em (b) , o sólido da rifampicina + isoniazida após macerar (esquerda) e os cristais finais de rifampicina (esquerda).....	31
Figura 14: Soluções dos contaminantes em 50 mg/L. Rifampicina (1), Rifampicina em pH 3 (2) e Tetraciclina (3).....	31
Figura 15: Aparato do sistema reacional utilizado nos experimentos fotocatalíticos.	32
Figura 16: Difractogramas de raios-X do Na-PHI e Fe-PHI com diferentes concentrações de metal.	34
Figura 17: Imagens de HR-TEM para o (a) Na-PHI e (b) Fe-PHI.	35
Figura 18: (a) Espectros de FT-IR do Na-PHI e Fe-PHI. (b) espectros de FT-IR ampliados para uma melhor visualização dos deslocamentos das bandas relativas, indicando uma coordenação do metal central na estrutura do nitrato de carbono. ...	36
Figura 19: a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão com detector de alto ângulo em campo escuro do Fe-PHI mostrando single-atoms do metal (os átomos isolados são sinalizados pelos pontos claros na imagem); b) Transformada de Fourier dos espectros de EXAFS da borda k do Fe (azul) e seu ajuste de curva (vermelho) para Fe-PHI 0.1%.....	37
Figura 20: Espectro UV-Vis da rifampicina.....	38
Figura 21: Estrutura molecular da rifampicina.	38
Figura 22: Concentração da rifampicina decai de acordo com o tempo em que permaneceu irradiada em alíquotas de 20 minutos retiradas do meio reacional.....	39
Figura 23: Espectro UV-Vis da tetraciclina.	39
Figura 24: Curva da concentração inicial da solução de tetraciclina sobre a concentração medida no intervalo de tempo. O contaminante se mostrou resistente à remediação apenas com fotólise na luz visível.....	40
Figura 25: Amostras da solução de rifampicina pós fotólise. <i>Vials</i> 1, 2, 3, 4, 5 e 6 em tempos de 1h, 2h, 3h, 4h, 8h e 24h, respectivamente.....	41
Figura 26: Espectro UV-Vis da solução de rifampicina pré irradiação (linha laranja) e com 24h na presença de luz violeta (linha vermelha).	41

Figura 27: Em 120 min, fotólise da rifampicina (linha preta) e adsorção (10 min) e fotodegradação com Na-PHI (linha oliva).	42
Figura 28: Adsorção da rifampicina em Fe-PHI 3% em condições de pH neutro.	43
Figura 29: Sorção e fotodegradação da rifampicina utilizando diferentes concentrações de metal no catalisador.	44
Figura 30: Performance de sorção e fotodegradação da rifampicina em Fe-PHI 3% em ambientes de com diferentes pHs.	45
Figura 31: Alteração do pH do meio frente à massa de Fe-PHI.....	45
Figura 32: Sorção da tetraciclina em Fe-PHI 3% em uma janela de 120 minutos....	47
Figura 33: Fotodegradação da tetraciclina em 8h de reação e alíquotas de 60 min. A curva segue uma tendência de queda, sendo assim, tempos de reação maiores poderiam apresentar resultados mais promissores de fotorremediação.....	48
Figura 34: Análises de Carbono Orgânico Total da solução do contaminante rifampicina e pós adsorção com as respectivas massas de catalisador por 12h.....	50
Figura 35: Adsorção do Fe-PHI 3% junto ao contaminante na reação original (Sem luz) e em ciclos posteriores.....	52
Figura 36: Atividade do Fe-PHI 3% para a adsorção e fotodegradação da rifampicina em 4 ciclos reacionais.	52
Figura 37: Mecanismo hipotético para a degradação da rifampicina no meio reacional e possíveis subprodutos.	53
Figura 38: Mecanismo hipotético para a degradação da tetraciclina no meio reacional e possíveis subprodutos.	54

RESUMO

FOTODEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES POR CATALISADORES À BASE DE PHI (POLI HEPTAZINA IMIDA). A remediação de poluentes promovida por sistemas que sejam baratos e viáveis continua sendo um importante desafio na área de catálise. Nitretos de carbono aplicados em sistemas fotocatalíticos são uma classe de materiais promissores para a promoção de processos oxidativos avançados, com diversos estudos demonstrando seu potencial na remoção de contaminantes. No trabalho que se segue, rifampicina e tetraciclina, dois antibióticos de latente toxicidade humana e ambiental, foram fotodegradados/removidos por Fe-PHI, um nitreto de carbono cristalino com potenciais aplicações em reações oxidantes. A síntese do material seguiu os processos relatados na literatura. Diferente de outras ordens da classe, o PHI possui cátions inseridos entre as estruturas de heptazina, podendo ser trocados por outros metais de transição, estes sendo classificados em certos casos como *single-atoms*, sítios catalíticos com boa atividade e estabilidade. Os catalisadores obtidos tiveram sua estrutura analisada por DRX, FT-IR, HR-TEM (microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução) e EXAFS. Os contaminantes foram reservados em solução aquosa e suas respectivas fotodegradações/adsorções foram acompanhadas por espectroscopia na região do UV-Vis. Nos resultados preliminares, de adsorção em ausência de luz a rifampicina interagiu altamente com o Fe-PHI, principalmente em pH 3 (~80% de remoção), sendo a mesma quase 100% remediada na subsequente irradiação. Para a tetraciclina, uma vez mais duradoura no meio, obteve-se cerca de 65% de remediação em 8h de irradiação com Fe-PHI e pH neutro. Os ciclos do catalisador apresentaram contínua atividade, tanto de sorção quanto de fotorremediação. Com tal prolonga de sua atividade, além de sua síntese simples, os nitretos de carbono se mostraram promissores na aplicação de remoção dos contaminantes estudados.

Palavras-chave: Fotocatálise; Nitretos de carbono; *Single-atoms*; Rifampicina; Tetraciclina.

ABSTRACT

PHOTODEGRADATION OF EMERGING CONTAMINANTS BY PHI-BASED CATALYSTS (POLY HEPTAZINE IMIDE). The remediation of pollutants promoted by systems that are cheap and viable remains an important challenge in the field of catalysis. Carbon nitrides applied in photocatalytic systems are a promising class of materials for promoting advanced oxidative processes, with several studies demonstrating their potential in removing contaminants. In the work that follows, rifampicin and tetracycline, two antibiotics with latent human and environmental toxicity, were photodegraded/removed by Fe-PHI, a crystalline carbon nitride with potential applications in oxidative reactions. The synthesis of the material followed the processes reported in the literature. Unlike other orders of the class, the PHI has cations inserted between the heptazine structures, which can be exchanged for other transition metals, being classified in certain cases as *single-atoms*, catalytic sites with good activity and stability. The obtained catalysts had their structure analyzed by DRX, FT-IR, HR-TEM and EXAFS. Contaminants were reserved in aqueous solution and their respective photodegradations/adsorptions were monitored by spectroscopy in the UV-Vis region (~80% removal), being almost 100% remedied in the subsequent irradiation. Tetracycline, once more durable in the medium, displayed around 65% of remediation in 8 hours of irradiation with Fe-PHI and neutral pH. The catalyst recycles showed continuous activity, for both sorption and photoremediation. With such a prolonged activity, in addition to its simple synthesis, carbon nitrides have shown promise in the application of contaminant removal.

Keywords: Photocatalysis; carbon nitrides; *Single-atoms*; Rifampicin; Tetracycline.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	As Preocupações Vigentes da Química Ambiental.....	14
1.1.1	O Descarte Inadequado de Medicamentos	14
1.1.2	O Aumento da Resistência Bacteriana a Antibióticos	16
1.2	Contaminantes Emergentes	17
1.2.1	Rifampicina.....	17
1.2.2	Tetraciclinas	18
1.3	Fotocatálise Heterogênea	19
1.4	Os Nitretos de Carbono.....	21
1.5	Single-Atoms	24
1.5.1	Single-Atom Catalyst (SAC's)	25
1.6	Processos Oxidativos Avançados (POA's).....	26
2	OBJETIVOS	28
2.1	Objetivo Geral.....	28
2.2	Objetivos Específicos.....	28
3	SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	29
3.1	Preparo do Na-PHI e troca catiônica.....	29
3.2	Solução dos substratos	30
3.3	Testes Fotocatalíticos	32
3.4	Instrumentação	32
4	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES E TESTES FOTOCATALÍTICOS	
	34	
4.1	Caracterização dos Na-PHI e Fe-PHI.....	34
4.2	Fotólise da rifampicina.....	37
4.3	Fotólise da tetraciclina	39

4.4	Testes Fotocatalíticos dos Contaminantes	40
4.4.1	Influência da concentração de Ferro.....	43
4.4.2	Conduta de adsorção da Tetraciclina	46
4.4.3	Fotodegradação da Tetraciclina.....	47
4.5	Análises de Total Organic Carbon para Rifampicina.....	49
4.6	Reuso do Catalisador	51
4.7	Possíveis rotas de degradação dos contaminantes	53
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1 INTRODUÇÃO

1.1 As Preocupações Vigentes da Química Ambiental

Os impactos ambientais de novas tecnologias e comportamentos em sociedade costumam não ser imediatamente evidentes. Enquanto a população mundial expande, também cresce com ela o paradoxo de que tecnologias correntes contribuem diretamente a tais impactos, mas que além de necessárias, ajudam a compreender e mitigar essas consequências. Uma vertente dos estudos em química ambiental/verde tem a preocupação de desenvolver tecnologias e processos incapazes de causar impactos. Exemplificando, antes da redistribuição da água de estações de tratamento urbano à rede, a mesma passa por etapas de descontaminação. Uma técnica largamente utilizada é a fotodegradação de moléculas orgânicas no meio aquoso através de luz ultravioleta (UV). Em alguns casos, apenas o emprego de luz não é suficiente para a remediação desejada [1-3], sendo necessário o encontro de novas alternativas. Estando a fotodegradação no rol das estratégias aplicadas mais limpas e de menor impacto, os estudos da química ambiental entram para somar e encontrar metodologias tão (ou mais) positivas quanto.

O controle, remediação e extinção de contaminantes e poluentes é tendência de estudos científicos há décadas. Efeitos nocivos a humanos e meio ambiente é um estímulo à procura de soluções. Esta categoria consiste basicamente de resíduos de produtos farmacêuticos, cosméticos, surfactantes, industriais, pesticidas e fertilizantes. Segundo a Environmental Protection Agency, dos EUA, rejeitos (em sua terminologia geral) são perigosos se representarem uma ameaça substancial à saúde humana ou ao meio ambiente. Tais definições pouco específicas tornam o processo de regulação mais limitado e lento, e a burocracia de inclusão de um novo contaminante/polvente a bancos de dados resultam em ineficiência do seu respectivo controle [4, 5].

1.1.1 O Descarte Inadequado de Medicamentos

O consumo de antibióticos segue uma escalada a nível global. Apesar da regulação destas drogas diferir entre os países, os principais responsáveis por este aumento foram as nações pobres ou em desenvolvimento, articulado ao aumento gradual do poder de compra destas populações, isto é, maior facilidade de acesso. Estes precedentes são originadores de problemas em cadeia. Um maior alcance a

estes remédios leva a um uso irrefletido dos mesmos, complexa os processos de controle e descarte adequados, o que demanda políticas públicas, torna comum sua presença no lixo doméstico, córregos urbanos e esgoto, e atiza preocupações com compostos perigosos ao ambiente e saúde pública, além de potencial aumento de resistência microbiana e bacteriana a antibióticos vigentes [4, 5].

Além das conhecidas aplicações de antibióticos na medicina comum, os mesmos são utilizados na criação animal como promotor do crescimento ou preventor de doenças. Nasce aí um problema. Os antibióticos podem ser encontrados em águas naturais, por exemplo, devido ao escoamento agrícola ou descarte impróprio [6, 7].

O descarte inadequado de medicamentos é uma preocupação significativa que pode levar a problemas de saúde e contaminação ambiental. O descarte impróprio de medicamentos por consumidores ao redor do mundo, incluindo a excreção dos ingeridos, podem aumentar o risco de toxicidade ambiental e afetar adversamente o meio ambiente [8]. O despojo impróprio desses produtos também pode levar a problemas de saúde e contaminações ambientais. Exemplos de descarte inadequado incluem armazená-los além da data de validade, jogá-los no vaso sanitário ou na pia, prática comum, no lixo doméstico ou deixá-los no meio ambiente. Estudos demonstraram que há falta de conhecimento e conscientização entre o público sobre os métodos adequados de eliminação [9, 10].

As agências de normas ambientais possuem uma ineficiência na introdução de novos produtos químicos para regulamento. Agências reguladoras desempenham um papel crítico na garantia da segurança e eficácia de novos produtos químicos introduzidos no mercado, incluindo o rastreio, desenvolvimento de estratégias de mitigação e estabelecimento de valores máximos que determinada substância pode ser encontrada em meios naturais, por exemplo. Razões para tal inércia podem incluir: avaliação de risco inadequada por parte da indústria, quando as agências reguladoras não realizam avaliações de risco completas e abrangentes de novos perigos, isso pode resultar na subestimação dos riscos potenciais associados a essas substâncias; a lentidão e burocracia do processo regulatório; influência da indústria e conflitos de interesse, priorizando considerações econômicas; e dados insuficientes para avaliar os perigos de novas substâncias [4]. Os contaminantes emergentes adentram esta última.

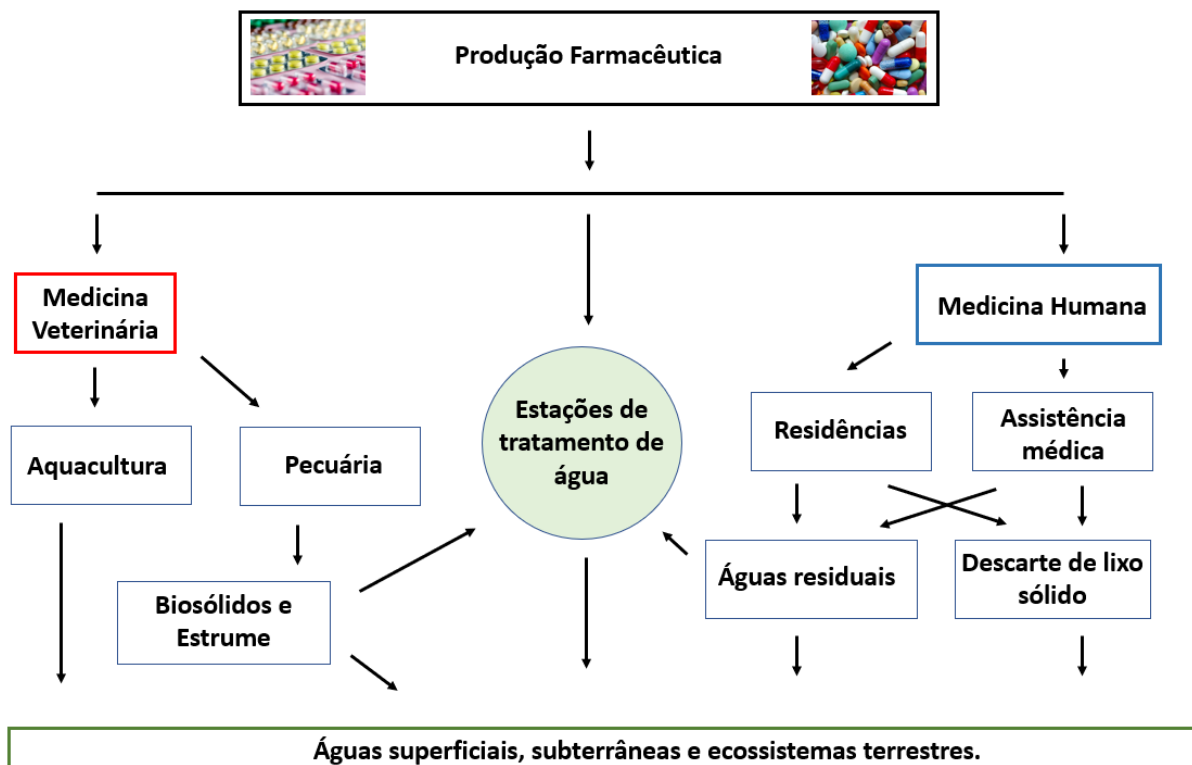


Figura 1: Fontes e percursos de contaminantes farmacêuticos até o meio ambiente. Adaptado da Ref. [11].

1.1.2 O Aumento da Resistência Bacteriana a Antibióticos

O uso excessivo e indevido de antibióticos levou ao desenvolvimento de bactérias resistentes aos mesmos, que podem causar infecções graves e difíceis de tratar. A Organização Mundial da Saúde identificou a resistência aos antibióticos como uma das dez principais ameaças globais à saúde pública que a humanidade enfrenta. Esse problema global afeta pessoas em todo o mundo e pode ter consequências graves, incluindo doenças prolongadas, aumento dos custos com saúde e taxas de mortalidade mais altas. O pressuposto reflete a problemática e riscos de contaminantes no meio ambiente, o que leva a uma exposição involuntária de humanos aos mesmos [12, 13].

O surgimento das chamadas superbactérias tem sido associado ao uso excessivo de antibióticos em humanos e animais, além disso, a falta de desenvolvimento de novos fármacos contribuiu para o problema citado, pois muitos medicamentos atuais já são utilizados no mesmo tratamento há considerado tempo [14].

1.2 Contaminantes Emergentes

Antibióticos mais perniciosos carregam uma preocupação sobre o seu uso final, isto é, um rígido controle de acesso ao público como garantia que sua utilização seja findada apenas às suas prescrições, sem quaisquer empregos secundários ou descarte inadequado.

Quando ocorre uma presença não-natural de compostos em ambientes não propícios à sua ocorrência ou a detecção dos mesmos em animais ou humanos, tal substância vira alvo de preocupação e porvindouras pesquisas, se assim for comprovado, tais presenças podem ser chamadas de Contaminantes Emergentes. São compostos, muitas vezes de origem antropogênica, que surgiram recentemente como resultado do avanço tecnológico e mudanças no estilo de vida humano. Esses contaminantes podem apresentar riscos à saúde humana e ao meio ambiente, exigindo pesquisas contínuas e medidas de mitigação adequadas [15].

Contaminantes emergentes são substâncias que são detectadas em águas superficiais, águas subterrâneas, solos e até mesmo em produtos alimentares [15], mas que ainda não são amplamente regulamentadas ou monitoradas. Esta nova classe de compostos que consistem em produtos farmacêuticos, pesticidas, químicos industriais, surfactantes e produtos de higiene pessoal estão continuamente presentes no ambiente porque são continuamente liberados em vias naturais como solo, água e ar por fontes de uso pessoal (rejeitos domésticos), rejeitos industriais e da agropecuária [4].

Ao contrário dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), substâncias que podem persistir no ambiente por um período mais longo devido à sua não biodegradabilidade, que já tem seus efeitos colaterais bem difundidos [16], os contaminantes emergentes demandam estudos de urgência, para a determinação de sua real toxicidade ou liberação como um composto inofensivo a longo prazo.

1.2.1 Rifampicina

A rifampicina é um medicamento antibiótico comumente usado no tratamento da tuberculose e outras infecções bacterianas, como as do Complexo *Mycobacterium avium* [17]. Pertence à classe dos antibióticos rifamicina e atua inibindo a síntese de RNA em bactérias, impedindo efetivamente seu crescimento e replicação. A

rifampicina é frequentemente usada em combinação com outros antibióticos, como a isoniazida, para prevenir o desenvolvimento de resistência aos medicamentos. A mesma é de uso comum na pecuária e na aquacultura, porém, em alguns casos, de forma inapropriada [18, 19].

Também sintetizada na natureza através de uma bactéria, a rifampicina é um contaminante emergente que vem ganhando espaço na literatura, vide sua detecção em águas superficiais [20, 21] e em animais como camarão [19], alimento popular em várias partes do mundo. Como a mesma é utilizada na aquacultura em peixes, quantidades acabam saindo deste meio e adentrando ambientes naturais onde a mesma não deveria ser encontrada. A presença da rifampicina na cadeia alimentar pode levar a complicações de saúde e resistência bacteriana se o indivíduo no futuro precisar realizar tratamento com a mesma [18].

1.2.2 Tetraciclinas

As tetraciclinas são uma classe de antibióticos amplamente utilizados na medicina devido à sua atividade de amplo espectro contra microrganismos, sendo empregadas no controle de doenças animais, infecções bacterianas, incluindo acne, doenças respiratórias e doenças sexualmente transmissíveis [22]. Exemplos comuns de derivados de tetraciclina incluem cloridrato de tetraciclina, doxiciclina, minociclina e demeclociclina. Estes podem ter propriedades ligeiramente diferentes, como variações na absorção, meia-vida e penetração nos tecidos.

Tetraciclinas também são utilizadas no controle de doenças em animais, aditivo em dietas agrícolas, principalmente por seu amplo espectro de atuação, alta qualidade e baixo custo. Em 2020, estes antibióticos foram relatados como o segundo grupo mais utilizado no mundo, além disso, mais de 60% do antibiótico consumido é excretado em sua forma molecular original [22]. As tetraciclinas já foram detectadas no solo, águas superficiais, águas subterrâneas e esgoto [22-24], se tornando um objeto de pesquisa e preocupação de seus efeitos nocivos e ainda pouco conhecidos.

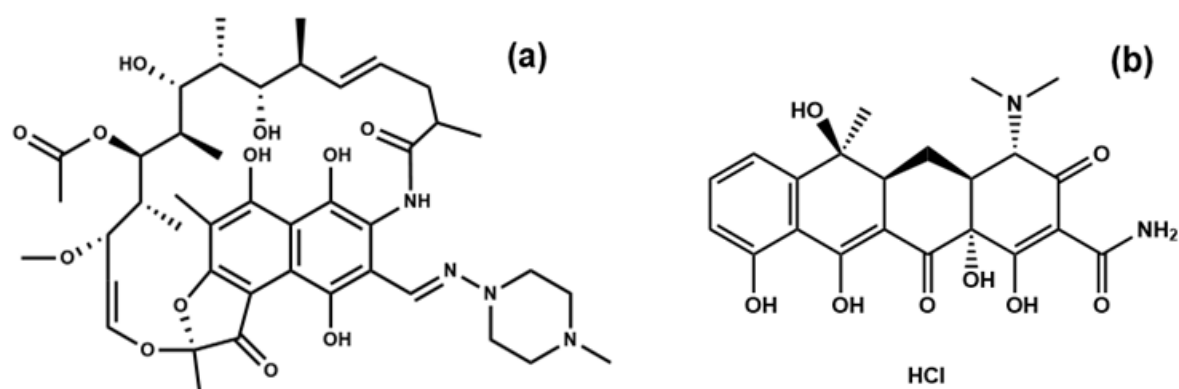


Figura 2: (a) Estruturas da Rifampicina e (b) Cloridrato de Tetraciclina, utilizadas nos ensaios.

Rifampicina e Tetraciclina foram detectadas em vias naturais como córregos e lençóis freáticos e também em animais [19, 22]. A remediação de tais compostos mostra-se necessária visto a preocupação com resistência bacteriana a antibióticos, além de mitigar possíveis efeitos negativos no ecossistema e saúde humana.

1.3 Fotocatálise Heterogênea

A implementação de abordagens verdes para a remoção de vários poluentes naturais no ambiente natural é bem vinda a pesquisas presentes e futuras, pois visa modelos de remediações que utilizam energia limpa e renovável. A fotocatalise utiliza energia solar como fonte de energia, o que a torna uma técnica ambientalmente amigável. Este procedimento provém vantagens como baixo custo, ausência de subprodutos tóxicos, redução de impacto ambiental e potencial de aplicação em larga escala [25].

A fotocatalise heterogênea é um processo que utiliza materiais semicondutores como catalisadores para promover reações químicas através da absorção de energia luminosa. Grandes quantidades de moléculas orgânicas poluentes podem ser reduzidas a substâncias inorgânicas menos ofensivas, por meio de reações fotocatalíticas. O desenvolvimento e aplicação da fotocatalise baseada em semicondutores é aperfeiçoada pela capacidade de realização da mesma em fases líquidas e gasosas [26, 27].

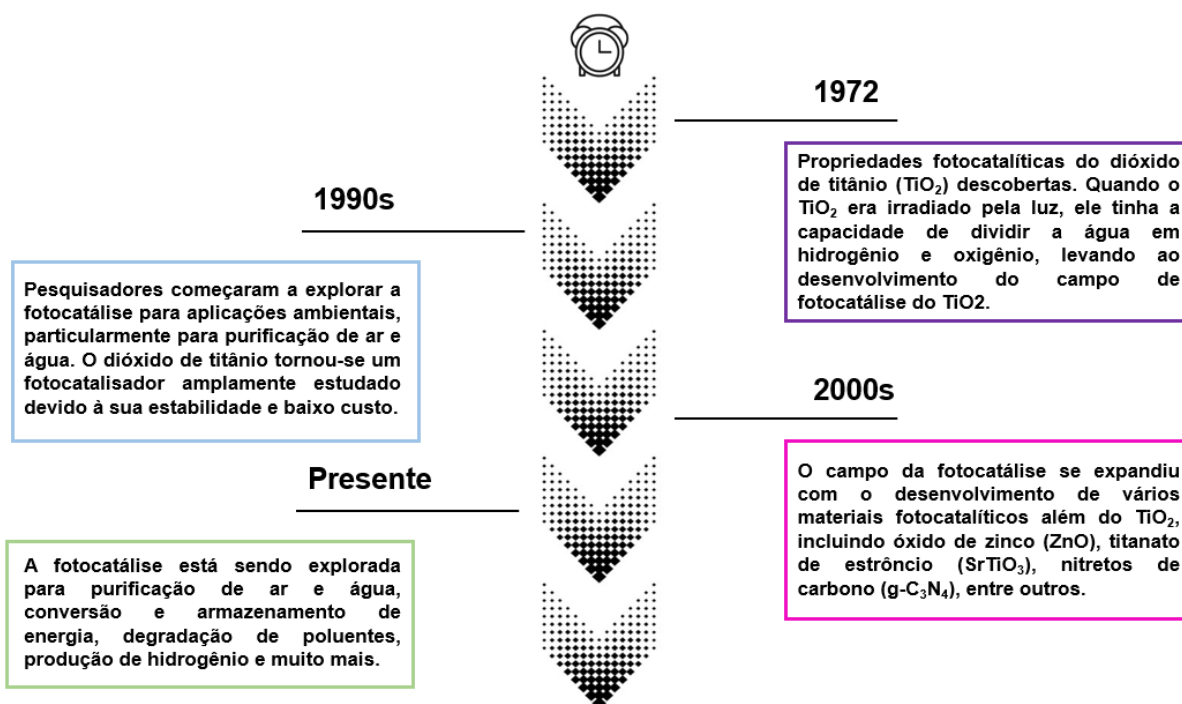


Figura 3: Compêndio da fotocatalise e suas aplicações ao longo dos anos.

A fotocatalise é um processo largamente empregado no tratamento de águas residuais ou para consumo e na desinfecção de superfícies e objetos. A fotocatalise é um avanço desta técnica, utilizando adsorção, reação na superfície e dessorção nos semicondutores, tem ganhado atenção significativa na remediação ambiental devido ao seu potencial de degradar e remover várias substâncias. Nesse processo, os fotocatalisadores aproveitam a energia da luz para iniciar reações químicas que quebram substâncias nocivas [28, 29].

Semicondutores são materiais que possuem condutividade elétrica entre condutores (como metais) e isolantes (como não metais). A fotocatalise baseada em semicondutores ganhou atenção considerável por seu potencial diversificado em aplicações energéticas e ambientais. Porém, processos fotocatalíticos requerem um semicondutor apropriado para realizar certas reações catalíticas [30].

Os semicondutores desempenham um papel crucial na fotocatalise, servindo como materiais-chave para reações catalíticas impulsionadas pela energia da luz. Há pouco, semicondutores como de óxido metálico (MOx), polímeros, MOFs e etc. foram desenvolvidos e aplicados para a eliminação de diferentes contaminantes. Um semicondutor possui uma estrutura de bandas composta por uma de baixa energia (BV, ou banda de valência) e uma de alta energia (CB, ou banda de condução).

Quando a energia da luz incidente é maior que o *gap* que separa tais bandas do semicondutor, os elétrons são excitados para a CB, e os “buracos” correspondentes são gerados na VB. Os poros fotogerados agora possuem a capacidade de adsorver moléculas na superfície do semicondutor, ionizando-a, e por conseguinte, conseguindo degradá-la [27, 31].

Uma das principais características dos semicondutores é sua capacidade de variar a condutividade elétrica em resposta a estímulos externos, como temperatura ou presença de luz. Nitretos de carbono, g-C₃N₄, exibem um intervalo de banda estreito, o que lhe permite absorver a luz visível, tornando-o um semicondutor atraente para aplicações fotocatalíticas [32].

1.4 Os Nitretos de Carbono

Grande parte dos fotocatalisadores tradicionais de óxido de metal só funcionam com luz ultravioleta, que representa menos de 3 a 4% da luz solar que alcança a Terra. Por isso, estão sendo intensamente estudados fotocatalisadores inorgânicos que respondem à luz visível, aproveitando efetivamente mais de 30-35% da luz solar. Os nanomateriais poliméricos de nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) foram desenvolvidos como fotocatalisadores eficientes que operam com luz visível e mostram promessa em aplicações ambientais [25].

Os nitretos de carbono são uma classe de materiais compostos de átomos de carbono e nitrogênio que podem existir em diferentes formas, incluindo cristalina, amorfa e polimérica e têm sido objeto de extensa pesquisa devido às suas propriedades únicas e potenciais aplicações em campos como energia, catálise e ciência dos materiais. Os nitretos de carbono são suportes catalíticos não tóxicos, de baixo custo e altamente estáveis, são uma alternativa ambientalmente amigável de semicondutores ativos no espectro visível. Consistem substancialmente de átomos de carbono e nitrogênio, com a fórmula geral C₃N₄ regendo sua estrutura.

Um dos tipos mais conhecidos de nitretos de carbono é o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄), um material bidimensional que possui uma estrutura semelhante a um favo de mel. As primeiras tentativas de síntese do nitreto de carbono grafítico foram tentadas a partir de vários compostos CN- (carbono e nitrogênio), porém, resultava em um material pouco cristalino. Visando sanar tais problemas estruturais, uma síntese ionotérmica foi desenvolvida e empregada, resultando em formas

crystalinas de nitretos de carbono, conhecidas como PTI (poli triazina imida) e PHI (poli heptazina imida) (**Fig. 4**).

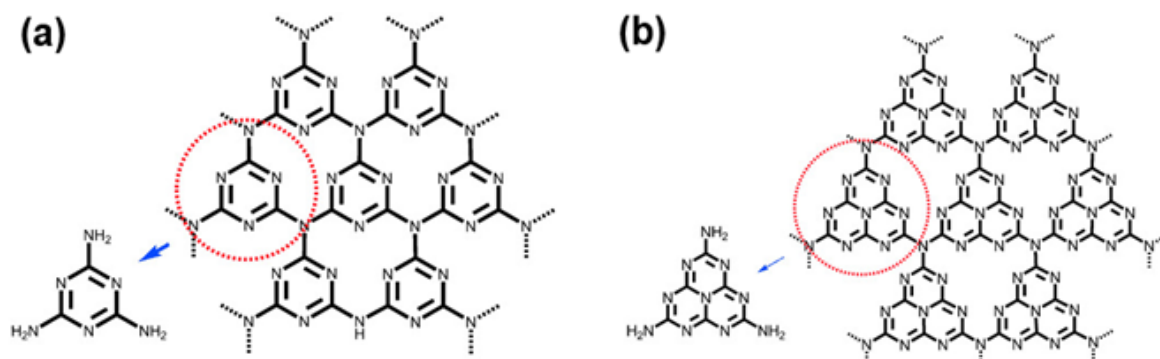


Figura 4: Destaques das unidades básicas dos Nitretos de Carbono: **(a)** Unidades de triazina e **(b)** unidades de heptazina [33].

Os avanços subsequentes mostraram que a condensação de precursores a altas temperaturas poderiam resultar nas estruturas de nitreto de carbono desejadas. A **Fig. 5** mostra que diversos precursores podem produzir a estrutura polimérica com tratamento termal.

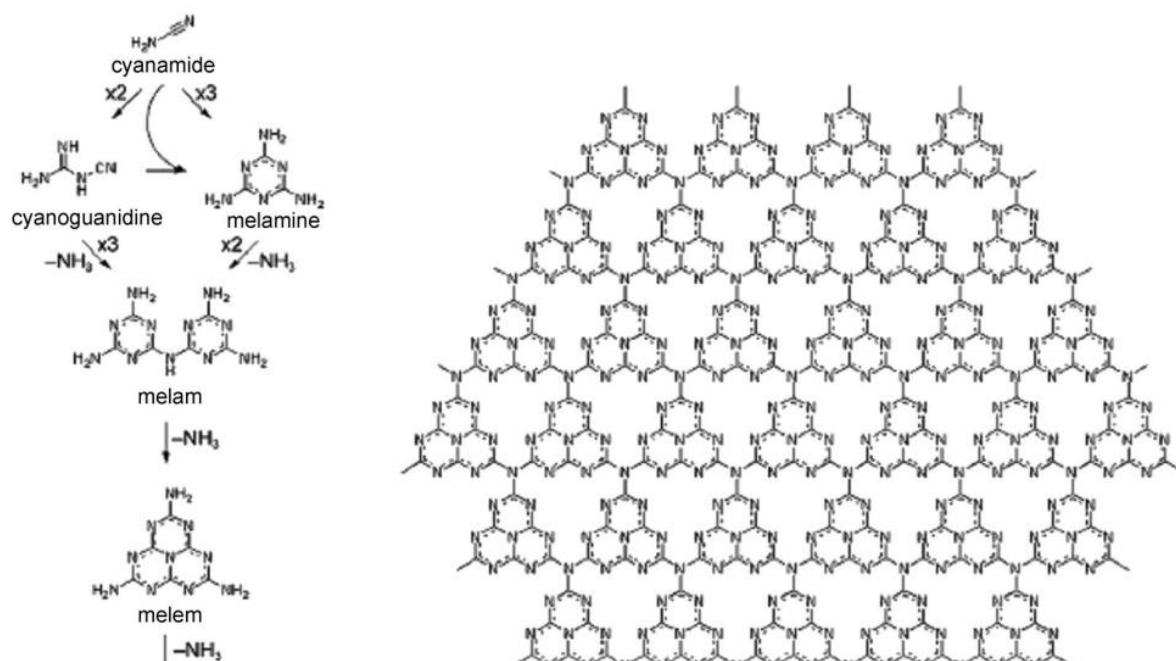


Figura 5: Etapas da polimerização com vários precursores para a formação do nitreto de carbono sob aquecimento [33].

A condensação de estruturas de triazina ou heptazina em um material com alta

extensão ocorre a ~ 500 °C [34]. A liberação de amônia no processo desloca o equilíbrio reacional. Neste ponto, surgem na literatura rotas alternativas de síntese para evitar tais problemas. Uma possibilidade foram as chamadas sínteses ionotérmicas (**Fig. 6**).



Figura 6: Síntese ionotérmica empregada para obtenção de estruturas PHI de nitretos de carbono. O precursor, melamina, e o sal utilizado NaCl estão na proporção 1:10. Após o tratamento térmico na mufla, íons Na^+ (em lilás) aparecem na estrutura do nitreto como *single-atoms*.

Misturas com sal alcalino se provaram eficientes para produzir estruturas de PTI (poli triazina imida) e PHI (poli heptazina imida). Diferentes unidades são formadas dependendo do tamanho do íon usado. Por exemplo, a introdução de cloreto de lítio (LiCl) durante a síntese leva à formação de estruturas PTI, enquanto nitretos de carbono com unidades PHI são obtidos quando NaCl, KCl ou CsCl são usados [35]. Com a reação, os íons do sal irão se dispor na estrutura polimérica (**Fig. 7**).

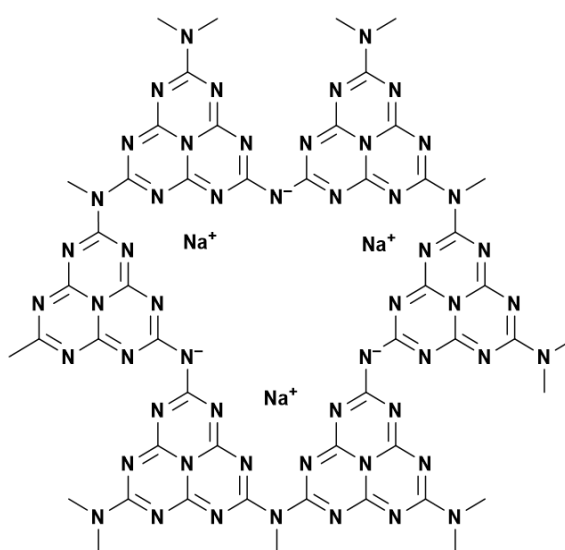


Figura 7: Estrutura da Poli heptazina imida (PHI) com átomo de sódio (Na^+) coordenado.

A presença de tais sais no processo concede ao produto desejado camadas com

longas distâncias 2D [35]. Nas estruturas PHI, cargas negativas estão localizadas nas pontes de imida desprotonadas e são compensadas pelos cátions presentes na reação, como o Na^+ (**Fig. 8**).

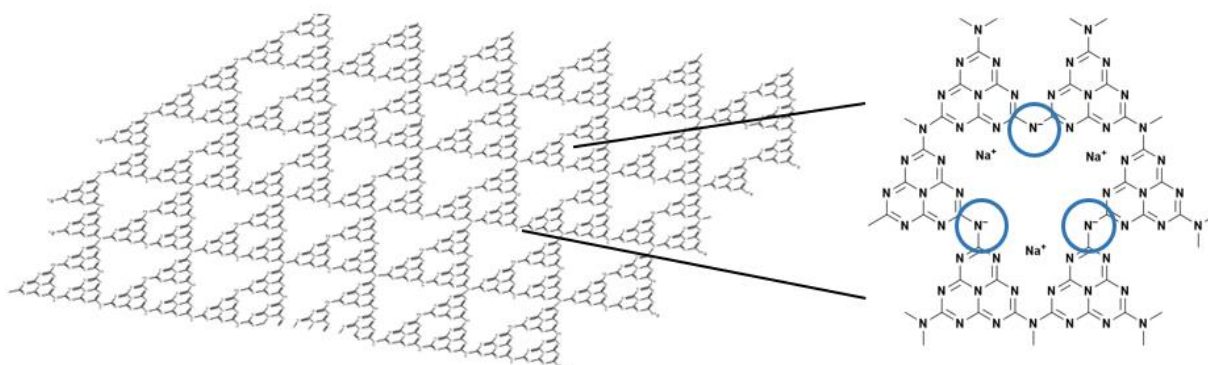


Figura 8: Estrutura da poli heptazina imida (PHI), as pontes de imida em destaque e o balanço de carga realizado pelos cátions suportados.

Estruturas de PTI e PHI apresentam alta cristalinidade e ordenação. Nitretos de carbono são considerados bons suportes a *single-atoms*, pois oferecem uma combinação de alta área superficial e estabilidade química. Além disso, os átomos de metal coordenados na estrutura do nitreto de carbono na síntese ionotérmica podem ser trocados por outros cátions em um descomplicado processo, aumentando a gama de predileções à aplicação de processos catalíticos [36].

1.5 Single-Atoms

A redução do tamanho das partículas de metal beneficia o desempenho dos catalisadores, seja por efeitos quânticos, interações metal-suporte ou redução da quantidade de metal empregada. Com o avanço da nanociência, houve uma extensa investigação dos catalisadores heterogêneos, especialmente das nanopartículas de metal de transição suportadas. No entanto, é comum que esses catalisadores apresentem eficiências catalíticas gerais inferiores em comparação aos seus correspondentes homogêneos [37, 38].

Single-atoms, seguindo a aceção do termo, referem-se a átomos individuais que existem isoladamente, em vez de fazerem parte de uma estrutura maior ou ligados a outros átomos.

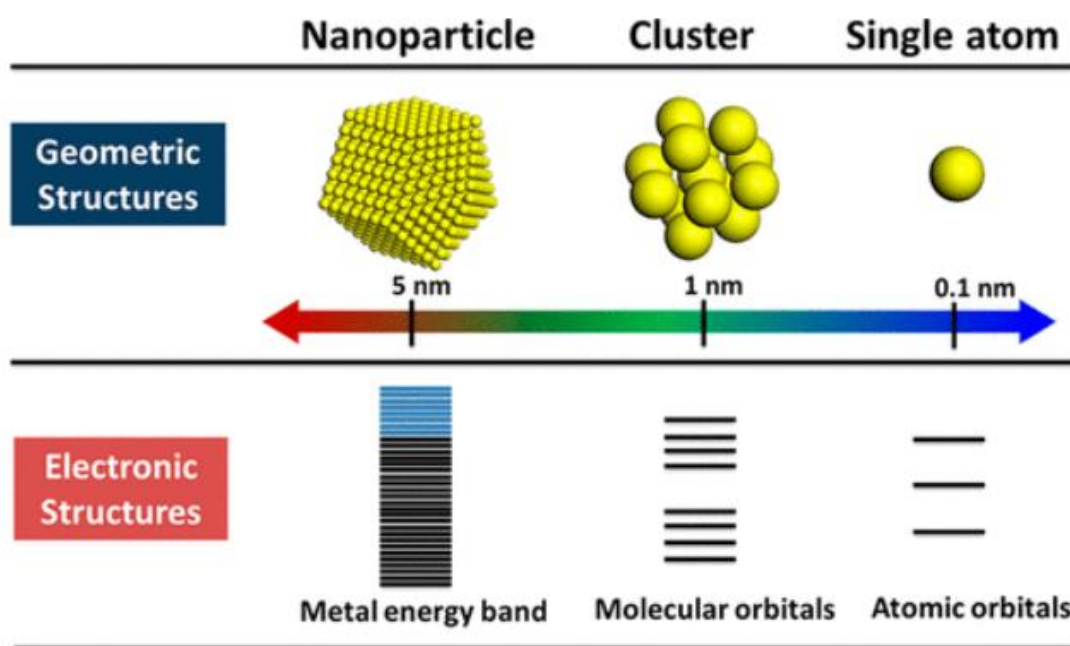


Figura 9: Representação da geometria e estrutura eletrônica de nanopartículas, *clusters* e *single-atoms* [36].

1.5.1 Single-Atom Catalyst (SAC's)

A abordagem mais eficiente para aproveitar todos os átomos de metal suportados em catalisadores é reduzir o tamanho das nanoestruturas metálicas para criar centros ativos de metal bem definidos e distribuídos atômica e molecularmente. Os Single-Atom Catalysts (SACs) são caracterizados por terem todas as espécies de metal ativo existindo como átomos isolados e estabilizados pelo suporte, isso resulta em uma alta atividade catalítica e uma aprimorada estabilidade, pois a dispersão de átomos de metal único em um material de suporte, em comparação com nanopartículas de metal maiores, os *single-atoms* isolados são menos propensos à agregação ou sinterização [37, 38].

Os SACs ganharam atenção significativa nos últimos anos devido à sua alta atividade catalítica e seletividade, bem como seu potencial para várias aplicações em conversão de energia, remediação ambiental e síntese química. O desenvolvimento de SACs teve impulso nos anos 2010, e vem sendo aplicado com sucesso em reações fotocatalíticas, incluindo aqueles imobilizados em estruturas de nitreto de carbono [39]. Apesar dos avanços obtidos na área, ainda existem desafios a serem superados, como a estabilidade e escalabilidade dos SACs [40]. No entanto, o potencial de SACs para catálise abriu uma nova era de projeção de catalisadores em escala atômica.

1.6 Processos Oxidativos Avançados (POA's)

O mecanismo da fotocatalise heterogênea clássica geralmente envolve uma série de reações de oxidação e redução na superfície de um semicondutor. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são um conjunto de técnicas de tratamento químico utilizadas para degradar e remover poluentes orgânicos presentes em águas superficiais e águas residuais. Os POAs envolvem a geração de radicais hidroxila altamente reativos ($\cdot\text{OH}$), ou outras espécies oxidantes poderosas, para iniciar e propagar reações de oxidação.

A fotocatalise faz parte dos POAs. O sucesso de tais processos dependem da produção de radicais livres altamente reativos no meio reacional, que podem quebrar as moléculas de contaminantes em compostos menores e menos tóxicos. Nos ensaios fotocatalíticos, uma vez excitado o semicondutor, há o favorecimento da formação dos radicais superóxido ($\text{O}_2^{\cdot -}$) e hidroxila (OH^{\cdot}), que atacam a molécula do contaminante e seus subprodutos infundavelmente, reduzindo-os a compostos menores ou mesmo, a sua mineralização, isto é, a completa fotorremediação dos poluentes a CO_2 e H_2O [26, 30].

Essas técnicas são altamente eficazes no tratamento de contaminantes persistentes e de difícil remoção por meio dos métodos convencionais de tratamento de água. Os pares e^-/h^+ fotogerados nos semicondutores possuem um alto potencial redox que pode converter moléculas adsorvidas na superfície do catalisador hidratado em uma Espécie Reativa de Oxigênio (EROs). Essas espécies desempenham um papel crucial no aumento da velocidade das reações de oxidação e redução na superfície dos fotocatalisadores, facilitando a conversão de contaminantes orgânicos adsorvidos em compostos menos prejudiciais [41].

O mecanismo de fotodegradação de moléculas orgânicas em meio aquoso envolve principalmente adsorção e dessorção, EROs e fotólise. Os contaminantes serão adsorvidos pelo catalisador quando há uma interação entre os mesmos e o substrato é capaz, mesmo na ausência de luz, de ser retirado do meio reacional. As espécies reativas de oxigênio serão geradas nas bandas de valência e condução quando o semicondutor começar a ser irradiado, como são radicais fortemente reativos, irão atacar as moléculas de substrato, incluindo os subprodutos das mesmas. Junto disso, a fotólise, que como foi discutido, não possui um efeito tão perceptível na

fotorremediação, mesmo assim certos tipos de contaminantes são sensíveis à luz e desaparecem após certo tempo irradiados.

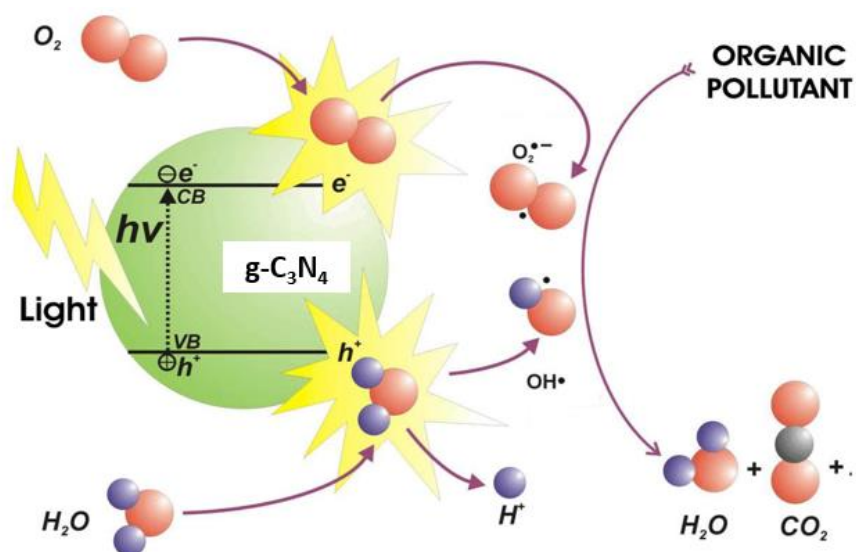


Figura 10: Mecanismo fotocatalítico básico de um semicondutor. A formação de EROs permite a degradação de poluentes orgânicos presentes na água de forma mais efetiva [26]. *Adaptado

É interessante frisar que os pares e^-/h^+ fotogerados nas camadas não terão apenas função na geração de EROs, mas também interagem diretamente com o substrato, contribuindo para a destruição dos contaminantes.

O processo de adsorção de contaminantes e poluentes em materiais e retirada destas moléculas dos recursos hídricos é considerada uma tecnologia verde [42]. A fotocatalise é um método efetivo na remediação de substâncias e quase sempre está presente junto ao mecanismo de adsorção, porém já foram relatados contaminantes que conseguiram boa inibição apenas com a sua adsorção frente a diversos materiais [43]. Nos nitretos de carbono, as boas capacidades de adsorção são atribuídas a interações $\pi-\pi$ e eletrostáticas [44].

Destarte, propõe-se a este trabalho, a síntese do nitreto de carbono em sua forma cristalina, findando-se a métodos previamente expostos na literatura, e constatar sua eficácia, uma vez com os *single-atoms* de M^x coordenados em sua estrutura, frente à remediação de contaminantes emergentes provenientes de antibióticos largamente utilizados. Crê-se no imenso potencial dos SACs no tratamento de efluentes e descontaminação, adjacente aos conhecidos e benéficos efeitos da fotocatalise como energia limpa nos estudos da química ambiental.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficácia dos *Single-Atom Catalysts* (SACs) suportados em estruturas de nitretos de carbono na remediação dos contaminantes Rifampicina e Cloridrato de Tetraciclina.

2.2 Objetivos Específicos

- Síntese do nitreto de carbono cristalino em sua forma poli (heptazina imida) (PHI) e a coordenação do metal Fe na estrutura através da troca catiônica;
- Realizar testes de adsorção dos contaminantes junto ao catalisador em meio neutro e diferentes pH's para melhor compreensão do comportamento dos contaminantes e catalisadores em tais ambientes;
- Apresentar um modelo *eco-friendly* para a remediação dos contaminantes, operando apenas o meio aquoso, sem a necessidade de utilização de solventes perniciosos;
- Acompanhar a mineralização dos contaminantes no meio reacional através de análise de *Total Organic Carbon*;
- Reutilizar o catalisador em ciclos reacionais nos mesmos contaminantes para ponderar sua estabilidade à fotocorrosão.

3 SEÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 Preparo do Na-PHI e troca catiônica

O Na-PHI (nitreto de carbono em sua forma cristalina) foi sintetizado utilizando melamina (1 g) como precursor e cloreto de sódio (10 g) em uma mistura macerada em moinho por alguns minutos. Em um cadinho, sofreu tratamento térmico em mufla a 600°C em um patamar de 4h, sob atmosfera inerte de nitrogênio em fluxo constante. Este processo de síntese segue o método de Chen *et al.* [35], com algumas modificações. Após o aquecimento, o material fora lavado com água deionizada e disperso em tubos *falcon* para centrifugação por 10 minutos a 9000 rpm, o sobrenadante foi retirado e descartado. Este processo repetiu-se por pelo menos três vezes. Em seguida, foram introduzidos na estufa a 80°C para secagem durante a noite.

Uma vez seco, o catalisador está pronto para a troca catiônica de acordo com o metal visado. O Fe-PHI foi visado para as presentes reações. Uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada a 0,2 g de Na-PHI e agitado por 30 minutos. Após, lavado com água deionizada, centrifugado em *ependorf* por 10 minutos a 10000 rpm. Depois do descarte do sobrenadante, seco em estufa. Esse processo é ilustrado na **Figura 11**. Com este processo finalizado, o catalisador segue para as caracterizações.

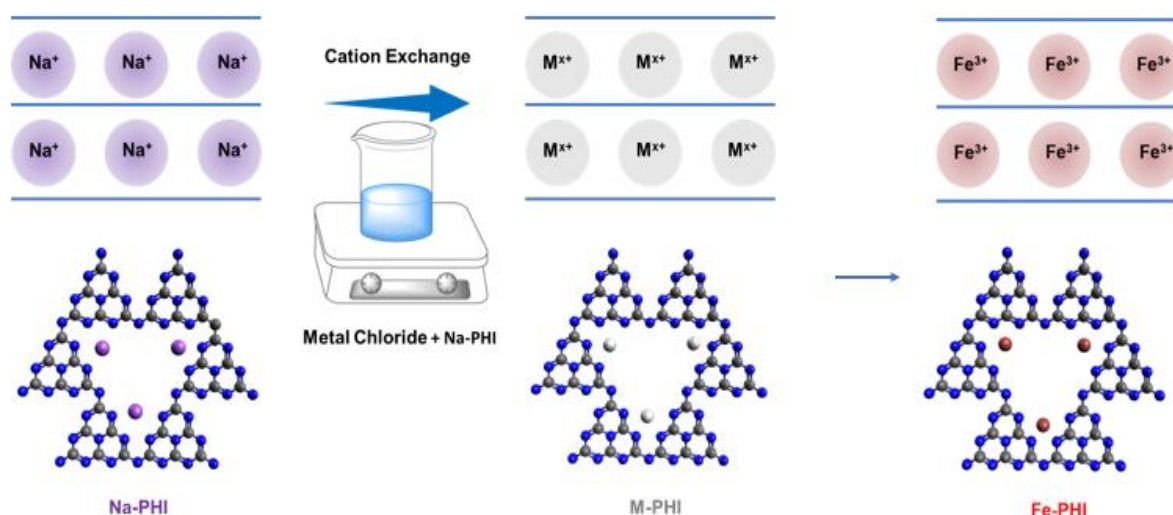


Figura 11: Esquema da troca de cátions ocorrida durante a agitação do catalisador com a solução do metal, resultando em estruturas de Fe-PHI.



Figura 12: Catalisadores sintetizados. Em (1), o Na-PHI utilizado para a troca catiônica com os subsequentes: (2), Fe-PHI 1%; (3), Fe-PHI 3%; (4) Fe-PHI 5%.

A **Figura 12** exibe o catalisador pós síntese (Na-PHI) e pós troca catiônica (Fe-PHI) em diferentes concentrações. Esta última vai depender da massa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ escolhida no processo. À medida que a quantidade de Fe na amostra aumenta, um tom mais alaranjado é alcançado.

3.2 Solução dos substratos

O primeiro cuidado tomado na escolha dos contaminantes foram suas solubilidades em água. A rifampicina apresenta uma solubilidade de 2.5 mg/mL a 25°C e o cloridrato de tetraciclina 10 mg/mL. Com os comprimidos obtidos, o último foi pesado, dissolvido a uma concentração de 50 mg/L (50 ppm) e armazenado. A rifampicina por vir em uma mistura com outro fármaco, a isoniazida, na proporção 150 mg – 75 mg por cápsula, também utilizada em tratamentos de tuberculose, precisou de um tratamento mais profundo. Pela isoniazida também ser solúvel em água, não era viável extrair a rifampicina desta forma. Clorofórmio consegue solubilizar a rifampicina, solvente em que a isoniazida é praticamente insolúvel. Os comprimidos foram macerados, após o acúmulo dos insolúveis no fundo, a solução foi filtrada a vácuo. O solvente foi evaporado e foram obtidos pequenos cristais. Foram lavados com acetona, solvente quase imiscível para a rifampicina, e novamente filtrados a

vácuo, obtendo os cristais finais (**Figura 13**). A solução estoque foi preparada na concentração de 50 mg/L (**Figura 14**).

É importante frisar que nenhum outro método de purificação foi utilizado. É sabido que comprimidos medicinais possuem excipientes para a sua estabilidade até o consumo final, como óleo de soja, amidos, gelatina, glicerol e etc.

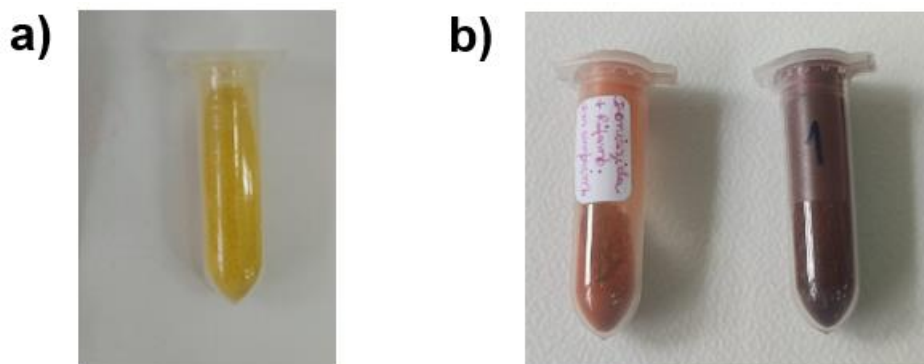


Figura 13: (a) Cloridrato de Tetraciclina retirado da cápsula do medicamento. Em (b), o sólido da rifampicina + isoniazida após macerar (esquerda) e os cristais finais de rifampicina (esquerda).



Figura 14: Soluções dos contaminantes em 50 mg/L. Rifampicina (1), Rifampicina em pH 3 (2) e Tetraciclina (3).

A concentração escolhida para os substratos baseou-se no comportamento de seus brancos, isto é, a solução do contaminante pura, no espectrofotômetro, ou seja, em concentrações mais baixas, principalmente se tratando da rifampicina, o espectro

se mostra com menor resolução. A tetraciclina na concentração acima possui uma ínfima absorbância no visível.

3.3 Testes Fotocatalíticos

Os ensaios de fotólise, adsorção e fotodegradação dos contaminantes seguiram um aparato padrão. Em um *vial*, 10 mL da solução do substrato era adicionada junto com 10 mg de catalisador e um balão de oxigênio preso na tampa do recipiente para manter a atmosfera do gás durante o tempo reacional. O vial era mantido sob agitação constante e irradiado por 2 LED's de 410 nm (violeta) de 50 W cada (**Figura 15**). As alíquotas eram retiradas, centrifugadas e levadas para serem analisadas em UV-Vis.

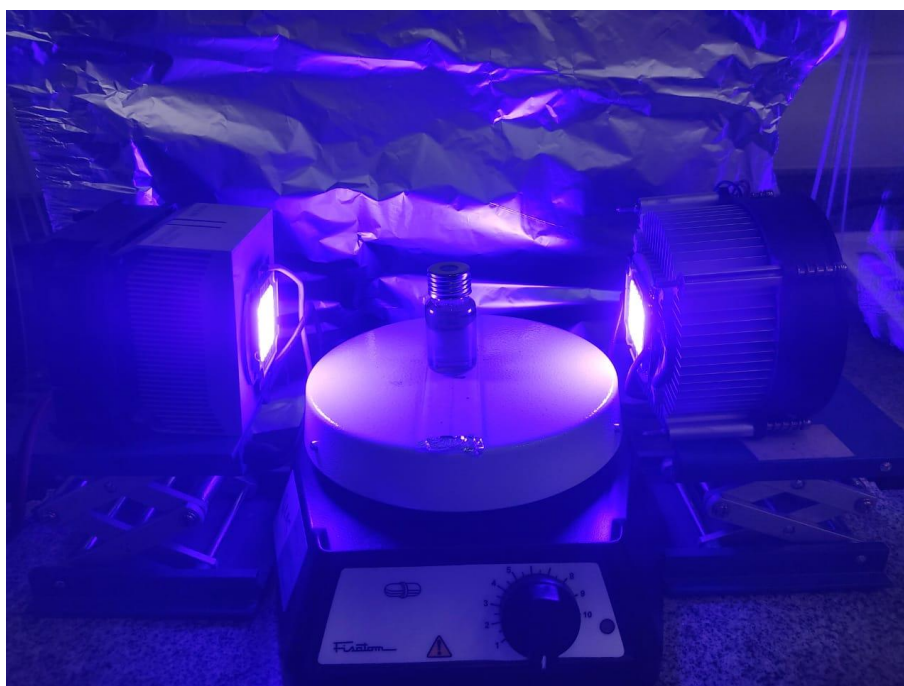


Figura 15: Aparato do sistema reacional utilizado nos experimentos fotocatalíticos.

3.4 Instrumentação

Os padrões de difração de raios-X de pó foram registrados em difratômetro Bruker D8 Advance ECO equipado com um detector do tipo cintilador com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) aplicando uma variação de ângulo 2θ de $0,02^\circ$ entre a região de 5° a 50° . Os espectros de refletância total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) foram registrados em um espectrômetro Shimadzu IRSpirit equipado com uma unidade de reflexão total atenuada com diamante, cobrindo a região de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ com uma resolução de 2 cm^{-1} .

Para adquirir imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dos materiais, uma suspensão da amostra em isopropanol foi sonicada por 10 minutos e depois lançada em uma grade de Cu com um suporte de carbono rendado, onde foi secada por 5 minutos em ar. Os ensaios de TEM foram realizados usando um microscópio eletrônico JEOL JEM-ARM200F (S)TEM operado a 80 kV e equipado com uma pistola de emissão de campo frio e um detector de energia dispersiva de raios X de desvio de silício (EDX) de alto ângulo (ângulo sólido até 0,98 esterradianos com uma área de detecção de 100 mm²). Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de varredura de campo escuro anular (AC-HAADF-STEM, sigla do inglês Aberration-corrected high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy) foram coletadas em um semiângulo de convergência de sonda de 25 mrad. O procedimento de “chuveiro de feixe” foi realizado por 30 minutos para reduzir a contaminação por hidrocarbonetos durante as imagens subsequentes em alta ampliação.

Os dados de espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X estendida (EXAFS) foram coletados na linha de feixe BL01C1 situada no Taiwan Light Source usando o modo de fluorescência, com um tempo médio de varredura de 45 minutos. Os softwares ARTEMIS e ATHENA foram utilizados para tratamento e análise dos dados. O ajuste wavelet foi realizado usando o software HAMA.

A sorção/fotodegradação dos contaminantes foi observada por um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV 1800, em absorbância e cubeta de quartzo na faixa do visível ao ultravioleta (700 nm – 200 nm) próximo do *cutoff* do solvente em questão, água ($\lambda = 190$ nm). As análises de Carbono Orgânico Total foram obtidas utilizando um TOC-L Shimadzu, em que a amostra pós reação é injetada e aquecida a ~ 600° C em um processo automático de triplicata, obtendo dados de carbono total (TC), carbono orgânico (TOC) e carbono inorgânico (IC).

4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES E TESTES FOTOCATALÍTICOS

4.1 Caracterização dos Na-PHI e Fe-PHI

A **Figura 16** mostra os difratogramas de raios X do Na-PHI e do Fe-PHI com diferentes concentrações de ferro. Os padrões observados no Na-PHI podem ser indexados em uma rede hexagonal (grupo espacial p31m). Comparando os padrões observados entre o Na-PHI e o Fe-PHI, nota-se que os mesmos se repetem para quase todos os compostos, indicando que a inserção do metal não altera a estrutura cristalina do catalisador em quantidades pequenas de ferro. Os picos situados em 8.3° e 14.2° estão relacionados a repetição dos grupos heptazina dentro de um mesmo plano. O difratogramas do Fe-PHI 5% apresenta tais picos em menor intensidade que os demais, indicando uma possível degradação das folhas de PHI em altas concentrações de cloreto de ferro. A principal diferença existente entre os materiais está situada na região entre $25-30^\circ$, a qual está relacionada a distância entre planos do PHI. Tal alteração ocorre devido a mudança de distância entre as folhas, ocasionada pela presença do metal na estrutura.

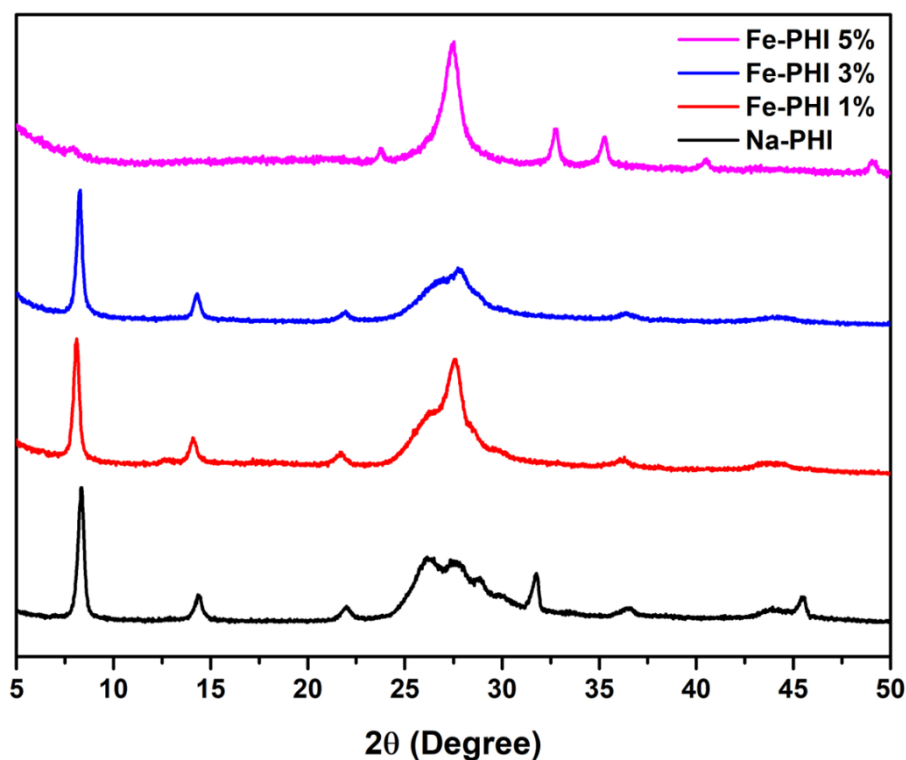


Figura 16: Difratogramas de raios-X do Na-PHI e Fe-PHI com diferentes concentrações de metal.

A alta cristalinidade dos materiais também é observada através da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM). Estes catalisadores já foram

caracterizados em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa (**Figura 17**), a qual mostra uma longa ordenação dos planos no material [45]. Além disso, é possível notar que a presença de átomos de ferro não afeta a ordenação em comparação ao Na-PHI.

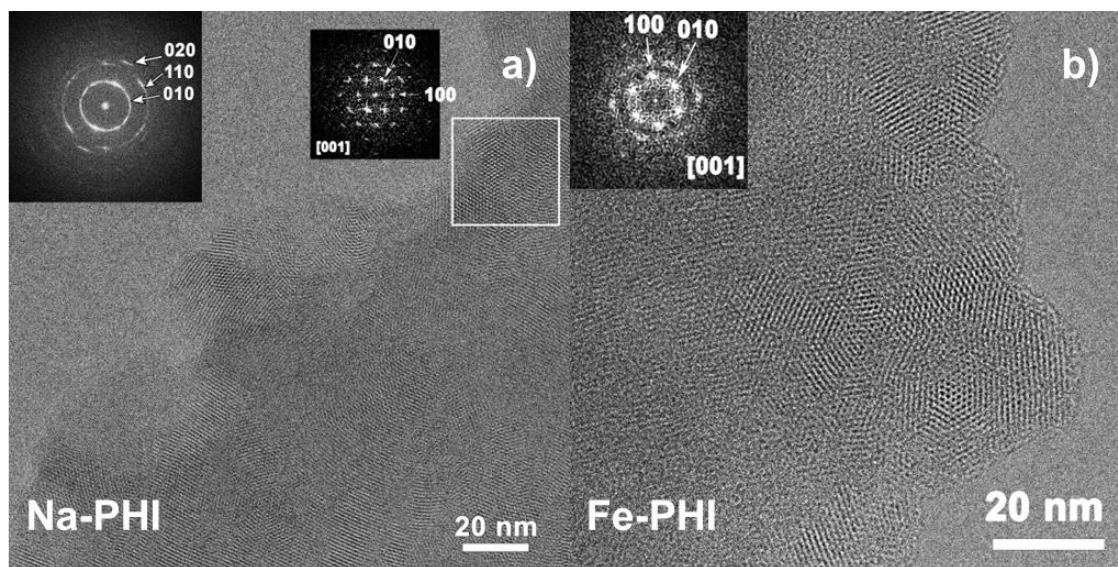


Figura 17: Imagens de HR-TEM para o (a) Na-PHI e (b) Fe-PHI [45].

Para investigar as ligações químicas presentes nos catalisadores, ensaios de FTIR foram realizados para o Na-PHI e Fe-PHI 1%. Como mostra a **Figura 18**, vibrações características dos grupos heptazina podem ser encontrados em 800 cm^{-1} e na região de $1100\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$. Após a troca dos cátions de Na^+ por Fe^{3+} , deslocamentos relativos a bandas dos grupos heptazina podem ser observados (**Figura 18b**), os quais indicam os metais são coordenados na estrutura do nitrato de carbono.

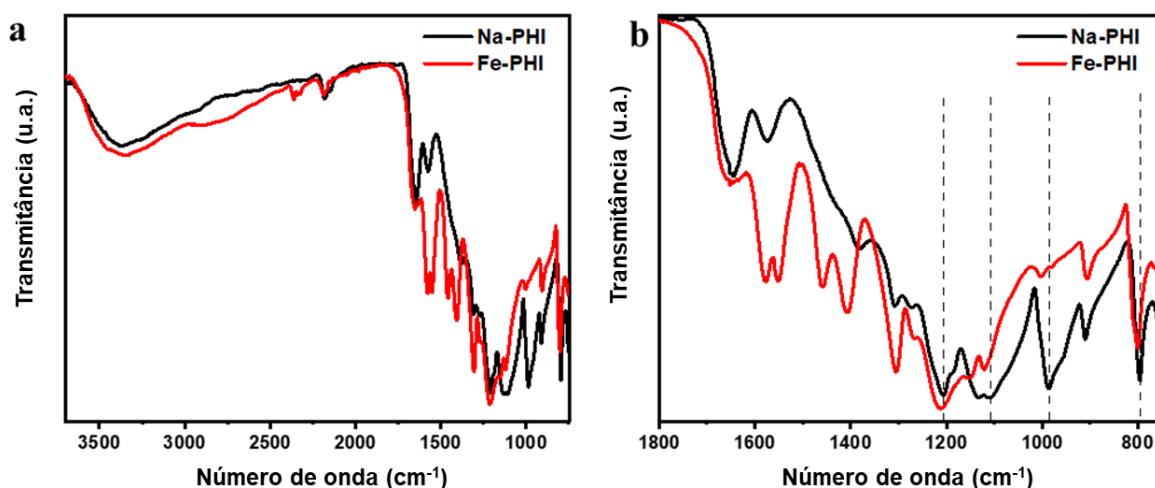


Figura 18: (a) Espectros de FT-IR do Na-PHI e Fe-PHI. (b) espectros de FT-IR ampliados para uma melhor visualização dos deslocamentos das bandas relativas, indicando uma coordenação do metal central na estrutura do nitrato de carbono.

A coordenação dos átomos de ferro na estrutura do PHI promove a alta dispersão dessas espécies ao longo do catalisador. Dessa forma, em concentrações baixas de metal, os átomos de ferro estão dispersos como *single atoms*, ou seja, não possuindo nenhuma ligação com outro átomo de ferro em sua vizinhança. Imagens de microscopia de transmissão com detector de alto ângulo em campo escuro evidenciam os átomos de ferro isolado na estrutura do Fe-PHI 0.1% (**Figura 19a**) [45]. Além disso, a ausência de ligações Fe-Fe é mostrada pela técnica de absorção de raios-X EXAFS (do inglês *Extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy*). Ligações entre átomos de ferro seriam encontradas na região entre 2,5-3 Å, enquanto que a banda de absorção observada (abaixo de 2 Å) corresponde a ligações do Fe com átomo mais leves, como N ou O (**Figura 19b**) [45].

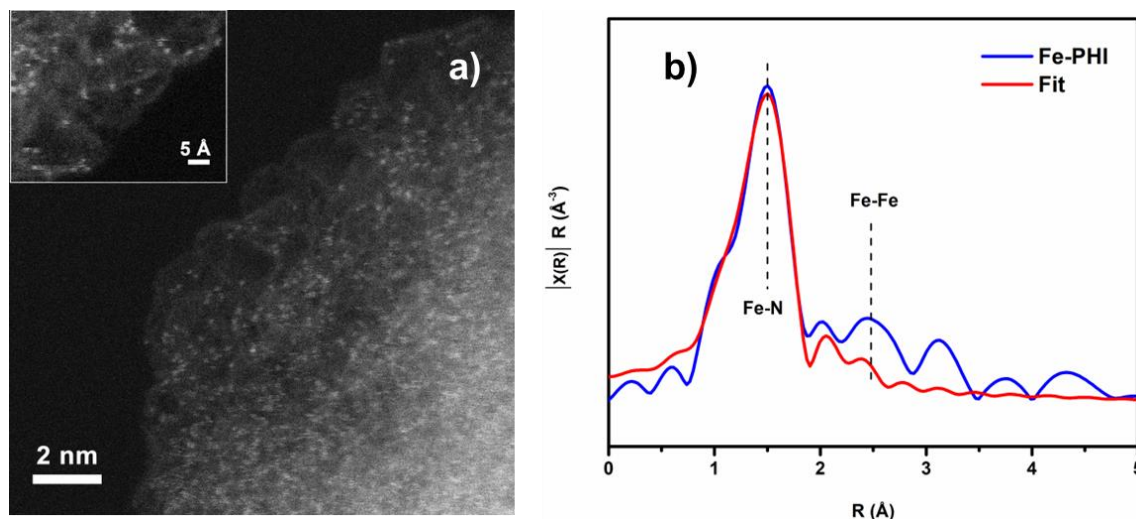


Figura 19: a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão com detector de alto ângulo em campo escuro do Fe-PHI mostrando single-atoms do metal (os átomos isolados são sinalizados pelos pontos claros na imagem); b) Transformada de Fourier dos espectros de EXAFS da borda k do Fe (azul) e seu ajuste de curva (vermelho) para Fe-PHI 0.1% [45].

4.2 Fotólise da rifampicina

A banda do espectro selecionada para avaliar a mitigação do contaminante foi a do visível (700-400 nm). A intensidade máxima da mesma ($\lambda = \sim 480$ nm) está atribuída à transição $\pi-\pi^*$ do grupo carbonila indicado (**Fig. 21**) [46]. A banda de absorção no visível é o de mais fácil acompanhamento dado o fato de que alguns espectros da região do ultravioleta pós reação, na presença de catalisador, se sobrepõem ao espectro inicial (branco), dificultando ou impossibilitando alguma averiguação, como poderá ser observado nas figuras seguintes comparando o espectro do substrato com o do reagido. Os ensaios de fotodegradação iniciaram-se primeiramente com a ausência de catalisador no meio reacional, de forma a testar a sensibilidade do substrato à luz visível, visto que certos contaminantes sofrem fotólise com luz solar [47, 48] ou em comprimentos de onda específicos [49-51].

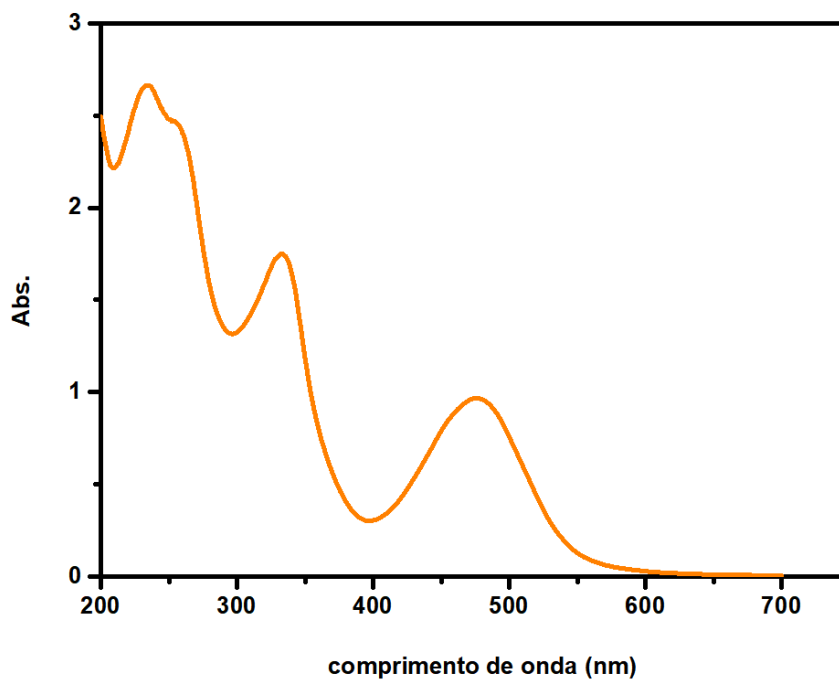


Figura 20: Espectro UV-Vis da rifampicina.

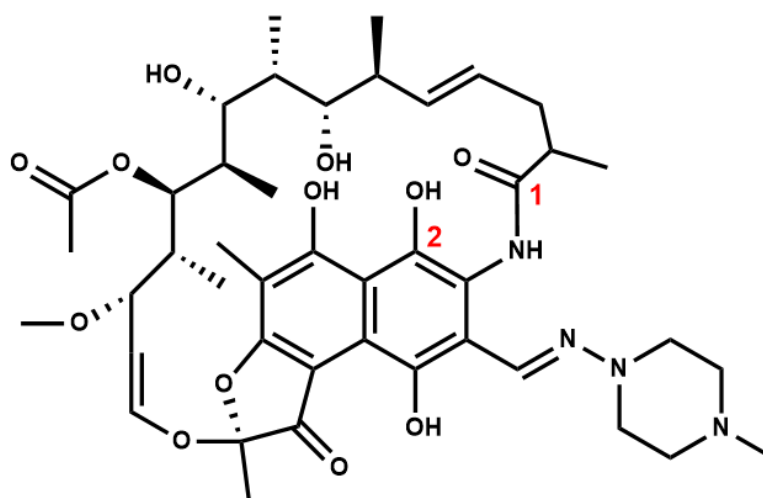


Figura 21: Estrutura molecular da rifampicina.

A rifampicina apresentou sensibilidade à luz roxa (410 nm) em 2h de irradiação como mostra a **Figura 22**. Apenas com a fotólise, o contaminante registrou cerca de 20% de supressão. Os subsequentes testes fotocatalíticos foram realizados neste intervalo de tempo para buscar uma aceleração da remoção do contaminante empregando-se catalisadores.

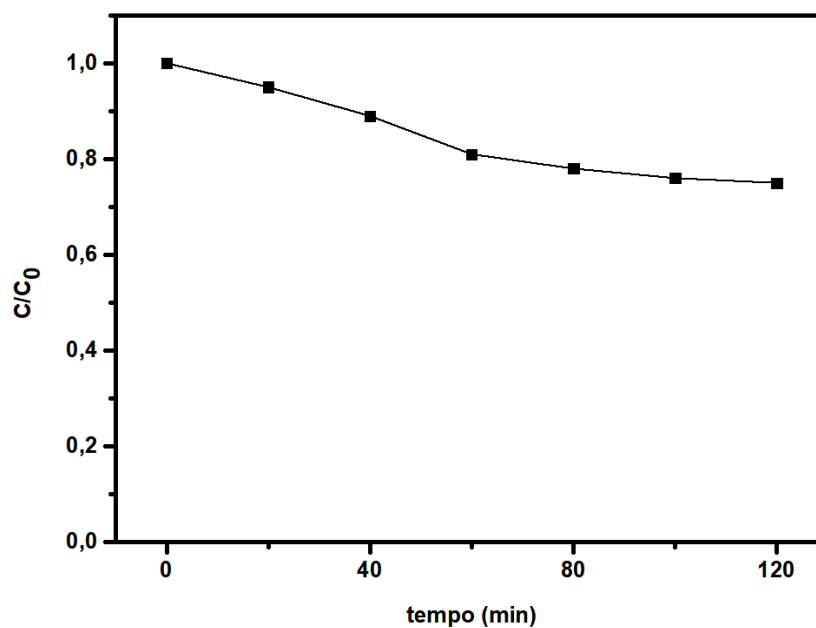


Figura 22: Concentração da rifampicina decai de acordo com o tempo em que permaneceu irradiada em alíquotas de 20 minutos retiradas do meio reacional.

4.3 Fotólise da tetraciclina

A tetraciclina em água possui uma pequena abrangência no espectro visível. A banda $\lambda = \sim 365$ nm foi a escolhida para acompanhar alguma possível atividade de mitigação da molécula. Os 3 anéis cromóforos da esquerda da molécula (**Fig. 2b**) são os responsáveis pelas bandas de adsorção mais próximas do visível [52].

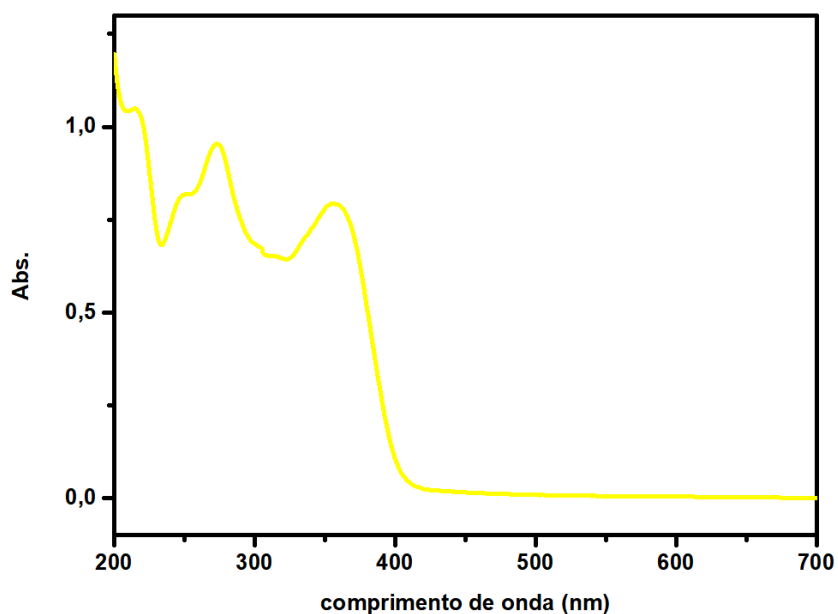


Figura 23: Espectro UV-Vis da tetraciclina.

No teste de fotólise realizado, a tetraciclina se mostrou muito mais resistente à luz violeta do que a rifampicina. Após 120 minutos de irradiação, pouco menos de 10% do contaminante havia sido destruído.

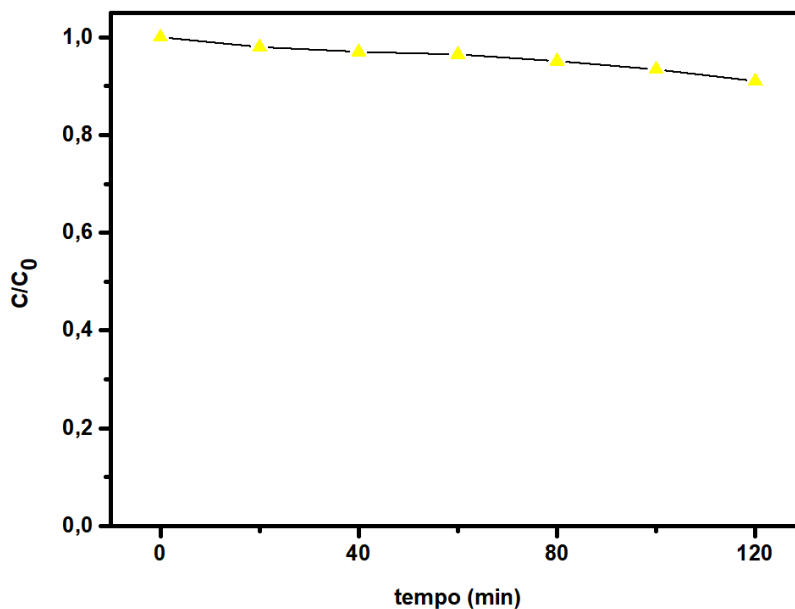


Figura 24: Curva da concentração inicial da solução de tetraciclina sobre a concentração medida no intervalo de tempo. O contaminante se mostrou resistente à remediação apenas com fotólise na luz visível.

4.4 Testes Fotocatalíticos dos Contaminantes

Atenta-se para o fato de que os tempos de reação não foram escolhidos a esmo. Antes das condições de reação apresentadas serem alcançadas, inúmeros testes foram repetidos com os contaminantes, diferentes tempos reacionais, catalisadores, LED's e poluentes. Não é intento listar este processo aqui.

Quanto menor o tempo de reação e atividade do catalisador, mais interessante a sua aplicação. O tempo de 2h de fotodegradação da rifampicina foi anteposto para aprimorar o resultado da fotólise naquele período reacional. A **Figura 25** apresenta a perda de coloração da rifampicina pós fotólise em luz LED 410 nm. Em 24h, a solução está totalmente incolor. Já a **Figura 26** corrobora com a análise visual, onde a banda no visível desapareceu completamente. Observa-se nesta mesma figura uma banda alta na região do ultravioleta para a amostra reagida. Esta é atribuída a pequenos subprodutos do contaminante que absorvem nesta região.

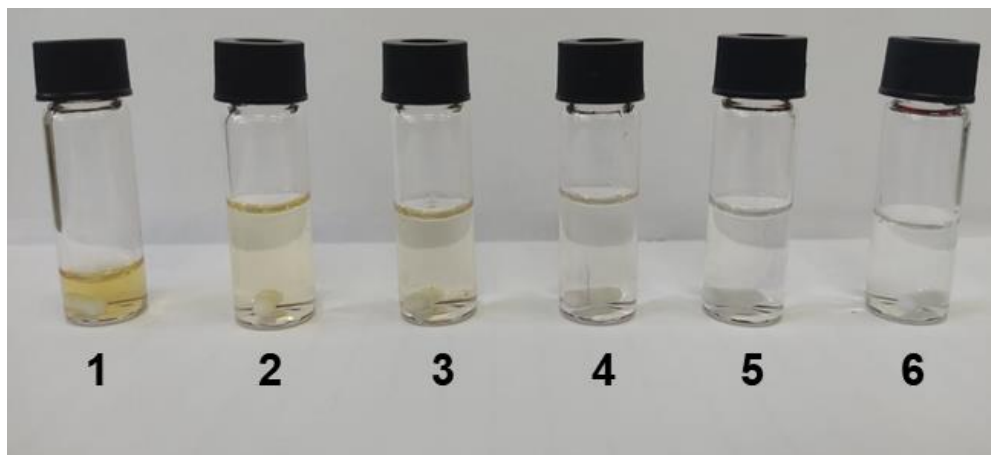


Figura 25: Amostras da solução de rifampicina pós fotólise. Vials 1, 2, 3, 4, 5 e 6 em tempos de 1h, 2h, 3h, 4h, 8h e 24h, respectivamente.

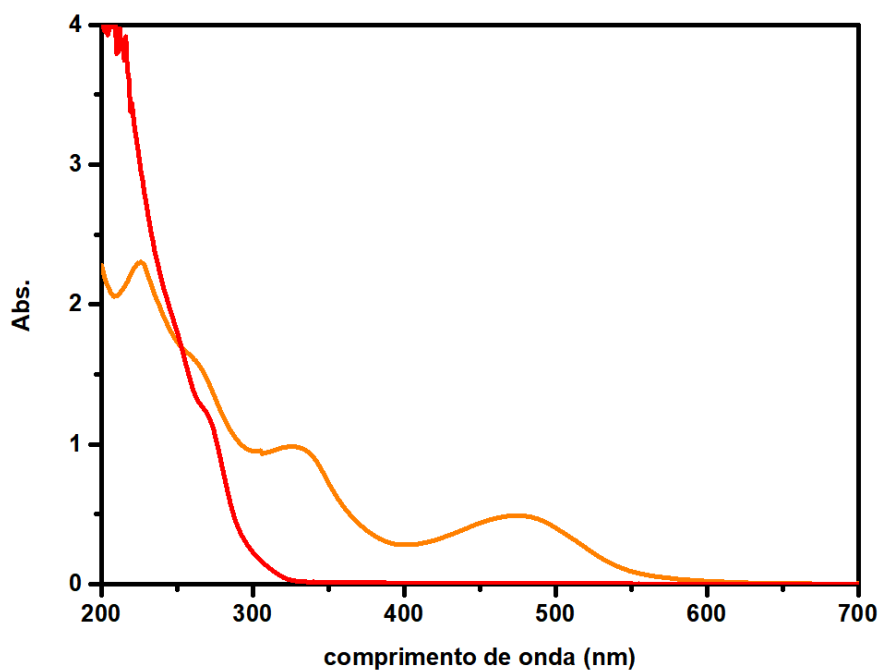


Figura 26: Espectro UV-Vis da solução de rifampicina pré irradiação (linha laranja) e com 24h na presença de luz violeta (linha vermelha).

A **Tabela 1** apresenta as condições das reações fotocatalíticas realizadas com a rifampicina. Todas foram irradiadas com 2 LED's de 410 nm (luz roxa). Conjecturou-se que o Na-PHI poderia apresentar alguma atividade de remediação junto ao contaminante, sendo assim, poderia ser descartada o processo de troca catiônica. Fe-PHI em diferentes concentrações do metal também foram testados e avaliados.

Tabela 1: Principais testes fotocatalíticos realizados com a rifampicina e suas condições.

Catalisador	Tempo irradiação (min)	Massa catalisador (mg)	Volume solução substrato (mL)	Atmosfera de O ₂
Sem catalisador	120	10	10	-
Na-PHI	120	10	10	Sim
Fe-PHI 0,1%	120	10	10	Sim
Fe-PHI 1%	120	10	10	Sim
Fe-PHI 3%	120	10	10	Sim
Fe-PHI 5%	120	10	10	Sim

Em 10 min de adsorção no escuro, o Na-PHI obteve uma relativa atividade de remoção do contaminante (cerca de 30%) (**Fig. 27**). A atividade fotocatalítica do Na-PHI se mostrou acima do esperado.

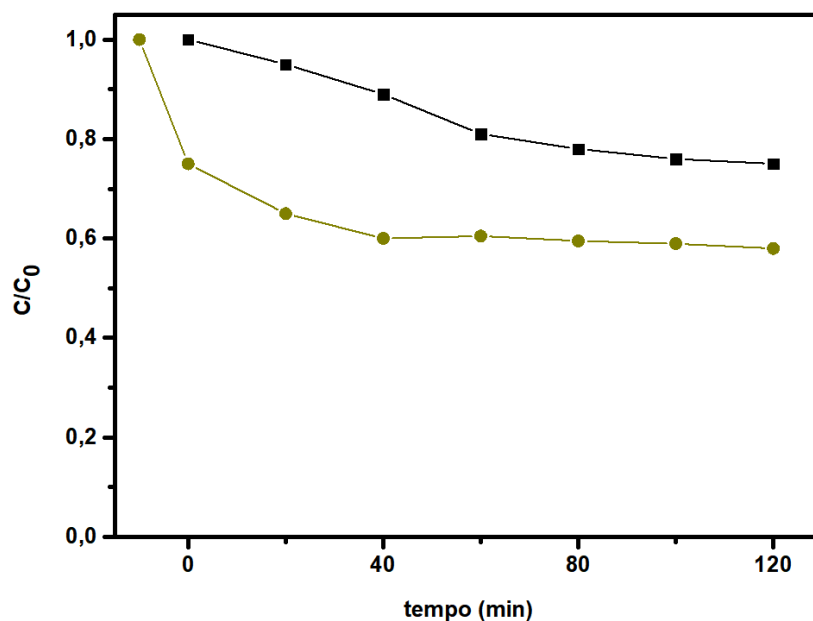


Figura 27: Em 120 min, fotólise da rifampicina (linha preta) e adsorção (10 min) e fotodegradação com Na-PHI (linha oliva).

Para poder aprimorar ainda mais os testes e separar adsorção de fotodegradação no sistema, a solução de rifampicina foi deixada em agitação na ausência de luz durante 220 minutos, em quadruplicata (**Fig. 28**). O Fe-PHI 3% em testes primários obteve bons resultados de fotorremediação para a rifampicina. Logo, o mesmo foi escolhido para o teste de estabilidade de adsorção.

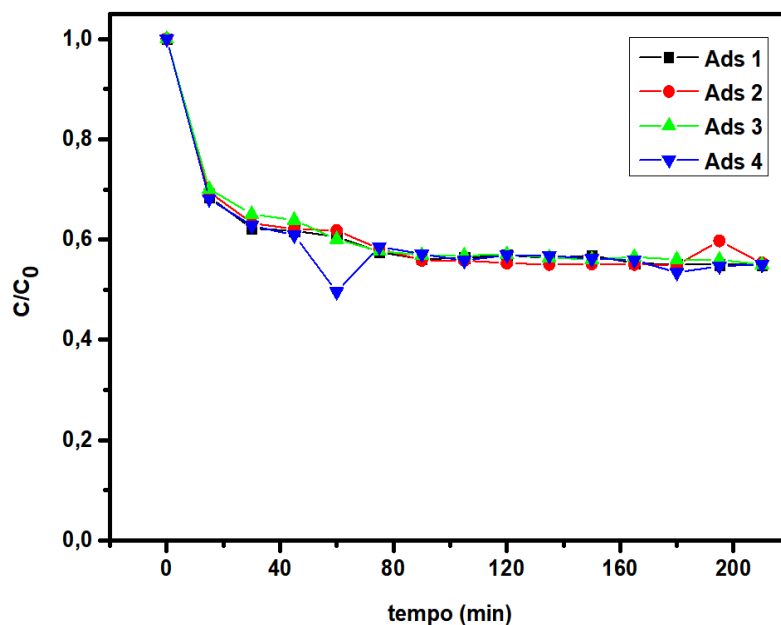


Figura 28: Adsorção da rifampicina em Fe-PHI 3% em condições de pH neutro.

O contaminante apresentou boa interação com o Fe-PHI 3%, com pouco menos de 60% do substrato acusar-se restante nas amostras acima de 80 minutos de sorção. A partir deste período de tempo, a concentração de rifampicina nas alíquotas atingiu certa estabilidade. Sendo assim, para todas as reações posteriores, 80 min de agitação no escuro seria aplicada, visando aprimorar o acompanhamento fotocatalítico do sistema.

4.4.1 Influência da concentração de Ferro

Na **Figura 29** o Fe-PHI 0,1% e 1% tiveram as maiores atividades de adsorção, enquanto o Fe-PHI 5% remediou pouco mais de 10% em ausência de luz. Observa-se que, quanto menor a concentração de Fe, mais sorção aquele material apresenta. Na atividade fotocatalítica a situação se inverte com o Fe-PHI 3% e 5% obtendo os maiores desempenhos, o que era de certa forma esperado, pois estes possuem o maior número de sítios catalíticos presentes. É importante frisar que os LED's são acionados apenas no momento 0, com o período anterior representando a adsorção no escuro.

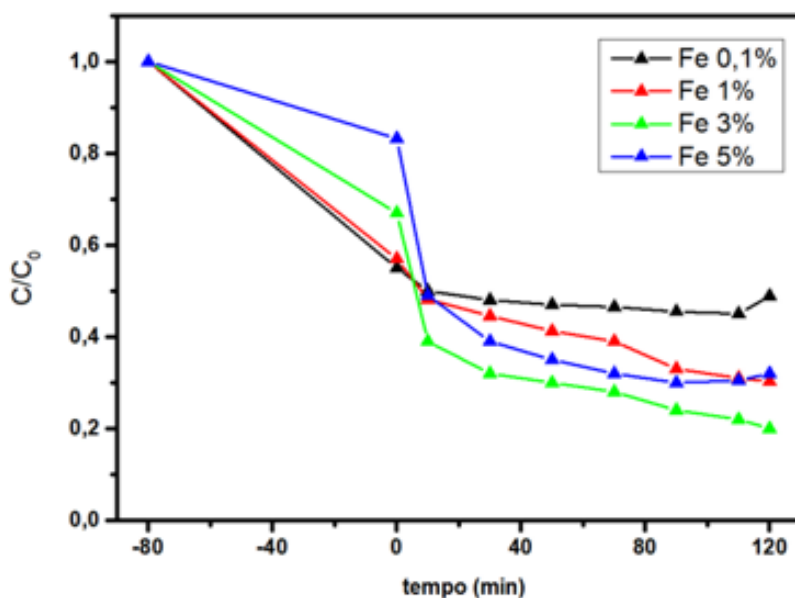


Figura 29: Sorção e fotodegradação da rifampicina utilizando diferentes concentrações de metal no catalisador.

O catalisador Fe-PHI 3% se destacou apresentando quase 80% de remediação após 80 minutos de adsorção e 2h de irradiação. Por isso ele foi selecionado para os testes variando-se o pH do meio, com finalidades de observar alguma mudança comportamental do catalisador frente ao contaminante. Em meio básico e próximo ao neutro, tanto os desempenhos de sorção e fotodegradação no ponto final (120 min) foram equiparáveis (**Fig. 30**). Em meio ácido (pH ~3) a fotorremediação obteve quase 100% de sucesso na eliminação da rifampicina. Um ponto que chamou atenção foi a atuação do material na sorção, com aproximados 80%. Isto deve-se ao fato de que em meio ácido a molécula de rifampicina pode sofrer protonação, e como a superfície do Fe-PHI é relativamente negativa, as interações substrato-catalisador se ampliam [53].

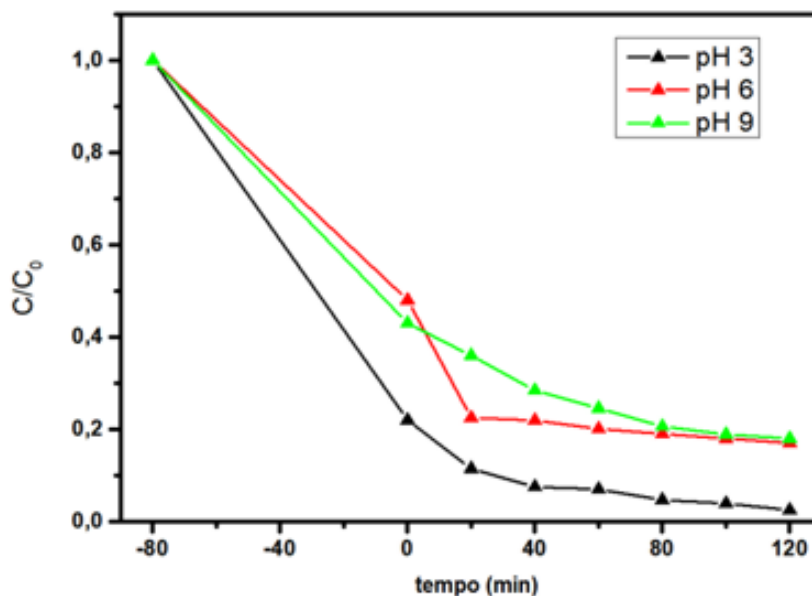


Figura 30: Performance de sorção e fotodegradação da rifampicina em Fe-PHI 3% em ambientes de com diferentes pHs.

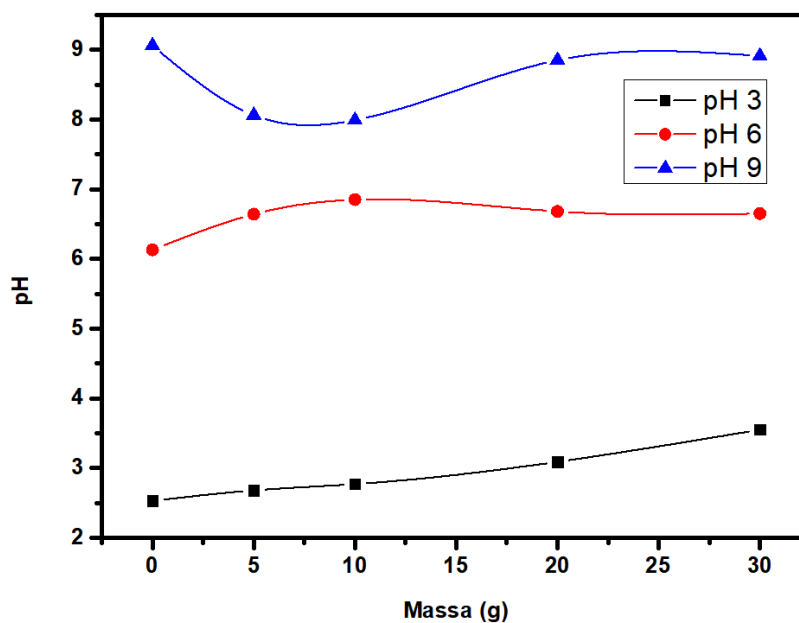


Figura 31: Alteração do pH do meio frente à massa de Fe-PHI.

As interações de sorção no meio são melhor visualizadas na **Figura 31**. A chamada titulação de massa mostra o comportamento do Fe-PHI para com o pH. Para o teste, o pH de uma solução salina é alterado até o desejado e uma certa quantidade de material é adicionada, agitada por 24h e medida novamente após esse tempo. Em meio ácido, o catalisador manifesta uma tendência de adsorção de H^+ da solução.

Tabela 2: Epítome dos principais resultados obtidos com a rifampicina.

Catalisador	pH	% de remoção em sorção	Tempo de sorção (min)	% de remoção em fotodegradação
Fotólise	~6	-	-	22%
Na-PHI	~6	23%	10	41%
Fe-PHI 1%	~6	42%	80	70,5%
Fe-PHI 3%	~6	31,5%	80	79%
Fe-PHI 5%	~6	17%	80	67%
Fe-PHI 3%	3	76%	80	98%
Fe-PHI 3%	6	52%	80	82%
Fe-PHI 3%	9	56%	80	80%

A **Tabela 2** mostra um compêndio dos principais resultados alcançados com os testes da rifampicina. Os 120 min de irradiação, atmosfera de O₂ e sorção de 80 min são comuns a todos os itens, exceto a fotólise e Na-PHI. O valor aproximado para 6 no pH (~6) trata-se da medida realizada na solução antes de cada teste, sem modificá-lo propriamente.

4.4.2 Conduta de adsorção da Tetraciclina

Levando em conta as boas remediações alcançadas para a rifampicina com o Fe-PHI 3%, este catalisador protagonizou os primeiros testes fotocatalíticos para o segundo antibiótico aqui estudado, a tetraciclina, com o desígnio de ser alcançado resultados próximos. Neste momento, houve-se um cuidado em inicialmente começar a validação do catalisador pela sorção no contaminante. Na **Figura 32** acompanha-se a mesma em um tempo total de 120 minutos com alíquotas espaçadas em 20 min, sempre na ausência de luz.

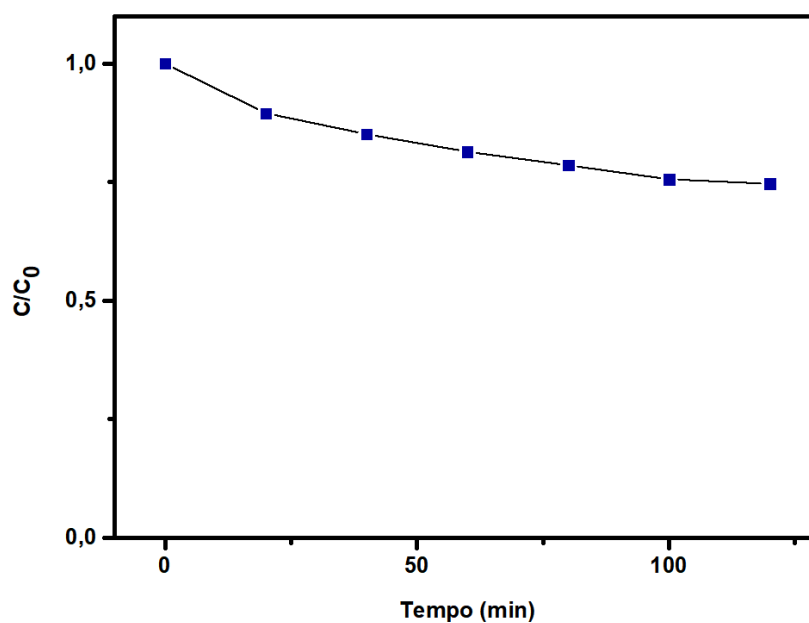


Figura 32: Sorção da tetraciclina em Fe-PHI 3% em uma janela de 120 minutos.

4.4.3 Fotodegradação da Tetraciclina

É visível que no caso da tetraciclina o Fe-PHI 3% não possui o poder de sorção observado para a rifampicina. Entretanto, a fotocatalise aqui obteve um papel essencial. Pela tetraciclina ter apresentado resistência à fotólise (**Figura 24**) e uma não tão vultuosa sorção, o tempo de irradiação foi aumentado gradativamente, até chegar em 8h (480 min), onde as melhores atividades foram detectadas (**Figura 33**). O tempo de sorção nos ensaios com irradiação foi diminuído para destacar a ação fotocatalítica, isto é, aqui a tetraciclina é sorvida por 10 minutos e logo depois, irradiada.

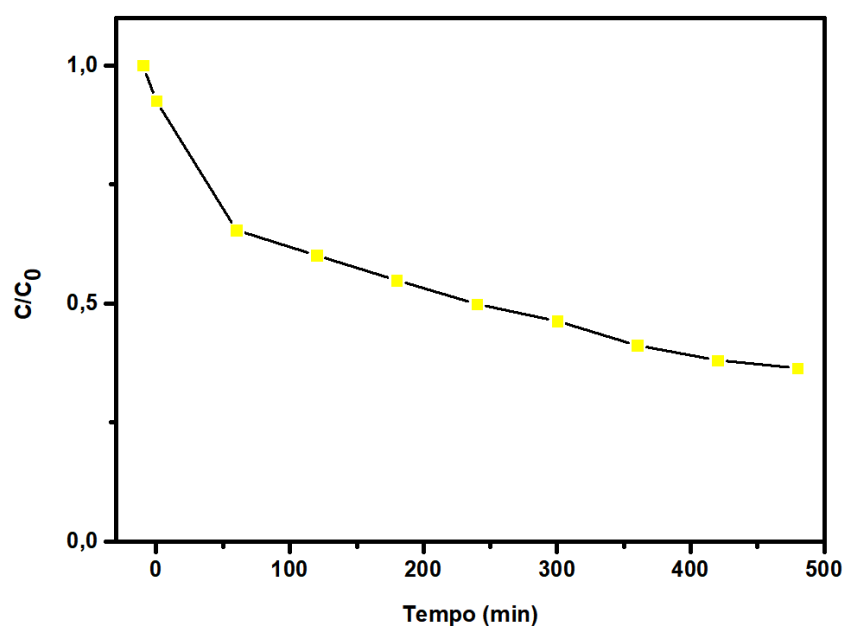


Figura 33: Fotodegradação da tetraciclina em 8h de reação e alíquotas de 60 min. A curva segue uma tendência de queda, sendo assim, tempos de reação maiores poderiam apresentar resultados mais promissores de fotorremediação.

Mesmo com um tempo maior de remediação, uma boa remoção da tetraciclina do meio foi observada com o Fe-PHI 3% (~65% da concentração inicial da solução). Diferente da rifampicina, aqui destacam-se os possíveis radicais presentes no meio reacional, onde todo o mecanismo do semicondutor de formação de e^-/h^+ em atmosfera de O_2 mostrou-se imprescindível. A tetraciclina manifestou-se um contaminante recalcitrante nas condições estabelecidas, mais do que o antibiótico anterior, isto é, de difícil remoção com o Fe-PHI.

Tabela 3: Epítome dos principais resultados obtidos com a tetraciclina.

Catalisador	pH	% de remoção em sorção	Tempo de sorção (min)	% de remoção em fotodegradação
Fotólise	~6	-	-	9%
Fe-PHI 3%	~6	25%	120	- **
Fe-PHI 3%	~6	9,5%	10	65% *

* 8h (480 min) de irradiação; ** realizada na ausência de luz

Os mais relevantes resultados com os ensaios da tetraciclina listam-se na **Tabela 3**. É comum a todos os testes a presença do balão de O₂ e da inalteração do pH, de forma a deixar os resultados mais reprodutíveis posteriormente.

4.5 Análises de Total Organic Carbon para Rifampicina

A análise de Carbono Orgânico Total (TOC) é usada para medir a quantidade de carbono presente em compostos orgânicos dentro de uma amostra. É comumente empregado em testes ambientais, de água e solo para avaliar os níveis de poluição orgânica, avaliar a qualidade da água, monitorar processos industriais e garantir regulamentos. É aqui que a mineralização das moléculas de contaminantes são levadas à prova, isto é, a completa destruição da estrutura orgânica em compostos inorgânicos (CO₂ e H₂O).

Seguindo o excelente desenredo da adsorção da rifampicina em Fe-PHI, a remoção do contaminante foi avaliada por meio de análises de *Total Organic Carbon* em três cenários (**Figura 34**). Além do TOC da solução padrão do antibiótico, quantidades de 10 (reação original), 20 e 30 mg foram aferidas para verificar se quanto mais material, mais remoção seria observada. A agitação dos testes em ausência de luz durou 12h.

O propósito foi avaliar a quantidade de carbono orgânico ainda presente em solução, visto o bom desempenho do Fe-PHI 3% em pH 3 na adsorção do contaminante.

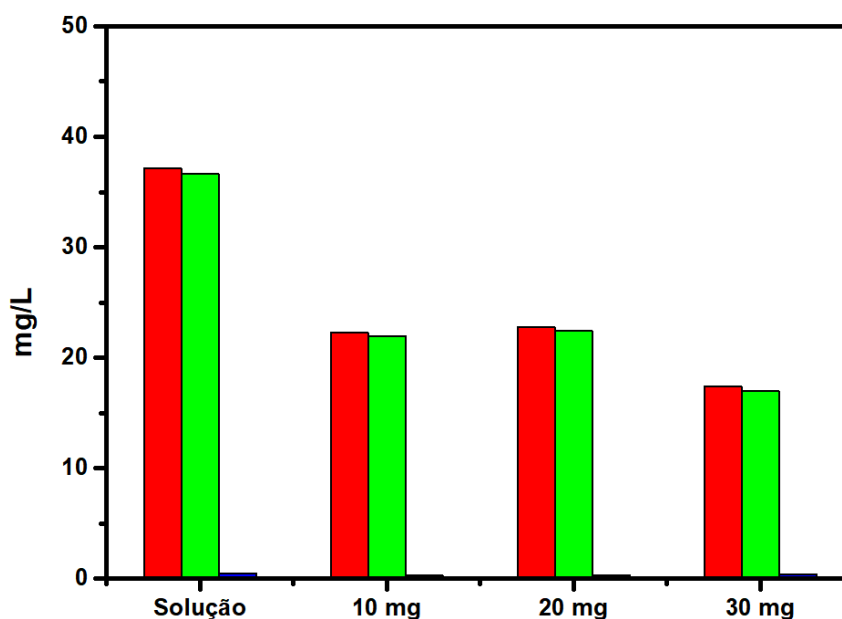


Figura 34: Análises de Carbono Orgânico Total da solução do contaminante rifampicina e pós adsorção com as respectivas massas de catalisador por 12h. Em vermelho o carbono total (TC), em verde o carbono orgânico total (TOC) e em azul, carbono inorgânico (IC).

Na figura acima, os dados da solução padrão de rifampicina mostrou uma concentração total de 37,13 mg/L de carbono. Salienta-se que a solução estoque de rifampicina partiu de uma concentração teórica de 50 mg/L. A massa molar de carbono corresponde a 62,77% da massa molecular total da rifampicina, onde o instrumento só irá detectar o mesmo.

Os testes de adsorção conseguiram remover parte do antibiótico da solução, porém significativas quantidades de carbono orgânico continuaram no meio. Atenta-se aqui à boa atividade do catalisador no desaparecimento das bandas do contaminante no visível e próximo ao visível (~80 min de adsorção). Porém, as análises de TOC apresentam um decesso de cerca de 40% na presença de carbono orgânico na amostra. Em uma primeira análise, o número de TOC observado poderia estar relacionado a subprodutos reacionais, porém estamos falando de adsorção, sem a presença de luz não há excitação do semicondutor nem a formação de radicais. Pequenas quantidades de catalisador escapadas no tratamento da amostra também podem estar presentes e contribuindo com o as quantidades lidas pelo detector. O carbono inorgânico (CO_2), que podem ser provenientes do ar atmosférico, permaneceram praticamente inalterados.

4.6 Reuso do Catalisador

Uma das vertentes da catálise heterogênea e a viabilidade de aplicação em larga escala é a estabilidade do catalisador pós ciclos reacionais, proporcionando reciclo de material. O Fe-PHI em questão foi reutilizado em três ciclos reacionais posteriores para avaliar sua fotoestabilidade e se as condições de pH ácido em que foi mantido podem causar mudanças em sua estrutura capazes de afetar a atividade de remoção. Concluiu-se neste ponto que seria mais interessante realizar os testes de reuso nas condições em que o meio reacional estava mais modificado, no caso, em pH 3 para os testes com rifampicina, logo, o catalisador reciclado partiu das reações com este antibiótico.

Após a reação, centrifugação e retirada da alíquota de solução, a massa de catalisador era reservada e seca em estufa. Posteriormente, para iniciar o reuso, 1 mL de CHCl_3 era adicionado junto ao nitreto e agitado. Tal procedimento visava a remoção de qualquer molécula do contaminante ainda adsorvida ao material. Com a retirada do solvente, o material era seco novamente. Como a perda de catalisador é comum, a massa necessária para iniciar os reciclos era atingida após juntar várias reações comuns.

A **Figura 35** apresenta a adsorção da rifampicina no Fe-PHI em 4 ciclos reacionais, todas com 80 minutos de agitação no escuro. A partir do 2º ciclo (1º reuso) a remoção do contaminante da solução atinge cerca de 94%, superior aos ~80% do uso original. Nos ciclos posteriores, a remediação sem luz continua elevada. Frisa-se novamente que aqui as condições de pH permaneceram inalteradas em relação ao teste original.

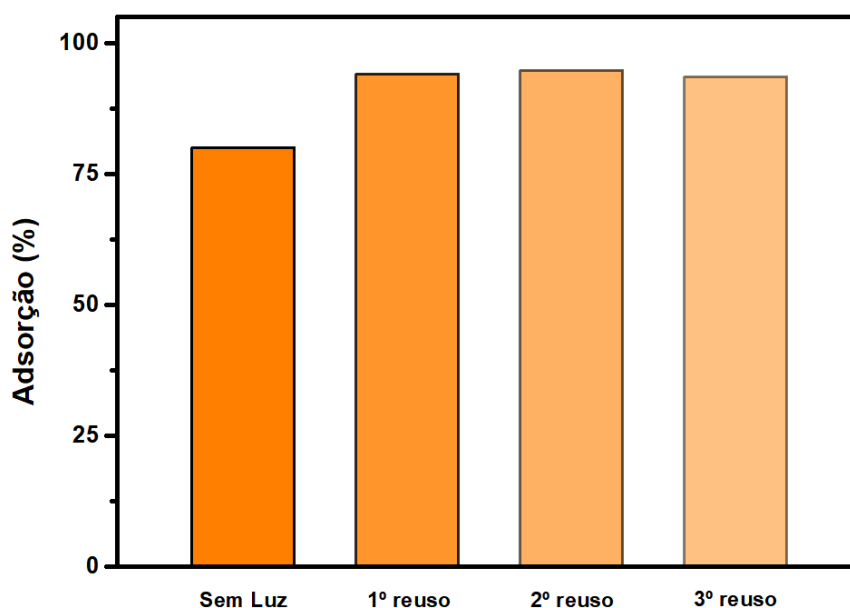


Figura 35: Adsorção do Fe-PHI 3% junto ao contaminante na reação original (Sem luz) e em ciclos posteriores.

No caso da rifampicina, a adsorção representou uma grande parte do poder de remoção. A **Figura 36** mostra a atividade de reuso total do catalisador, isto é, a % de remoção do contaminante após adsorção seguida de fotorremediação.

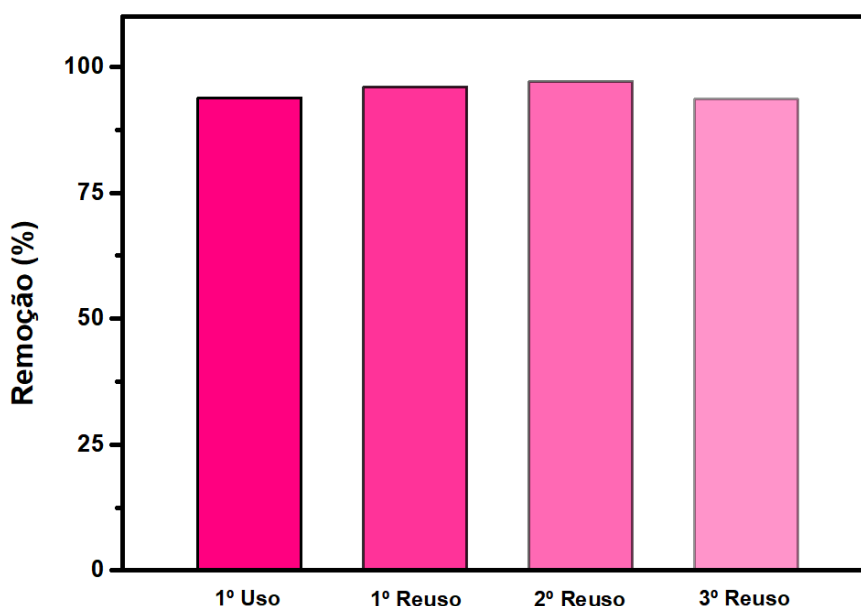


Figura 36: Atividade do Fe-PHI 3% para a adsorção e fotodegradação da rifampicina em 4 ciclos reacionais.

A atividade fotocatalítica do Fe-PHI mostrou-se bastante estável para a degradação da rifampicina. Em todos os ciclos, a remoção do contaminante da

solução ficou acima de 90%. Estes dados provam que o catalisador, nas condições reacionais apresentadas, é indelével à fotocorrosão.

4.7 Possíveis rotas de degradação dos contaminantes

Em reações de degradação, a seletividade para os subprodutos é, na maioria dos cenários, inestimável. O acompanhamento mais preciso desse tipo de estudo se dá por análises de LC-MS (Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas). A **Figura 37** apresenta um possível caminho da molécula original até os produtos de mineralização desejados.

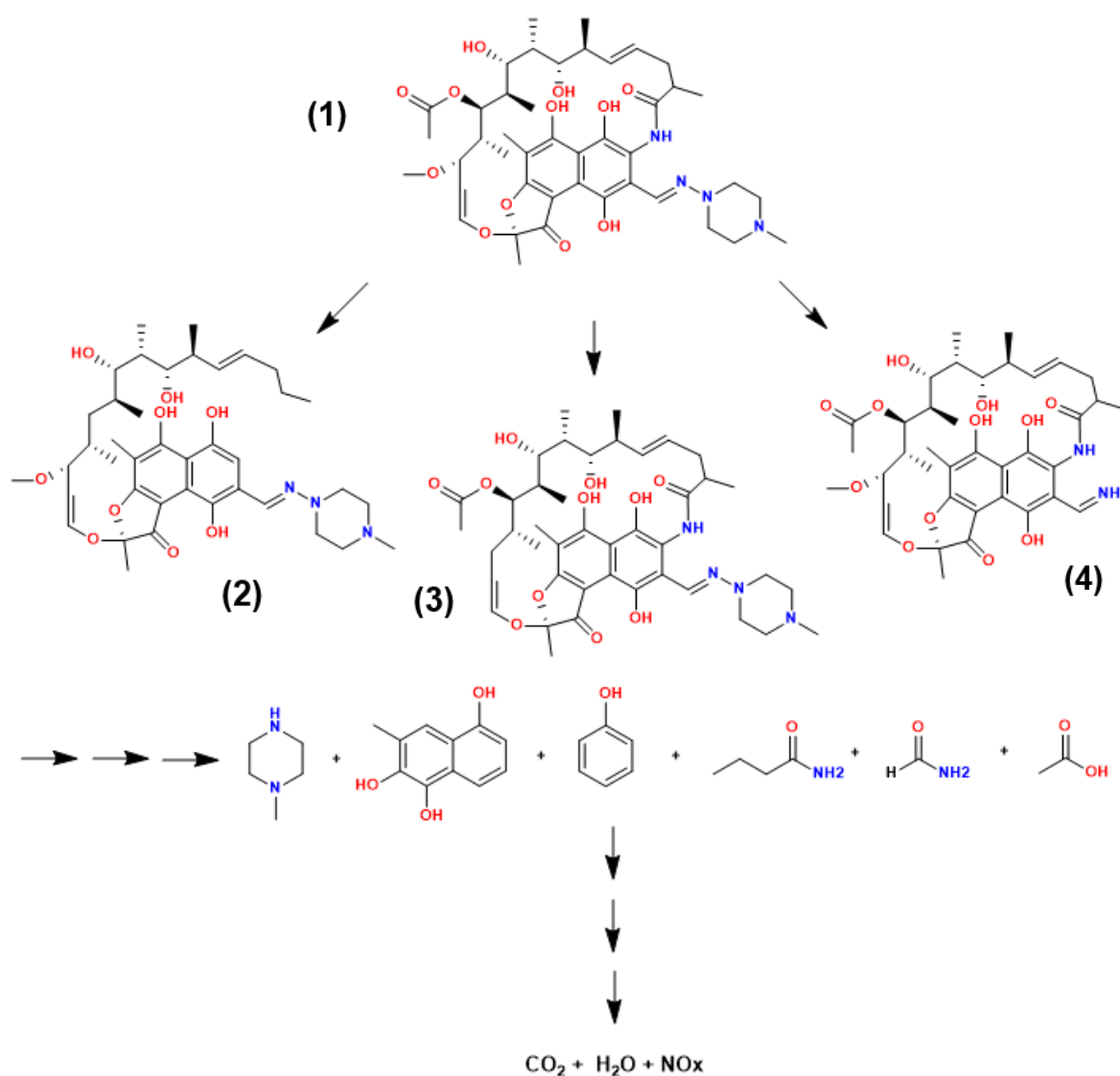


Figura 37: Mecanismo hipotético para a degradação da rifampicina no meio reacional e possíveis subprodutos [19, 54-56].

As moléculas 2, 3 e 4 da **Figura 37** representam a rifampicina após a perda de certos grupos. Tais grupos são relatados como os primeiros a deixarem a molécula no meio reacional oxidativo [54]. Em **(2)** há a perda do grupo acetila e a quebra da ligação amida. Na molécula 3 há a perda do grupo éter à esquerda e em **(4)** a quebra da ligação N-N e a saída do grupo metilpiperazina. Após várias etapas, subprodutos de menor massa molar aparecem, sendo os mesmos degradados até os produtos inorgânicos CO_2 , H_2O e NO_x [19, 54-56].

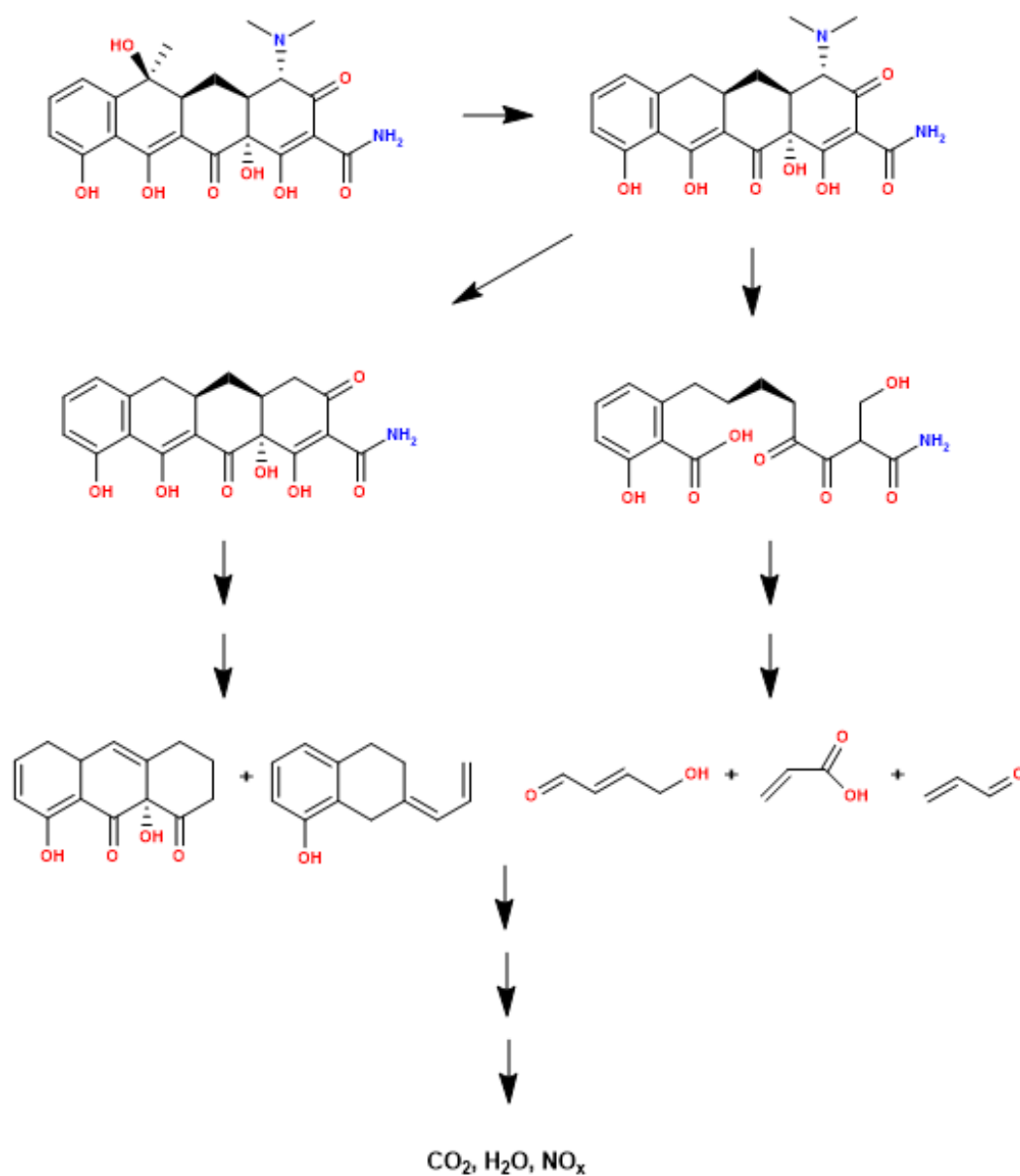


Figura 38: Mecanismo hipotético para a degradação da tetraciclina no meio reacional e possíveis subprodutos [57-59].

Na **Figura 38** os possíveis subprodutos de degradação da tetraciclina são apresentados. O destacamento do grupo hidroxila e metil, em seguida da partida do N dimetil e abertura do anel pode ocorrer, após, a clivagem dos anéis e formação de produtos de menor massa [57-59]. À medida que a reação de degradação prossegue, os intermediários são ainda mais oxidados a pequenas moléculas orgânicas. Parte destes produtos chegam aos produtos finais de degradação, moléculas inorgânicas inócuas.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A ocorrência de antibióticos em vias naturais representa uma potencial ameaça ao meio ambiente e saúde humana. Essas substâncias antrópicas, em alguns casos, não possuem controle de remediação adequados. Visto que contaminantes emergentes sofrem de uma demora de cadastro em legislações de agências ambientais e suas potenciais toxicidades dependerem de uma série de estudos, medidas de atenuação são ansiadas. A fotocatalise é um campo promissor de estudo que utiliza a luz para iniciar reações químicas. A mesma faz parte dos processos oxidativos avançados, muito aplicados na degradação de contaminantes.

A rifampicina e a tetraciclina são dois antibióticos largamente aplicados para fins diversos, que são classificados como contaminantes emergentes por conta de ocorrências e detecções no ambiente. A partir da ação de semicondutores (catalisadores), ativados pela luz solar ou artificial, a remediação de poluentes pode ser alcançada. Os nitretos de carbono são uma classe de materiais explorados para diversos fins, incluindo a área de remediação ambiental.

O processo de síntese desses materiais foi realizado optando-se por métodos simples e baratos. Com a obtenção dos mesmos em sua forma cristalina (Na-PHI), provado posteriormente com análises de DRX, foi possível realizar uma troca catiônica com íons Fe, obtendo o Fe-PHI. A escolha desse metal suportado nas folhas de nitreto, baseia-se em sua boa atividade para com a oxidação de moléculas simples, como o metano. Além da sua abundância e baixo custo.

A fotólise dos contaminantes fora realizada antes mesmo dos testes de fotodegradação. A rifampicina provou-se ser relativamente sensível à luz LED 410 nm (violeta), a tetraciclina, um pouco mais resistente a esse ensaio. Nos ensaios de adsorção, a rifampicina teve grande elevada remoção do meio, principalmente em pH mais baixo. Esse fenômeno pode ser atribuído ao fato de a superfície do catalisador ser relativamente negativa nesse pH, como indicado por medidas de potencial zeta, enquanto a molécula de rifamicina pode sofrer uma protonação em pH 3. Dessa forma favorecendo-se a adsorção da molécula agora positiva pela superfície do Fe-PHI (negativa) levando a alta sorção do substrato pelo semicondutor. Uma vez irradiada nestas condições por 2h, quase 100% do contaminante presente na solução foi degradado, demonstrando a capacidade do Fe-PHI para a completa degradação da

rifampicina, apesar de não ser possível afirmar que houve a completa mineralização da molécula. A tetraciclina, por sua vez, provou-se ser um pouco mais resistente ao sistema de fotodegradação. Em 8h de reação foi possível remover cerca de 65% desse contaminante.

O reuso do catalisador em reações subsequentes mostrou-se bastante ativo para a contínua sorção do contaminante (no caso da rifampicina), assim como para fotodegradação, apresentando elevada atividade por pelo menos 4 ciclos. O mesmo mostrou-se ser resistente à fotocorrosão e estável no sistema reacional proposto.

O grau de mineralização de certas moléculas vai depender diretamente do poder oxidativo do sistema proposto e da capacidade do catalisador em gerar radicais oxidativos. No caso presente, optou-se apenas por um sistema composto da solução do contaminante, catalisador e irradiação, sem adição de outros oxidantes, como por exemplo H_2O_2 . Com este sistema *eco-friendly* e relativamente simples, os nitretos de carbono com *single-atoms* de Fe acoplados provaram-se bastante promissores para a fotodegradação dos contaminantes emergentes rifampicina e tetraciclina. O potencial uso desse material para poluentes mais recalcitrantes e resistentes é auspicioso, em um momento onde os desafios da química ambiental e catalítica se intensificam para melhorias do mundo moderno e gerações futuras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] I. F. Silva *et al.*, "Amoxicillin photodegradation under visible light catalyzed by metal-free carbon nitride: An investigation of the influence of the structural defects," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 401, p. 123713, 2021/01/05/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123713>.
- [2] S. Li *et al.*, "Photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants in water by Fe-MOFs and their composites: A review," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 5, p. 105967, 2021/10/01/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105967>.
- [3] Z. Zeng *et al.*, "Accelerated organic pollutants mineralization in interlayer confined single Pt atom photocatalyst for hydrogen recovery," *Chemical Engineering Journal*, vol. 444, p. 136561, 2022/09/15/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136561>.
- [4] P. F. Rosenfeld and L. Feng, *Risks of hazardous wastes*. William Andrew, 2011.
- [5] M. Anwar, Q. Iqbal, and F. Saleem, "Improper disposal of unused antibiotics: an often overlooked driver of antimicrobial resistance," *Expert Review of Anti-infective Therapy*, vol. 18, no. 8, pp. 697-699, 2020/08/02 2020, doi: 10.1080/14787210.2020.1754797.
- [6] K. Priyanka, N. Remya, and M. Behera, "Greywater treatment using modified solar photocatalyst- degradation, kinetics, pathway and toxicity analysis," *Separation and Purification Technology*, vol. 251, p. 117319, 2020/11/15/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117319>.
- [7] N. Roy, S. A. Alex, N. Chandrasekaran, A. Mukherjee, and K. Kannabiran, "A comprehensive update on antibiotics as an emerging water pollutant and their removal using nano-structured photocatalysts," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 2, p. 104796, 2021/04/01/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104796>.
- [8] M. Murugananthan, S. S. Latha, G. Bhaskar Raju, and S. Yoshihara, "Role of electrolyte on anodic mineralization of atenolol at boron doped diamond and Pt electrodes," *Separation and Purification Technology*, vol. 79, no. 1, pp. 56-62, 2011/05/19/ 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.03.011>.
- [9] M. Paut Kusturica, A. Tomas, and A. Sabo, "Disposal of Unused Drugs: Knowledge and Behavior Among People Around the World," in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 240*, P. de Voogt Ed. Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 71-104.
- [10] B. D, A. Vaseem, and S. P. Singh C, "A study on awareness and disposal practices of unused and expired medicines by consumers," *International Journal of Basic & Clinical Pharmacology*, vol. 9, no. 4, pp. 556-561, 03/24 2020, doi: 10.18203/2319-2003.ijbcp20201176.
- [11] M. N. Nyaga, D. M. Nyagah, and A. Njagi, "Pharmaceutical waste: Overview, management, and impact of improper disposal," 2020.
- [12] U. Anand *et al.*, "Potential Environmental and Human Health Risks Caused by Antibiotic-Resistant Bacteria (ARB), Antibiotic Resistance Genes (ARGs) and

- Emerging Contaminants (ECs) from Municipal Solid Waste (MSW) Landfill," *Antibiotics*, vol. 10, no. 4, doi: 10.3390/antibiotics10040374.
- [13] K. Samal, S. Mahapatra, and M. Hibzur Ali, "Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health," *Energy Nexus*, vol. 6, p. 100076, 2022/06/16/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100076>.
- [14] D. G. J. Larsson and C.-F. Flach, "Antibiotic resistance in the environment," *Nature Reviews Microbiology*, vol. 20, no. 5, pp. 257-269, 2022/05/01 2022, doi: 10.1038/s41579-021-00649-x.
- [15] S. Khan, M. Naushad, M. Govarthan, J. Iqbal, and S. M. Alfadul, "Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research," *Environmental Research*, vol. 207, p. 112609, 2022/05/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112609>.
- [16] J. Aravind kumar *et al.*, "Persistent organic pollutants in water resources: Fate, occurrence, characterization and risk analysis," *Science of The Total Environment*, vol. 831, p. 154808, 2022/07/20/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154808>.
- [17] H.-J. Kim *et al.*, "Role of ethambutol and rifampicin in the treatment of Mycobacterium avium complex pulmonary disease," *BMC Pulmonary Medicine*, vol. 19, no. 1, p. 212, 2019/11/11 2019, doi: 10.1186/s12890-019-0982-8.
- [18] B. P. Goldstein, "Resistance to rifampicin: a review," *The Journal of Antibiotics*, vol. 67, no. 9, pp. 625-630, 2014/09/01 2014, doi: 10.1038/ja.2014.107.
- [19] Q. Xu, G. Owens, and Z. Chen, "Adsorption and catalytic reduction of rifampicin in wastewaters using hybrid rGO@Fe/Pd nanoparticles," *Journal of Cleaner Production*, vol. 264, p. 121617, 2020/08/10/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121617>.
- [20] X. Zhang *et al.*, "Occurrence, removal, and risk assessment of antibiotics in 12 wastewater treatment plants from Dalian, China," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, no. 19, pp. 16478-16487, 2017/07/01 2017, doi: 10.1007/s11356-017-9296-7.
- [21] H. Kais, N. Y. Mezenner, M. Trari, and F. Madjene, "Photocatalytic Degradation of Rifampicin: Influencing Parameters and Mechanism," *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 93, no. 13, pp. 2834-2841, 2019/12/01 2019, doi: 10.1134/S0036024419130119.
- [22] J. Leichtweis, Y. Vieira, N. Welter, S. Silvestri, G. L. Dotto, and E. Carissimi, "A review of the occurrence, disposal, determination, toxicity and remediation technologies of the tetracycline antibiotic," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 160, pp. 25-40, 2022/04/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.085>.
- [23] W. Ao *et al.*, "TiO₂/activated carbon synthesized by microwave-assisted heating for tetracycline photodegradation," *Environmental Research*, vol. 214, p. 113837, 2022/11/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113837>.
- [24] H. Laddha, P. Yadav, M. Sharma, M. Agarwal, and R. Gupta, "Waste to value transformation: Converting Carica papaya seeds into green fluorescent carbon dots for simultaneous selective detection and degradation of tetracycline

- hydrochloride in water," *Environmental Research*, vol. 227, p. 115820, 2023/06/15/ 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115820>.
- [25] X. Wang, M. Anpo, and X. Fu, "Introduction," in *UV-Visible Photocatalysis for Clean Energy Production and Pollution Remediation*, 2023, pp. 1-7.
- [26] A. O. Ibhaddon and P. Fitzpatrick, "Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications," *Catalysts*, vol. 3, no. 1, pp. 189-218doi: 10.3390/catal3010189.
- [27] H. Wang *et al.*, "A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 43, no. 2, pp. 178-214, 2022/02/01/ 2022, doi: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63910-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63910-4).
- [28] R. Su, "Photocatalysis for Pollution Remediation," in *UV-Visible Photocatalysis for Clean Energy Production and Pollution Remediation*, 2023, pp. 267-283.
- [29] M. I. Litter, "Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 23, no. 2, pp. 89-114, 1999/11/01/ 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00069-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00069-7).
- [30] W.-J. Ong, L.-L. Tan, Y. H. Ng, S.-T. Yong, and S.-P. Chai, "Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability?," *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 12, pp. 7159-7329, 2016/06/22 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00075.
- [31] F. Zhang *et al.*, "Recent Advances and Applications of Semiconductor Photocatalytic Technology," *Applied Sciences*, vol. 9, no. 12, doi: 10.3390/app9122489.
- [32] G. F. S. R. Rocha *et al.*, "Carbon nitride based materials: more than just a support for single-atom catalysis," *Chemical Society Reviews*, 10.1039/D2CS00806H vol. 52, no. 15, pp. 4878-4932, 2023, doi: 10.1039/D2CS00806H.
- [33] Y. Wang, X. Wang, and M. Antonietti, "Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry," *Angewandte Chemie International Edition*, <https://doi.org/10.1002/anie.201101182> vol. 51, no. 1, pp. 68-89, 2012/01/02 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201101182>.
- [34] A. Thomas *et al.*, "Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts," *Journal of Materials Chemistry*, 10.1039/B800274F vol. 18, no. 41, pp. 4893-4908, 2008, doi: 10.1039/B800274F.
- [35] Z. Chen *et al.*, "'The Easier the Better" Preparation of Efficient Photocatalysts-Metastable Poly(heptazine imide) Salts," (in eng), *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, vol. 29, no. 32, 2017/08// 2017, doi: 10.1002/adma.201700555.
- [36] L. Liu and A. Corma, "Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles," *Chemical reviews*, vol. 118, no. 10, pp. 4981-5079, 2018.

- [37] X.-F. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. U. N. Li, J. Liu, and T. Zhang, "Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis," *Accounts of chemical research*, vol. 46, no. 8, pp. 1740-1748, 2013.
- [38] L. Zhang, Y. Ren, W. Liu, A. Wang, and T. Zhang, "Single-atom catalyst: a rising star for green synthesis of fine chemicals," *National Science Review*, vol. 5, no. 5, pp. 653-672, 2018, doi: 10.1093/nsr/nwy077.
- [39] Z. Chen *et al.*, "Single-atom heterogeneous catalysts based on distinct carbon nitride scaffolds," *National Science Review*, vol. 5, no. 5, pp. 642-652, 2018, doi: 10.1093/nsr/nwy048.
- [40] W. Li *et al.*, "Advanced Strategies for Stabilizing Single-Atom Catalysts for Energy Storage and Conversion," *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 5, no. 3, p. 9, 2022/09/05 2022, doi: 10.1007/s41918-022-00169-z.
- [41] S. A. Younis and K.-H. Kim, "Heterogeneous Photocatalysis Scalability for Environmental Remediation: Opportunities and Challenges," *Catalysts*, vol. 10, no. 10, doi: 10.3390/catal10101109.
- [42] C. Sophia A and E. C. Lima, "Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 150, pp. 1-17, 2018/04/15/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>.
- [43] B. S. Rathi and P. S. Kumar, "Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater," *Environmental Pollution*, vol. 280, p. 116995, 2021/07/01/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116995>.
- [44] L. Yan, H. Gao, and Y. Chen, "Na-Doped Graphitic Carbon Nitride for Removal of Aqueous Contaminants via Adsorption and Photodegradation," *ACS Applied Nano Materials*, vol. 4, no. 8, pp. 7746-7757, 2021/08/27 2021, doi: 10.1021/acsanm.1c01035.
- [45] M. A. R. da Silva *et al.*, "Sustainable oxidation catalysis supported by light: Fe-poly (heptazine imide) as a heterogeneous single-atom photocatalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 304, p. 120965, 2022/05/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120965>.
- [46] L. Angiolini, B. Cohen, and A. Douhal, "Ultrafast dynamics of the antibiotic Rifampicin in solution," *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 18, no. 1, pp. 80-91, 2019/01/01 2019, doi: 10.1039/c8pp00192h.
- [47] L. Bu, X. Chen, Y. Tan, P. Wang, Y. Wu, and S. Zhou, "Photolysis of nitrate by solar light in agricultural runoffs: Degradation of emerging contaminant vs. formation of unintended products," *Separation and Purification Technology*, vol. 269, p. 118751, 2021/08/15/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118751>.
- [48] C. Richard, A. ter Halle, O. Brahmia, M. Malouki, and S. Halladja, "Auto-remediation of surface waters by solar-light: Photolysis of 1-naphthol, and two herbicides in pure and synthetic waters," *Catalysis Today*, vol. 124, no. 3, pp. 82-87, 2007/06/30/ 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.052>.
- [49] D. Vione and L. Carena, "Direct photolysis of contaminants in surface freshwaters, within the equivalent monochromatic wavelength (EMW)

- approximation," *Chemosphere*, vol. 307, p. 135982, 2022/11/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135982>.
- [50] F. J. Benitez, J. L. Acero, F. J. Real, G. Roldan, and E. Rodriguez, "Photolysis of model emerging contaminants in ultra-pure water: Kinetics, by-products formation and degradation pathways," *Water Research*, vol. 47, no. 2, pp. 870-880, 2013/02/01/ 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.016>.
- [51] V. V. Pervukhin and D. G. Sheven, "Photolysis by UVA-visible light and thermal degradation of TNT in aqueous solutions according to aerodynamic thermal breakup droplet ionization mass spectrometry," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 432, p. 114079, 2022/11/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114079>.
- [52] O. Linnik, E. Manuilov, S. Snegir, N. Smirnova, and A. Eremenko, "Photocatalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride in Aqueous Solution at Ambient Conditions Stimulated by Gold Containing Zinc- Titanium Oxide Films," vol. 12, no. 2, pp. 265-270, 2009, doi: doi:10.1515/jaots-2009-0218.
- [53] F. M. Colombari *et al.*, "Graphitic carbon nitrides as platforms for single-atom photocatalysis," *Faraday Discussions*, 10.1039/C9FD00112C vol. 227, no. 0, pp. 306-320, 2021, doi: 10.1039/C9FD00112C.
- [54] B. Gao *et al.*, "Identification of intermediates and transformation pathways derived from photocatalytic degradation of five antibiotics on ZnIn₂S₄," *Chemical Engineering Journal*, vol. 304, pp. 826-840, 2016/11/15/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.029>.
- [55] T. Sadeghi Rad *et al.*, "Graphene-based ZnCr layered double hydroxide nanocomposites as bactericidal agents with high sonophotocatalytic performances for degradation of rifampicin," *Chemosphere*, vol. 286, p. 131740, 2022/01/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131740>.
- [56] A. Khataee, P. Gholami, B. Kayan, D. Kalderis, L. Dinpazhoh, and S. Akay, "Synthesis of ZrO₂ nanoparticles on pumice and tuff for sonocatalytic degradation of rifampin," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 48, pp. 349-361, 2018/11/01/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.008>.
- [57] Z. Li, C. Guo, J. Lyu, Z. Hu, and M. Ge, "Tetracycline degradation by persulfate activated with magnetic Cu/CuFe₂O₄ composite: Efficiency, stability, mechanism and degradation pathway," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 373, pp. 85-96, 2019/07/05/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.075>.
- [58] M. Li *et al.*, "Exploring degradation mechanism of tetracycline via high-effective peroxymonosulfate catalysts of montmorillonite hybridized CoFe composites and safety assessment," *Chemical Engineering Journal*, vol. 427, p. 130930, 2022/01/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130930>.
- [59] S. Wu, H. Hu, Y. Lin, J. Zhang, and Y. H. Hu, "Visible light photocatalytic degradation of tetracycline over TiO₂," *Chemical Engineering Journal*, vol. 382, p. 122842, 2020/02/15/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122842>.