



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO - UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS – CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQuim
MESTRADO EM QUÍMICA

JHONATAN NUNES MACEDO

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ANTIBIÓTICOS SULFONAMIDAS
EMPREGANDO NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO ($g-C_3N_4$) E $g-C_3N_4$ / Fe_3O_4
(3%) MAGNETICAMENTE RECUPERÁVEL**

SÃO LUÍS-MA

2026

JHONATAN NUNES MACEDO

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ANTIBIÓTICOS SULFONAMIDAS
EMPREGANDO NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-C₃N₄) E g-C₃N₄ / Fe₃O₄
(3%) MAGNETICAMENTE RECUPERÁVEL**

Trabalho apresentado à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientação: Profa. Dra. Rafaely Nascimento Lima

SÃO LUÍS-MA

2026

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Nunes Macedo, Jhonatan.

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ANTIBIÓTICOS SULFONAMIDAS
EMPREGANDO NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO g-C₃N₄ E g-C₃N₄ /
Fe₃O₄ 3% MAGNETICAMENTE RECUPERÁVEL / Jhonatan Nunes
Macedo. - 2026.

87 f.

Orientador(a): Rafaely Nascimento Lima.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luis/
Ma, 2026.

1. Fotocatálise Heterogênea. 2. Nitreto de Carbono
Grafítico. 3. Catalisadores Magnéticos. 4. Sulfonamidas.
I. Nascimento Lima, Rafaely. II. Título.

JHONATAN NUNES MACEDO

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ANTIBIÓTICOS SULFONAMIDAS
EMPREGANDO NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-C₃N₄) E g-C₃N₄ / Fe₃O₄
(3%) MAGNETICAMENTE RECUPERÁVEL**

Trabalho apresentado à Coordenação do Programa de
Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do
Maranhão (UFMA), para a obtenção do título de Mestre
em Química.

Aprovado em: / /

Profa. Dra. Rafaely Nascimento Lima – (UFMA)

(1º Membro)

Prof. Dr. Tiago Gomes dos Santos – (UFMA)

(2º Membro)

Prof. Dr. Marcio Aurelio Pinheiro Almeida – (UFMA)

(3º Membro)

AGRADECIMENTOS

A *Deus*, provedor de todas as coisas, por sempre se mostrar presente em minha vida e me proporcionar graça, força, sabedoria e perseverança ao longo dessa jornada.

À minha família, representada por minha mãe, Dalvanira de Fátima Nunes Macedo, a minha avó, Maria das Mercês, as minhas irmãs: Glaycenara Macedo, Caroline Nunes e Fernanda Torres, pelo apoio incondicional, amor e incentivo, que foram essenciais para que eu chegasse até aqui.

À minha orientadora, a Profa. Dra. Rafaely Nascimento Lima, por toda paciência, dedicação e por compartilhar seu conhecimento, guiando-me com excelência durante todo o processo.

À Profa. Dra. Cáritas de Jesus Mendonça da Silva, pelo apoio, pelos ensinamentos e pelas contribuições valiosas, tanto para o desenvolvimento deste trabalho quanto para o meu crescimento pessoal.

Aos meus amigos do NCCA, Camila Borges, Kássia Lays Rabelo, pela parceria, troca de experiências e pelo companheirismo que tornaram essa caminhada mais leve e motivadora.

A Jocyvaldo Frazão, por todo amor, carinho e paciência durante essa jornada.

Aos amigos Ivanildo Ferreira, amigos Diego Rabelo, e Rogério Mendes por todo o incentivo, carinho e sorrisos, que tornaram mais leve essa caminhada.

Ao Núcleo de Combustíveis e Catálise e Ambiental (NCCA) pelo desenvolvimento da pesquisa na Universidade Federal do Maranhão (UFMA) e aos laboratórios parceiros: a Central Analítica da UFMA, Central Analítica Multiusuário de Pesquisas e Biosistemas (CeMatBio), Laboratório BIOMA, elas análises, suporte técnico e estrutura essencial para a realização deste estudo.

Ao Professor Dr. Martin S. Barbosa pelas análises de DRS e BET.

Ao CNPq (Projeto 403991/2023-4) pelo apoio financeiro, fundamentais para a realização deste trabalho, e ao Finance Code 001 da Capes.

A FAPEMA pela concessão da bolsa.

Educai as crianças e não será preciso punir os homens.

(Pitágoras)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo de Ativação do Fotocatalisador.....	25
Figura 2 - Síntese do g-C ₃ N ₄ a partir da pirólise térmica da ureia	31
Figura 3 - Síntese do g-C ₃ N ₄ a partir da pirólise térmica da melamina	32
Figura 4 - Síntese das partículas magnéticas Fe ₃ O ₄ via metodologia solvotermal	33
Figura 5 - Síntese do compósito magnético g-C ₃ N ₄ / Fe ₃ O ₄ (3%) com g-C ₃ N ₄ obtido a partir da melamina	34
Figura 6 - Sistema fotocatalítico empregado nos ensaios de degradação	37
Figura 7 - Procedimento experimental fotocatalítico para as sulfonamidas	38
Figura 8 - Difratoograma de raios X (DRX) do g-C ₃ N ₄ obtido a partir da ureia	39
Figura 9 - Micrografia MEV e espectro EDS do g-C ₃ N ₄ obtido a partir da ureia	41
Figura 10 - Espectro de FTIR do g-C ₃ N ₄ obtido a partir da ureia	42
Figura 11 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ (BET a.) e distribuição de tamanho de poros (BJH b.) do g-C ₃ N ₄ obtido a partir da ureia.	44
Figura 12 - Espectro DRS UV-Vis (a) e gráfico de Tauc (b) para o g-C ₃ N ₄ obtido a partir da ureia.	46
Figura 13 - Fotocatalisadores magnéticos (Fe ₃ O ₄ /g-C ₃ N ₄) obtidos por pirólise térmica: (a) 10 g de ureia + 0,05 g de FeCl ₃ ·6H ₂ O; (b) 15 g de ureia + 0,05 g de FeCl ₃ ·6H ₂ O; (c) 20 g de ureia + 0,05 g de FeCl ₃ ·6H ₂ O; e (d) 3 g de melamina + 0,05 g de FeCl ₃ ·6H ₂ O, sendo o g-C ₃ N ₄ obtido a partir dos respectivos precursores	47
Figura 14 - Fotocatalisadores magnéticos (Fe ₃ O ₄ /g-C ₃ N ₄) obtidos por pirólise térmica combinada à metodologia solvotermal: (a) 3 g de melamina + 0,2 g de Fe ₃ O ₄ ; (b) 6 g de melamina + 0,2 g de Fe ₃ O ₄ , sendo o g-C ₃ N ₄ obtido a partir da melamina	48
Figura 15 - Padrões de difração simulados (DRX) do g-C ₃ N ₄ obtido a partir da melamina (a), da Fe ₃ O ₄ (b) e do compósito g-C ₃ N ₄ / Fe ₃ O ₄ (3%), preparado com g-C ₃ N ₄ derivado da melamina (c)	50
Figura 16 - Espectros de FTIR da Fe ₃ O ₄ (a), do g-C ₃ N ₄ obtido a partir da melamina (b) e do compósito /g-C ₃ N ₄ / Fe ₃ O ₄ (3%), preparado com g-C ₃ N ₄ derivado da melamina (c)	52
Figura 17 - Degradação fotolítica do STZ em pH 5–9 utilizando g-C ₃ N ₄ obtido a partir da ureia	53
Figura 18 - Quantidade residual de sulfatiazol (STZ) em diferentes cargas catalíticas, utilizando g-C ₃ N ₄ sintetizado a partir da ureia como fotocatalisador.....	54
Figura 19 - Quantidade residual de sulfatiazol (STZ) em diferentes concentrações iniciais, utilizando g-C ₃ N ₄ sintetizado a partir da ureia como fotocatalisador.....	55

Figura 20 - Quantidade residual (a) e taxa de degradação (b) do sulfatiazol (STZ) em diferentes condições de pH, utilizando g-C ₃ N ₄ sintetizado a partir da ureia como fotocatalisador.	56
Figura 21 - Quantidades residuais (a) e taxa de degradação (b) do sulfatiazol (STZ) em ensaios de fotocatalise, fotólise e adsorção, utilizando g-C ₃ N ₄ sintetizado a partir da ureia como fotocatalisador.	57
Figura 22 - Cinética da degradação fotolítica e fotocatalítica do sulfatiazol (STZ) sob radiação visível, empregando g-C ₃ N ₄ obtido por policondensação térmica da ureia como fotocatalisador.	58
Figura 23 - Desempenho do g-C ₃ N ₄ sintetizado a partir da ureia ao longo de seis ciclos de reuso na condição otimizada.	59
Figura 24 - Teste de captura de espécies reativas no processo fotocatalítico do STZ, utilizando a condição otimizada e g-C ₃ N ₄ obtido a partir da ureia	60
Figura 25 - Cinética da fotólise e da fotocatalise da sulfapiridina (SPD) utilizando g-C ₃ N ₄ sintetizado a partir da ureia como fotocatalisador.	64
Figura 26 - Cinética da fotólise e da fotocatalise da sulfadiazina (SDZ) utilizando g-C ₃ N ₄ sintetizado a partir da ureia como fotocatalisador.	64
Figura 27 - Espectros de absorção UV-Vis dos fármacos sulfonamidas: (a) sulfapiridina, (b) sulfadiazina e (c) sulfatiazol, monitorados durante o processo de fotodegradação (0–120 min).	66
Figura 28 - Proposta de mecanismo de degradação para SFT, SPD e SDZ empregando g-C ₃ N ₄ sintetizado a partir da ureia.	67
Figura 29 - Degradação fotocatalítica simultânea de sulfatiazol, sulfadiazina e sulfapiridina sob condição otimizada intermediária (C ₀ = 20 µmol L ⁻¹ ; 300 mg L ⁻¹ ; pH 5; 100 min; 264 nm) utilizando g-C ₃ N ₄ obtido da ureia.	69
Figura 30 - Influência do pH na fotodegradação do STZ com g-C ₃ N ₄ / Fe ₃ O ₄ (3%) (g-C ₃ N ₄ obtido da melamina).	71
Figura 31 - Influência da concentração inicial do STZ na fotodegradação com g-C ₃ N ₄ / Fe ₃ O ₄ (3%) (g-C ₃ N ₄ obtido da melamina).	71
Figura 32 - Influência da carga catalítica na fotodegradação do STZ com g-C ₃ N ₄ / Fe ₃ O ₄ (3%) (g-C ₃ N ₄ obtido da melamina).	72
Figura 33 - Taxa de degradação do STZ utilizando o compósito g-C ₃ N ₄ / Fe ₃ O ₄ (3%) e g-C ₃ N ₄ puro, ambos obtidos a partir da melamina, em comparação com a fotólise sob as mesmas condições.	74

Figura 34 - Curva residual de STZ: comparação entre fotólise e fotocatalise utilizando g-C ₃ N ₄ e o compósito g-C ₃ N ₄ / Fe ₃ O ₄ (3%), ambos obtidos a partir da melamina.....	74
Figura 35 - Curvas cinéticas para a degradação do STZ por fotólise e fotocatalise utilizando o compósito g-C ₃ N ₄ / Fe ₃ O ₄ (3%), com g-C ₃ N ₄ obtido a partir da melamina.	76
Figura 36 - Desempenho do compósito magnético g-C ₃ N ₄ / Fe ₃ O ₄ (3%) (g-C ₃ N ₄ sintetizado a partir da melamina) em seis ciclos de reuso na condição otimizada.....	77
Figura 37 - Identificação das espécies reativas envolvidas na fotodegradação do sulfatiazol pelo compósito g-C ₃ N ₄ / Fe ₃ O ₄ (3%), sendo o nitreto de carbono (g-C ₃ N ₄) sintetizado a partir da melamina.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fármacos detectados em ambientes aquosos e suas concentrações médias	22
Tabela 2 - Principais sulfonamidas e características físico-químicas.....	23
Tabela 3 - Principais POAs, com suas vantagens e desvantagens.....	24
Tabela 4 - Comparação entre alguns semicondutores aplicados em fotocatalise	26
Tabela 5 - Métodos de síntese do g-C ₃ N ₄ e propriedades obtidas	26
Tabela 6 - Estudos recentes da aplicação do g-C ₃ N ₄ em degradação de sulfonamidas	27
Tabela 7 - Ensaios fotocatalíticos de variação de concentração, carga catalítica e pH para a SDZ.	61
Tabela 8 – Ensaios fotocatalíticos de variação de concentração, carga catalítica e pH para a SPD.....	61

LISTA DE ABREVIACÕES

BC	Banda de Condução
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BV	Banda de Valcia
DRS UV-Vis	Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível
DRX	Difracção de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EROs	Espécies Reativas de Oxignio
FH	Fotocatálise Heterognea
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
g-C₃N₄	Nitreto de Carbono Grafitico
g-C₃N₄/Fe_xO_y	Nitreto de Carbono Grafitico Magnético
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
POAs	Processos Oxidativos Avançados
SDZ	Sulfadiazina
SPD	Sulfapiridina
SMX	Sulfametoxazol
STZ	Sulfatiazol

INTEGRAÇÃO DA PESQUISA AOS OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL (ODS)

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver fotocatalisadores à base de nitreto de carbono grafitico ($g-C_3N_4$) e de sua forma magnética, visando à degradação de sulfonamidas em meio aquoso. Esses antibióticos, largamente empregados na prática clínica e veterinária, apresentam elevada persistência ambiental em razão da baixa eficiência de remoção nos processos convencionais de tratamento de água, o que os torna contaminantes emergentes de grande preocupação. Nesse contexto, a síntese de materiais fotocatalíticos eficientes, estáveis e de fácil recuperação surge como uma alternativa sustentável para mitigar a poluição hídrica e contribuir para a preservação da qualidade da água. Além disso, a proposta se alinha diretamente aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU), ao atuar na promoção da saúde e bem-estar (ODS 3), assegurar o acesso à água limpa e segura (ODS 6), fomentar inovação científica e tecnológica (ODS 9), incentivar práticas responsáveis de produção e consumo (ODS 12) e proteger ecossistemas aquáticos e a biodiversidade (ODS 14).

RESUMO

A presença de antibióticos sulfonamídicos em ambientes aquáticos constitui um problema ambiental relevante devido à sua persistência e ao potencial de disseminação da resistência bacteriana. Neste trabalho, foram sintetizados dois fotocatalisadores ativos sob luz visível: o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄), obtido pela pirólise da ureia, e o compósito magnético 3% Fe₃O₄/g-C₃N₄, preparado a partir da melamina por rota combinando pirólise e síntese solvotermal. Os materiais foram caracterizados por FTIR, DRX, DRS UV-Vis, análise textural (BET-BJH), MEV e EDS. Os espectros de FTIR do g-C₃N₄ apresentaram bandas entre 1200–1650 cm⁻¹ atribuídas às vibrações C–N e C=N do arcabouço heptazínico e banda em ~799 cm⁻¹, característica das unidades triazínicas/heptazínicas. No compósito g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%), observou-se adicionalmente absorção em ~586 cm⁻¹, correspondente ao estiramento Fe–O da magnetita. Os difratogramas de DRX evidenciaram picos do g-C₃N₄ em $2\theta \approx 13^\circ$ (100) e 27° (002), enquanto a Fe₃O₄ apresentou reflexões típicas da estrutura espinélio cúbica em $18,3^\circ$ (111), $30,1^\circ$ (220), $35,6^\circ$ (311), $43,3^\circ$ (400), $53,5^\circ$ (422), $57,3^\circ$ (511) e $62,9^\circ$ (440), em concordância com o padrão PDF 01-075-0449. No compósito, observou-se a coexistência dessas reflexões, confirmando a formação do material híbrido. A análise de DRS UV-Vis indicou band gap de ~2,8 eV para o g-C₃N₄. As análises morfológicas revelaram estrutura esponjosa para o g-C₃N₄, enquanto o compósito apresentou estabilidade estrutural e possibilidade de recuperação magnética. Nos ensaios fotocatalíticos, o g-C₃N₄ apresentou desempenho superior à fotólise, com degradação de 94% para sulfatiazol ($k = 7,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), 77% para sulfadiazina ($k = 8,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) e 72% para sulfapiridina ($k = 6,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), mantendo estabilidade por seis ciclos de reutilização. O compósito 3% Fe₃O₄/g-C₃N₄ alcançou 80% de degradação do sulfatiazol ($k = 1,4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) em 100 min, com estabilidade ao longo de quatro ciclos e vantagem de separação magnética. A análise mecanística indicou predominância de h⁺, seguidos por O₂•⁻ e •OH. Esses resultados evidenciam o potencial do g-C₃N₄ para aplicações em fotocatalise ambiental, enquanto o compósito magnético oferece vantagens operacionais relacionadas à recuperação e reutilização do catalisador. Dessa forma, ambos os materiais mostram-se promissores para processos oxidativos avançados voltados à remoção de antibióticos em sistemas aquosos.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea; Nitreto de Carbono Grafítico; Catalisadores magnéticos; Sulfonamidas.

ABSTRACT

The presence of sulfonamide antibiotics in aquatic environments represents a significant environmental concern due to their persistence and potential to promote the spread of bacterial resistance. In this work, two visible-light-active photocatalysts were synthesized: graphitic carbon nitride (g-C₃N₄), obtained by urea pyrolysis, and the magnetic composite 3% Fe₃O₄/g-C₃N₄, prepared from melamine through a combined pyrolysis and solvothermal route. The materials were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD), UV–Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), textural analysis (BET-BJH), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

FTIR spectra of g-C₃N₄ showed bands between 1200–1650 cm⁻¹ associated with C–N and C=N vibrations of the heptazine framework and a band at ~799 cm⁻¹, characteristic of triazine/heptazine ring breathing modes. In the g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%) composite, an additional absorption at ~586 cm⁻¹ corresponding to the Fe–O stretching vibration confirmed the incorporation of magnetite. XRD patterns revealed characteristic peaks of g-C₃N₄ at 2 θ $\approx$ 13° (100) and 27° (002), while Fe₃O₄ exhibited reflections of the cubic spinel structure at 18.3° (111), 30.1° (220), 35.6° (311), 43.3° (400), 53.5° (422), 57.3° (511) and 62.9° (440), consistent with PDF 01-075-0449. The composite showed the coexistence of both phases. DRS analysis indicated a band gap of ~2.8 eV for g-C₃N₄. Morphological analysis revealed a sponge-like structure for g-C₃N₄, while the composite exhibited structural stability and magnetic recoverability. Photocatalytic tests showed that g-C₃N₄ outperformed photolysis, achieving degradation efficiencies of 94% for sulfathiazole ($k = 7.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), 77% for sulfadiazine ($k = 8.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), and 72% for sulfapyridine ($k = 6.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), maintaining stability over six reuse cycles. The 3% Fe₃O₄/g-C₃N₄ composite achieved 80% sulfathiazole degradation ($k = 1.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) within 100 min, showing stability over four cycles and the advantage of magnetic separation. Mechanistic studies indicated that photogenerated holes (h⁺) were the dominant reactive species, followed by superoxide radicals (O₂^{•-}) and hydroxyl radicals (•OH). These results highlight the high photocatalytic efficiency of urea-derived g-C₃N₄, while the magnetic composite offers operational advantages related to catalyst recovery and reuse, demonstrating strong potential for advanced oxidation processes aimed at the removal of antibiotics from aqueous systems.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis; Graphitic Carbon Nitride; Magnetic catalysts; Sulfonamides.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. JUSTIFICATIVA.....	21
3. REFERENCIAL TEÓRICO	22
3.1 Contaminação de Ambientes Aquáticos por Fármacos.....	22
3.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	24
3.3 Fotocatálise Heterogênea: Princípios e Aplicações	25
3.4 Nitreto de Carbono Grafitico (g-C₃N₄)	26
3.5 Catalisadores Magnéticos e sua Aplicação na Degradação de Fármacos.....	28
4.1 Objetivo Geral.....	30
4.2 Objetivos Específicos	30
5. METODOLOGIAS	31
5.1 Síntese dos fotocatalisadores.....	31
5.1.1 <i>Síntese do g-C₃N₄ a partir da ureia</i>	<i>31</i>
5.1.2 <i>Síntese do g-C₃N₄ a partir da melamina</i>	<i>32</i>
5.1.3 <i>Síntese das nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄.....</i>	<i>32</i>
5.1.4 <i>Síntese do Fotocatalisador Magnético g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%).....</i>	<i>33</i>
5.2 Caracterização dos Fotocatalisadores.....	34
5.2.1 <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	<i>34</i>
5.2.2 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	<i>35</i>
5.2.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)</i>	<i>35</i>
5.2.4 <i>Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS UV-Vis)</i>	<i>35</i>
5.2.5 <i>Análise de Adsorção de Nitrogênio (BET-BJH).....</i>	<i>36</i>
5.3 Testes Fotocatalíticos	36

5.4 Reuso dos Fotocatalisadores	38
5.5 Captura de Espécies Reativas.....	38
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
6.1 Difração de Raios X.....	39
6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	40
6.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	42
6.4 Análise da Morfologia Superficial e Estrutural do g-C₃N₄ Obtidos por Técnicas de BET-BJH	43
6.5 Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Vis (DRS UV-Vis).....	45
6.6 Obtenção de 3% Fe₃O₄ /g - C₃N₄ magneticamente recuperável	47
6.7 Análise de Difração de Raio X para o g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%)......	49
6.8 Caracterização por FTIR do g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%)	51
6.9 Estudo Fotolítico do Sulfatiazol (STZ)	53
6.9.1 <i>Estudo fotocatalítico do STZ utilizando o g -C₃N₄: variação da carga catalítica ..</i>	54
6.9.2 <i>Estudo fotocatalítico do STZ utilizando o g-C₃N₄: variação da concentração inicial</i>	55
6.9.3 <i>Estudos fotocatalíticos do sulfatiazol utilizando o g -C₃N₄: variação do pH.....</i>	56
6.9.4 <i>Ensaio de fotocatalise, fotólise e adsorção para o sulfatiazol utilizando o g -C₃N₄</i>	56
6.9.5 <i>Estudo comparativo entre as cinéticas das reações fotocatalíticas e fotolíticas para o sulfatiazol.....</i>	58
6.9.6 <i>Reuso do g-C₃N₄ na condição otimizada utilizando o sulfatiazol como molécula alvo</i>	59
6.9.7 <i>Teste de Captura de Espécies Reativas</i>	60
6.10 Estudos fotocatalíticos da sulfadiazina (SDZ) e da sulfapiridina (SPD)	61
6.10.1 <i>Perfil cinético das reações de fotólise e fotocatalise para a sulfadiazina e sulfapiridina.....</i>	64

6.10.2 Perfil dos fármacos estudados utilizando a espectrofotometria na região do UV-Vis	65
6.10.3 Teste de capturas de espécies reativas para o sulfadiazina e para a sulfapiridina	66
6.10.3 Proposta de mecanismo de fotodegradação	67
6.11 Avaliação da Remoção Conjunta de Sulfatiazol, Sulfadiazina e Sulfapiridina sob Condição Intermediária Otimizada	69
6.12 Testes Fotocatalíticos Utilizando o g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%)	70
6.13 Estudo comparativo dos ensaios de Fotólise e Fotocatálise do Sulfatiazol Utilizando o g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%) e o g-C₃N₄.....	73
6.15 Reuso do g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%) na condição otimizada utilizando o sulfatiazol como molécula alvo.....	77
6.16 Mecanismo Fotocatalítico e Papel das Espécies Reativas na Degradação do Sulfatiazol	77
REFERÊNCIAS	81

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a presença de contaminantes emergentes em ambientes aquáticos tem despertado crescente preocupação científica e regulatória, em razão dos potenciais riscos ambientais e à saúde pública associados à sua ocorrência (Petrovic; Barceló, 2021; Fuzike, 2024). Esse termo refere-se a substâncias químicas ou biológicas que, embora muitas vezes já utilizadas há anos, passaram a ser detectadas com maior frequência no meio ambiente em função do avanço das técnicas analíticas instrumentais, não sendo, em geral, plenamente contempladas pelas legislações ambientais vigentes e apresentando efeitos ecotoxicológicos ainda pouco compreendidos (Aus Der Beek *et al.*, 2016; Loos *et al.*, 2013). Entre os principais contaminantes emergentes destacam-se os fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios e pesticidas, com ênfase nos antibióticos, devido ao seu amplo consumo e persistência ambiental (Kümmerer, 2009).

Os fármacos configuram uma das classes mais frequentemente detectadas em matrizes aquáticas, uma vez que seu uso extensivo em tratamentos humanos e veterinários resulta em descargas contínuas no meio ambiente. Após a administração, uma fração significativa dessas substâncias é excretada na forma inalterada ou como metabólitos biologicamente ativos, sendo introduzidas nos sistemas de esgotamento sanitário e alcançando corpos hídricos por meio de efluentes domésticos, hospitalares e industriais (Michael *et al.*, 2013; Fuzike, 2024).

Dentre os antibióticos, as sulfonamidas, utilizadas desde a década de 1930, apresentam elevada persistência ambiental e baixa biodegradabilidade, características associadas à sua resistência aos processos naturais de degradação. Essas propriedades favorecem sua acumulação em águas superficiais e subterrâneas, sendo frequentemente reportadas em estudos de monitoramento ambiental (Kümmerer, 2009; Gao *et al.*, 2012). Mesmo em concentrações traço, esses compostos podem exercer pressão seletiva sobre comunidades microbianas, contribuindo para o desenvolvimento e a disseminação da resistência bacteriana, reconhecida como um dos principais desafios contemporâneos à saúde pública (Watkinson *et al.*, 2009).

As etapas convencionais do tratamento de água e esgoto, como coagulação–floculação, desinfecção por cloração e processos biológicos, foram originalmente projetadas para a remoção de matéria orgânica, sólidos suspensos e microrganismos patogênicos, em função disso, apresentam eficiência limitada na remoção de contaminantes orgânicos emergentes, incluindo fármacos e antibióticos sulfonamídicos, permitindo sua persistência nos efluentes tratados e posterior liberação nos corpos d'água receptores (Pera-Titus *et al.*, 2004; Metcalf & Eddy, 2014).

Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido amplamente investigados como alternativas eficazes para a degradação de contaminantes orgânicos recalcitrantes, estes processos baseiam-se na geração *in situ* de espécies reativas de oxigênio (EROs), especialmente os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e superóxido ($\text{O}_2\bullet^-$), capazes de promover a oxidação não seletiva de poluentes orgânicos até sua mineralização parcial ou total (Glaze, 1987; Oller; Malato; Sánchez-Pérez, 2011).

Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea destaca-se por empregar semicondutores ativados por radiação luminosa. O dióxido de titânio (TiO_2) é o fotocatalisador mais estudado; entretanto, sua ativação restrita à radiação ultravioleta que corresponde a menos de 5 % do espectro solar e limita sua aplicação em processos baseados em luz solar (Fujishima; Honda, 1972; Hoffmann *et al.*, 1995).

Nesse cenário, o nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) tem se consolidado como fotocatalisador alternativo promissor. Trata-se de um polímero semicondutor livre de metais, com *band gap* de aproximadamente 2,7 eV, o que possibilita sua ativação sob luz visível. Além de apresentar boa estabilidade química e térmica, baixo custo e síntese a partir de precursores abundantes, o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ apresenta limitações, como elevada taxa de recombinação elétron-lacuna e baixa área superficial específica, demandando modificações estruturais para o aprimoramento de sua atividade fotocatalítica (Wang *et al.*, 2009; Ong *et al.*, 2016).

Uma estratégia relevante consiste na incorporação de magnetita (Fe_3O_4) ao $\text{g-C}_3\text{N}_4$, formando compósitos $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$. A formação de heterojunções semicondutoras favorece a separação das cargas fotoinduzidas e reduz a recombinação eletrônica, além de permitir a recuperação e reutilização do catalisador por meio de campo magnético externo, aspecto importante para a viabilidade operacional do processo fotocatalítico (Zhou *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2018).

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo investigar a degradação fotocatalítica das sulfonamidas sulfatiazol (STZ), sulfapiridina (SPD) e sulfadiazina (SDZ), utilizando nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) puro e compósitos $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, avaliando a eficiência catalítica e os mecanismos oxidativos envolvidos, com vistas ao desenvolvimento de alternativas eficazes e sustentáveis para o tratamento de contaminantes emergentes em sistemas aquáticos.

2. JUSTIFICATIVA

A presença de fármacos em ambientes aquáticos, especialmente antibióticos da classe das sulfonamidas, tem despertado crescente preocupação científica e social, em virtude de sua elevada persistência ambiental e baixa biodegradabilidade, favorecendo sua acumulação em corpos hídricos superficiais e subterrâneos (Kümmerer, 2008; Zhang *et al.*, 2021). Esses compostos são frequentemente detectados em efluentes domésticos e hospitalares e em águas naturais, mesmo após processos convencionais de tratamento de água e esgoto, evidenciando limitações das tecnologias atualmente empregadas (Larcher *et al.*, 2013).

Embora existam marcos regulatórios ambientais e de potabilidade da água em âmbito nacional e internacional, a legislação vigente ainda não estabelece limites máximos específicos para a presença de fármacos ou antibióticos, incluindo as sulfonamidas, em corpos hídricos ou em água destinada ao consumo humano (Brasil, 2021; European Commission, 2019). Essa lacuna normativa dificulta a implementação de políticas públicas eficazes de monitoramento e controle, permitindo a liberação contínua desses contaminantes no ambiente aquático.

Tal cenário é particularmente preocupante diante dos riscos à saúde pública, sobretudo no que se refere à indução e disseminação da resistência bacteriana, reconhecida como um dos principais desafios sanitários globais (Who, 2015). A exposição contínua de microrganismos a baixas concentrações de antibióticos no ambiente favorece a seleção de cepas resistentes, com impactos diretos sobre a eficácia terapêutica e o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos (Zhang *et al.*, 2021).

Nesse contexto, torna-se imprescindível o desenvolvimento de tecnologias avançadas capazes de promover a degradação eficiente desses poluentes, uma vez que os tratamentos convencionais apresentam eficiência limitada na remoção de sulfonamidas (Larcher *et al.*, 2013; Kümmerer, 2008). A síntese e caracterização de novos fotocatalisadores, como o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) e seus derivados com propriedades magnéticas, configuram-se como alternativas promissoras, por apresentarem características alinhadas aos princípios da Química Verde, tais como o uso de precursores abundantes e de baixo custo, ausência de metais tóxicos, ativação sob luz visível e possibilidade de recuperação e reutilização do material catalítico (Wang *et al.*, 2009; Zhou *et al.*, 2018). Assim, este estudo justifica-se por contribuir para o avanço de soluções sustentáveis e eficazes voltadas à degradação de antibióticos sulfonamídicos, auxiliando na gestão de contaminantes emergentes e no enfrentamento de desafios ambientais e sanitários contemporâneos.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Contaminação de Ambientes Aquáticos por Fármacos

A contaminação de corpos hídricos por fármacos constitui uma das maiores preocupações ambientais emergentes do século XXI. Estudos recentes demonstram que compostos farmacêuticos são detectados em águas superficiais, subterrâneas, e até mesmo em água potável em diferentes regiões do mundo, refletindo falhas dos sistemas convencionais de tratamento de efluentes (Fuziki, 2024; Andrade, 2024).

Esses contaminantes chegam ao ambiente principalmente por meio de descargas hospitalares, efluentes domésticos, resíduos industriais, além de atividades agropecuárias e aquícolas. No Brasil, regiões próximas a polos de suinocultura e avicultura já registraram concentrações alarmantes de antibióticos como sulfametoxazol (SMX) em mananciais, evidenciando a magnitude do problema (Wang, 2009). Os processos convencionais de tratamento de esgoto, como lodos ativados, geralmente não conseguem remover por completo esses compostos, resultando em sua persistência e bioacumulação em ecossistemas aquáticos.

As consequências ambientais são múltiplas: desenvolvimento de resistência antimicrobiana em bactérias ambientais, desregulação endócrina em organismos aquáticos e efeitos tóxicos crônicos em espécies não-alvo (Zhang *et al.*, 2020). Por exemplo, ibuprofeno e naproxeno já foram identificados em concentrações superiores a 5 µg/L em rios urbanos brasileiros (Fuziki, 2024). A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de fármacos detectados em águas e suas concentrações típicas.

Tabela 1 - Fármacos detectados em ambientes aquosos e suas concentrações médias

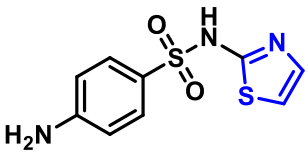
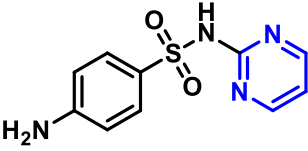
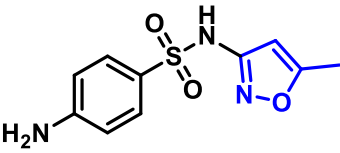
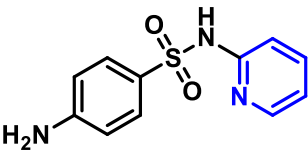
Fármaco	Classe	Concentração (µg/L)	Principal Fonte
Sulfametoxazol	Antibiótico	0,01 - 1,0	Efluentes domésticos/hospitalares
Ibuprofeno	Anti-inflamatório	0,1 – 10	Efluentes domésticos
Ciprofloxacina	Antibiótico	0,05 - 5,0	Efluentes hospitalares
Paracetamol	Analgésico	0,1 – 20	Efluentes domésticos
17α-Etinilestradiol	Hormônio	0,0001 - 0,01	Efluentes domésticos

Fonte: (FUZIKI, 2024)

A Tabela 2 apresenta algumas propriedades físico-químicas das sulfonamidas sulfatiazol (STZ), sulfapiridina (SPD), sulfadiazina (SDZ) e sulfametoxazol (SMX), compostos amplamente utilizados como agentes antimicrobianos desde a década de 1930. Essas moléculas compartilham um núcleo estrutural comum, o grupo sulfonamídico (-SO₂NH-), e diferem

quanto aos substituintes heterocíclicos, o que influencia parâmetros como solubilidade, pKa e estabilidade química. As sulfonamidas apresentam caráter anfótero e baixa solubilidade em água, o que favorece sua persistência no ambiente aquático e dificulta sua remoção por métodos convencionais de tratamento de efluentes (Kümmerer, 2009; Zhang *et al.*, 2020).

Tabela 2 - Principais sulfonamidas e características físico-químicas

Sulfonamidas	Massa Molar (g/mol)	Solubilidade em água (25 °C)	pKa
 STZ	223,25	~1 g/L	7,1
 SDZ	250,28	~1,5 g/L	6,5
 SMX	253,28	~0,6 g/L	5,6
 SPD	249,29	~0,2 g/L	8,4

Fonte: (Merck Manuals, 2023)

A importância da degradação desses compostos está relacionada ao seu impacto ambiental e sanitário. Devido à excreção parcial e à resistência microbiana desenvolvida ao longo do uso contínuo, as sulfonamidas têm sido detectadas em corpos d'água, solos e sedimentos, representando risco potencial à biota aquática e à saúde humana (Li *et al.*, 2021). Dessa forma, estudos voltados à fotodegradação desses fármacos, como os apresentados nesta pesquisa, buscam desenvolver alternativas sustentáveis e eficazes para a mitigação de contaminantes emergentes, contribuindo para a preservação ambiental e o uso racional de recursos hídricos.

A natureza persistente desses poluentes demanda novas tecnologias de tratamento, especialmente aquelas que possam operar de forma sustentável e em escala real. Os chamados

contaminantes emergentes, classe que engloba fármacos, hormônios, pesticidas e produtos de uso doméstico detectados em concentrações traço em ambientes aquáticos que não são totalmente removidos por processos convencionais de tratamento e podem causar efeitos ecotoxicológicos relevantes (Fuziki, 2024; Andrade, 2024). Nesse cenário, POAs têm emergido como alternativas viáveis para a degradação de contaminantes emergentes, devido à geração de espécies altamente reativas capazes de mineralizar compostos orgânicos recalcitrantes.

3.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs englobam um conjunto de tecnologias baseadas na geração de espécies oxidantes de alta reatividade, com destaque para o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que possui elevado potencial redox ($E^\circ = 2,8\text{ V}$). Diferente de oxidantes convencionais, essas espécies não são seletivas, promovendo degradação quase total de contaminantes em condições adequadas (Romeiro, 2019; Andrade, 2024).

Historicamente, a origem dos POAs remonta aos experimentos de Fenton no século XIX, mas sua aplicação no tratamento de águas residuais foi consolidada apenas no final do século XX, com a utilização combinada de oxidantes (H_2O_2 , O_3) e irradiação UV. Desde então, diversas variantes foram desenvolvidas, incluindo processos foto-Fenton, ozonização, UV/ H_2O_2 e a fotocatalise heterogênea (FH). Esta última consiste na ativação de semicondutores sólidos por radiação com energia superior ao seu *band gap*, promovendo a geração de pares elétron-lacuna capazes de formar espécies reativas de oxigênio responsáveis pela degradação de contaminantes (Fujishima; Honda, 1972). Cada uma dessas técnicas apresenta vantagens e limitações, algumas estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 3 - Principais POAs, com suas vantagens e desvantagens

Processo	Agente Oxidante	Condições de Ativação	Vantagens	Desvantagens
Fenton/Foto-Fenton	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	pH ácido (2,5-3,5)	Alta eficiência, baixo custo	Geração de lodo de ferro
Ozonização	O_3	pH alcalino	Desinfecção simultânea	Alto custo energético
UV/ H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Comprimentos de onda < 300 nm	Não gera subprodutos tóxicos	Consumo elevado de H_2O_2
FH	Semicondutor	Luz UV ou visível	Uso de energia solar	Dificuldade de separação

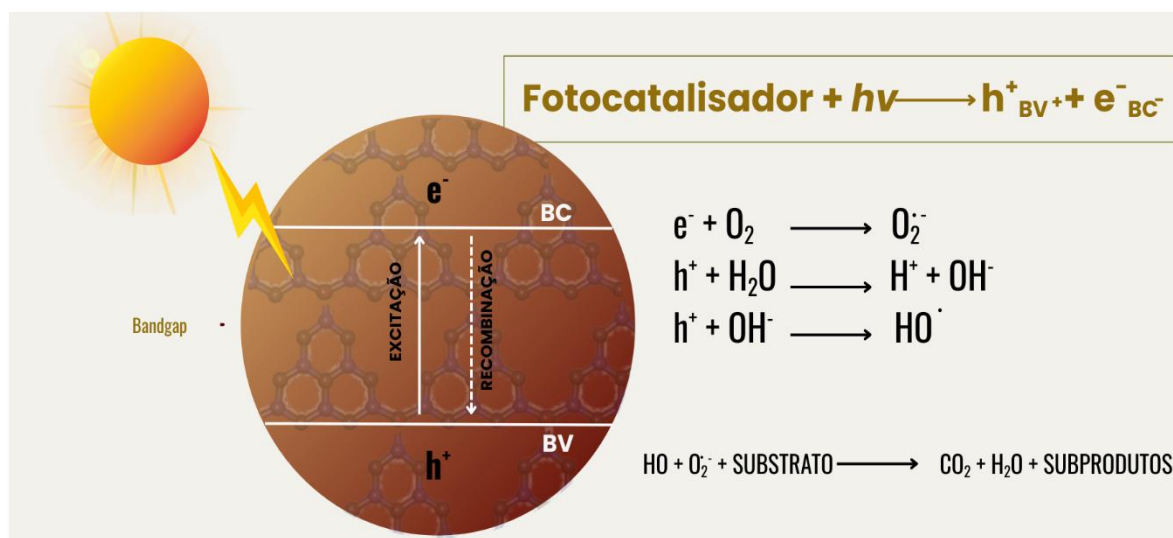
Fonte: (Andrade, 2024)

O desenvolvimento de novos processos foi impulsionado pela crescente incapacidade dos sistemas tradicionais em remover contaminantes emergentes. Entre as opções, a FH tem se destacado por aliar a elevada eficiência de descontaminação à possibilidade de utilização direta da luz solar (Molina *et al.*, 2020).

3.3 Fotocatálise Heterogênea: Princípios e Aplicações

A FH consiste na ativação de semicondutores por radiação com energia igual ou superior ao *band gap* do material. Esse processo induz a migração de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), originando pares elétron-lacuna (e^-/h^+). As cargas geradas podem interagir com moléculas de água e oxigênio dissolvidos, levando à formação de espécies reativas de oxigênio (EROs), tais como radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e ânions superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Essas EROs possuem elevado poder oxidativo, sendo capazes de atacar e degradar poluentes orgânicos presentes no meio. O mecanismo de ativação do semicondutor é representado na Figura 1 (Nascimento, 2013; Ribeiro; Volpe; Tavares, 2011).

Figura 1 - Mecanismo de Ativação do Fotocatalisador



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

O dióxido de titânio (TiO_2) é o semicondutor mais estudado, mas seu uso é limitado pela necessidade de radiação UV ($\lambda < 387 \text{ nm}$), que representa apenas 4% do espectro solar. Além disso, apresenta elevada taxa de recombinação de cargas e dificuldades na recuperação do catalisador em meio aquoso (Corrêa; Duque; Mendonça, 2017). Materiais alternativos, como ZnO e o $\text{g-C}_3\text{N}_4$, têm sido propostos para superar tais limitações. A Tabela 3 resume vantagens e desvantagens desses semicondutores

Tabela 4 - Comparação entre alguns semicondutores aplicados em fotocatalise

Semicondutor	Band gap (eV)	Vantagens	Desvantagens
TiO ₂	3,0-3,2	Alta atividade, estabilidade, baixa toxicidade	Ativação apenas por UV, difícil separação
ZnO	3,2	Alta atividade fotocatalítica	Foto corrosão, lixiviação de íons
g-C ₃ N ₄	2,7	Ativação por luz visível, baixo custo, não-toxicidade	Baixa área superficial, recombinação de cargas

Fonte: (Corrêa; Duque; Mendonça, 2017)

3.4 Nitreto de Carbono Grafítico (g-C₃N₄)

O g-C₃N₄, um polímero semicondutor orgânico, apresenta *band gap* de aproximadamente 2,7 eV, permitindo sua ativação sob luz visível ($\lambda \leq 460$ nm), que corresponde a 43% da radiação solar incidente (Wang *et al.*, 2009). Essa característica representa uma vantagem crucial para aplicações sustentáveis em fotocatalise.

Sua estrutura é formada por unidades tri-*s*-triazina conectadas por grupos amina, o que confere estabilidade térmica e química, além de versatilidade em modificações estruturais. As principais rotas de síntese envolvem polimerização térmica de precursores nitrogenados abundantes, como melamina, cianamida e ureia (Liu *et al.*, 2023). A Tabela 4 resume os diferentes precursores para a síntese de g-C₃N₄, os métodos e as características de morfologia e de área superficial resultantes.

Tabela 5 - Métodos de síntese do g-C₃N₄ e propriedades obtidas

Método de Síntese	Precursor	Temperatura (°C)	Morfologia	Área Superficial (m ² /g)
Polimerização Térmica	Melamina	520-580	Bulk material	10-20
Polimerização Térmica	Cianamida	500-550	Poroso	30-50
Polimerização Térmica	Ureia	500-550	Ultraporoso	100-250
Deposição Química de Vapor	Cianamida	600-700	Filmes finos	5-15

Fonte: (Liu *et al.*, 2023)

O nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) tem sido amplamente estudado como um fotocatalisador promissor para a degradação de contaminantes emergentes, incluindo fármacos

da classe das sulfonamidas. Contudo, apesar de suas vantagens — como estabilidade térmica e química, baixo custo e banda proibida adequada para excitação sob luz visível —, o material apresenta limitações intrínsecas, como baixa área superficial e elevada taxa de recombinação dos portadores de carga, fatores que comprometem sua eficiência fotocatalítica (Zhang *et al.*, 2020).

Diversas estratégias vêm sendo exploradas para superar essas limitações, como a dopagem com metais e não metais, a formação de heterojunções com outros semicondutores e o controle morfológico por meio da nanoestruturação. A Tabela 5 apresenta uma síntese de estudos recentes que empregaram o g-C₃N₄, puro ou modificado, na degradação fotocatalítica de diferentes sulfonamidas, destacando os tipos de fotocatalisadores, métodos de síntese e eficiências obtidas.

Tabela 6 - Estudos recentes da aplicação do g-C₃N₄ em degradação de sulfonamidas

Fármaco	Fotocatalisador	Síntese	Eficiência (%)	Tempo (min)	Fonte
SDZ	Bi ₄ MoO ₆ /g-C ₃ N ₄	Impregnação úmida; g-C ₃ N ₄	94	120	Li <i>et al.</i> , 2023
SPD	Ag ₃ PO ₄ /g-C ₃ N ₄	Hidrotermal	94	120	Li <i>et al.</i> , 2023
STZ	g-C ₃ N ₄	Copolimerização	74	30	Wang <i>et al.</i> , 2023
SDZ	CdS/ g-C ₃ N ₄	Calcinação	98	60	Huang <i>et al.</i> , 2024

Ao comparar os resultados apresentados na Tabela 5 com a metodologia empregada neste trabalho, observa-se que a maior parte das pesquisas reportadas na literatura utiliza rotas sintéticas complexas para obtenção do g-C₃N₄. Tais rotas frequentemente envolvem etapas de lavagem com solventes (água e etanol) ou processos úmidos, como impregnação e síntese hidrotermal, visando melhorar as propriedades morfológicas e eletrônicas do material (Pinheiro, 2024).

Além disso, verifica-se o uso recorrente de modificações estruturais — como dopagens metálicas (Ag, Bi, Zn) ou a formação de compósitos, a exemplo de Ag₃PO₄/g-C₃N₄, Bi₂MoO₆/g-C₃N₄ e CDs/g-C₃N₄ —, com o objetivo de aumentar a área superficial e reduzir a recombinação de cargas fotogeradas (Li *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2023; Huang *et al.*, 2024). Embora essas estratégias resultem em maiores eficiências fotocatalíticas, elas também tornam o processo mais oneroso, menos sustentável e de difícil escalonamento industrial.

Em contraste, o presente trabalho adota uma rota sintética simples e ambientalmente amigável, utilizando g-C₃N₄ obtido exclusivamente pela pirólise de ureia, sem etapas adicionais

de lavagem ou uso de solventes, e sem a introdução de dopantes ou heterojunções. Essa metodologia ressalta o potencial intrínseco do g-C₃N₄ puro como fotocatalisador, aspecto ainda pouco explorado em pesquisas recentes.

Outro diferencial relevante deste estudo reside na investigação comparativa da degradação fotocatalítica de três sulfonamidas distintas (STZ, SPD e SDZ). Essa abordagem permite determinar as condições ótimas de degradação para cada composto, contribuindo para uma compreensão mais abrangente dos mecanismos fotocatalíticos envolvidos. Dessa forma, este trabalho avança além dos estudos convencionais, que geralmente se limitam à avaliação de um único contaminante (Li *et al.*, 2023; Huang *et al.*, 2024), consolidando-se como uma contribuição original e significativa para o campo da fotocatalise ambiental.

3.5 Catalisadores Magnéticos e sua Aplicação na Degradação de Fármacos

Nos últimos anos, catalisadores magnéticos têm recebido crescente atenção como alternativa promissora nos processos de degradação de fármacos em ambientes aquáticos. Esse interesse decorre da combinação de alta eficiência fotocatalítica com a possibilidade de recuperação rápida do material por meio de separação magnética, o que reduz perdas de catalisador e favorece aplicações em maior escala (Zhang *et al.*, 2024; Li *et al.*, 2024).

Uma das principais vantagens relatadas na literatura é a facilidade de separação do catalisador após o processo reacional. Diferentemente de semicondutores convencionais, os materiais magnéticos podem ser recuperados com o auxílio de um campo magnético externo, evitando etapas adicionais de centrifugação ou filtração. Essa característica operacional não apenas simplifica o tratamento, mas também reduz custos e favorece a reutilização do material (Li *et al.*, 2024; Wang *et al.*, 2025).

Além da separabilidade, estudos apontam que a incorporação de fases magnéticas, como Fe₃O₄ e γ -Fe₂O₃, pode contribuir para a melhoria da eficiência fotocatalítica. Isso ocorre porque a presença do óxido metálico facilita a separação de pares elétron-buraco e amplia a absorção na região do visível, resultando em maior formação de espécies reativas e em velocidades mais elevadas de degradação de contaminantes farmacêuticos (Yan *et al.*, 2022; Zhou *et al.*, 2022).

Outro ponto de destaque é a estabilidade e a reusabilidade desses catalisadores. Estudos têm mostrado que heteroestruturas magnéticas baseadas em g-C₃N₄ mantêm alta eficiência mesmo após vários ciclos de uso, com pouca perda de atividade catalítica. Essa característica reforça a viabilidade de aplicação prática desses materiais em sistemas de tratamento de efluentes reais (Yan *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2024).

Catalisadores magnéticos também apresentam versatilidade na ativação de oxidantes, como peróxido de hidrogênio e peroxissulfato, potencializando a geração de espécies reativas de oxigênio ($\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$). Assim, podem ser empregados em estratégias combinadas, que integram fotocatalise e POAs, aumentando a mineralização de compostos farmacêuticos recalcitrantes (Zhou *et al.*, 2024; Wang *et al.*, 2025).

No caso específico do $\text{g-C}_3\text{N}_4$, a associação com fases magnéticas tem se mostrado altamente promissora. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ é um semicondutor que absorve luz visível e pode formar heteroestruturas eficientes, enquanto o componente magnético possibilita a recuperação do material após a reação. Essa sinergia resulta em sistemas que aliam atividade fotocatalítica elevada e praticidade operacional, atributos essenciais para a degradação de antibióticos e sulfonamidas (Zhang *et al.*, 2023; Yan *et al.*, 2022).

Este trabalho avança em relação à literatura ao relatar a síntese e aplicação de um novo catalisador magnético na degradação fotocatalítica do STZ. Esse material foi obtido pela queima da melamina em conjunto com óxido de ferro preparado via rota solvotermal, resultando em um compósito magnético de $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$. A relevância desse método reside na integração direta do óxido magnético à matriz do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ durante a calcinação, eliminando etapas intermediárias de deposição e promovendo maior interação entre as fases. Tal estratégia simplifica o processo de síntese, aumenta a estabilidade do material e viabiliza sua recuperação por campo magnético, ampliando o potencial de aplicação prática em sistemas de tratamento de águas (Liu *et al.*, 2023; Fuziki, 2024).

Diversos trabalhos recentes demonstram a aplicabilidade dessa abordagem. Por exemplo, o compósito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ foi empregado na degradação da sulfametazina; o nanomaterial $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ apresentou eficiência frente ao trimetoprim e à isoniazida; a heterojunção magnética $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ foi aplicada à degradação da SDZ; e o compósito $\text{Pd/C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ mostrou desempenho significativo na remoção de tetraciclina. Em todos os casos, relatou-se elevada eficiência de remoção e recuperação magnética do catalisador (Zhang *et al.*, 2023; Zhou *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2025; Liu *et al.*, 2022).

Embora os resultados obtidos sejam promissores, ainda existem desafios para a consolidação dessa tecnologia, como o desenvolvimento de métodos de síntese mais econômicos e escaláveis, a compreensão do papel da fase magnética na transferência eletrônica e a análise dos subprodutos formados em condições reais. Ainda assim, a associação entre o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e materiais magnéticos se mostra uma estratégia eficiente e sustentável para o tratamento de contaminantes farmacêuticos, representando um avanço importante rumo à aplicação prática da fotocatalise (Zhou *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2024).

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar materiais do tipo g-C₃N₄ e g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%) magnético para aplicação na degradação fotocatalítica de fármacos da classe das sulfonamidas.

4.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os fotocatalisadores g-C₃N₄ e g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%) ativos sob luz visível;
- Caracterizar os fotocatalisadores por meio das técnicas FTIR, DRX, e MEV-EDS, e isothermas de N₂ e UV-Vis DRS.
- Avaliar o desempenho fotocatalítico na degradação das sulfonamidas: sulfatiazol, sulfapiridina e sulfadiazina;
- Investigar a cinética e o equilíbrio de adsorção das sulfonamidas em solução aquosa à temperatura ambiente;
- Analisar a influência das condições reacionais (pH, concentração do substrato e carga catalítica) na fotodegradação das sulfonamidas;
- Realizar o estudo do reuso do catalisador;
- Propor o mecanismo de fotodegradação dos fármacos.

5. METODOLOGIAS

Neste tópico são apresentados os procedimentos adotados para a síntese e caracterização dos materiais fotocatalíticos, bem como os reagentes e métodos utilizados nos ensaios de degradação fotocatalítica das sulfonamidas. As etapas experimentais foram organizadas de modo a garantir a reprodutibilidade e a confiabilidade dos resultados obtidos.

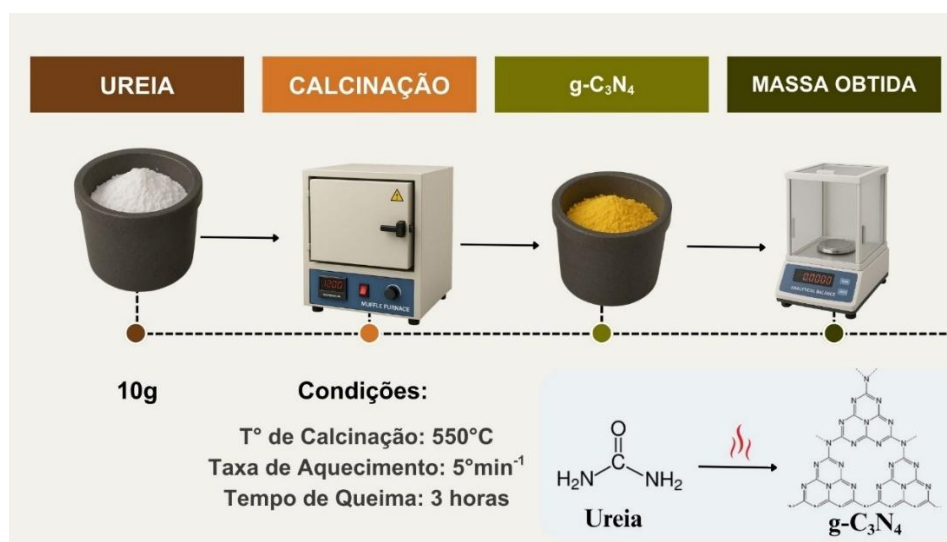
5.1 Síntese dos fotocatalisadores

5.1.1 Síntese do g-C₃N₄ a partir da ureia

A síntese do g-C₃N₄ foi realizada mediante método de pirólise térmica, utilizando ureia como precursor. O procedimento seguiu a metodologia estabelecida por Wang *et al.* (2009).

Inicialmente, 10 g de ureia (Sigma-Aldrich, pureza >99%) foram colocadas em um cadinho de porcelana, devidamente coberto com papel alumínio para evitar perda de material durante o processo térmico. A amostra foi submetida à calcinação em forno mufla (modelo W-One) sob atmosfera estática, com taxa de aquecimento controlada de 5 °C min⁻¹ até atingir a temperatura final de 550 °C. Esta temperatura foi mantida por 3 horas, permitindo a completa polimerização do precursor e formação da estrutura gráfica do material. Esta síntese encontra-se resumida esquematicamente na Figura 2.

Figura 2 - Síntese do g-C₃N₄ a partir da pirólise térmica da ureia



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

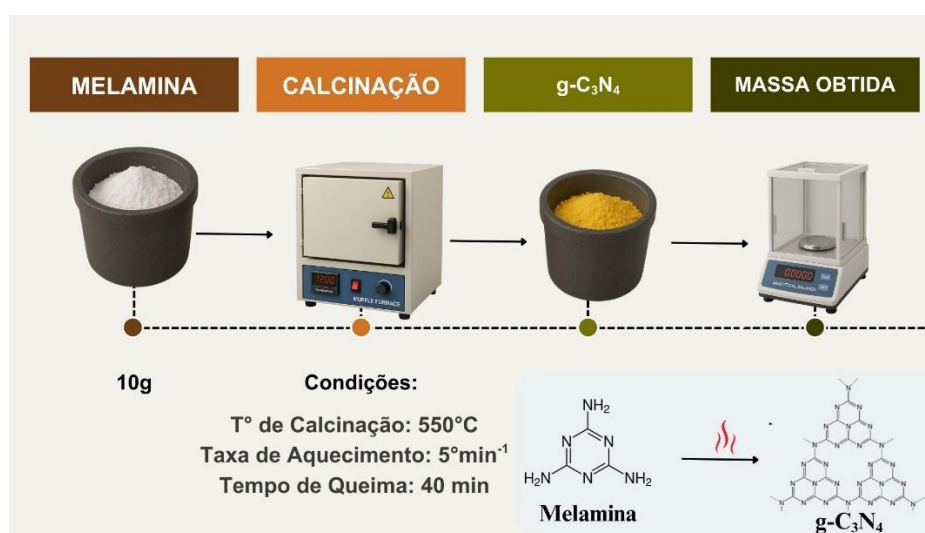
Após o término do tratamento térmico, o forno foi desligado e deixado para resfriamento natural até temperatura ambiente. O material obtido apresentou coloração amarela característica do g-C₃N₄, sendo subsequentemente moído em grau de pistilo para homogeneização da amostra.

5.1.2 Síntese do g-C₃N₄ a partir da melamina

A síntese do g-C₃N₄ foi realizada mediante método de pirólise térmica, utilizando melamina como precursor. O procedimento seguiu a metodologia semelhante a estabelecida por Wang *et al.* (2009), com adaptações específicas para as condições experimentais deste trabalho.

Inicialmente, 10 g de melamina (C₃N₆H₆, Sigma-Aldrich, pureza >99%) foram colocadas em cadinho de porcelana, devidamente coberto com papel alumínio para evitar perda de material durante o processo térmico. A amostra foi submetida à calcinação em forno mufla (modelo W-One) sob atmosfera estática, com taxa de aquecimento controlada de 5 °C min⁻¹ até atingir a temperatura final de 550 °C. Esta temperatura foi mantida por 40 minutos, permitindo polimerização do precursor e formação da estrutura gráfica do material. Esta síntese encontra-se resumidamente esquematizada na Figura 3.

Figura 3 - Síntese do g-C₃N₄ a partir da pirólise térmica da melamina



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

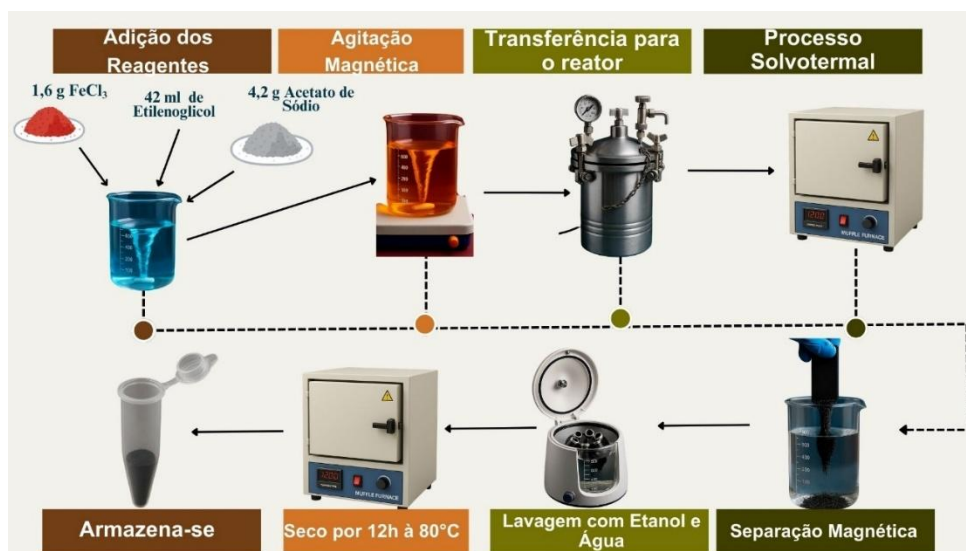
5.1.3 Síntese das nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄

A síntese das nanopartículas magnéticas (Fe₃O₄) foram realizadas através do método solvotérmico, seguindo metodologia adaptada da literatura (WU *et al.*, 2015). Inicialmente, 1,6 g de FeCl₃·6H₂O (NEON, P.A 99,5 %) e 4,2 g de acetato de sódio (SYNTH, P.A 99%) foram dissolvidos em 42 mL de etilenoglicol (SYNTH, P.A 99%) sob agitação magnética vigorosa até completa dissolução e formação de solução homogênea de coloração alaranjada.

A mistura foi transferida para reator de Teflon devidamente selado em revestimento de aço inoxidável. O reator foi mantido em estufa a 200°C por 12 horas. Após este período, o sistema foi resfriado naturalmente até temperatura ambiente. O precipitado preto com propriedades magnéticas foi separado do sobrenadante com auxílio de ímã permanente.

O sólido foi lavado sequencialmente por seis vezes com etanol e água deionizada para remoção de resíduos de solvente e subprodutos da reação. O material foi secado em estufa a 80 °C por 12 horas e armazenado em dessecador para posterior utilização. Esta síntese encontra-se representada na Figura 4.

Figura 4 - Síntese das partículas magnéticas Fe_3O_4 via metodologia solvotermal



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

5.1.4 Síntese do Fotocatalisador Magnético $\text{g-C}_3\text{N}_4 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ (3%)

O compósito de $\text{g-C}_3\text{N}_4 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ (3%) foi preparado conforme método de calcinação proposto por Zhang *et al.* (2024), com modificações. Utilizou-se Fe_3O_4 previamente sintetizado para garantir formação de núcleo magnético bem definido.

Foram misturados 6,0 g de melamina e 0,2 g Fe_3O_4 por moagem manual em cadinho e pistilo. A mistura homogênea foi transferida para cadinho de alumina e submetida a tratamento térmico em mufla sob atmosfera estática. O processo de calcinação foi realizado com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} até 550 °C, e mantida por 40 minutos. Após calcinação, o material foi resfriado naturalmente até temperatura ambiente. A síntese encontra-se resumidamente esquematizada na Figura 5.

Figura 5 - Síntese do composto magnético g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%) com g-C₃N₄ obtido a partir da melamina



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

5.2 Caracterização dos Fotocatalisadores

As técnicas de caracterização empregadas tiveram como finalidade identificar as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos fotocatalisadores, aspectos fundamentais para a compreensão de seu desempenho nos ensaios fotocatalíticos. Os experimentos de fotocatalise, bem como as análises de espectroscopia na região do UV-Vis, foram conduzidos no Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental (NCCA) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). As análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas na Central Analítica da UFMA, enquanto as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas no laboratório BIOMMA da mesma instituição. Já os difratogramas de Raios X (DRX) foram obtidos no CEMAT-UFMA, e a Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis, Adsorção-dessorção de N₂ foram realizadas na Universidade Federal de Goiás (UFG).

5.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para caracterização dos grupos funcionais presentes nos catalisadores sintetizados. As análises foram realizadas em espectrômetro FTIR Prestige-21 (Shimadzu), utilizando o método de pastilhas de brometo de potássio (KBr). Os espectros foram adquiridos na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras acumuladas por amostra.

A preparação das amostras seguiu protocolo estabelecido na literatura (Smith, 2019), onde aproximadamente 1 mg do material foi homogeneamente misturado com 100 mg de KBr e subsequentemente prensado sob pressão de 7 toneladas para formação de pastilhas

translúcidas. Esta técnica permite a identificação de vibrações características de grupos funcionais, fornece informações sobre possíveis interações entre os componentes das heteroestruturas e verifica a formação das ligações químicas desejadas (Costa *et al.*, 2021). A técnica mostrou-se essencial para confirmação da estrutura química dos materiais sintetizados.

5.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A Difração de Raios X (DRX) foi utilizada para a caracterização estrutural dos materiais, permitindo identificar as fases cristalinas presentes e avaliar o grau de cristalinidade dos fotocatalisadores sintetizados. As análises foram realizadas em difratômetro Bruker modelo D8 Advance, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 150 mA. Os difratogramas foram obtidos na faixa angular de 5° a 70° (2θ), com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$. As amostras foram preparadas por deposição do material em suporte de silício amorfo, visando proporcionar uma superfície plana e homogênea para a análise.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foi empregada para avaliar a morfologia superficial e a composição elementar dos fotocatalisadores. As análises foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura Hitachi modelo TM3000, operando com tensão de aceleração de 15 kV. As amostras foram preparadas por deposição do material em suporte de carbono dupla face, seguida de metalização com ouro em Sputter Coater por 60 s, para conferir condutividade elétrica à superfície. As micrografias foram obtidas com ampliações entre $100\times$ e $5000\times$, permitindo avaliar a morfologia e a distribuição das partículas. O sistema EDS acoplado foi utilizado para realizar análise elementar semi-quantitativa, fornecendo informações sobre a composição química dos materiais sintetizados (Goldstein *et al.*, 2017).

5.2.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS UV-Vis)

A Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS UV-Vis) foi utilizada para avaliar as propriedades ópticas dos fotocatalisadores e estimar a energia de bandgap dos materiais. As análises foram realizadas em espectrofotômetro PerkinElmer modelo Lambda 1050 WB UV-VIS-NIR, na faixa espectral de 300 a 850 nm, com intervalo de 0,5 nm, utilizando sulfato de bário (BaSO_4) como padrão de referência. Os dados de reflectância difusa (R) foram convertidos pela função de Kubelka–Munk, permitindo correlacionar a reflectância

com o coeficiente de absorção do material (Kubelka; Munk, 1931). A energia de bandgap (E_g) foi determinada pelo método de Tauc, a partir da extrapolação da região linear da curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$, considerando transições eletrônicas indiretas ($n = 2$) (Tauc, 1974). Essa análise permitiu estimar a estrutura eletrônica dos fotocatalisadores e sua resposta à radiação na região do UV-Visível.

5.2.5 *Análise de Adsorção de Nitrogênio (BET-BJH)*

As propriedades texturais dos fotocatalisadores foram avaliadas por adsorção–dessorção de nitrogênio a 77 K, utilizando o analisador de área superficial Micromeritics ASAP 2020. Antes das análises, as amostras foram desgaseificadas a 150 °C por 12 h sob vácuo (10^{-3} Torr), com o objetivo de remover gases e umidade adsorvidos na superfície dos materiais. A área superficial específica foi determinada pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), aplicado na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,05 a 0,30 (Brunauer et al., 1938). O volume de poros e a distribuição de tamanho de poros foram obtidos pelo método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH), a partir da curva de dessorção do nitrogênio, permitindo a determinação de poros na faixa mesoporosa (2–50 nm) (Barrett et al., 1951).

5.3 Testes Fotocatalíticos

A avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados foi realizada por meio de experimentos de degradação das sulfonamidas sob irradiação de luz visível. Os ensaios foram conduzidos em uma câmara de fotocátalise (marca Thonfix), equipada com lâmpada de tungstênio Ultra-Vitalux de 300 W (OSRAM), conforme ilustrado na Figura 6. Para a execução dos testes, foram utilizados como contaminantes-modelo reagentes de grau analítico adquiridos da Sigma-Aldrich, a saber: sulfatiazol (99–101%), sulfadiazina (99–101%) e sulfapiridina (99–101%). Quando necessário, o pH das soluções foi ajustado utilizando soluções aquosas de hidróxido de sódio (99,9%) e ácido clorídrico (99,9%), ambas na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, adquiridas da marca Isofar.

Figura 6 - Sistema fotocatalítico empregado nos ensaios de degradação

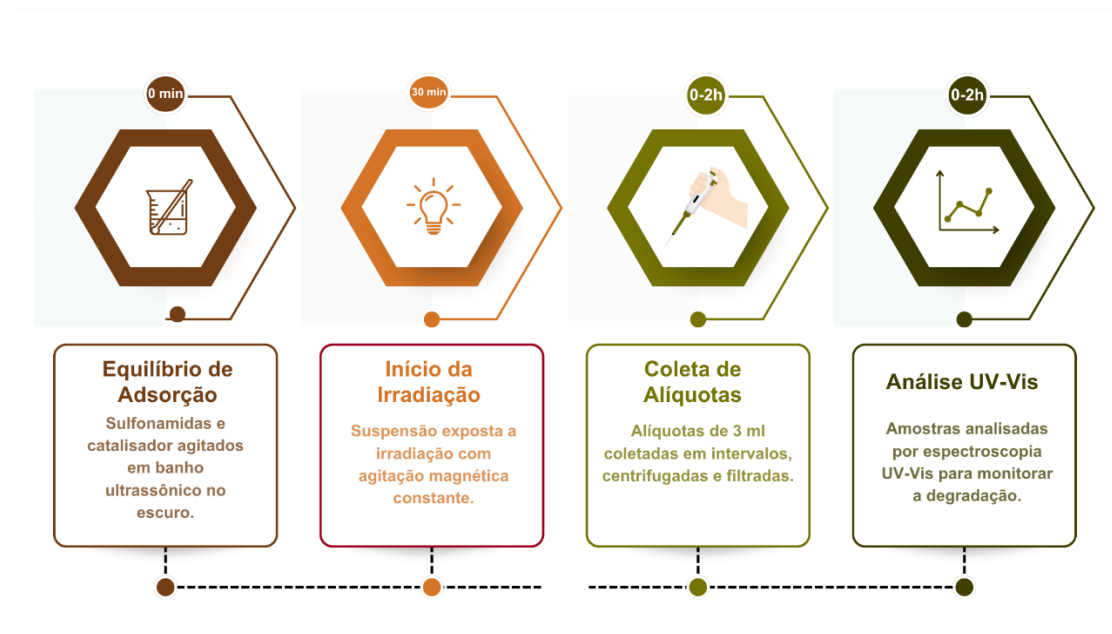


Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

Inicialmente, realizou-se o equilíbrio de adsorção-dessorção das sulfonamidas na superfície do catalisador mediante agitação em banho ultrassônico por 30 minutos no escuro. Posteriormente, a suspensão foi submetida à irradiação por período de até 2 horas, com agitação magnética constante. Aliquotas de 3 mL foram coletadas em intervalos pré-determinados, centrifugadas a 3.600 rpm por 30 minutos (Centrífuga FANEM modelo 206 BL) e filtradas em membranas de 22 μm para remoção do catalisador. A taxa de degradação fotocatalítica (TD%) foi calculada através da Eq. 8:

$$\text{TD\%} = (\text{Abs}_0 / \text{Abs}_t) \times 100 \quad (\text{Eq. 8})$$

onde: Abs_0 representa a absorbância inicial e Abs_t a absorbância no tempo t (DARGAGI *et al.*, 2018). As análises foram realizadas por espectroscopia UV-Vis (UV-Vis 1800, Shimadzu), permitindo o monitoramento da degradação dos contaminantes. Este procedimento pode ser visualizado esquematicamente na Figura 7.

Figura 7 - Procedimento experimental fotocatalítico para as sulfonamidas

Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

5.4 Reuso dos Fotocatalisadores

O reuso dos catalisadores foi investigado sob as condições otimizadas previamente estabelecidas para cada fármaco, com tempo reacional de 2 horas, conforme descrito no item 5.3. Durante os ensaios, alíquotas de 3 mL foram retiradas no início e ao final de cada ciclo para posterior análise espectrofotométrica por UV-Vis. Ao término de cada reação, o fotocatalisador foi separado por centrifugação e submetido diretamente a tratamento térmico, sem lavagem prévia, sendo calcinado em forno mufla a 300 °C por 1 hora, com taxa de aquecimento de 20 °C/min. Esse procedimento foi repetido sucessivamente por seis ciclos, de modo a avaliar a estabilidade e a manutenção da atividade catalítica ao longo dos reusos.

5.5 Captura de Espécies Reativas

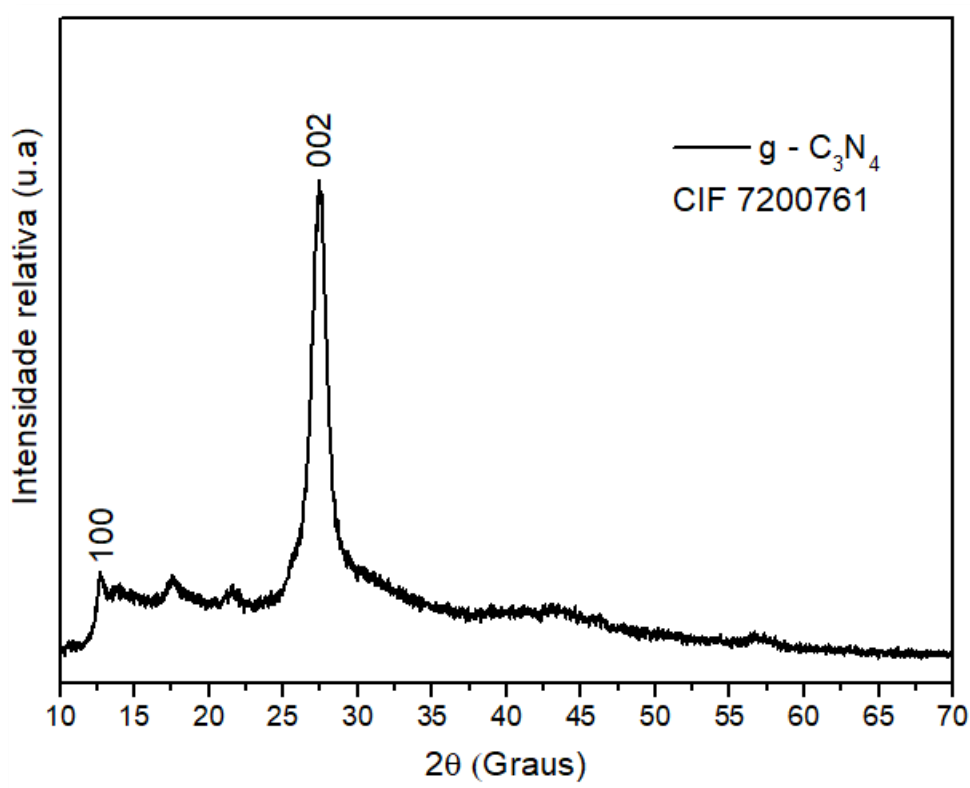
Com o objetivo de elucidar o mecanismo atuante no processo fotocatalítico, foram empregados diferentes sequestrantes seletivos: metanol (MeOH), utilizado como inibidor dos radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$); 1,4-benzoquinona (BQ), direcionada à captura de radicais superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$); oxalato de amônio (OA), aplicado para neutralizar as lacunas foto geradas (h^+); responsável pela supressão de elétrons livres (e^-). Os experimentos foram realizados sob as condições ótimas encontradas nos testes fotocatalíticos para cada fármaco. Os ensaios foram realizados mantendo proporções das concentrações contaminante e capturador 1:1. O procedimento seguiu a metodologia adotada no item 5.3.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Difração de Raios X

O difratograma de raios X do g-C₃N₄, apresentado na Figura 8, evidencia dois picos característicos comumente reportados para esse material. A identificação dos picos foi realizada por comparação com dados cristalográficos disponíveis no Crystallography Open Database (COD), utilizando o arquivo CIF nº 7200761, o que permitiu associar os picos observados aos planos cristalográficos característicos da estrutura do nitreto de carbono grafítico.

Figura 8 - Difratograma de raios X (DRX) do g-C₃N₄ obtido a partir da ureia.



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

O pico localizado em aproximadamente 13,1° (2θ) é atribuído ao plano cristalográfico (100), enquanto o pico mais intenso, observado em torno de 27,4° (2θ), corresponde ao plano (002), conforme indicado pelo arquivo CIF 7200761 e por estudos prévios sobre a estrutura do g-C₃N₄ (Zhou *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2023). Esses planos refletem a periodicidade estrutural prevista no modelo cristalográfico adotado, sendo amplamente utilizados como referência para a identificação da fase grafítica do material na literatura especializada.

A predominância do pico associado ao plano (002) está de acordo com dados reportados para g-C₃N₄ obtido por rotas térmicas, como a decomposição da ureia, indicando que o método

sintético empregado foi eficaz na obtenção da fase grafítica do material (Zhang *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2024). Entretanto, devido à natureza polimérica do g-C₃N₄ e ao seu baixo grau de ordenamento estrutural, o material deve ser classificado como parcialmente Cristalino, Sendo Inadequado Inferir Elevada Cristalinidade Apenas Com Base Na Técnica De DRX (CULLITY; STOCK, 2014; Li *et al.*, 2023).

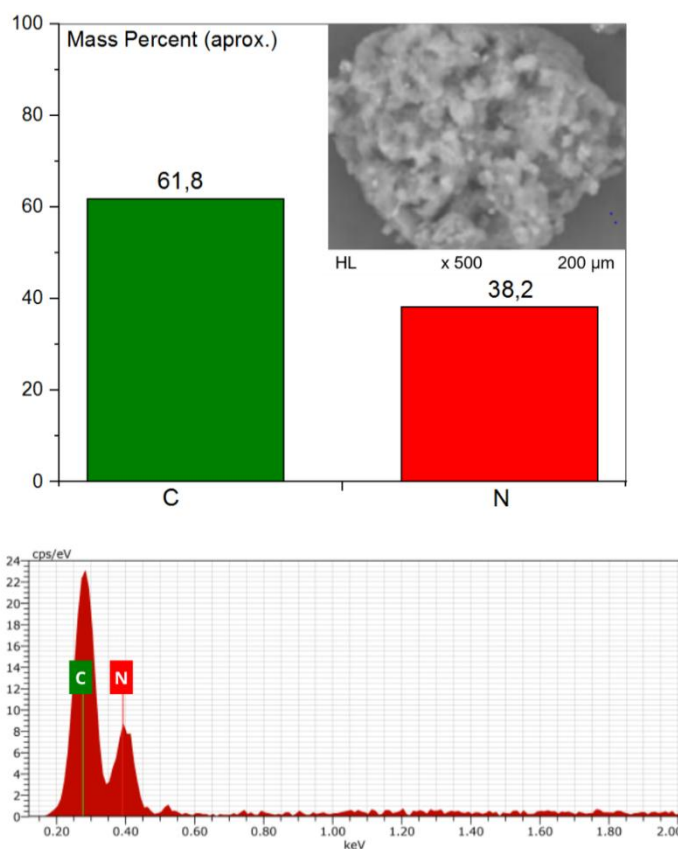
O alargamento observado no pico em torno de 27,4° pode ser sugestivo de domínios cristalinos de dimensões limitadas ao longo da direção correspondente ao plano (002), comportamento frequentemente relatado para materiais grafíticos com baixo grau de ordem estrutural (Zhou *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2024). Contudo, essa interpretação deve ser considerada apenas indicativa, uma vez que a difração de raios X, quando utilizada isoladamente, não permite conclusões definitivas acerca do empilhamento de camadas, da presença de defeitos estruturais ou de características morfológicas mais detalhadas, sendo necessárias técnicas complementares para tais análises (Cullity; Stock, 2014; Dong *et al.*, 2023).

Dessa forma, os resultados de DRX corroboram a formação da fase grafítica do g-C₃N₄, apresentando boa concordância com dados cristalográficos disponíveis em bases de dados e na literatura recente, respeitando-se, entretanto, as limitações inerentes à técnica empregada.

6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

A micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), associada ao espectro de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) do g-C₃N₄ (Figura 9), revela partículas aglomeradas e irregulares, com morfologia de aspecto esponjoso e presença de porosidades. Esse tipo de morfologia é característico do g-C₃N₄ obtido por pirólise térmica da ureia, processo no qual a liberação de gases como NH₃ e CO₂ durante a etapa de policondensação favorece a formação de cavidades internas no material (Wu *et al.*, 2023). Tais características morfológicas podem contribuir para o aumento da área superficial específica, disponibilizando maior número de sítios acessíveis para reações fotocatalíticas, conforme amplamente discutido na literatura para materiais à base de g-C₃N₄ obtidos por rotas térmicas (Wang *et al.*, 2024).

Figura 9 - Micrografia MEV e espectro EDS do g-C₃N₄ obtido a partir da ureia



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

O espectro EDS indica a presença predominante de carbono (61,8%) e nitrogênio (38,2%), corroborando a formação do g-C₃N₄. Contudo, observa-se uma discrepância em relação à estequiometria ideal do material, na qual a fração de nitrogênio seria teoricamente superior. Essa diferença pode ser atribuída a múltiplos fatores, incluindo a perda de nitrogênio durante a calcinação, associada à volatilização de espécies nitrogenadas como NH₃ e NO_x, bem como à maior estabilidade térmica do carbono, que tende a permanecer no sólido residual após a decomposição térmica, ademais, devem ser consideradas as limitações inerentes à técnica de EDS, que apresenta menor sensibilidade para elementos leves, como o nitrogênio, podendo resultar na subestimação de sua fração atômica (Yang *et al.*, 2024).

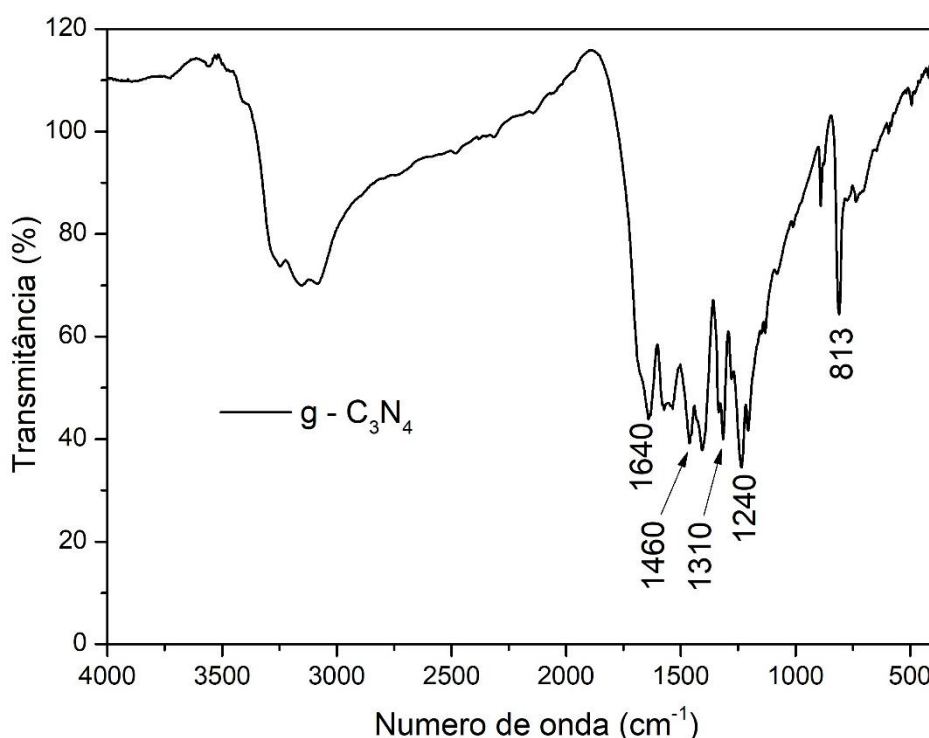
A variação observada na composição elementar é frequentemente relatada na literatura e não compromete a funcionalidade do material, uma vez que o excesso relativo de carbono pode favorecer a condução eletrônica e contribuir para a separação mais eficiente de pares elétron-lacuna em processos fotocatalíticos (Wang *et al.*, 2024). De forma complementar, os resultados de MEV e EDS estão em consonância com os dados de DRX discutidos anteriormente, uma vez que a morfologia irregular e a composição química confirmam a obtenção do g-C₃N₄ parcialmente cristalino, característica típica de materiais poliméricos

obtidos por rotas térmicas, nos quais a baixa ordem estrutural observada por DRX se reflete diretamente na morfologia observada por MEV (Zhou *et al.*, 2023).

6.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR do g-C₃N₄ obtido a partir da calcinação da ureia (Figura 10) apresenta as principais bandas vibracionais associadas à estrutura gráfica do nitreto de carbono. A banda larga centrada em aproximadamente 3400 cm⁻¹ é atribuída predominantemente ao modo de estiramento das ligações N–H, com contribuições adicionais do modo de estiramento O–H, relacionadas à presença de grupos hidroxila provenientes da adsorção superficial de moléculas de água, fenômeno comumente observado nessa região espectral (Ma *et al.*, 2023). No presente caso, essa contribuição pode estar associada à umidade residual adsorvida na superfície do material, indicando que, embora a amostra tenha sido submetida a um processo de secagem prévio à análise, este pode ter sido insuficiente para a completa remoção da água fisicamente adsorvida.

Figura 10 -Espectro de FTIR do g-C₃N₄ obtido a partir da ureia



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

Na região compreendida entre 1650 e 1200 cm⁻¹, observa-se um conjunto de bandas características atribuídas aos modos de estiramento das ligações C–N e C=N dos anéis aromáticos conjugados presentes na estrutura do g-C₃N₄ (Liu *et al.*, 2024). Esses sinais confirmam a presença das unidades triazínicas ou heptazínicas que constituem a rede polimérica

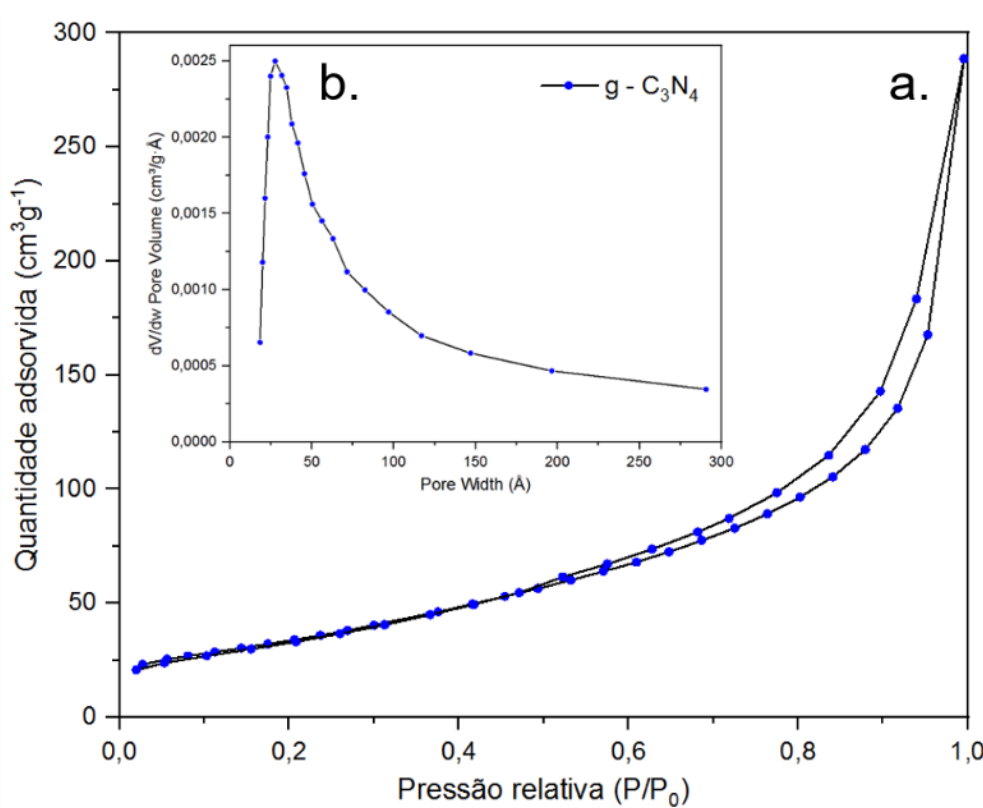
do material, conforme amplamente reportado na literatura para o g-C₃N₄ obtido por rotas térmicas (Liu *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2023). A banda localizada em aproximadamente 813 cm⁻¹ é atribuída ao modo de deformação fora do plano dos anéis triazínicos, sendo considerada uma assinatura vibracional característica do g-C₃N₄ (Zhang *et al.*, 2023).

O conjunto dessas bandas indica que a decomposição térmica da ureia ocorreu de forma efetiva, resultando na condensação das espécies precursoras em uma rede polimérica estável de g-C₃N₄. Esses achados estão em consonância com os resultados de DRX, que evidenciaram a formação da fase grafitica do material com caráter parcialmente cristalino, bem como com as análises de MEV e EDS, que revelaram morfologia irregular e composição elementar compatível com o g-C₃N₄ obtido por policondensação térmica. Assim, as diferentes técnicas de caracterização empregadas se complementam e reforçam, de forma coerente, a confirmação estrutural do material.

6.4 Análise da Morfologia Superficial e Estrutural do g-C₃N₄ Obtidos por Técnicas de BET-BJH

A Figura 11 apresenta a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do g-C₃N₄, obtida pela análise BET (a), com o respectivo gráfico de distribuição de tamanho de poros calculado pelo método BJH (b). De acordo com a classificação da IUPAC, a isoterma corresponde ao tipo IV, com histerese do tipo H3, característica de materiais mesoporosos cuja porosidade está associada a agregados de partículas irregulares que originam vazios interpartículas não rígidos, sem preenchimento definido por capilaridade em poros cilíndricos bem estruturados (Thommes *et al.*, 2015). Esse comportamento é compatível com a morfologia irregular observada por MEV e confirma a predominância de mesoporos no material sintetizado. A presença desses mesoporos pode ser sugestiva de condições favoráveis ao transporte e à difusão molecular em aplicações catalíticas, conforme discutido na literatura para materiais mesoporosos à base de g-C₃N₄ (Wang *et al.*, 2021).

Figura 11 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ (BET a.) e distribuição de tamanho de poros (BJH b.) do g-C₃N₄ obtido a partir da ureia.



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

O valor da área superficial específica obtida para o g-C₃N₄ foi de 122 m² g⁻¹, superior a valores frequentemente relatados para materiais sintetizados por métodos térmicos convencionais, que variam entre 5 e 90 m² g⁻¹ (Zhang *et al.*, 2019; Feng *et al.*, 2020). Esse resultado pode estar associado à formação de uma estrutura com maior volume de vazios interpartículas, em consonância com a histerese do tipo H3 observada (Thommes *et al.*, 2015). O diâmetro médio de poros calculado foi de 70 Å, situando-se na faixa de 20 a 500 Å estabelecida pela IUPAC para materiais mesoporosos. (Thommes *et al.*, 2015). A distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH indica maior frequência de poros na região inferior a 10 nm, reforçando a predominância de mesoporos estreitos, característica frequentemente relatada para g-C₃N₄ obtido por decomposição térmica (Feng *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2021).

A análise superficial descrita está em consonância com os dados estruturais de DRX previamente apresentados, que confirmaram a presença das reflexões características do g-C₃N₄, especialmente aquelas atribuídas aos planos (100) e (002), compatíveis com a fase grafítica parcialmente cristalina do material (Zhou *et al.*, 2021). Ressalta-se que a técnica de DRX permitiu confirmar a formação da fase estrutural do g-C₃N₄, sem possibilitar inferências diretas

acerca do espaçamento interlamelar ou do grau de empilhamento, mantendo coerência metodológica entre as técnicas empregadas.

Adicionalmente, os resultados de MEV demonstraram que o g-C₃N₄ apresenta morfologia de aglomerados irregulares com aspecto esponjoso, característica que corrobora o comportamento mesoporoso evidenciado na Figura 11. Essa morfologia favorece a formação de vazios interpartículas compatíveis com a histerese do tipo H3 observada na isoterma (Thommes *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2020). O mapeamento por EDS confirmou ainda a predominância de carbono e nitrogênio, sem indícios de contaminação significativa, reforçando a pureza do material sintetizado (Wu *et al.*, 2020).

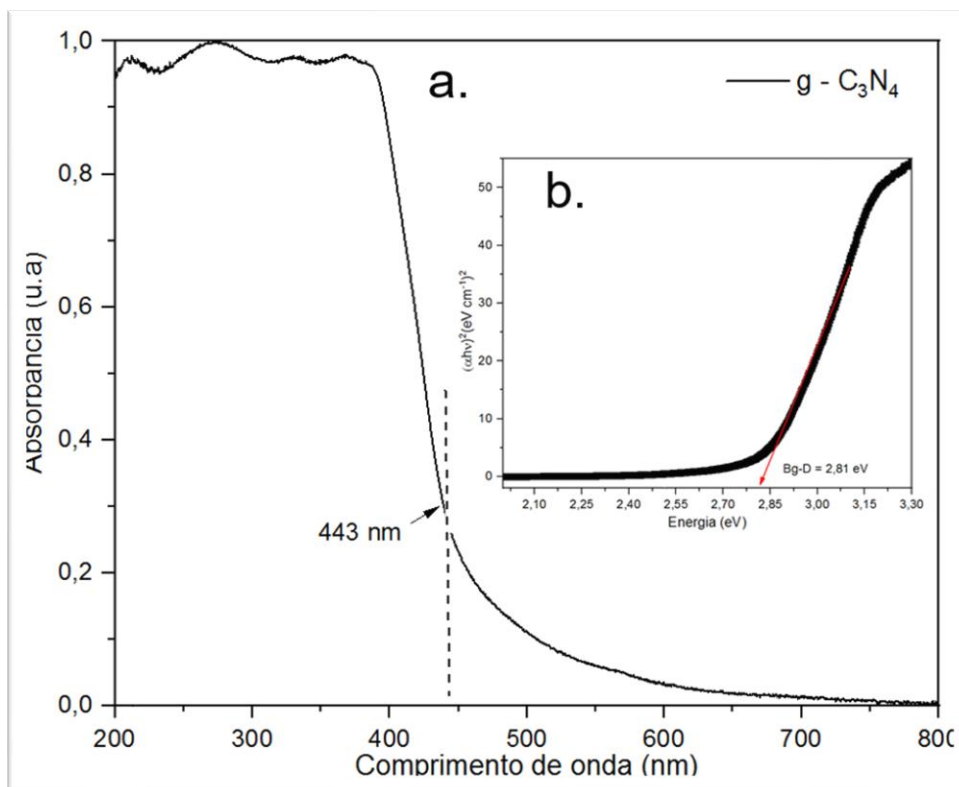
Portanto, a análise integrada de BET/BJH, DRX e MEV/EDS confirma que o g-C₃N₄ obtido apresenta alta área superficial, mesoporosidade bem definida e morfologia irregular compatível com agregação de partículas, demonstrando coerência entre as técnicas de caracterização empregadas e confirmando a obtenção da fase grafítica parcialmente cristalina do material.

6.5 Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Vis (DRS UV-Vis)

O espectro de refletância difusa do g-C₃N₄ (Figura 12) apresenta absorção significativa na região do visível, com borda de absorção óptica em aproximadamente 443 nm, comportamento característico desse semicondutor polimérico (Shen *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2024). Essa absorção está associada à estrutura π -conjugada formada por unidades triazínicas/heptazínicas compostas por átomos de carbono e nitrogênio, cujos orbitais $2p$ participam da formação das bandas eletrônicas do material (Liu *et al.*, 2024).

As transições eletrônicas predominantes são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, envolvendo elétrons dos orbitais $2p$ que compõem o sistema aromático conjugado, sendo transições eletronicamente permitidas segundo as regras de seleção de spin e simetria (Shen *et al.*, 2023). Contribuições adicionais de transições $n \rightarrow \pi^*$, relacionadas aos pares de elétrons não ligantes do nitrogênio, podem justificar a cauda de absorção observada em maiores comprimentos de onda (Liu *et al.*, 2024).

Figura 12 - Espectro DRS UV-Vis (a) e gráfico de Tauc (b) para o g-C₃N₄ obtido a partir da ureia.



A estimativa do *band gap* óptico pelo método de Tauc resultou em 2,81 eV, assumindo transição indireta permitida, valor compatível com a faixa de 2,7–2,9 eV amplamente reportada para g-C₃N₄ obtido por policondensação térmica (Zhang *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2024). Esse valor confirma a capacidade do material de ser excitado sob radiação visível.

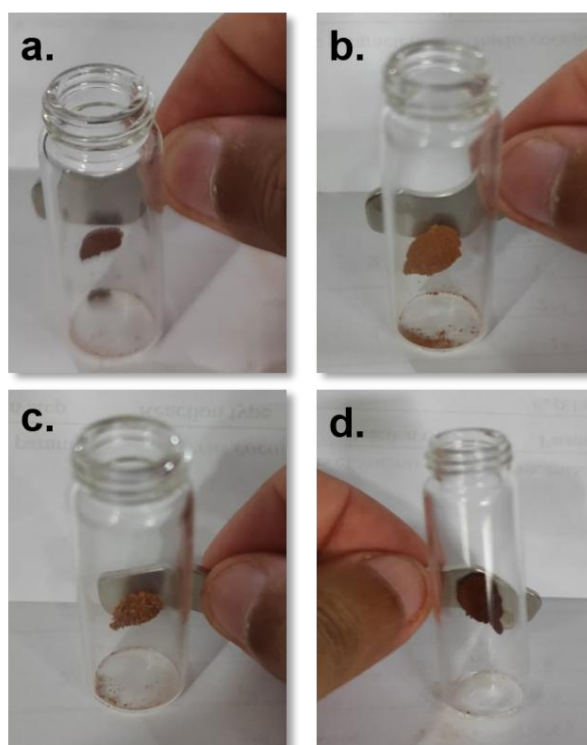
A leve extensão da absorção para comprimentos de onda superiores pode estar relacionada à presença de desordem estrutural decorrente do processo de síntese térmica, que pode introduzir estados eletrônicos localizados próximos às bordas de banda (Liu *et al.*, 2024). Essa interpretação é coerente com os resultados de DRX, que indicaram caráter parcialmente cristalino do material, e com a morfologia irregular observada por MEV, típica de g-C₃N₄ obtido por decomposição térmica (Zhou *et al.*, 2021; Wu *et al.*, 2020). Ademais, a presença de ligações conjugadas C–N e C=N confirmada por FTIR sustenta a formação do sistema eletrônico responsável pela absorção na região do visível (Liu *et al.*, 2024).

Assim, os resultados de DRS UV-Vis corroboram, de forma consistente, as evidências estruturais obtidas por FTIR, DRX e MEV/EDS, confirmando a formação de um semiconductor polimérico com resposta óptica característica do g-C₃N₄ (SHEN *et al.*, 2023; ZHANG *et al.*, 2023).

6.6 Obtenção de 3% Fe_3O_4 /g - C_3N_4 magneticamente recuperável

O material resultante das diferentes estratégias sintéticas empregadas neste trabalho para obtenção de fotocatalisadores magnéticos a partir do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ está apresentado na Figura 13. Cabe destacar que todas as rotas sintéticas foram sistematicamente acompanhadas por ensaios fotocatalíticos, conduzidos com o objetivo de avaliar a aplicabilidade dos materiais na degradação do sulfatiazol, permitindo correlacionar diretamente as condições de síntese com o desempenho catalítico.

Figura 13 - Fotocatalisadores magnéticos ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$) obtidos por pirólise térmica: (a) 10 g de ureia + 0,05 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (b) 15 g de ureia + 0,05 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (c) 20 g de ureia + 0,05 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; e (d) 3 g de melamina + 0,05 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sendo o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ obtido a partir dos respectivos precursores



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Inicialmente, investigou-se a preparação do material por meio da homogeneização de ureia e cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), seguida de pirólise térmica. Conforme ilustrado anteriormente na Figura 13 (a–c), foram avaliadas três proporções de ureia (10 g, 15 g e 20 g), mantendo-se constante a massa de 0,05 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. As misturas foram submetidas a aquecimento até 550 °C, com rampa de 5 °C.min⁻¹, permanecendo nessa temperatura por 3 h.

Contudo, os testes fotocatalíticos realizados com os materiais obtidos nessas condições não evidenciaram atividade frente à degradação do sulfatiazol, uma vez que não houve redução da absorbância em $\lambda_{\text{máx}} = 283 \text{ nm}$, indicando ausência de degradação significativa do fármaco.

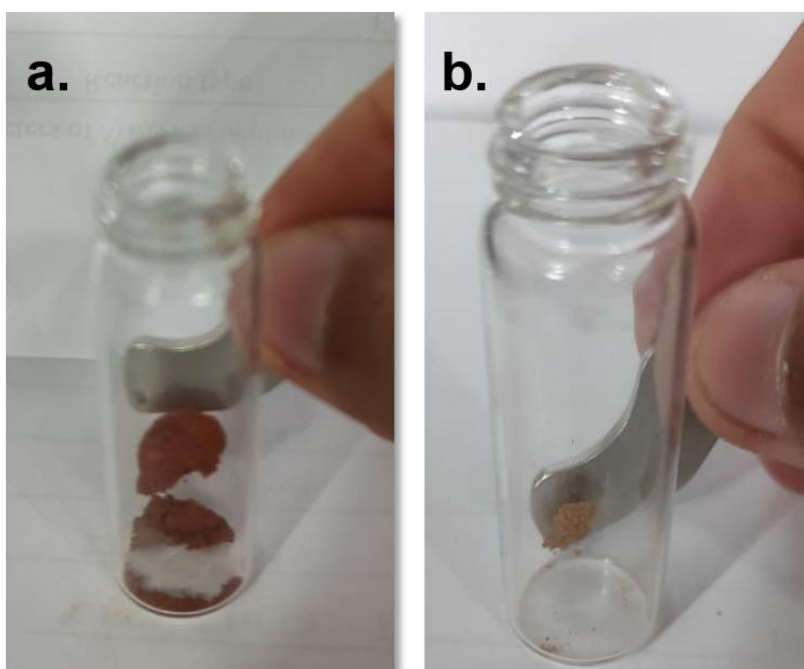
Esse comportamento pode ser atribuído à elevada volatilização da ureia durante a pirólise, resultando em baixo rendimento de material e comprometendo a formação de estruturas mais organizadas de g-C₃N₄, fenômeno também relatado por Zhang *et al.* (2012).

Buscando contornar essa limitação, substituiu-se a ureia por melamina como precursor do g-C₃N₄. O material obtido por essa rota está apresentado na Figura 13d, a qual representa o fotocatalisador sintetizado. Para sua preparação, empregaram-se 3 g de melamina e 0,05 g de FeCl₃·6H₂O, mantendo-se as mesmas condições de pirólise anteriormente descritas (aquecimento até 550 °C, com rampa de 5 °C min⁻¹).

Apesar da modificação do precursor, os ensaios fotocatalíticos realizados com o material correspondente à Figura 13d não indicaram degradação significativa do sulfatiazol, evidenciada pela ausência de redução da absorbância em $\lambda_{\text{máx}} = 283$ nm. Esse resultado demonstra que a simples presença do precursor férrico durante a pirólise não assegura a formação eficiente da heterojunção entre o óxido magnético e o g-C₃N₄. Comportamento semelhante foi descrito por Wen *et al.* (2017), que observaram segregação de fases e baixa interação interfacial quando sais metálicos foram diretamente combinados com precursores de carbono e nitrogênio.

Diante desses resultados, implementou-se uma nova estratégia sintética, apresentada na Figura 14, na qual as partículas magnéticas foram previamente sintetizadas por rota solvotermal e, posteriormente, associadas à pirólise da melamina para obtenção do compósito magnético.

Figura 14 - Fotocatalisadores magnéticos (Fe₃O₄/g-C₃N₄) obtidos por pirólise térmica combinada à metodologia solvotermal: (a) 3 g de melamina + 0,2 g de Fe₃O₄; (b) 6 g de melamina + 0,2 g de Fe₃O₄, sendo o g-C₃N₄ obtido a partir da melamina



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

A síntese solvotermal é amplamente reconhecida por proporcionar elevado controle sobre dispersão, morfologia e estabilidade coloidal das nanopartículas magnéticas (Wu *et al.*, 2013), características fundamentais para promover melhor interação interfacial com o semicondutor. Além disso, o emprego da melamina como precursor favorece maior rendimento em massa e menor volatilização durante o tratamento térmico, conforme descrito por Wang *et al.* (2009).

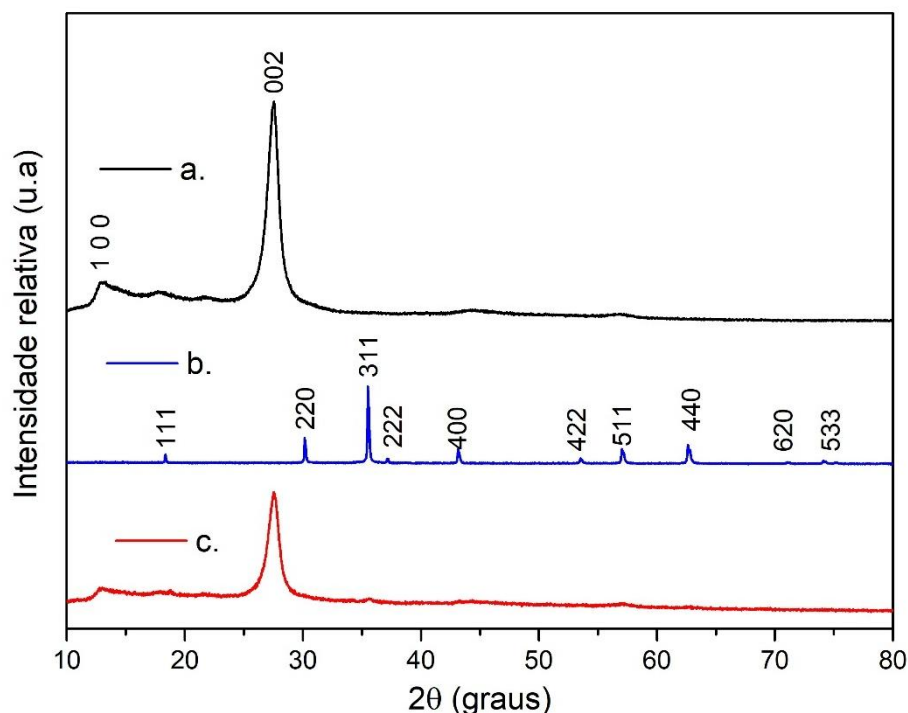
Foram avaliadas duas condições distintas, variando-se a proporção de melamina (3 g e 6 g) em associação a 0,2 g de óxido de ferro previamente sintetizado. As misturas foram submetidas à pirólise a 550 °C, com rampa de 5 °C.min⁻¹, permanecendo por 40 min nessa temperatura, conforme mostrado na Figura 14 (a) e (b). Diferentemente das abordagens anteriores, os materiais obtidos apresentaram atividade fotocatalítica satisfatória na degradação do sulfatiazol. Entre as condições investigadas, a síntese empregando 6 g de melamina apresentou desempenho ligeiramente superior nos ensaios fotocatalíticos, justificando sua seleção como catalisador final do estudo.

Assim, os resultados evidenciam que a metodologia baseada na combinação da síntese solvotermal do material magnético com a pirólise da melamina constitui a rota mais adequada para a obtenção de g-C₃N₄ magnético. Essa estratégia superou as limitações observadas nas metodologias anteriores, garantindo a formação de um material ativo, estruturalmente mais integrado e magneticamente recuperável, em concordância com estudos similares descritos na literatura (Zhang *et al.*, 2012; Wen *et al.*, 2017; Wu *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2009).

6.7 Análise de Difração de Raio X para o g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%).

A Figura 15 apresenta os padrões de difração simulados do g-C₃N₄, da Fe₃O₄ e do compósito g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%), obtidos a partir dos arquivos CIF 7200761 (g-C₃N₄) e 9006289 (Fe₃O₄), indexados no Crystallography Open Database (COD) e analisados no software VESTA. Para a magnetita, os dados foram correlacionados ao padrão PDF 01-075-0449, correspondente ao sistema cristalino cúbico, grupo espacial Fd-3m (nº 227).

Figura 15 - Padrões de difração simulados (DRX) do g-C₃N₄ obtido a partir da melamina (a), da Fe₃O₄ (b) e do compósito g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%), preparado com g-C₃N₄ derivado da melamina (c)



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

No padrão (a), correspondente ao g-C₃N₄, observam-se as reflexões características do nitreto de carbono grafítico, com picos em $2\theta \approx 13^\circ$ (100) e 27° (002). A reflexão (100) está associada à ordenação estrutural no plano das unidades heptazínicas, enquanto o pico (002) está relacionado ao empilhamento interplanar das camadas aromáticas conjugadas. Esses sinais são amplamente reportados na literatura e estão em concordância com os dados cristalográficos do COD 7200761 e com estudos clássicos sobre g-C₃N₄ obtido por policondensação térmica de precursores nitrogenados (Wang et al., 2009).

O padrão (b), referente à magnetita (Fe₃O₄), evidencia as reflexões típicas da estrutura espinélio cúbica, com picos em $2\theta \approx 18,3^\circ$ (111), $30,1^\circ$ (220), $35,6^\circ$ (311), $43,3^\circ$ (400), $53,5^\circ$ (422), $57,3^\circ$ (511) e $62,9^\circ$ (440), em concordância com o PDF 01-075-0449 e o CIF 9006289. Entre essas reflexões, o pico (311), em torno de $35,6^\circ$, apresenta a maior intensidade relativa e é frequentemente utilizado como referência para a identificação da magnetita em análises de difração de raios X. O conjunto dessas reflexões confirma a simetria cúbica e a estrutura espinélio inversa típica da Fe₃O₄ (Yang et al., 2019).

No padrão (c), correspondente ao compósito g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%), observa-se a coexistência das reflexões características de ambas as fases. O pico (002) do g-C₃N₄, localizado em torno de 27° , permanece evidente, indicando a preservação do empilhamento lamelar do nitreto de carbono após a incorporação da fase magnética. Paralelamente, são observadas

reflexões associadas à magnetita, particularmente (311), (422), (511) e (440), confirmando a presença da fase de óxido de ferro no material híbrido.

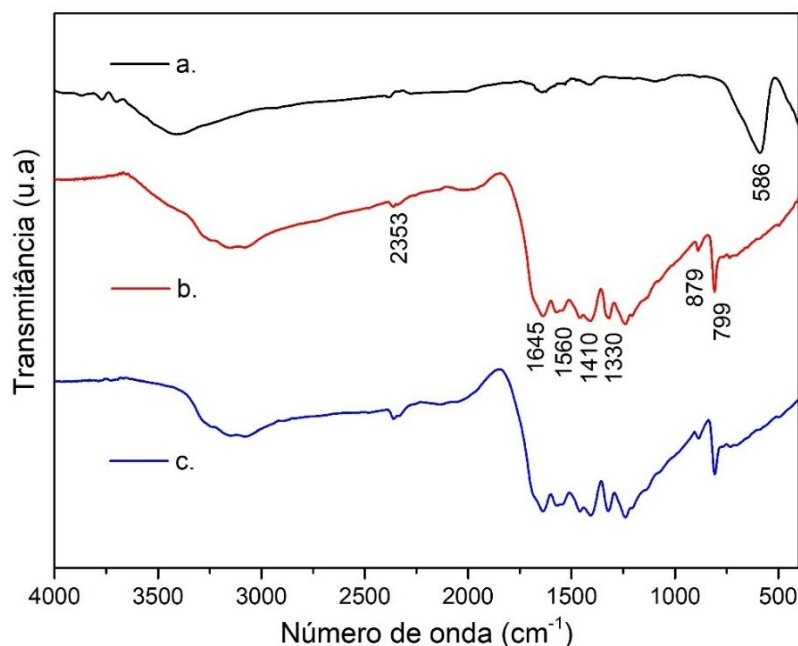
Verifica-se ainda uma redução relativa da intensidade de algumas reflexões da Fe_3O_4 , como (220) e (400), quando comparadas ao padrão de referência (PDF 01-075-0449). Esse comportamento pode estar relacionado à menor fração mássica da fase magnética no compósito, bem como a possíveis efeitos de dispersão da Fe_3O_4 sobre a matriz lamelar de g- C_3N_4 ou a fenômenos de orientação preferencial, conforme discutido para sistemas híbridos semelhantes (Zhou et al., 2022).

Assim, os padrões simulados confirmam a presença simultânea da fase lamelar do g- C_3N_4 e da fase cúbica espinélio da Fe_3O_4 (Fd-3m), evidenciando a formação de um compósito bifásico no qual as estruturas cristalinas individuais são preservadas após a síntese, em concordância com os dados cristalográficos disponíveis no COD e com o padrão PDF 01-075-0449.

6.8 Caracterização por FTIR do g- C_3N_4 / Fe_3O_4 (3%)

Os espectros de FTIR apresentados na Figura 13 evidenciam os grupos funcionais presentes na Fe_3O_4 , no g- C_3N_4 e no compósito magnético g- C_3N_4 / Fe_3O_4 (3%), permitindo identificar as principais ligações químicas e os grupos superficiais desses materiais. A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier fornece informações sobre modos vibracionais associados a ligações específicas, possibilitando a caracterização estrutural dos compostos em nível molecular, embora não permita a determinação direta de fases cristalinas (Stuart, 2004).

Figura 16 - Espectros de FTIR da Fe_3O_4 (a), do g- C_3N_4 obtido a partir da melamina (b) e do compósito /g- C_3N_4 / Fe_3O_4 (3%), preparado com g- C_3N_4 derivado da melamina (c)



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

No espectro a, correspondente à magnetita (Fe_3O_4), destaca-se a banda em 586 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu(\text{Fe}-\text{O})$, característico das ligações $\text{Fe}-\text{O}$ presentes na estrutura da magnetita (Cornell; Schwertmann, 2003; Ma et al., 2013). Observa-se também uma banda larga na região de 3400 cm^{-1} , associada ao estiramento $\nu(\text{O}-\text{H})$ de grupos hidroxila superficiais e de água adsorvida, indicando a presença de umidade residual na superfície do material (Cornell; Schwertmann, 2003).

O espectro b, referente ao g- C_3N_4 sintetizado a partir da melamina, apresenta uma banda larga centrada em 3160 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos $\nu(\text{N}-\text{H})$ de grupos amino residuais e $\nu(\text{O}-\text{H})$ de água fisicamente adsorvida, cuja presença pode estar relacionada à retenção de umidade após a síntese (Dong et al., 2015; Zhou et al., 2023).

Na região de 1645 cm^{-1} observa-se a vibração de estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ das unidades heptazínicas. As bandas em 1560 , 1410 e 1330 cm^{-1} correspondem aos modos de estiramento $\nu(\text{C}-\text{N})$ heterocíclico do arcabouço aromático baseado em heptazina, confirmando a formação do sistema π -conjugado característico do nitreto de carbono grafítico obtido por policondensação térmica da melamina (Dong et al., 2015; Wang et al., 2009).

A banda em 879 cm^{-1} está associada a vibrações fora do plano das ligações $\text{C}-\text{N}$, enquanto a absorção intensa em 799 cm^{-1} é atribuída ao modo de deformação anelar simétrica das unidades triazínicas/heptazínicas, considerado um marcador estrutural do g- C_3N_4 (Wang et

al., 2009; Zhou et al., 2023). A presença de uma banda em 2353 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico de CO_2 atmosférico adsorvido durante a aquisição do espectro (Stuart, 2004).

No espectro c, correspondente ao compósito magnético $\text{g-C}_3\text{N}_4 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ (3%), observa-se a predominância das bandas características do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (1645 , 1560 , 1410 , 1330 e 799 cm^{-1}), indicando que o arcabouço carbonitretado foi preservado após a incorporação da fase magnética. A presença da fase de óxido de ferro é evidenciada pela absorção em aproximadamente 586 cm^{-1} , atribuída às vibrações Fe-O , embora com menor intensidade relativa devido à baixa proporção da fase magnética e à sobreposição parcial com as vibrações da matriz (Gu et al., 2020; Ma et al., 2013).

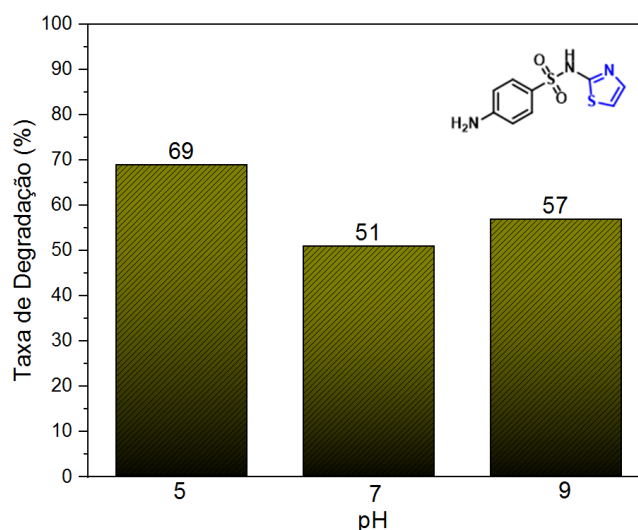
Pequenos alargamentos e discretos deslocamentos na região de $1200\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ sugerem interações entre grupos -NH_x do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e sítios superficiais do óxido de ferro, indicando possível acoplamento interfacial entre as fases do compósito (Gu et al., 2020; Zhou et al., 2023).

Assim, a espectroscopia no infravermelho permite confirmar a presença dos grupos funcionais característicos dos materiais e evidenciar a integração estrutural entre as fases no compósito, embora a identificação de fases cristalinas deva ser complementada por técnicas como a difração de raios X (Stuart, 2004).

6.9 Estudo Fotolítico do Sulfatiazol (STZ)

Com o intuito de compreender o comportamento do STZ frente à radiação visível, foi inicialmente conduzido um estudo fotolítico por 2 h em diferentes valores de pH, utilizando uma solução a $40\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Degradação fotolítica do STZ em pH 5–9 utilizando $\text{g-C}_3\text{N}_4$ obtido a partir da ureia



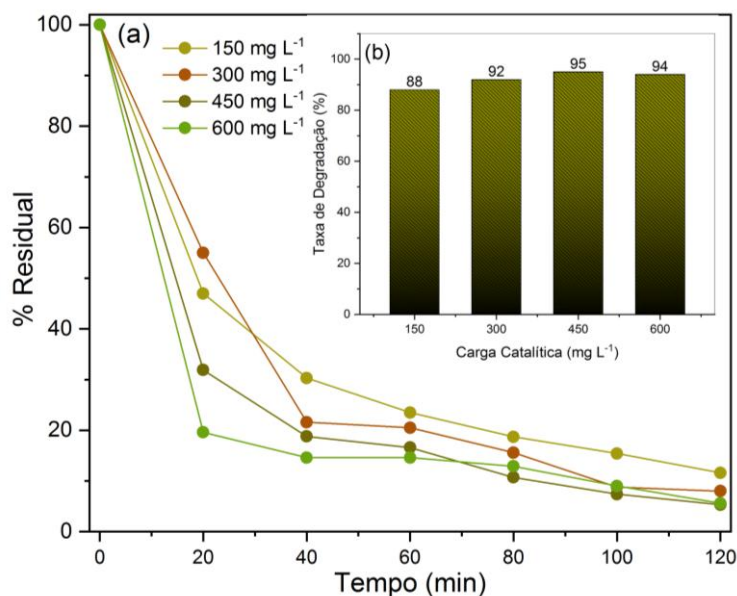
Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Verificou-se que a degradação mais expressiva ocorreu em pH 5 (69%), seguida de pH 9 (57%) e pH 7 (51%). Diante disso, o pH 5 foi selecionado como condição ideal para os ensaios fotocatalíticos subsequentes. A influência do pH está associada tanto à estabilidade do fármaco quanto à geração de espécies reativas de oxigênio (ROS). Estudos relatam que ambientes levemente ácidos favorecem a protonação de grupos funcionais do STZ, tornando-o mais suscetível à oxidação (Liu *et al.*, 2021). Ademais, a maior produção de ROS em pH 5 já foi reportada como um fator determinante para a eficiência em sistemas fotocatalíticos (Zhang *et al.*, 2022; Xu *et al.*, 2023).

6.9.1 Estudo fotocatalítico do STZ utilizando o g- C_3N_4 : variação da carga catalítica

A fim de otimizar as condições de degradação, investigou-se a influência da carga catalítica mantendo-se fixos o pH 5 e a concentração inicial de $40 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os resultados estão apresentados na Figura 18 (a) quantidade residual) e (b) taxa de degradação.

Figura 18 - Quantidade residual de sulfatiazol (STZ) em diferentes cargas catalíticas, utilizando g- C_3N_4 sintetizado a partir da ureia como fotocatalisador.



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

As cargas de 150, 300, 450 e 600 mg.L⁻¹ resultaram em taxas de degradação de 88%, 92%, 95% e 94%, em 120 min, respectivamente. Embora a maior eficiência tenha sido obtida para 450 mg.L⁻¹, a diferença em relação a 300 mg.L⁻¹ foi pouco significativa. Dessa forma, adotou-se a carga de 300 mg.L⁻¹ como condição ótima, por representar maior equilíbrio entre eficiência e economia de catalisador.

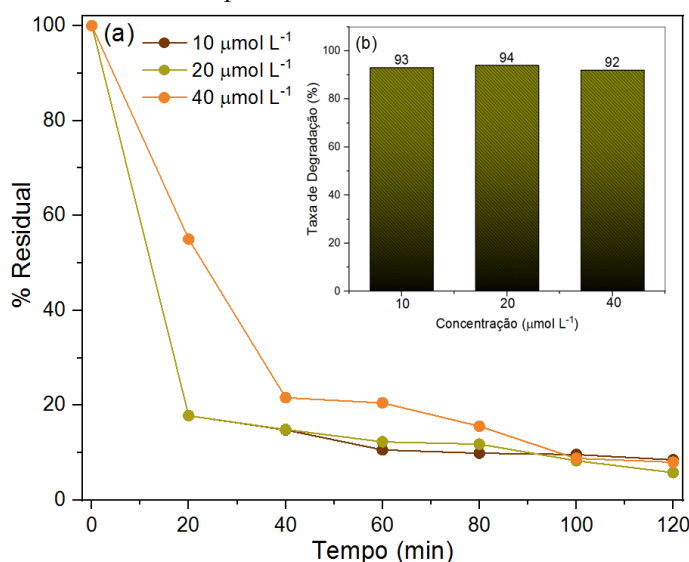
O comportamento observado reforça a necessidade de balancear a quantidade de catalisador e a absorção da radiação. Enquanto maiores concentrações aumentam o número de

sítios ativos, o excesso pode provocar efeito de sombreamento, reduzindo a penetração da radiação e, conseqüentemente, a eficiência do processo (Wu *et al.*, 2020). Resultados similares foram relatados em estudos com g-C₃N₄, em que cargas intermediárias apresentaram melhor desempenho para contaminantes emergentes (Kumar *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2022).

6.9.2 Estudo fotocatalítico do STZ utilizando o g-C₃N₄: variação da concentração inicial

Para avaliar o impacto da concentração inicial do contaminante, foram realizados ensaios em 10, 20 e 40 µmol L⁻¹, mantendo-se pH 5, carga catalítica de 300 mg L⁻¹ e tempo de 120 min. Os resultados estão apresentados na Figura 19 (a) quantidade residual e (b) taxa de degradação.

Figura 19 - Quantidade residual de sulfatiazol (STZ) em diferentes concentrações iniciais, utilizando g-C₃N₄ sintetizado a partir da ureia como fotocatalisador.



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

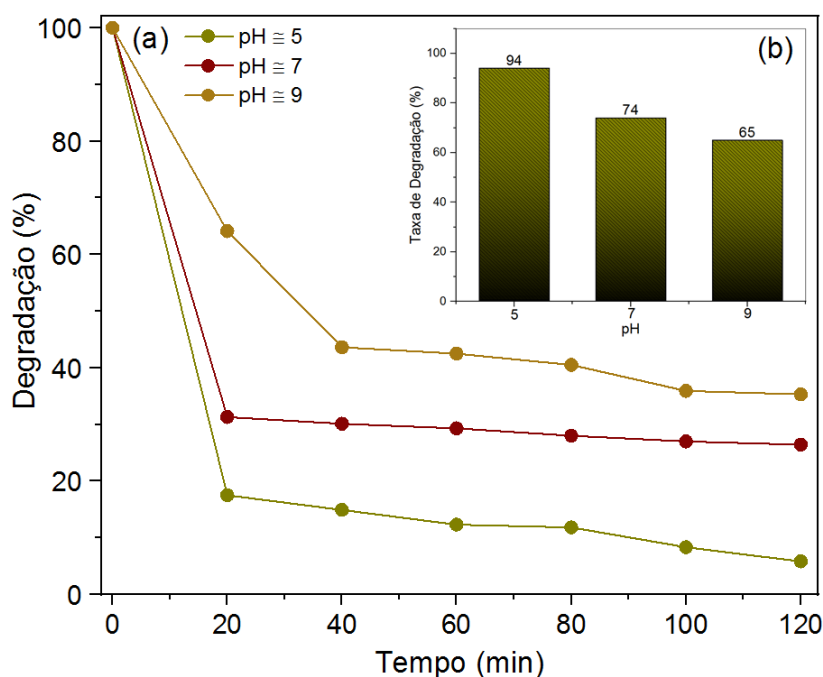
As degradações alcançadas foram de 93% (10 µmol.L⁻¹), 94% (20 µmol.L⁻¹) e 92% (40 µmol.L⁻¹). Assim, a concentração de 20 µmol.L⁻¹ foi selecionada como a condição ideal para os experimentos subsequentes, embora uma ótima performance tenha sido observada nas três concentrações testadas.

A concentração inicial do poluente exerce papel determinante nos processos fotocatalíticos. Em concentrações elevadas, pode ocorrer saturação da superfície ativa, reduzindo a disponibilidade de radicais oxidantes (Martins *et al.*, 2022). Por outro lado, concentrações muito baixas podem não representar a condição mais eficiente de equilíbrio entre adsorção e geração de ROS. A escolha de 20 µmol.L⁻¹ encontra respaldo em estudos recentes, que indicam valores intermediários como mais favoráveis para maximizar a eficiência global da degradação (Zhou *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2023).

6.9.3 Estudos fotocatalíticos do sulfatiazol utilizando o g-C₃N₄: variação do pH

Após encontrar as condições ótimas de carga catalítica, concentração contaminante, e com seus valores fixados em 300 mg.L⁻¹, e 20 µmol L⁻¹, respectivamente, foram testados diferentes valores de pH, utilizando essas condições. Os valores residuais (a) e a taxa de degradação (b) do STZ são mostrados na Figura 20.

Figura 20 - Quantidade residual (a) e taxa de degradação (b) do sulfatiazol (STZ) em diferentes condições de pH, utilizando g-C₃N₄ sintetizado a partir da ureia como fotocatalisador.



Fonte Elaborada pelo autor (2025)

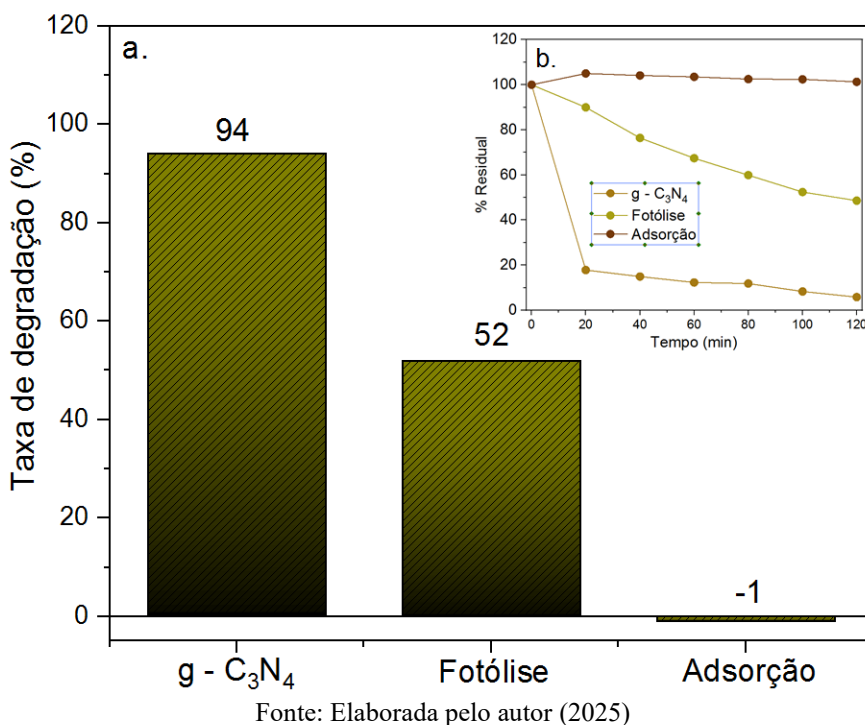
Os diferentes ensaios de pHs, 5, 7 e 9, tiveram valores de degradação de 94%, 74% e 65%, respectivamente. Diante disto, as condições ideais de degradação para o estudo do STZ foram carga catalítica de 300 mg.L⁻¹, concentração contaminante de 20 µmol L⁻¹, e pH 5, por 2 h.

O resultado confirma a relevância do pH ácido como condição preferencial para a degradação do STZ. Em pH 5, além da maior formação de radicais oxidantes, observa-se também maior estabilidade estrutural do g-C₃N₄, que apresenta eficiência fotocatalítica elevada nesse intervalo de pH (Sun *et al.*, 2020).

6.9.4 Ensaios de fotocatalise, fotólise e adsorção para o sulfatiazol utilizando o g-C₃N₄

A Figura 21 demonstra a comparação da taxa de degradação/remoção para o STZ entre os processos de fotólise, com o fotocatalisador g-C₃N₄ e de o processo de adsorção, considerando a condição ótima encontrada (concentração contaminante de 20 µmol.L⁻¹, carga catalítica de 300 mg.L⁻¹, e pH 5).

Figura 21 - Quantidades residuais (a) e taxa de degradação (b) do sulfatiazol (STZ) em ensaios de fotocatalise, fotólise e adsorção, utilizando g-C₃N₄ sintetizado a partir da ureia como fotocatalisador.



A Figura 21 (a e b) comparam a eficiência da FH, da fotólise e da adsorção na remoção do STZ em solução. Nota-se que a fotocatalise apresentou o melhor desempenho, atingindo cerca de 94% de degradação em 120 minutos, confirmando a relevância do uso de semicondutores como o g-C₃N₄ para a geração de espécies oxidativas altamente reativas (Zhang *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2024).

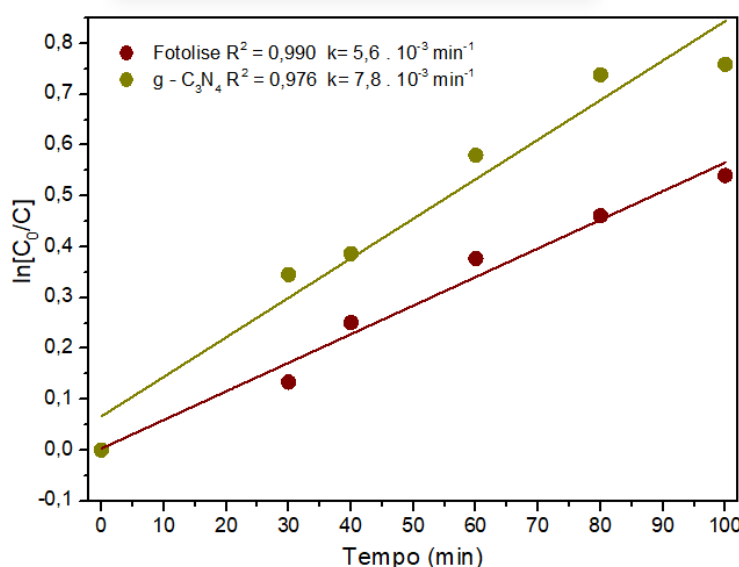
A fotólise, por sua vez, promoveu uma remoção de 52%, indicando que a radiação sozinha tem efeito, porém, limitado, pois o STZ não absorve de maneira eficiente na faixa espectral aplicada. Esse resultado corrobora estudos prévios que apontam a baixa eficiência da fotólise direta na degradação de sulfonamidas (Liu *et al.*, 2023; Rivera-Utrilla *et al.*, 2013). Já a adsorção foi irrelevante, o que evidencia a baixa afinidade do antibiótico pela superfície do material, também relatado em trabalhos similares (Zhu *et al.*, 2022).

Assim, a análise demonstra que na condição experimental proposta, luz visível + g-C₃N₄ são capazes de promover a degradação quase completa do STZ em condições de ensaios controladas. Esse achado reforça a importância da síntese de fotocatalisadores otimizados e confirma a fotocatalise como uma tecnologia promissora e sustentável para o tratamento de poluentes emergentes (Xu *et al.*, 2023; Luo *et al.*, 2024).

6.9.5 Estudo comparativo entre as cinéticas das reações fotocatalíticas e fotolíticas para o sulfatiazol

Foram realizados ensaios cinéticos para a reação fotocatalítica empregando o g-C₃N₄ e fotolítica para o fármaco STZ. Os resultados estão apresentados na Figura 122, mostram, respectivamente, as curvas cinéticas para o processo de fotólise e para o processo fotocatalítico utilizando g-C₃N₄ na condição otimizada.

Figura 22 - Cinética da degradação fotolítica e fotocatalítica do sulfatiazol (STZ) sob radiação visível, empregando g-C₃N₄ obtido por policondensação térmica da ureia como fotocatalisador.



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

As cinéticas de ambas as reações foram ajustadas ao modelo de pseudo-primeira ordem, apresentando elevados coeficientes de correlação linear (R^2), o que confirma a equação do modelo para descrever o processo. Os valores das constantes cinéticas (k) obtidas para os dois sistemas foram de $7,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para o g-C₃N₄ e $5,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para a fotólise.

A comparação entre os valores demonstra que o processo fotocatalítico com g-C₃N₄ apresenta desempenho superior em relação à fotólise. A constante cinética cerca de 1,4 vezes maior no sistema fotocatalítico evidencia a eficiência do g-C₃N₄ na promoção da degradação do STZ. Este comportamento pode ser atribuído à capacidade do material em gerar pares elétron-lacuna sob radiação visível, favorecendo a formação de EROs, tais como OH[•] e O₂^{•-}, que desempenham papel crucial na degradação de contaminantes orgânicos (Zhang *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2020).

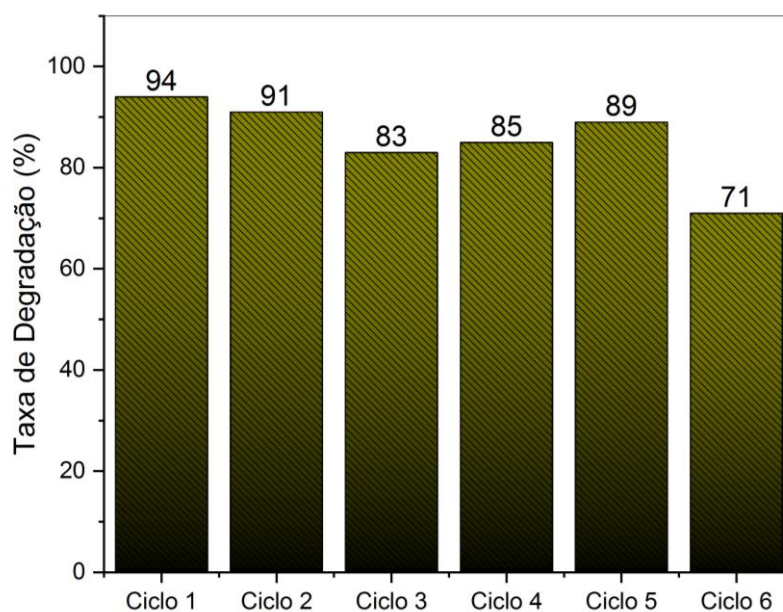
Além disso, resultados semelhantes foram reportados por Yang *et al.* (2021), que observaram aceleração significativa de processos fotocatalíticos mediados por g-C₃N₄, reforçando que a modificação do ambiente reacional e a interação do semicondutor com a

radiação visível potencializam o desempenho do processo. Outros estudos também relatam que a estrutura eletrônica do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ favorece a separação eficiente de cargas fotoinduzidas, prolongando a vida útil dos portadores de carga e, conseqüentemente, aumentando a taxa de reação (Li *et al.*, 2022; Huang *et al.*, 2023).

6.9.6 Reuso do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ na condição otimizada utilizando o sulfatiazol como molécula alvo

A avaliação do reuso do catalisador é uma etapa essencial em processos de remediação ambiental, uma vez que está diretamente associada à viabilidade econômica e à geração de resíduos secundários. Foram realizados seis ciclos de reuso do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ na degradação do STZ, cujas taxas de degradação estão apresentadas na Figura 23.

Figura 23 - Desempenho do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sintetizado a partir da ureia ao longo de seis ciclos de reuso na condição otimizada.



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

Os valores de degradação obtidos foram de 94 %, 91%, 83%, 85%, 89% e 71%, respectivamente. Observa-se que o catalisador mantém elevada eficiência mesmo após múltiplos ciclos, apresentando apenas redução mais expressiva no sexto ciclo. Ainda assim, a atividade permaneceu superior ao processo fotolítico realizado sob as mesmas condições.

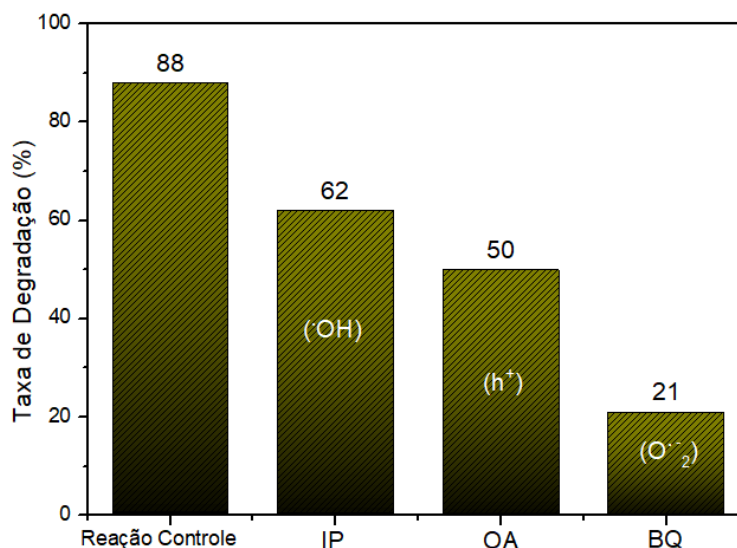
A oscilação observada nas taxas de degradação pode estar relacionada à não linearidade no processo de reativação. Uma vez que o catalisador foi apenas submetido a aquecimento a 300 °C por 1 h, sem lavagem intermediária, é plausível que subprodutos adsorvidos nos sítios ativos tenham sido removidos de forma desigual ao longo dos ciclos. Essa adsorção de intermediários é recorrente em processos de degradação fotocatalítica e pode comprometer temporariamente a atividade catalítica.

O desempenho satisfatório do catalisador ao longo de seis ciclos reforça a viabilidade de aplicação do g-C₃N₄ em sistemas de tratamento ambiental, além disto confirma sua robustez estrutural e resistência térmica, propriedades atribuídas à sua rede conjugada, características que lhe conferem vantagem em relação a semicondutores clássicos, como o TiO₂ (Guo *et al.*, 2021).

6.9.7 Teste de Captura de Espécies Reativas

Com o objetivo de identificar as principais espécies envolvidas no processo de degradação do STZ, foram realizados ensaios de captura de radicais empregando a condição otimizada (300 mg.L⁻¹ de catalisador, 20 µmol L⁻¹ de SFT, pH 5, 2h). Os resultados encontram-se na Figura 24.

Figura 24 - Teste de captura de espécies reativas no processo fotocatalítico do STZ, utilizando a condição otimizada e g-C₃N₄ obtido a partir da ureia



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

Verificou-se que as espécies mais relevantes para o processo fotocatalítico foram os radicais superóxido (O₂•⁻), seguidos pelas lacunas (h⁺) e pelos radicais hidroxila (OH•). A predominância do O₂•⁻ e do OH• evidencia que o mecanismo de degradação ocorre principalmente por vias oxidativas avançadas, com a contribuição significativa das lacunas fotoexcitadas.

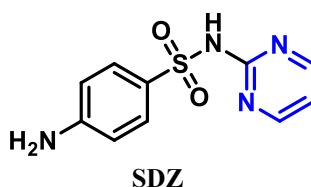
Resultados similares foram reportados em outros estudos utilizando g-C₃N₄, nos quais a participação das lacunas foi destacada como fator determinante na oxidação de compostos orgânicos (Peng *et al.*, 2020). Além disso, a alta reatividade de antibióticos sulfonamídicos frente a espécies oxidantes já foi documentada (Li *et al.*, 2022), o que corrobora os achados do presente estudo.

Assim, a combinação sinérgica de diferentes espécies reativas confirma o caráter multifuncional do g-C₃N₄, ampliando sua aplicabilidade no tratamento de contaminantes emergentes em ambientes aquáticos.

6.10 Estudos fotocatalíticos da sulfadiazina (SDZ) e da sulfapiridina (SPD)

Os ensaios fotocatalíticos realizados para a SDZ (Tabela 7) e para a SPD (Tabela 8) partiram das condições experimentais previamente otimizadas para o STZ, nas quais se obteve 94% de degradação para uma concentração inicial de 20 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, carga catalítica de 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH 5. A partir dessa condição de referência, foram avaliadas variações de concentração, carga catalítica e pH para as duas novas moléculas alvos neste estudo.

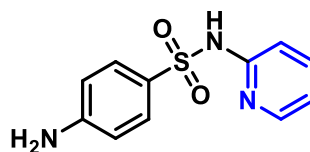
Tabela 7 - Ensaios fotocatalíticos de variação de concentração, carga catalítica e pH para a SDZ.



Variação da concentração				
Ensaio	pH	Concentração ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Carga catalítica ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	D (%)
1	5	20	300	71
2	5	10	300	73
3	5	30	300	71
Variação da carga catalítica				
4	5	20	300	71
5	5	20	150	70
6	5	20	450	77
7	5	20	600	80
8	5	20	750	58
Variação do pH				
9	5	20	450	77
10	7	20	450	55
11	9	20	450	50

D= Degradação

Tabela 8 – Ensaios fotocatalíticos de variação de concentração, carga catalítica e pH para a SPD.



SPD

Variação da concentração				
Ensaio	pH	Concentração ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Carga catalítica ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	D (%)
1	5	20	300	70
2	5	30	300	65
3	5	10	300	73
Variação da carga catalítica				
4	5	10	300	73
5	5	10	150	67
6	5	10	450	72
Variação do Ph				
7	5	10	300	73
8	7	10	300	48
9	9	10	300	60

D= degradação

Para a SDZ, verificou-se que concentrações mais baixas favoreceram taxas de degradação mais elevadas, pois o aumento da concentração do contaminante acima de $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ reduziu a eficiência do processo. Esse comportamento é atribuído ao maior número de moléculas competindo simultaneamente pelos sítios ativos do catalisador e pelas espécies oxidantes geradas, além de aumentar a turbidez da solução, dificultando a penetração da luz e reduzindo a formação de pares elétron–buraco (Duan *et al.*, 2020; Song *et al.*, 2017). Para a carga catalítica, observou-se um aumento inicial na eficiência até $450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, porém, acima desse valor, o ganho tornou-se insignificante e até menor em $750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Tal comportamento é explicado pelo sombreamento excessivo e pelo espalhamento da luz incidente causado pelo excesso de partículas, que diminui a intensidade luminosa efetivamente absorvida, além de favorecer a aglomeração do catalisador, reduzindo a área superficial disponível (Wang *et al.*, 2023; Biswas *et al.*, 2023). O pH ácido (5) resultou em maiores valores de degradação, coerente com estudos que demonstram a influência do estado de protonação da molécula e da superfície catalítica na adsorção e reatividade (Vasiljević *et al.*, 2021).

No caso da SPD, os dados revelaram comportamento semelhante. As concentrações mais baixas ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) apresentaram as maiores taxas de degradação, o que se justifica pela

menor competição entre moléculas para os sítios ativos e melhor interação com as espécies reativas disponíveis. Além disso, em concentrações mais altas, há incremento da absorção da luz pela própria solução, reduzindo a radiação efetiva que atinge a superfície catalítica. Para a carga catalítica, $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ mostrou-se suficiente, visto que valores superiores não aumentaram significativamente a eficiência, corroborando que acima de determinado limite ocorre excesso de partículas e maior dispersão da radiação, com impacto negativo na taxa de degradação (LI *et al.*, 2023; Song *et al.*, 2017). O pH 5 novamente mostrou-se a condição mais favorável, destacando a relevância da carga superficial do catalisador e da forma iônica do poluente para o processo de adsorção e oxidação (Duan *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2023). Dessa forma, as condições propostas como ótimas ($20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e pH 5) para a SDZ, e ($10 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e pH 5) para a SPD representam boas condições experimentais, com viabilidade operacional, contribuindo para recuperação de ecossistemas hídricos.

A análise das taxas de degradação revela diferenças significativas entre os compostos, seguindo a ordem: STZ (94 %) > SDZ (77 %) > SPD (73 %). Essa tendência pode ser explicada pelas particularidades estruturais de cada molécula. O STZ, por conter o átomo de enxofre em seu anel tiazólico, apresenta maior polarizabilidade, o que o torna mais suscetível a processos de oxidação mediados por espécies reativas. A SDZ, por sua vez, possui um anel diazínico, com dois átomos de nitrogênio que podem atuar como centros de ativação inicial para o ataque oxidativo, favorecendo a degradação em relação à SPD. Já a SPD contém apenas um átomo de nitrogênio em anel piridínico, cuja menor densidade de heteroátomos e maior estabilidade eletrônica conferem maior resistência à oxidação. Além disso, a diferença na estabilidade conformacional dos anéis também contribui para esse comportamento, uma vez que sistemas de cinco membros, como o tiazol, são menos estáveis que os de seis, como piridina e diazina, o que favorece a reatividade do STZ frente ao processo fotocatalítico (Zhao *et al.*, 2024).

Além da disponibilidade eletrônica, a eficiência também é influenciada pela capacidade de adsorção das moléculas na superfície do fotocatalisador. Estruturas moleculares que interagem mais facilmente com o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ favorecem a transferência de carga e aumentam a probabilidade de reação com radicais $\cdot\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$. Moléculas com anéis aromáticos mais estáveis, tendem a resistir ao ataque oxidativo, explicando sua menor degradação. Esses resultados estão em consonância com estudos prévios, que relatam variações significativas na degradação de diferentes sulfonamidas em função de suas estruturas químicas e interações eletrônicas (Duan *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2023; Vasiljević *et al.*, 2021).

6.10.1 Perfil cinético das reações de fotólise e fotocatalise para a sulfadiazina e sulfapiridina

A avaliação cinética da fotólise direta evidenciou baixa eficiência para ambos os fármacos investigados. No caso da SPD, a constante de velocidade obtida foi de $k = 3,5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, resultando em um tempo de meia-vida de aproximadamente 1980 min (Figura 25). Para a SDZ, a cinética foi ainda menos favorável, com $k = 2,6 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, correspondendo a um tempo de meia-vida próximo de 2665 minutos (Figura 26).

Figura 25 - Cinética da fotólise e da fotocatalise da sulfapiridina (SPD) utilizando g-C₃N₄ sintetizado a partir da ureia como fotocatalisador.

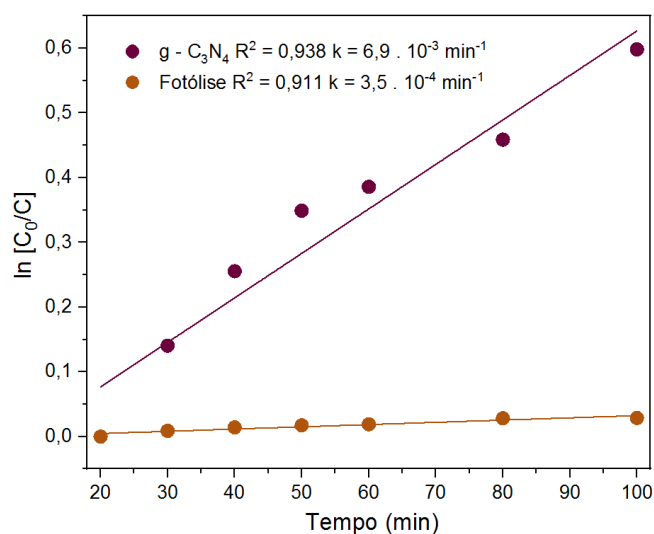
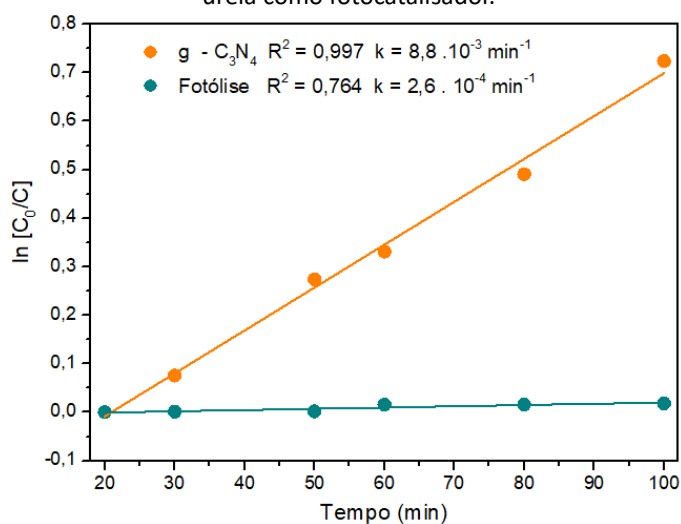


Figura 26 - Cinética da fotólise e da fotocatalise da sulfadiazina (SDZ) utilizando g-C₃N₄ sintetizado a partir da ureia como fotocatalisador.



Esses resultados confirmam a limitada contribuição da fotólise direta, que promoveu degradações pouco expressivas mesmo após 120 minutos de irradiação. Tal comportamento já foi reportado em estudos prévios, nos quais a ausência de catalisadores restringe a absorção

efetiva da radiação e a consequente geração de espécies oxidantes reativas, resultando em taxas lentas de degradação (Liu *et al.*, 2020; Gogate; Pandit, 2021).

Em contraste, os ensaios fotocatalíticos com g-C₃N₄ evidenciaram desempenho marcadamente superior. Para a SPD, a constante cinética foi de $k = 6,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, aproximadamente vinte vezes maior que a da fotólise, com meia-vida reduzida para cerca de 100 minutos (Figura 25). A SDZ apresentou resposta ainda mais expressiva, alcançando $k = 8,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, com meia-vida de apenas 79 minutos (Figura 26). Os elevados coeficientes de correlação ($R^2 > 0,93$ em todos os casos) confirmam que os processos fotocatalíticos seguiram satisfatoriamente o modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

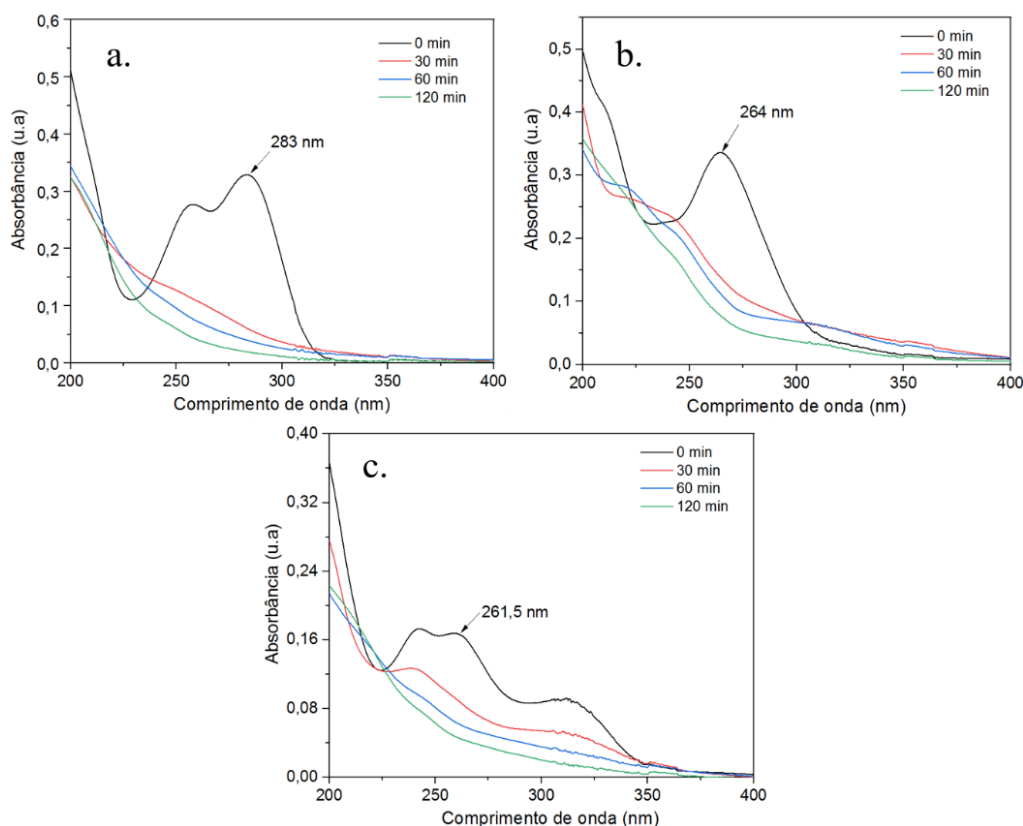
De modo integrado, os resultados demonstram que, embora a SPD quanto a SDZ apresentem baixa susceptibilidade à fotólise direta, a presença do g-C₃N₄ acelera substancialmente suas taxas de degradação, promovendo remoções superiores a 70% em 120 minutos, enquanto a fotólise manteve-se abaixo de 10% no mesmo período. A diferença significativa entre os processos pode ser atribuída à maior capacidade do fotocatalisador em gerar espécies reativas, como radicais hidroxila ($^{\bullet}\text{OH}$) e ânions superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), responsáveis pela oxidação eficiente dos fármacos. Além disso, o uso de heteroestruturas à base de g-C₃N₄ se mostra particularmente vantajoso, uma vez que favorece a separação das cargas fotoinduzidas, reduzindo a taxa de recombinação e aumentando a disponibilidade de espécies oxidantes, conforme já descrito por Zhang *et al.* (2019) e Wang *et al.* (2021).

Assim, a comparação entre os dois fármacos corrobora a elevada eficiência da fotocatalise heterogênea na degradação de sulfonamidas, demonstrando que o g-C₃N₄ constitui uma alternativa promissora para o tratamento de águas contaminadas por antibióticos, frente às limitações impostas pela fotólise direta.

6.10.2 Perfil dos fármacos estudados utilizando a espectrofotometria na região do UV-Vis

A análise espectrofotométrica na região do UV-Vis foi utilizada para monitorar a degradação das sulfonamidas estudadas. Conforme mostrado na Figura 27 (a, b e c), sulfatiazol, sulfadiazina, e a sulfapiridina, apresentaram máximos de absorção em 283, 264,5 e 264 nm, respectivamente, em concordância com valores reportados na literatura para essa classe de fármacos.

Figura 27 - Espectros de absorção UV-Vis dos fármacos sulfonamidas: (a) sulfapiridina, (b) sulfadiazina e (c) sulfatiazol, monitorados durante o processo de fotodegradação (0–120 min).



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

O acompanhamento da fotodegradação foi realizado pela redução da absorbância nesses comprimentos de onda característicos, observando-se uma diminuição progressiva das bandas ao longo do tempo de irradiação (0 a 120 min). Esse comportamento evidencia a decomposição das moléculas parentais e a consequente perda das estruturas cromofóricas associadas às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$, confirmando a eficiência do processo oxidativo avançado aplicado. Assim, os espectros obtidos não apenas confirmam a identidade dos fármacos, mas também demonstram a viabilidade do monitoramento por UV-Vis como ferramenta direta e não destrutiva para avaliar a evolução da fotodegradação (Wu *et al.*, 2019).

6.10.3 Teste de capturas de espécies reativas para o sulfadiazina e para a sulfapiridina

Os testes de captura de espécies reativas indicaram que, para ambos os fármacos avaliados (SPD e SDZ), as lacunas fotogeradas (h^+) foram as principais responsáveis pela degradação. Para a SPD, a eficiência inicial de 59% caiu para 24% na presença de oxalato de amônio, enquanto para a SDZ a degradação reduziu de 69% para apenas 10%. Esses resultados evidenciam que as lacunas desempenham papel central como agentes oxidantes nos processos fotocatalíticos, sendo as mais determinantes para a remoção de ambos os contaminantes, o que

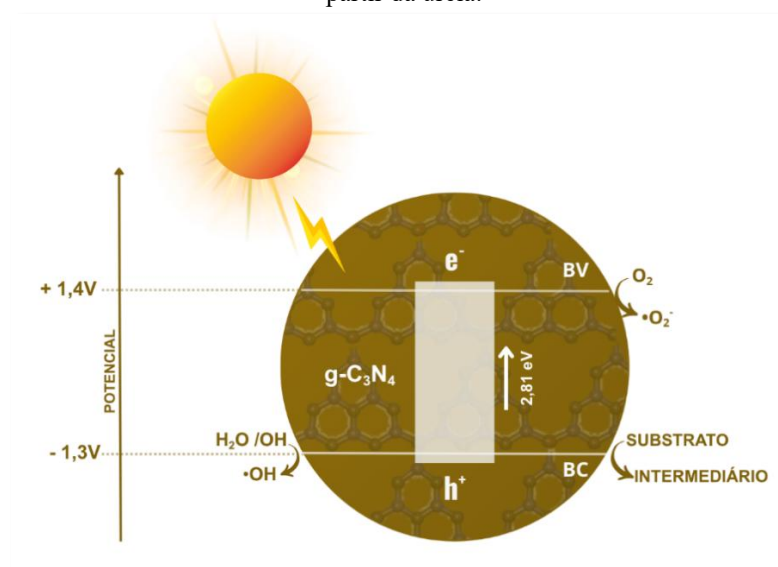
está em concordância com a literatura, que destaca o papel crucial dessas espécies em sistemas de g-C₃N₄ e heteroestruturas correlatas (Feng *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2022).

De forma secundária, observou-se a participação dos radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$). Para a SPD, a degradação caiu para 44% e 49% com a adição de álcool isopropílico e benzoquinona, respectivamente. Já para a SDZ, as reduções foram para 61% e 50% nas mesmas condições. Embora essas espécies contribuam para o processo, sua atuação é menos expressiva que a das lacunas. Resultados semelhantes já foram relatados em estudos envolvendo a degradação de antibióticos sulfonamídicos, nos quais a contribuição relativa dos radicais superóxido e hidroxila variou conforme a estrutura eletrônica do catalisador e a natureza do poluente, mas com predominância das lacunas fotogeradas como principais agentes oxidantes (Li *et al.*, 2019; Wu *et al.*, 2021).

6.10.3 Proposta de mecanismo de fotodegradação

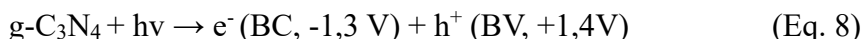
O desempenho fotocatalítico do g-C₃N₄ está diretamente relacionado às posições de suas bandas eletrônicas. De acordo com valores reportados na literatura, a banda de condução (BC) situa-se em torno de $-1,3\text{ V}$ e a banda de valência (BV) em $+1,4\text{ V}$, resultando em um *band gap* próximo de $2,7\text{--}2,8\text{ eV}$ (Liu *et al.*, 2019; Zhou *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2021). Esses potenciais justificam a elevada capacidade redutora dos elétrons excitados na BC e o caráter oxidante das lacunas na BV, os quais determinam as principais rotas de degradação. O mecanismo proposto pode ser observado na Figura 28.

Figura 28 - Proposta de mecanismo de degradação para SFT, SPD e SDZ empregando g-C₃N₄ sintetizado a partir da ureia.

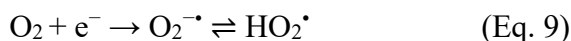


Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

Sob irradiação luminosa, ocorre a geração de pares elétron–lacuna (Eq. 8), que se separam e participam de reações distintas:



Os elétrons na BC reduzem oxigênio dissolvido, originando espécies reativas de oxigênio como o radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) e sua forma protonada ($\text{HO}_2^{\cdot}$), que desempenham papel central em várias etapas oxidativas (Eq. 9):



Paralelamente, as lacunas na BV promovem oxidação direta de moléculas orgânicas por extração eletrônica, originando radicais catiônicos que evoluem para intermediários oxidados (Eq. 10):



Os testes de captura de espécies reativas demonstraram que, para o STZ, a rota dominante envolve as espécies reativas de oxigênio, principalmente $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$. Esse comportamento sugere que a estrutura do STZ, com anel tiazólico e ligação S–N, favorece interações com radicais derivados do oxigênio, resultando na formação de intermediários oxidados instáveis (Eq. 11).



Em contraste, para a SDZ e a SPD, os resultados indicaram maior contribuição das lacunas, com oxidação direta dos compostos levando à formação de radicais catiônicos e, subsequentemente, intermediários oxidados (Eq. 12).



Em ambas as situações, os intermediários formados podem sofrer ataques sucessivos, seja por lacunas ou por espécies de oxigênio, até alcançarem estruturas menores e mais oxidadas (Eq. 13).



Cabe destacar que a contribuição dos radicais hidroxila foi residual, o que está de acordo com o potencial relativamente pouco positivo da BV do $g\text{-C}_3\text{N}_4$, insuficiente para promover a oxidação direta da água a $\cdot\text{OH}$ ($E^\circ \approx +2,38 \text{ V}$). Esse resultado também é consistente com trabalhos prévios que demonstram a baixa geração de $\cdot\text{OH}$ nesse material, atribuindo ao $\text{O}_2^{\cdot-}$ e às lacunas o papel predominante na oxidação de contaminantes (Liu *et al.*, 2019; Zhou *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2021).

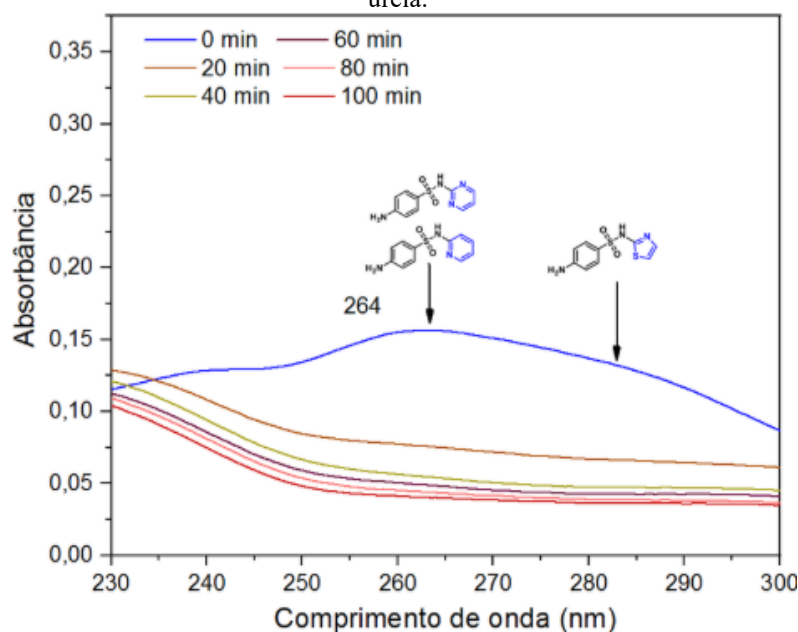
De forma geral, a diferença de comportamento entre os fármacos avaliados evidencia que, embora os potenciais de banda do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ permitam diferentes rotas de oxidação, a estrutura molecular dos contaminantes exerce papel determinante na via predominante. Assim,

no STZ, as espécies de oxigênio são mais eficazes, enquanto na SDZ e na SPD a oxidação direta por lacunas prevalece, sempre levando à formação de intermediários que evoluem por processos oxidativos.

6.11 Avaliação da Remoção Conjunta de Sulfatiazol, Sulfadiazina e Sulfapiridina sob Condição Intermediária Otimizada

Conforme apresentado na Figura 29, observa-se a evolução espectral da mistura contendo sulfatiazol, sulfadiazina e sulfapiridina durante o processo fotocatalítico, evidenciando a redução progressiva da absorbância ao longo do tempo, com máximo em 264 nm. A escolha desse comprimento de onda está associada às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ características dos sistemas aromáticos conjugados presentes nas sulfonamidas, que apresentam bandas intensas na região UV próxima a 260–270 nm (Kümmerer, 2009; Trovó *et al.*, 2009).

Figura 29 - Degradação fotocatalítica simultânea de sulfatiazol, sulfadiazina e sulfapiridina sob condição otimizada intermediária ($C_0 = 20 \mu\text{mol L}^{-1}$; 300 mg L^{-1} ; pH 5; 100 min; 264 nm) utilizando g- C_3N_4 obtido da ureia.



Fonte: elaborado pelo autor (2025)

Após a determinação prévia das condições ótimas individuais para cada fármaco, optou-se pela adoção de uma condição intermediária comum ($C_0 = 20 \mu\text{mol L}^{-1}$ para cada composto, carga catalítica de 300 mg L^{-1} , pH 5 e tempo de reação de 100 min), considerando que sulfonamidas são frequentemente detectadas de forma concomitante em matrizes ambientais, como efluentes hospitalares e águas residuárias (Aus Der Beek *et al.*, 2016; Carvalho & Santos, 2016). Essa estratégia experimental é metodologicamente mais representativa do cenário ambiental real, no qual múltiplos contaminantes coexistem e podem interagir competitivamente durante o tratamento (Michael *et al.*, 2013).

Nas condições avaliadas, observou-se uma taxa de degradação global de 79% após 100 minutos de irradiação. Esse resultado demonstra que o sistema fotocatalítico mantém elevada eficiência mesmo em meio multicomponente, no qual ocorre competição tanto por sítios ativos superficiais quanto pelas espécies reativas geradas ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2\bullet^-$ e h^+), fenômeno amplamente descrito na literatura para processos de fotocatalise heterogênea (Herrmann, 1999; Chong *et al.*, 2010). A leve redução da eficiência em comparação aos ensaios individuais pode ser atribuída a efeitos de competição cinética e bloqueio parcial de sítios catalíticos, comuns em sistemas contendo múltiplos poluentes orgânicos (Daneshvar *et al.*, 2007).

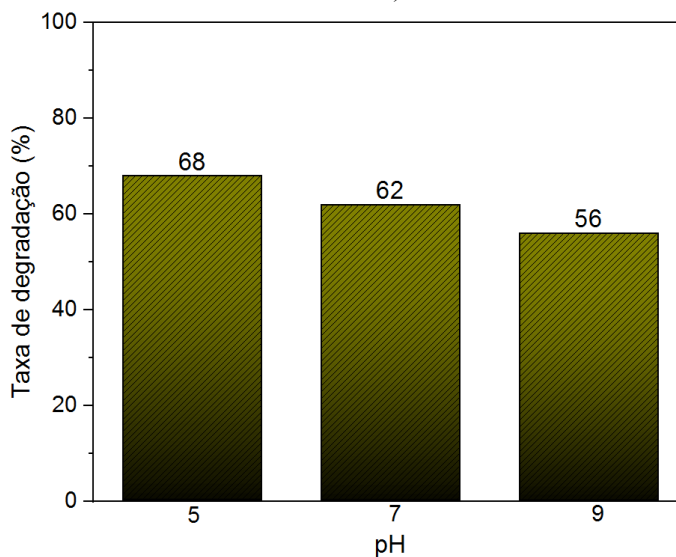
É importante ressaltar que a avaliação foi realizada com base na absorbância total da mistura em 264 nm, impossibilitando a determinação do percentual individual de degradação de cada fármaco, em virtude da sobreposição espectral de suas bandas de absorção. Esse comportamento é esperado para compostos estruturalmente semelhantes, como as sulfonamidas, que compartilham o mesmo grupo funcional $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ e sistemas aromáticos conjugados (Trovó *et al.*, 2009). Assim, o valor de 79% corresponde à remoção global da carga orgânica associada aos três compostos, e não ao desempenho individual de cada espécie.

A eficiência observada indica que o material apresenta potencial promissor para aplicações em tratamento de águas contaminadas por múltiplos fármacos, contribuindo para a mitigação da disseminação de contaminantes emergentes e da resistência antimicrobiana associada à presença persistente de antibióticos no ambiente (Kümmerer, 2009; Aus Der Beek *et al.*, 2016).

6.12 Testes Fotocatalíticos Utilizando o g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%)

Os ensaios de otimização do processo fotocatalítico com o nitreto de carbono magnético tiveram como condição inicial, solução de STZ a $20\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $200\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de carga catalítica, $\text{pH} \approx 7$ e tempo de reação de 1 h. A partir desses parâmetros, foram realizadas variações sistemáticas do pH, da concentração inicial do contaminante e da quantidade de catalisador, de modo a identificar as condições ótimas para o sistema em estudo. O primeiro parâmetro avaliado foi o pH da solução, observado na Figura 30.

Figura 30 - Influência do pH na fotodegradação do STZ com g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%) (g-C₃N₄ obtido da melamina).

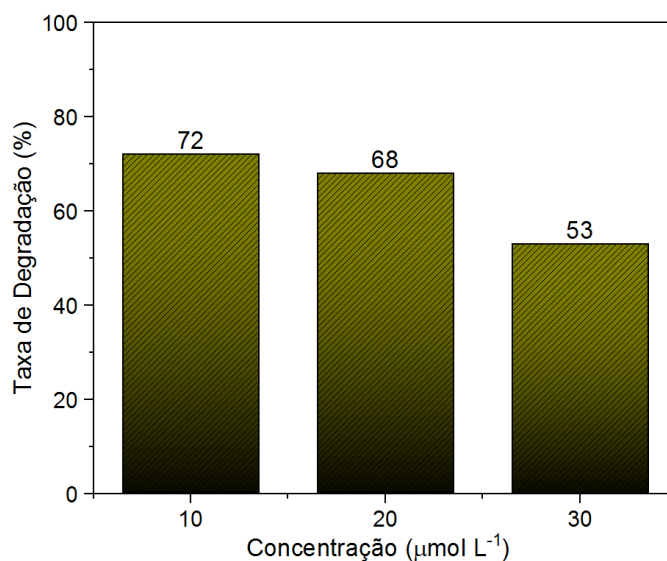


Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Verificou-se que o meio ácido ($\text{pH} \approx 5$) resultou na maior taxa de degradação, atingindo 68%, seguido pelos valores de 62% em pH neutro e 56% em meio básico. Essa tendência está relacionada ao impacto do pH tanto na superfície do catalisador quanto na ionização do fármaco, fatores que influenciam diretamente a etapa de adsorção e, consequentemente, a eficiência global do processo.

Na sequência, investigou-se o efeito da concentração inicial do STZ, vide Figura 31, mantendo fixos pH 5 e carga catalítica de $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Figura 31 - Influência da concentração inicial do STZ na fotodegradação com g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%) (g-C₃N₄ obtido da melamina).

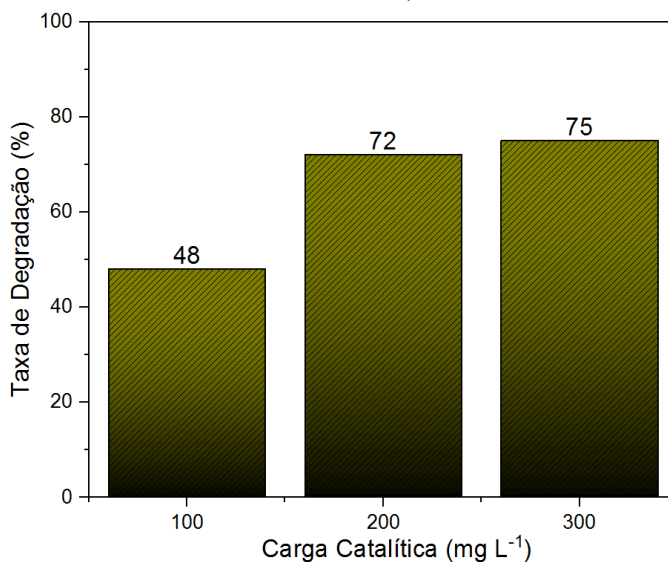


Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

Os resultados mostraram que a menor concentração, $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, apresentou o melhor desempenho, com 72% de degradação, seguida de 68% para $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e 53% para $30 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Por fim, avaliou-se a influência da carga catalítica, observados na Figura 32, fixando pH 5 e concentração de $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Figura 32 - Influência da carga catalítica na fotodegradação do STZ com $\text{g-C}_3\text{N}_4 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ (3%) ($\text{g-C}_3\text{N}_4$ obtido da melamina).



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

Observou-se um aumento da taxa de degradação de 48% ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) para 72% ($200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e 75% ($300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). O incremento de desempenho entre 100 e $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ deve-se à maior disponibilidade de sítios ativos e consequente intensificação da formação de espécies reativas. Contudo, o aumento adicional da massa catalítica para $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ não se mostrou eficiente, sugerindo que o excesso de catalisador pode provocar aglomeração de partículas e bloqueio da penetração da luz, reduzindo a eficiência do processo (Huang *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2021). Assim, estabeleceu-se $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ como a condição ótima, conciliando boa performance e economia de material.

De forma abrangente, os resultados apontam que as condições otimizadas para o processo foram: $\text{pH} \approx 5$, $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de SFT e $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de carga catalítica. Nessas condições, obteve-se uma taxa de degradação de 72% em 1 h, confirmando o potencial do nitreto de carbono magnético para aplicação em POAs voltados à remoção de fármacos sulfonamídicos. Contudo, verificou-se que em tempos de reação superiores não ocorreu aumento expressivo na eficiência, mantendo-se praticamente inalterada a taxa de degradação. Estudos prévios corroboram esses achados, destacando a eficiência de compósitos magnéticos de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sob condições otimizadas semelhantes (Feng *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2020).

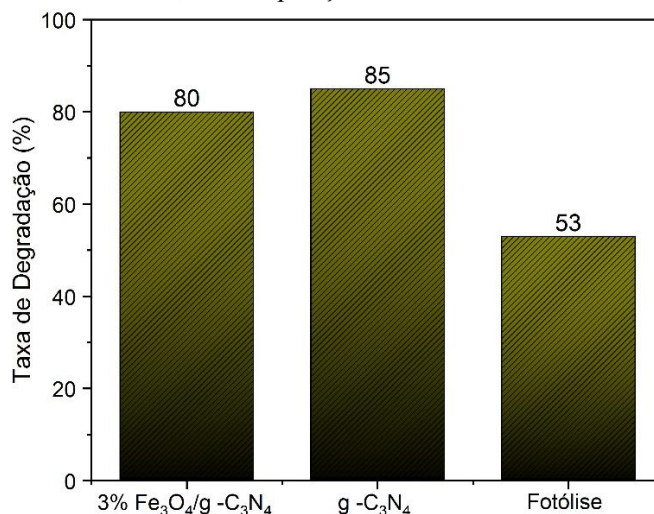
6.13 Estudo comparativo dos ensaios de Fotólise e Fotocatálise do Sulfatiazol Utilizando o g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%) e o g-C₃N₄

Os ensaios de degradação do STZ foram conduzidos na condição otimizada, visando comparar o desempenho da fotólise, da FH g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%) e o g-C₃N₄ puro, como fotocatalisador. Para os experimentos na presença dos fotocatalisadores, a solução contaminante foi preparada com concentração inicial de 10 µmol L⁻¹, sob pH 5, e carga catalítica de 200 mg L⁻¹, o ensaio de fotólise foi conduzido na ausência de catalisador. O tempo de irradiação adotado foi de 100 minutos.

Na Figura 33, observa-se que a fotólise direta resultou em uma taxa de degradação de 53%, enquanto o g-C₃N₄ magnético atingiu 80% e o g-C₃N₄ puro alcançou 85%. Esses resultados evidenciam o papel determinante da fotocatálise, que vai além da simples absorção de radiação, promovendo a geração de lacunas (h⁺), espécies reativas de oxigênio (O₂[•]) e radicais hidroxila (•OH), altamente eficazes na oxidação do contaminante (Niu *et al.*, 2021).

Embora o g-C₃N₄ puro apresente desempenho semelhante ao do compósito magnético, este último se destaca pela facilidade de separação e recuperação, reduzindo etapas adicionais e favorecendo sua aplicação prática em sistemas de tratamento. Assim, a presença do catalisador não apenas acelera a degradação, mas também amplia as rotas oxidativas de ataque ao fármaco, justificando seu desempenho superior em relação à fotólise direta e sua relevância como material fotocatalítico. Entre as espécies ativas formadas, as lacunas (h⁺) foram as principais responsáveis pelo processo oxidativo, seguidas pelos ânions superóxidos (O₂[•]), enquanto os radicais hidroxila (•OH) apresentaram contribuição mais discreta, porém essencial para a eficiência global da degradação.

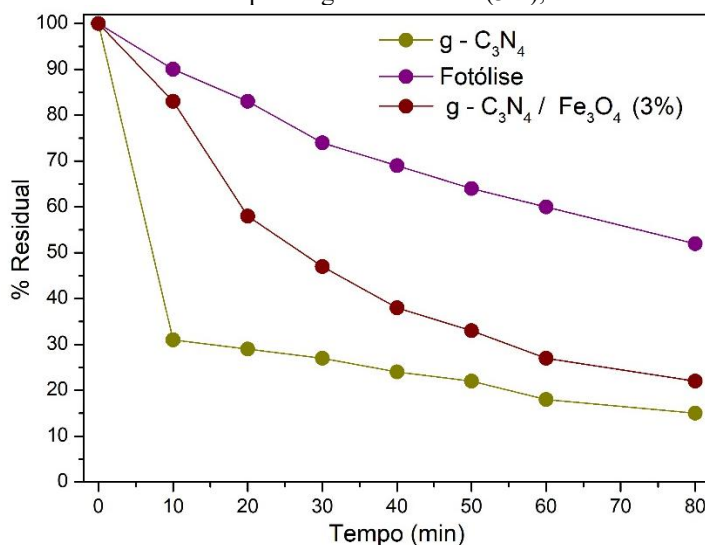
Figura 33 - Taxa de degradação do STZ utilizando o compósito $g\text{-C}_3\text{N}_4 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ (3%) e $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro, ambos obtidos a partir da melamina, em comparação com a fotólise sob as mesmas condições.



Fonte: Elaborada pelo Autor (2025)

Complementarmente, a Figura 34 apresenta o perfil cinético da concentração residual ao longo do tempo.

Figura 34 - Curva residual de STZ: comparação entre fotólise e fotocatalise utilizando $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e o compósito $g\text{-C}_3\text{N}_4 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ (3%), ambos obtidos a partir da melamina.



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

Nota-se que, na fotólise, a redução do contaminante ocorre de forma lenta e contínua, estabilizando-se em torno de 50% ao final do experimento. Em contraste, ambas as curvas de fotocatalise tanto para o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ quanto para o compósito magnético $g\text{-C}_3\text{N}_4 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ (3%) apresentam um declínio acentuado já nos primeiros 20 minutos, seguido por uma diminuição progressiva da concentração residual. Ao final do experimento, os dois sistemas atingem valores inferiores a 25%, sendo o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ levemente mais eficiente em termos de remoção final.

Essa diferença evidencia que, além de aumentar a eficiência global, os processos fotocatalíticos promovem uma aceleração significativa da taxa de reação, comportamento compatível com um modelo de pseudo-primeira ordem amplamente relatado para a degradação de antibióticos sulfonamídicos (Sapińska et al., 2022; Madej-Knysar & Baran, 2025). Assim, os resultados obtidos corroboram a literatura ao confirmar que a presença de semicondutores sob irradiação potencializa a geração de espécies oxidantes reativas, acelerando a cinética de degradação.

Um ponto adicional relevante é a comparação do desempenho em tempos mais curtos. No intervalo de 60 minutos, ambos os sistemas fotocatalíticos já apresentam elevadas taxas de degradação aproximadamente 82% para o g-C₃N₄ e cerca de 73% para o compósito magnético valores significativamente superiores à fotólise no mesmo intervalo. Esse resultado reforça a escolha de 60 minutos como tempo de referência experimental, por representar um equilíbrio entre alta eficiência e viabilidade prática, considerando que tempos mais longos implicam maior consumo energético sem ganhos proporcionais expressivos. Trabalhos recentes também destacam a importância da otimização do tempo reacional para maximizar a eficiência energética em processos de fotodegradação de fármacos (Niu et al., 2021).

Embora o g-C₃N₄ puro apresente desempenho ligeiramente superior em termos de degradação final, o material magnético (Fe₃O₄/g-C₃N₄) demonstra elevada eficiência e oferece uma vantagem operacional significativa: sua fácil recuperação por separação magnética. Essa característica reduz etapas de filtração ou centrifugação, tornando o processo mais simples, econômico e aplicável em escala real.

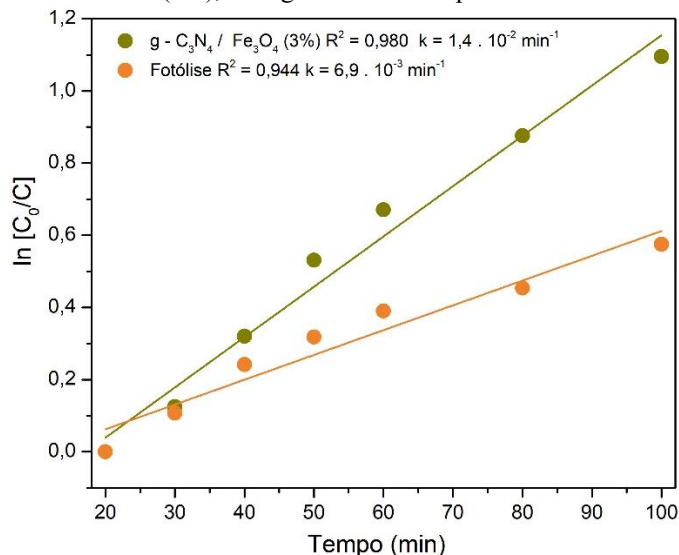
Portanto, os dados demonstram que ambos os sistemas fotocatalíticos são marcadamente superiores à fotólise direta na degradação do STZ, tanto em eficiência quanto em velocidade de reação. A análise conjunta evidencia que, sob as condições estudadas, a fotocatalise utilizando g-C₃N₄ especialmente em sua forma modificada com magnetita apresenta elevado potencial para aplicação no tratamento de águas contaminadas por antibióticos, aliando desempenho catalítico e viabilidade operacional.

6.14 Cinética de Degradação do Sulfatiazol Empregando g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%)

A Figura 35 apresenta o estudo cinético da degradação do STZ conduzido sob as condições ótimas encontradas, concentração da solução contaminante de 10 µmol L⁻¹, carga catalítica de 200 mg L⁻¹ e pH 5, 60 min. Esses parâmetros foram aplicados tanto para o ensaio fotocatalítico, utilizando o nitreto de carbono magnético (g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%)), quanto para o

ensaio de fotólise, realizado na ausência do catalisador, de modo a permitir uma comparação direta entre os dois processos.

Figura 35 - Curvas cinéticas para a degradação do STZ por fotólise e fotocatalise utilizando o compósito g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%), com g-C₃N₄ obtido a partir da melamina.



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

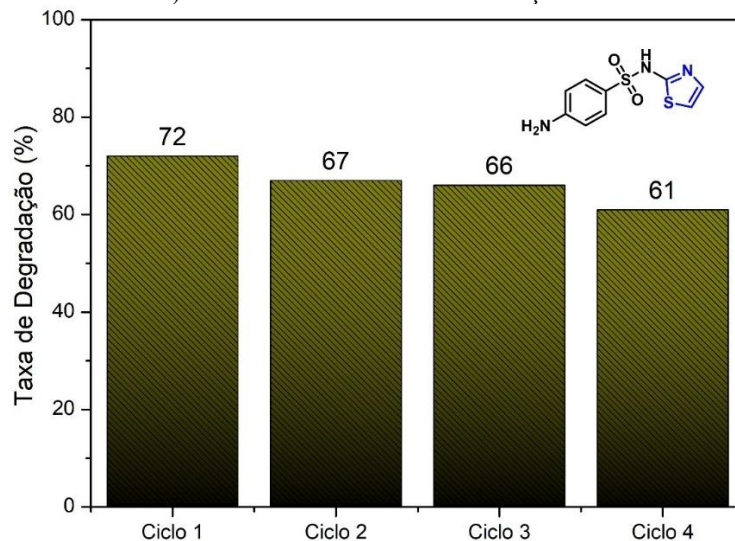
Os resultados obtidos evidenciam que ambos os sistemas seguem comportamento pseudo-primeira ordem, conforme indicado pela linearidade das curvas $\ln [\text{abs}]$ em função do tempo e pelos elevados coeficientes de correlação (R^2). Para o processo fotocatalítico, a equação ajustada foi $y = 1,4 \cdot 10^{-2}x - 0,2399$, com constante cinética aparente de $k = 1,4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $R^2 = 0,980$. Já a fotólise apresentou a equação $y = 6,9 \cdot 10^{-3}x - 0,0749$, correspondente a uma constante de $k = 6,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $R^2 = 0,9935$. Embora o ensaio de fotólise tenha exibido ligeiramente maior linearidade estatística, a velocidade do processo fotocatalítico foi aproximadamente 2,6 vezes superior, refletida na maior inclinação da reta obtida para o g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%).

A diferença entre as constantes cinéticas traduz-se de forma prática nos tempos de meia-vida ($t_{1/2}$). Para a fotocatalise, $t_{1/2} \approx 49,5 \text{ min}$, enquanto para a fotólise o valor foi de $t_{1/2} \approx 100,4 \text{ min}$. Assim, a presença do catalisador magnético reduziu significativamente o tempo necessário para que metade da concentração do antibiótico fosse removida, confirmando a eficiência da heterojunção em acelerar o processo de degradação. Dessa forma, o estudo reforça o potencial do g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%) como fotocatalisador robusto e sustentável para aplicações ambientais.

6.15 Reuso do g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%) na condição otimizada utilizando o sulfatiazol como molécula alvo

A Figura 33 apresenta os resultados de reuso do fotocatalisador g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%) na degradação do sulfatiazol sob condição otimizada (pH 5, concentração do fármaco de 10 µmol·L⁻¹, carga catalítica de 200 mg·L⁻¹ e tempo de reação de 60 min).

Figura 36 - Desempenho do compósito magnético g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%) (g-C₃N₄ sintetizado a partir da melamina) em seis ciclos de reuso na condição otimizada.



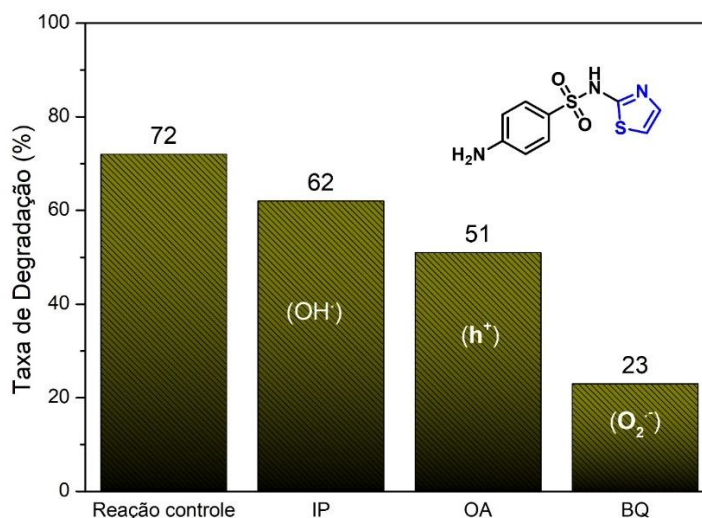
Fonte: elaborada pelo autor (2025)

No primeiro ciclo, o sistema alcança 72% de degradação, confirmando sua elevada atividade fotocatalítica inicial. Nos ciclos seguintes, observa-se discreta redução para 67%, 66% e 61%, respectivamente. A perda global inferior a 10% em relação ao ciclo inicial evidencia a estabilidade do material ao longo dos reusos. Esses resultados indicam que o compósito g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%) apresenta boa resistência à desativação, mantendo desempenho satisfatório após quatro ciclos, além de favorecer a recuperação magnética devido à presença da fase Fe₃O₄.

6.16 Mecanismo Fotocatalítico e Papel das Espécies Reativas na Degradação do Sulfatiazol

A Figura 37, avaliação das espécies reativas envolvidas na fotodegradação do sulfatiazol pelo compósito g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%) apresenta os resultados dos ensaios de captura química, permitindo identificar as espécies oxidantes predominantes no sistema.

Figura 37 - Identificação das espécies reativas envolvidas na fotodegradação do sulfatiazol pelo compósito g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%), sendo o nitreto de carbono (g-C₃N₄) sintetizado a partir da melamina.

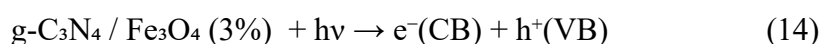


Fonte: elaborada pelo autor (2025)

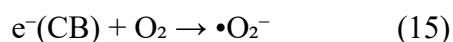
Na reação controle, a degradação atinge 72%. Na presença de isopropanol (IP), sequestrante de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), a eficiência reduz para 62%, indicando contribuição secundária dessa espécie. Quando se adiciona oxalato de amônio (OA), captador de lacunas (h^+), a degradação diminui para 51%, evidenciando participação significativa das lacunas fotogeradas. A maior supressão ocorre com benzoquinona (BQ), sequestrante de radicais superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$), resultando em apenas 23% de degradação.

Esses resultados demonstram que o radical superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) é a principal espécie ativa no processo, seguido pelas lacunas (h^+) e, em menor extensão, pelos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). A predominância de $\bullet\text{O}_2^-$ é consistente com sistemas baseados em g-C₃N₄ sob luz visível, nos quais a redução do oxigênio dissolvido desempenha papel determinante na rota oxidativa (Wang *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2024).

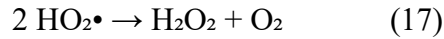
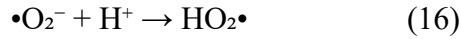
Com base nesses dados, propõe-se o seguinte mecanismo. Sob irradiação com energia igual ou superior ao *band gap* do g-C₃N₄, ocorre a excitação eletrônica:



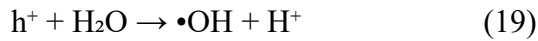
Os elétrons na banda de condução reduzem o oxigênio dissolvido:



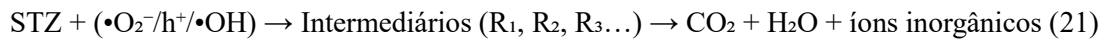
O radical superóxido pode oxidar diretamente o sulfatiazol (STZ) ou gerar espécies secundárias:



Paralelamente, as lacunas podem atuar por oxidação direta ou pela formação de radicais hidroxila:



De forma global, o processo pode ser representado como:



Os intermediários (R₁, R₂, R₃...) correspondem a espécies parcialmente oxidadas resultantes de hidroxilação do anel aromático, clivagem da ligação sulfonamida (–SO₂–NH–) e abertura do anel heterocíclico, rotas amplamente descritas para sulfonamidas sob fotocatalise heterogênea (Li *et al.*, 2023; Chen *et al.*, 2024).

A presença da fase Fe₃O₄ favorece a separação das cargas fotogeradas e reduz a recombinação eletrônica, contribuindo para maior disponibilidade de elétrons para a formação de $\bullet\text{O}_2^-$ (Zhou *et al.*, 2023). Assim, o mecanismo proposto está alinhado com o perfil de supressão observado experimentalmente e com descrições recentes da literatura para compósitos magnéticos à base de g-C₃N₄.

7. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que as rotas de síntese empregadas foram eficazes para a obtenção dos fotocatalisadores g-C₃N₄ e do compósito magnético g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%), apresentando características estruturais, ópticas e morfológicas compatíveis com materiais ativos sob radiação visível. As técnicas de caracterização confirmaram a formação do nitreto de carbono grafítico e a incorporação da fase magnética na matriz de g-C₃N₄ sem comprometer sua integridade estrutural. Dessa forma, os métodos de preparação utilizados mostraram-se adequados para a obtenção de materiais fotocatalíticos com potencial aplicação na degradação de contaminantes emergentes em meio aquoso.

Além disso, os materiais sintetizados apresentaram características operacionais relevantes, especialmente quanto à estabilidade e à possibilidade de reutilização em processos fotocatalíticos. Destaca-se o compósito magnético g-C₃N₄ / Fe₃O₄ (3%), que alia atividade fotocatalítica à facilidade de recuperação por separação magnética, reduzindo etapas adicionais de separação após o tratamento. Essa propriedade representa uma vantagem prática importante para aplicações ambientais. Assim, os catalisadores desenvolvidos neste estudo mostram potencial para integração em tecnologias sustentáveis de tratamento de água baseadas em processos oxidativos avançados.

REFERÊNCIAS

- ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. **Green Chemistry: Theory and Practice**. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- ANDRADE, L. S. **Eletrocatalise e fotocatalise: princípios fundamentais e aplicações em tratamento de águas residuárias**. 2024. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.
- AUS DER BEEK, T. *et al.* Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 35, n. 4, p. 823–835, 2016.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951
- BISWAS, S. *et al.* A brief review on the latest developments of g-C₃N₄-based catalysts. **Catalysts**, v. 13, n. 5, p. 1–25, 2023.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, Brasília, 2021.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.
- CARVALHO, I. T.; SANTOS, L. Antibiotics in the aquatic environments: A review. **Environmental International**, Oxford, v. 94, p. 736–757, 2016.
- CHEN, H. *et al.* Facile synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their photocatalytic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 834, p. 155076, 2023.
- CHEN, X. *et al.* Visible-light-driven photocatalytic degradation of sulfonamide antibiotics: mechanism and reactive species analysis. *Chemical Engineering Journal*, 2024.
- CHONG, M. N. *et al.* Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, London, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 2010.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- COSTA, J. S. *et al.* Fourier transform infrared spectroscopy applied to semiconductor materials characterization. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 15, p. 8956–8972, 2021.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2014.
- DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: Investigation of the effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 143, n. 1–2, p. 95–101, 2007.

DONG, G.; ZHANG, Y.; PAN, Q.; QIU, J. **A review on the structure and photocatalytic properties of graphitic carbon nitride.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 55, p. 100532, 2023.

DONG, F. *et al.* Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry A**, 2015.

DUAN, Y. *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of sulfadiazine via g-C₃N₄/carbon dots nanosheets under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 389, p. 112270, 2020.

EUROPEAN COMMISSION. **Strategic approach to pharmaceuticals in the environment.** Brussels, 2019.

FENG, X. *et al.* Construction of direct Z-scheme g-C₃N₄/Co₃O₄ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for antibiotic degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 260, p. 118131, 2020.

FENG, Y. *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of antibiotics using modified g-C₃N₄-based heterojunctions: Mechanisms and applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 268, p. 118474, 2020.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

FUZIKI, M. Contaminantes emergentes em ambientes aquáticos. **Environmental Science Advances**, v. 12, p. 55-73, 2024.

GAO, L. *et al.* Occurrence and removal of antibiotics in a typical sewage treatment plant in South China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 1, p. 159-165, 2012.

GLAZE, W. H. Drinking-water treatment with ozone. **Environmental Science & Technology**, v. 21, n. 3, p. 224-230, 1987.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: current status and perspectives. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 2, p. 889–908, 2021.

GU, J. *et al.* Fe₃O₄-loaded g-C₃N₄/C-layered composite as a ternary photocatalyst for tetracycline degradation. **ACS Omega**, v. 5, n. 48, p. 30980-30988, 2020.

HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 53, n. 1, p. 115–129, 1999.

HOFFMANN, M. R. *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

HUANG, X. *et al.* Emerging removal technologies for sulfonamide antibiotics in aquatic environments: A review. **Catalysts**, v. 14, n. 8, p. 771, 2024.

KUMAR, A.; SINGH, P. Photocatalytic degradation of pharmaceuticals: current status and future perspectives. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107-210, 2022.

KUMAR, R. *et al.* Multifunctional g-C₃N₄-based nanocomposites: Magnetic separation and photocatalytic activity. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, p. 110659, 2023.

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment – a review – part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417-434, 2009.

LARCHER, S.; YARGEY, J.; FERRER, I.; THURMAN, E. M. The presence of pharmaceuticals and their metabolites in surface and drinking water. *Environmental Pollution*, v. 182, p. 10–18, 2013.

LI, H. *et al.* Magnetically recyclable nanophotocatalysts in photocatalysis. **Environmental Science: Nano**, v. 11, p. 1021–1040, 2024.

LI, H. *et al.* Taguchi optimization approach for photocatalytic degradation of organic pollutants: A comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, v. 294, p. 126281, 2024.

LI, K. *et al.* Investigating the effect of Bi₂MoO₆/g-C₃N₄ ratio on photocatalytic degradation of sulfadiazine under visible light. **Processes**, v. 11, n. 4, p. 1059, 2023.

LI, X.; WANG, Y.; ZHANG, J.; ZHAO, H. Structural characteristics and crystallinity evolution of g-C₃N₄ synthesized by thermal polymerization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 305, p. 127931, 2023.

LI, Y. *et al.* Photocatalytic degradation pathways of sulfonamides with g-C₃N₄-based photocatalysts: effect of reactive species and molecular structure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 366, p. 563-572, 2019.

LI, Y. *et al.* Reactive oxygen species mediated degradation pathways of sulfonamides in photocatalytic systems. **Journal of Hazardous Materials**, 2023.

LIU, H. *et al.* Recent advances in g-C₃N₄ photocatalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 450, p. 138-149, 2023.

LIU, J. *et al.* Engineering g-C₃N₄-based photocatalysts for visible-light-driven water splitting: Progress and prospects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 291, p. 120107, 2021.

LIU, J. *et al.* The magnetically separable Pd/C₃N₄/Fe₃O₄ nanocomposite for photocatalytic degradation of tetracycline. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 10, p. 12215–12227, 2022.

LIU, X. *et al.* Photolysis and photocatalysis of emerging contaminants in water: mechanisms and influencing factors. **Science of the Total Environment**, v. 735, p. 139-147, 2020.

LOOS, R. *et al.* Analytical methods for the determination of emerging contaminants in water. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 5, p. 447–461, 2013.

MA, H. *et al.* Synthesis strategies of g-C₃N₄-based photocatalysts for environmental remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 2, p. 110789, 2023.

MA, M. *et al.* Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2013.

MADEJ-KNYSAR, D.; BARAN, W. Assessment of the applicability of commercial pigments for photocatalytic degradation of pharmaceuticals: Comparison of kinetics and products of the processes. **Catalysts**, 2025.

MATERIALS ADVANCES. g-C₃N₄/dendritic fibrous nanosilica doped with potassium for photocatalytic CO₂ reduction. **Materials Advances**, v. 3, 2022.

MERCK MANUALS. **Sulfonamidas - Enfermedades infecciosas**. 2023. Disponível em: <https://www.merckmanuals.com/es-us/professional/enfermedades-infecciosas/bacterias-y-f%C3%A1rmacos-antibacterianos/sulfonamidas>. Acesso em: 01 set. 2025.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment and resource recovery**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2014.

MICHAEL, I. *et al.* Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment. **Water Research**, v. 47, n. 3, p. 957–995, 2013.

MOLINA, C. B. *et al.* Removal of emerging pollutants in aqueous phase by heterogeneous Fenton and photo-Fenton with Fe₂O₃-TiO₂-clay heterostructures. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 19653-19667, 2020.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011.

NIU, L. *et al.* Photo-degradation kinetic of sulfathiazole catalyzed by TpMA and comparison with g-C₃N₄. **Chemical Engineering Journal**, 2021.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011.

ONG, W. J. *et al.* Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability? **Chemical Reviews**, v. 116, n. 12, p. 7159-7329, 2016.

PERA-TITUS, M. *et al.* Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004.

PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Fate and removal of pharmaceuticals in the water cycle. **TrAC – Trends in Analytical Chemistry**, v. 144, p. 116432, 2021.

PINHEIRO, Viviane da Silva. **Estudo das propriedades de fotocatalise e fotoluminescência da heteroestrutura BaMoO₄/g-C₃N₄ sintetizados pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas.** 2024.

RIVERA-UTRILLA, J. *et al.* Removal of pollutants by advanced oxidation processes: A review. **Chemosphere**, v. 93, p. 99–104, 2013.

SAPIŃSKA, D.; MASTERNACK, E.; ADAMEK, E.; BARAN, W. Influence of pH on the kinetics and products of photocatalytic degradation of sulfonamides in aqueous solutions. **Molecules**, 2022.

SONG, Y. *et al.* Photodegradation of sulfonamides by g-C₃N₄ under visible light irradiation: mechanism and degradation pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, p. 278–288, 2017.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications.** Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

TAUC, J. **Amorphous and Liquid Semiconductors.** New York: Springer, 1974.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TROVÓ, A. G. *et al.* Photodegradation of sulfamethoxazole and other sulfonamides by UV and UV/H₂O₂ processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Lausanne, v. 198, n. 2–3, p. 215–220, 2009.

VASILJEVIĆ, J. *et al.* Graphitic carbon nitride as a new sustainable photocatalyst for environmental applications. **Molecules**, v. 26, n. 19, p. 1–24, 2021.

WANG, H. *et al.* g-C₃N₄-based heterojunction photocatalysts for environmental remediation under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2023.

WANG, L.; JIANG, J.; LI, Y. **Catalysis Today**, v. 422, p. 113563, 2024.

WANG, Q. *et al.* Recent advances in g-C₃N₄-based materials and their photocatalytic applications. **Chemosphere**, v. 326, p. 138512, 2023.

WANG, X.; MAEDA, K.; THOMAS, A.; TERNER, K.; ANPO, M.; ANTONIETTI, M. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. **Nature Materials**, v. 8, p. 76–80, 2009.

WANG, Y. *et al.* Recent advances in graphitic carbon nitride-based heterojunction photocatalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, p. 124402, 2020.

WANG, Y.; LIU, C.; ZHANG, L.; ZHAO, Z. Recent advances in graphitic carbon nitride-based photocatalysts: structure, properties and applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 340, p. 123456, 2024.

WANG, Y.; LIU, C.; ZHANG, L.; ZHAO, Z. Structural modulation and porosity engineering of g-C₃N₄ for catalytic applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 285, p. 119822, 2021.

WATKINSON, A. J. *et al.* Antibiotic-resistant Escherichia coli in wastewaters, surface waters, and oysters from an urban riverine system. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 75, n. 2, p. 555-562, 2009.

WEN, J.; LI, X.; LIU, W.; FANG, Y.; XIE, J.; XU, Y. Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 38, n. 1, p. 13–37, 2017.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Global action plan on antimicrobial resistance**. Geneva: WHO, 2015.

WU, J. *et al.* Mechanistic insights into the photocatalytic degradation of sulfonamides by g-C₃N₄-based composites: role of reactive oxygen species. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 404, p. 112866, 2021.

WU, L. *et al.* Morphology-driven photocatalytic activity of porous g-C₃N₄ synthesized from urea. **Chemical Engineering Journal**, v. 460, p. 141801, 2023.

WU, M.; LI, Q.; CHEN, X.; ZHANG, H. Morphological evolution of g-C₃N₄ derived from urea and its structural characteristics. **Ceramics International**, v. 46, n. 12, p. 19345–19353, 2020.

WU, W. *et al.* Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Nanotechnology**, v. 26, n. 20, p. 202301, 2015.

WU, Z.; ZHAO, Y.; CHEN, J.; YANG, S. Solvothermal synthesis of magnetic nanomaterials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 1420–1430, 2013.

YAN, S. *et al.* Synthesis of magnetically separable and recyclable g-C₃N₄-Fe₃O₄ nanocomposites for visible-light photocatalysis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 126, p. 15011–15022, 2022.

YANG, F. *et al.* Surface chemistry and photocatalytic mechanisms of g-C₃N₄: a comprehensive review. **Applied Surface Science**, v. 634, p. 157795, 2024.

YANG, S. *et al.* Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles: synthesis and application in wastewater treatment. **Materials Chemistry and Physics**, v. 232, p. 132–141, 2019.

ZHANG, G. *et al.* Construction of g-C₃N₄/Fe₃O₄ nanocomposites with enhanced photocatalytic performance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 125827, 2021.

ZHANG, G. *et al.* Recent advances in g-C₃N₄-based heterojunction photocatalysts for environmental remediation. **Applied Surface Science**, v. 489, p. 238–257, 2019.

ZHANG, J. *et al.* Synthesis of graphitic carbon nitride by heating urea and its application in photocatalytic oxygen evolution. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 10, p. 1617–1624, 2014.

ZHANG, J.; ZHANG, M.; LIN, S.; FU, X.; WANG, X. Sol processing of conjugated carbon nitride powders for use in photocatalysis. **Chemical Science**, v. 3, p. 443–446, 2012.

ZHANG, L. *et al.* Synthesis and application of a $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ magnetic nanocomposite for photocatalytic degradation of sulfamethazine. **Sustainability**, v. 15, p. 9561, 2023.

ZHANG, Q. *et al.* Advances in g- C_3N_4 photocatalysts for visible-light-driven degradation of antibiotics. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 436, p. 114373, 2023.

ZHANG, R.; ZHANG, N.; FANG, Z.; YUE, L. Occurrence, fate and risk assessment of antibiotics in aquatic environments. *Science of the Total Environment*, v. 772, 2021.

ZHANG, S.; LI, D.; CHEN, X.; SUN, Y. Thermal synthesis and phase evolution of graphitic carbon nitride derived from urea. **Ceramics International**, v. 49, n. 5, p. 7421–7430, 2023.

ZHANG, X. *et al.* Revealing the role of magnetic materials in light-driven advanced oxidation processes. **Frontiers in Chemical Engineering**, v. 6, p. 1–15, 2024.

ZHANG, Y. *et al.* Morphological characterization of graphitic carbon nitride nanomaterials for photocatalytic applications. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 56, p. 197-208, 2020.

ZHAO, Y.; ZHANG, J.; CHEN, X.; *et al.* Substituent structure variances alter degradation pathways of sulfonamides in UV/PAA system: Insights from intermediates, ROS, and DFT calculations. **Chemosphere**, v. 312, p. 136772, 2024.

ZHOU, J. *et al.* g- $\text{C}_3\text{N}_4@/\text{TiO}_2@/\text{Fe}_3\text{O}_4$ multifunctional nanomaterial for visible-light photocatalytic degradation of pharmaceuticals. **ACS Omega**, v. 7, p. 11023–11035, 2022.

ZHANG, J. *et al.* Mechanistic insights into superoxide-dominated photocatalytic systems over graphitic carbon nitride. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2024.

ZHOU, L. *et al.* Magnetic g- C_3N_4 composites for enhanced charge separation and photocatalytic performance. **Materials Today Chemistry**, 2023.

ZHOU, Y. *et al.* Magnetic recyclable g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites for efficient photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 3862–3867, 2015.

ZHOU, Y. *et al.* Recent advances in advanced oxidation processes for degrading pharmaceutical contaminants. **Catalysts**, v. 14, p. 127, 2024.

ZHOU, Y. *et al.* Understanding the structural features of g- C_3N_4 by XRD and their relation to photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 302, p. 127795, 2023.

ZHOU, Y.; WANG, J.; LIU, Q.; XU, M. Crystallographic features of polymeric g- C_3N_4 synthesized by thermal routes. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 299, p. 122156, 2021.

ZHOU, Y.; WANG, J.; LIU, Q.; XU, M. Crystallographic structure and photocatalytic behavior of polymeric g-C₃N₄ synthesized via thermal routes. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 326, p. 123987, 2023.

ZHOU, Y.; ZHANG, L.; LIU, J.; *et al.* Brand new P-doped g-C₃N₄: Enhanced photocatalytic activity for degradation of antibiotics under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 224, p. 1–10, 2018.

ZHOU, Z. *et al.* Structural defects and photocatalytic properties of g-C₃N₄/Fe₃O₄ composites. **Ceramics International**, v. 48, p. 11251–11261, 2022.

ZHU, M. *et al.* Structural modulation of graphitic carbon nitride for photocatalysis. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, p. 3983–3995, 2022.