

OBTENÇÃO DA HETEROJUNÇÃO g-C₃N₄/CeO₂/ZnO E AVALIAÇÃO DO SEU POTENCIAL FOTOCATALÍTICO NA DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO SULFAMETOXAZOL

Jhonatan N. Macedo¹; Cáritas De J.S. Mendonça¹; Alan S. de Menezes²; Rafaely N. Lima¹

¹ Núcleo de combustíveis catalise e ambiental (NCCA)-Departamento de Química (DEQUI)-Universidade Federal do Maranhão (UFMA). ² Central multiusuária de pesquisa em materiais e biosistemas (CEMATBIO) - Departamento de Física (DEFIS) - Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

Palavras-Chave: Fotocatálise Heterogênea, Contaminantes emergentes, Descontaminação.

Introdução

A contaminação dos recursos hídricos é uma preocupação crescente na sociedade contemporânea, devido à importância da água para a saúde e bem-estar de todos os seres vivos (Ma et al., 2021). Além de ser essencial para a manutenção dos ecossistemas, a água é crucial para a agricultura e a saúde pública (Santos et al., 2021). No entanto, a qualidade da água está ameaçada por diversos contaminantes que podem ser classificados em físico, químico e biológico (Hong et al., 2022). Dentro dessas categorias, destacam-se os contaminantes emergentes, que incluem produtos químicos e farmacêuticos que representam desafios aos métodos tradicionais de tratamento de água (Yang et al., 2022).

Os contaminantes emergentes, como os fármacos, são de particular preocupação. Um exemplo relevante é o sulfametoxazol, antibiótico da classe das sulfonamidas, amplamente utilizado no tratamento de infecções bacterianas. Após sua administração, cerca de 20 a 30% do sulfametoxazol é excretado na urina de forma inalterada, e o restante é eliminado como metabólitos (Zhao et al., 2023). Sua presença nos corpos hídricos representa um risco significativo para os ecossistemas aquáticos, pois pode causar alterações no metabolismo de plantas e animais (Xu et al., 2021). Em organismos aquáticos, a exposição a esses compostos pode provocar estresse, afetando o crescimento de plantas e o sistema endócrino de peixes, comprometendo o desenvolvimento e a reprodução (Zhu et al., 2021).

Além dos impactos ecológicos, a presença de sulfametoxazol em ambientes aquáticos pode favorecer o surgimento de cepas bacterianas resistentes (Zhang et al., 2022). Esse fenômeno representa um risco à saúde pública, pois infecções resistentes tornam-se mais difíceis de tratar, aumentando o risco de complicações graves (Li et al., 2023).

Para mitigar essa contaminação, métodos de tratamento eficazes são necessários. Os processos oxidativos avançados (POAs) destacam-se pela capacidade de degradar poluentes resistentes. Dentre eles, a fotocatálise heterogênea tem se mostrado promissora, utilizando luz para promover reações químicas que degradam contaminantes em produtos menos nocivos (Kang et al., 2023). A combinação de diferentes materiais catalíticos tem sido investigada para aumentar a eficiência desse processo. A heterojunção formada por nitreto de carbono grafitico (g-C₃N₄), óxido de cério (CeO₂) e óxido de zinco (ZnO) tem mostrado grande potencial na fotocatálise (Xu et al., 2022). O g-C₃N₄ é valorizado por sua estabilidade química e boas propriedades fotocatalíticas (Kang et al., 2023), enquanto o CeO₂, com suas propriedades redox, melhora a geração de espécies reativas (Li et al., 2021), e o ZnO contribui com sua elevada atividade fotocatalítica (Li et al., 2023).

O objetivo deste estudo foi sintetizar a heterojunção g-C₃N₄/CeO₂/ZnO e avaliar sua eficácia na degradação do sulfametoxazol. A combinação desses materiais busca aproveitar as propriedades de cada heterojunção para maximizar a eficiência da fotocatalise.

Material e Métodos

Reagentes

A ureia utilizada foi adquirida da Sigma-Aldrich, com 99% de pureza. O óxido de cério (CeO₂) foi obtido da Atina, com 99,95% de pureza, enquanto o óxido de zinco (ZnO) foi adquirido da Sigma-Aldrich, com 99% de pureza. O sulfametoxazol foi obtido da Sigma Aldrich, 99% de pureza.

Síntese do g-C₃N₄

A síntese do nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) seguiu o procedimento descrito por Suhag et al. (2023), que envolve a calcinação de 10 g de ureia a 550 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, por 3 horas.

Obtenção da Heterojunção (g-C₃N₄/CeO₂/ZnO)

A síntese da heterojunção g-C₃N₄/CeO₂/ZnO baseou-se em metodologias relatadas por Singh et al. (2022) e Li et al. (2021). As quantidades dos precursores g-C₃N₄, CeO₂ e ZnO foram medidas e dispersas em etanol (50 mL) com sonicação por 30 minutos. Após isso, as misturas foram combinadas e submetidas a mais 30 minutos de sonicação. A mistura final foi agitada por 3 horas e, em seguida, o solvente foi removido por rotaevaporação. O pó resultante passou por tratamento térmico a 350 °C por 1 hora, com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. A heterojunção que apresentou melhor atividade fotocatalítica foi obtida na proporção de 90% g-C₃N₄, 8% CeO₂ e 2% ZnO.

Caracterização dos fotocatalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizando pastilhas de KBr na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com um espectrômetro FTIR-Prestige-21, da Shimadzu. Os padrões de difração de raios X foram obtidos com um difratômetro BRUKER D8 Advance, operado a 40 kV e 150 mA, com radiação Cu-Kα (λ = 1.5406 Å) e velocidade de varredura de 0,02°/min, para um intervalo de 2θ de 5 a 80°.

Testes fotocatalíticos

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em uma caixa fotocatalítica com uma lâmpada de tungstênio de 300 W (Osram ULTRA-VITALUX 230V.E27/ES). As massas dos catalisadores foram medidas e adicionadas a frascos contendo soluções de sulfametoxazol. As amostras foram submetidas a um banho de ultrassom por 30 minutos para atingir o equilíbrio de dessorção/adsorção. Após o equilíbrio, retiraram-se 3 mL de cada frasco reacional, que foram transferidos para tubos Falcon. O restante da mistura foi levado à caixa fotocatalítica e agitado por 1 hora. Ao final do período de exposição à luz, mais 3 mL foram retirados dos frascos, centrifugados e filtrados. As absorvâncias foram medidas por espectroscopia UV-Vis, utilizando o pico característico do fármaco em 265 nm.

A degradação do sulfametoxazol foi calculada pela equação 1:

$$\%D = \frac{X-Y}{X} \cdot 100 \quad \text{Equação 1.}$$

Onde X representa a média das absorvâncias após o equilíbrio de dessorção/adsorção e Y as absorvâncias após a exposição à luz.

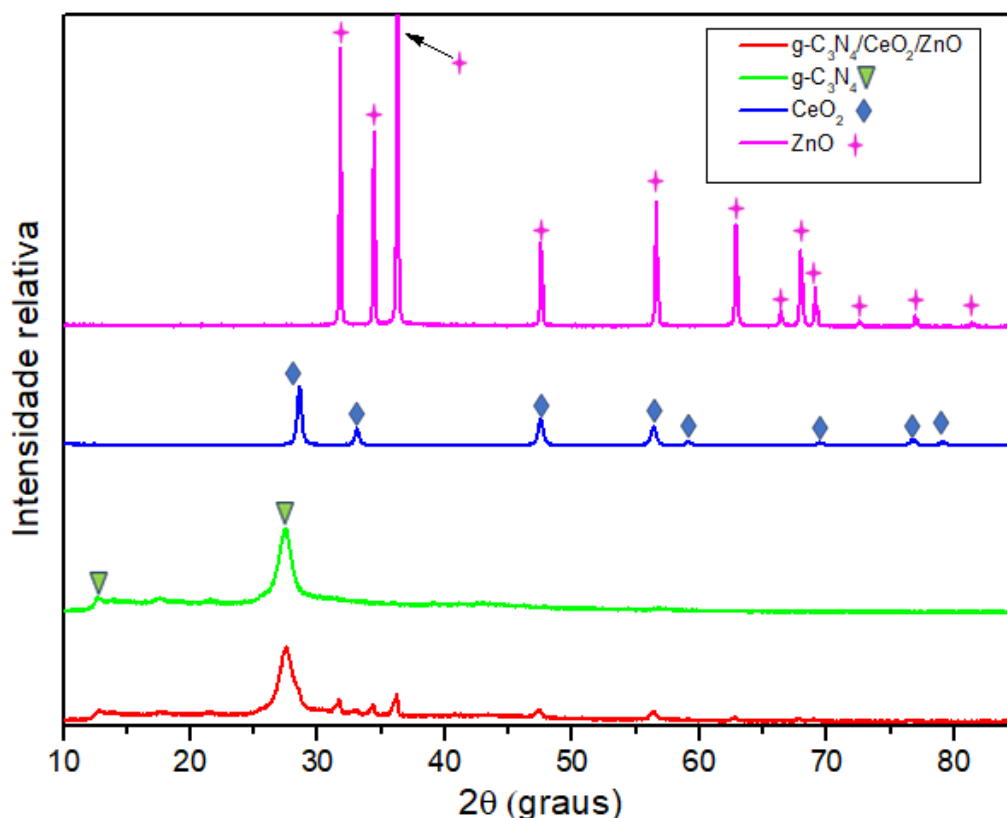
Resultados e Discussão

Difração de raios X da heterojunção g-C₃N₄/CeO₂/ZnO e dos óxidos CeO₂ e ZnO

O padrão de difração de raios X (DRX) das amostras de óxido de cério (CeO₂) e óxido de zinco (ZnO) revelou picos de difração bem definidos e de grande intensidade, refletindo a alta cristalinidade dessas fases. Para o CeO₂, os picos foram observados em 2θ nas posições 28.5°, 33.1°, 47.5°, 56.3°, 59.1°, 69.4°, 76.7° e 79.1°, compatíveis com o grupo espacial Fm-3m e o sistema cristalino cúbico (ICDD 2004). Para o ZnO, os picos característicos apareceram em 2θ nas posições 31.8°, 34.4°, 36.3°, 47.5°, 56.6°, 62.8°, 66.4°, 67.9°, 69.1°, 72.6°, 81.4° e 89.6°, associadas ao grupo espacial P63mc e estrutura cristalina hexagonal (ICDD 2004).

Na heterojunção g-C₃N₄/CeO₂/ZnO, os picos associados ao CeO₂ e ZnO apresentaram modificações significativas, com alguns picos suprimidos ou diminuídos em intensidade, fenômeno atribuído ao caráter amorfo do g-C₃N₄. Os picos de g-C₃N₄ foram identificados em 2θ nas posições de 13.1° e 27.4°, correspondentes aos planos (100) e (002) (ICDD 2015). A figura 1 apresenta o difratograma dos óxidos e da heterojunção obtida.

Figura 1. Difratograma dos percussores g-C₃N₄, CeO₂, ZnO e da heterojunção g-C₃N₄/CeO₂/ZnO.



A presença das três fases (CeO₂, ZnO e g-C₃N₄) confirma a formação bem-sucedida da heterojunção, fundamental para as propriedades fotocatalíticas aprimoradas.

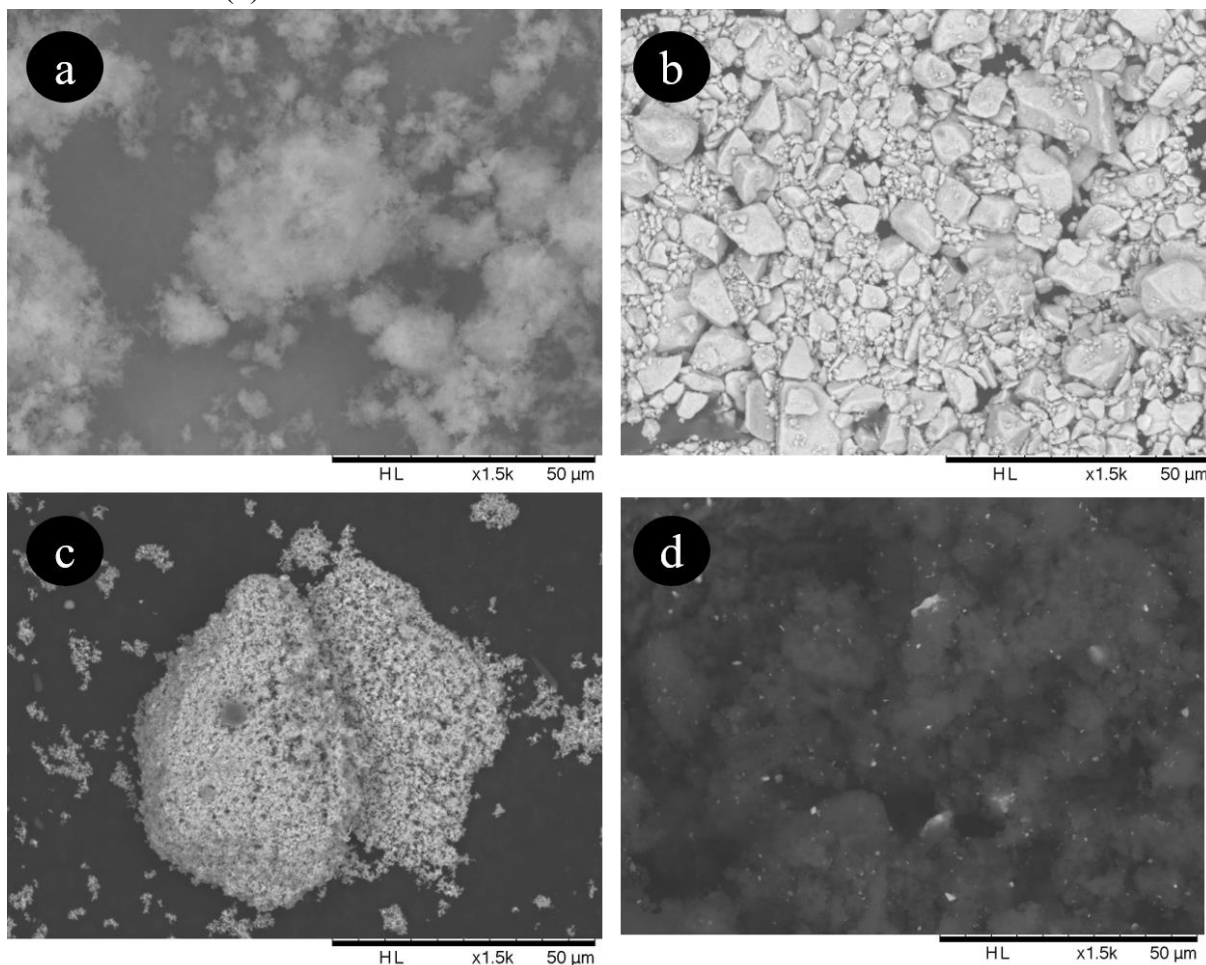
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV, mostradas na figura 2, fornecem uma análise detalhada da morfologia dos materiais. O g-C₃N₄ (figura 2a) apresentou uma estrutura lamelar, característica que facilita a captura de luz e a separação de portadores de carga, promovendo alta eficiência em processos fotocatalíticos (Liang et al., 2022). O CeO₂ (figura 2b) exibiu uma morfologia esférica com formas tetraédricas irregulares, sugerindo uma superfície ativa diversificada, relevante para suas propriedades redox (Zhao et al., 2020). O ZnO (figura 2c) apresentou

aglomerados aciculares, conhecidos por favorecer a absorção de luz UV e melhorar a separação de cargas (Kumar et al., 2022).

Na heterojunção g-C₃N₄/CeO₂/ZnO (figura 2d), observa-se a combinação das morfologias dos materiais, com nanopartículas de CeO₂ e ZnO distribuídas sobre as lamelas de g-C₃N₄. Essa interface é crucial para a eficiência da transferência de carga e a minimização da recombinação de portadores (Dong et al., 2023).

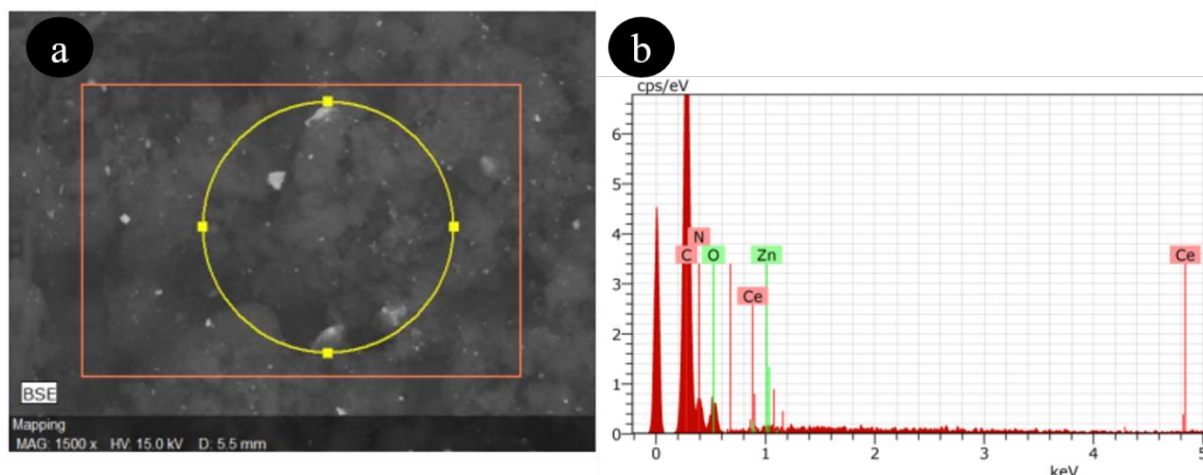
Figura 2. Micrografias de MEV do g-C₃N₄ (a), CeO₂ (b), ZnO (c) e da heterojunção g-C₃N₄/CeO₂/ZnO (d).



Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

A análise de EDS confirmou a presença de carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), cério (Ce) e zinco (Zn), consistentes com a composição esperada para a heterojunção. A alta concentração de C e N é atribuída ao g-C₃N₄, enquanto as concentrações de Ce e Zn validam a presença de CeO₂ e ZnO. Esses resultados corroboram com as análises de DRX e MEV, confirmando a formação adequada da heterojunção e a distribuição homogênea dos elementos. A figura 3 apresenta a micrografia e o gráfico de EDS obtido.

Figura 3. Micrografia do campo analisado (a) e composição dos elementos (b).

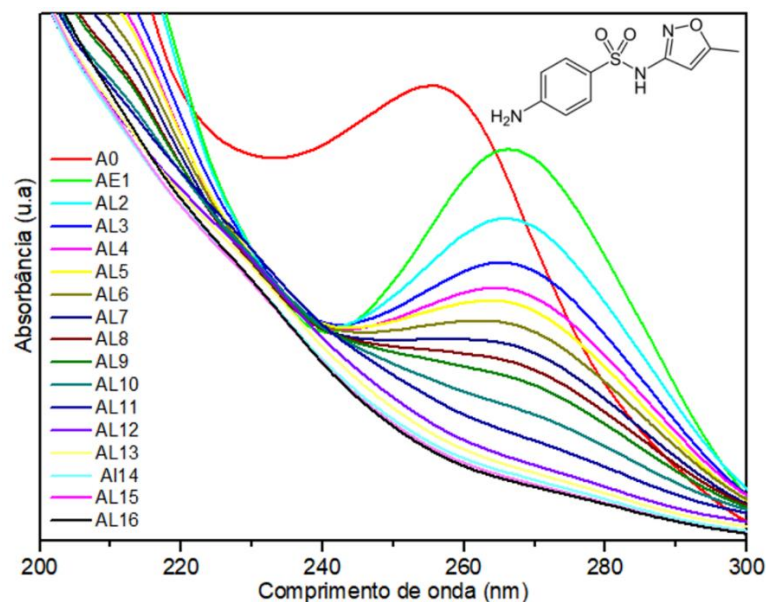


Discussão dos Ensaios Fotocatalíticos

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados para avaliar a eficiência da degradação do sulfametoxazol sob luz visível, utilizando diferentes composições da heterojunção g-C₃N₄/CeO₂/ZnO. Ensaios com os precursores individuais em condições (pH 3; carga catalítica 150 mg/L; concentração contaminante 10 ppm), mostraram que o g-C₃N₄ apresentou a maior atividade fotocatalítica, com uma taxa de degradação de 77%, seguido por CeO₂ com 18%. O ZnO, no entanto, não apresentou resultados significativos devido à lixiviação apresentada em pH 3.

A heterojunção 90% g-C₃N₄, 8% CeO₂ e 2% ZnO, com uma carga catalítica de 150 mg/L e pH 3, resultou em uma taxa de degradação de 82%. A figura 4 ilustra os espectros de UV-Vis do ensaio, onde se observa a diminuição da absorbância do sulfametoxazol em diferentes alíquotas A0 -A16, na região de 265 nm, após o processo de fotocatalise. A redução na absorbância final indica uma eficiente degradação do fármaco, resultado comparável a estudos recentes (Melo et al., 2022).

Figura 4. Espectros UV-Vis mostrando a degradação do sulfametoxazol após o processo fotocatalítico.





Esses resultados são consistentes com a literatura sobre a eficiência de materiais semicondutores para a degradação de contaminantes orgânicos. A área superficial elevada e a capacidade de adsorção dos catalisadores, combinados com ajustes experimentais, como tempo de exposição à luz e concentração do catalisador, são fatores cruciais para otimizar a fotocatalise (Oliveira et al., 2021; Lima et al., 2020).

Portanto, os dados apresentados confirmam a eficiência da heterojunção g-C₃N₄/CeO₂/ZnO para a degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, com resultados promissores para aplicações ambientais.

Conclusões

Os resultados demonstram a eficiência da heterojunção para a fotodegradação do sulfametoxazol. A composição da heterojunção 90 % g-C₃N₄ / 8% CeO₂ / 2% ZnO, apresentou taxa de degradação de 82 %. Esta configuração equilibra a alta atividade fotocatalítica do g-C₃N₄ com a eficiência de captura de elétrons do CeO₂ e a contribuição limitada, mas importante, do ZnO. A literatura recente apoia esses achados, sublinhando a importância de otimizar tanto a proporção dos componentes quanto a carga catalítica para alcançar a máxima eficiência fotocatalítica.

Agradecimentos

A FAPEMA, pela bolsa; Do CNPq, pelo apoio financeiro do projeto de pesquisa 403991/2023-4; Ao NCCA, onde desenvolvo meu trabalho, a CAMQ-UFMA e a CeMatBio-UFMA pelas análises realizadas.



Referências

DONG, L.; WANG, J.; LI, X. Photocatalytic performance and charge separation efficiency in heterojunctions. *Catalysis Today*, v. 324, p. 23-34, 2023.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (ICDD). *Ficha de indexação do óxido de cério (CeO₂)*, 01-081-0792, 2004.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (ICDD). *Ficha de indexação do óxido de zinco (ZnO)*, 01-079-0206, 2004.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (ICDD). *Ficha de indexação do nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄)*, 87-1526, 2015.

KANG, J.; ZHANG, L.; WANG, Z.; LI, H. Recent advances in photocatalytic degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal*, v. 427, p. 130937, 2023.

KUMAR, S.; SINGH, R.; AGARWAL, K. Enhanced UV absorption and photocatalytic activity in acicular ZnO nanostructures. *Materials Chemistry and Physics*, v. 279, p. 124-135, 2022.

LIANG, J.; WU, T.; ZHAO, J. Effect of lamellar structures on light capture and charge separation in g-C₃N₄-based photocatalysts. *Journal of Environmental Science*, v. 56, p. 15-24, 2022.

LI, X.; HUANG, Z.; ZHAO, Y. Enhancing photocatalytic performance of CeO₂/g-C₃N₄ composites by tuning the oxygen vacancies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 404, p. 124163, 2021.

LI, Y.; ZHANG, T.; ZHAO, X. Antibiotic resistance in aquatic environments: trends and challenges. *Environmental Pollution*, v. 316, p. 120662, 2023.

MELO, J. F.; ALMEIDA, D. S.; SILVA, L. H. Application of modified ZnO in the photocatalytic degradation of pharmaceutical contaminants. *Materials Research*, v. 25, n. 3, p. 512-520, 2022.

OLIVEIRA, A. M.; CARVALHO, R. S.; RIBEIRO, T. S. Influence of surface area on the efficiency of photocatalytic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 402, p. 112-118, 2021.

XU, D.; SUN, Y.; LIU, F. Ecological effects of pharmaceuticals in aquatic environments: impacts of antibiotics on microbial communities. *Science of the Total Environment*, v. 782, p. 146817, 2021.

ZHAO, H.; LI, S.; CHEN, X. Fate and transport of pharmaceuticals in aquatic environments: case study of sulfamethoxazole. *Environmental Research*, v. 220, p. 115058, 2023.

ZHU, Q.; XU, L.; ZHANG, Y. Endocrine-disrupting effects of antibiotics on aquatic organisms: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 223, p. 112519, 2021.