

ELIANE VIEIRA ROSA

**Nanocompostos à base de nitreto de carbono grafítico magnético como potenciais
remediadores ambientais de poluidores emergentes**

Brasília – DF, 2020.



ELIANE VIEIRA ROSA

**Nanocompostos à base de nitreto de carbono grafítico magnético como potenciais
remediadores ambientais de poluidores emergentes**

Tese de doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutora pelo Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologias em Saúde da Universidade de Brasília.

Área de concentração: Mecanismos Básicos e Tecnologias em Saúde.

Linha de pesquisa: Nanobiotecnologia Aplicada à Saúde.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa.

Brasília – DF, 2020.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

| | |
|----|---|
| Rn | <p>Rosa, Eliane Vieira Nanocompostos à base de nitreto de carbono grafítico magnético como potenciais remediadores ambientais de poluidores emergentes / Eliane Vieira Rosa; orientador Marcelo Henrique Sousa. -- Brasília, 2021. 131 p.</p> <p>Tese (Doutorado - Doutorado em Ciências e Tecnologias em Saúde) -- Universidade de Brasília, 2021.</p> <p>1. fotocatalise. 2. nanotecnologia. 3. nitreto de carbono. 4. óxido de ferro. 5. toxicidade. I. Sousa, Marcelo Henrique, orient. II. Título.</p> |
|----|---|

ELIANE VIEIRA ROSA

**Nanocompostos à base de nitreto de carbono grafítico magnético como potenciais
remediadores ambientais de poluidores emergentes**

Tese de doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Ciências e Tecnologias em Saúde pelo Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologias em Saúde da Universidade de Brasília – UnB.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa
Universidade de Brasília

Prof^a. Dra. Graziella Anselmo Joanitti
Universidade de Brasília

Prof. Dr. Luis Carlos de Moraes
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof. Dr. Fausto de Melo Faria Filho
Instituto Federal Goiano

Prof. Dr. Juliano Alexandre Chaker (suplente)
Universidade de Brasília

“Venha, procure, porque a busca é o alicerce da sorte: todo sucesso depende de colocar o coração naquilo que você quer.”

Rumi

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus e aos espíritos de luz, pela proteção, iluminação, vida e saúde no decorrer do curso.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologias em Saúde – Faculdade de Ceilândia, Universidade de Brasília – gratidão à coordenação, docentes do Curso, técnicos administrativos e terceirizados.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Ceres, pela concessão da licença para realização do doutoramento.

Ao meu orientador, professor Dr. Marcelo Henrique Sousa, pela confiança em aceitar-me como aluna, pela orientação, dedicação, profissionalismo, amizade e conhecimentos transmitidos.

Aos servidores do Laboratório Nanogreen-FCE/UnB, do Instituto de Física, do Instituto de Química e do Instituto de Biologia, pelo apoio e suporte na execução dos experimentos.

Aos colaboradores do Laboratório de Magnetometria e Magnetotransporte da Universidade Federal de Goiás, pelas análises de magnetização.

Aos colaboradores do Laboratório CICBiomaGUNE - San Sebastián na Espanha e ao Professor Sergio pelas análises por XPS.

Ao professor Dr. Alex Fabiano Cortez Campos, pelos conhecimentos transmitidos, paciência, colaboração, gentileza e empatia. Gratidão eterna.

À professora Dra. Izabel Cristina Rodrigues da Silva, pela colaboração, apoio, conhecimentos e exemplo de docência.

Ao professor Dr. Juliano Alexandre Chaker, pelos conhecimentos e prestatividade.

Ao professor Dr. Jorlandio Francisco Felix e Professor Marcelo Oliveira Rodrigues, pelos conhecimentos transmitidos.

Ao professor Dr. Cesar Grisolia, pela seriedade, contribuições e profissionalismo. Gratidão ao senhor e à pesquisadora Dra. Maria Luísa, pessoa a quem também tenho muito respeito e admiração, pelo apoio nas pesquisas biológicas.

À professora Dra. Graziella Anselmo Joanitti, pela colaboração, exemplo de docência e gentileza.

À banca examinadora, pelas colaborações.

A algumas pessoas especiais que conheci na UnB, as quais levarei como boas lembranças: Tatiane, Rogério, Willie, Juliana e Beatriz. Em especial, meu carinho e agradecimento ao Marcelo Parise, Mac-Kedson, Luana, Ivo e Renata pelas atitudes de empatia que levarei junto a mim. Gratidão quando precisei de algo e pelas palavras amigas e de incentivo recebidas.

Aos amigos de longa data... perdão pela minha ausência nestes anos e obrigada pelo apoio de sempre.

Por fim, aos mais importantes... Ao meu filho, Ítalo Vieira Teixeira, por ser um presente de Deus em minha vida, sempre me acompanhando, desde pequeno, na vida pessoal e profissional. Gratidão por me escolher como sua mãe nesta encarnação. À minha mãe, Maria das Dores Rosa, pelo apoio sempre constante e a meu pai, Iraí Vieira Rosa, *in memoriam*, pelo incentivo aos estudos durante toda minha vida.

DEDICATÓRIA

A todos que me incentivaram e apoiaram na realização desta conquista, em especial ao meu filho Ítalo Vieira Teixeira e aos meus ex-orientados, que considero como filhos do coração.

SUMÁRIO

| | |
|---|-------|
| RELAÇÃO DE TABELAS | XII |
| RELAÇÃO DE FIGURAS | XIII |
| RELAÇÃO DE SIGLAS E ABREVIATURAS | XV |
| RESUMO | XVI |
| ABSTRACT | XVIII |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 POLUENTES EMERGENTES | 2 |
| 1.2 ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE | 5 |
| 1.2.1 Adsorção | 5 |
| 1.2.1.1 Fatores que interferem na adsorção | 6 |
| 1.2.1.1.1 pH | 6 |
| 1.2.1.1.2 Temperatura, tempo e agitação | 7 |
| 1.2.1.1.3 Propriedades do adsorvato e do adsorvente | 7 |
| 1.2.1.2 Modelos cinéticos lineares de adsorção | 7 |
| 1.2.2 Fotocatálise | 9 |
| 1.2.2.1 Cinética de fotocatálise associada a fotocatalisadores | 11 |
| 1.3 NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-C ₃ N ₄) | 12 |
| 1.3.1 Atuação do g-C₃N₄ por adsorção e fotocatálise | 14 |
| 1.3.2 Precursores químicos para síntese de g-C₃N₄ | 15 |
| 1.3.3 Associação do g-C₃N₄ a outros componentes químicos e a vantagem do uso de óxido de ferro | 18 |
| 1.3.4 Toxicidade dos nanomateriais propostos e uso do zebrafish como modelo biológico para avaliação da toxicidade | 22 |
| 1.3.4.1 Modelo biológico zebrafish (<i>Danio rerio</i>) para estudos de toxicidade de nanomateriais | 24 |
| 2 OBJETIVOS | 26 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 26 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 26 |
| 3 METODOLOGIA | 27 |
| 3.1 DELINEAMENTO DA PESQUISA EXPERIMENTAL | 27 |
| 3.2 PARTE EXPERIMENTAL REALIZADA | 28 |

| | |
|---|----|
| 3.2.1 Definição da condição de execução da síntese (sistema fechado ou aberto) | 28 |
| 3.2.1.1 Planejamento do experimento fatorial 2^2 | 29 |
| 3.2.1.2 Síntese no nanomaterial (g-C ₃ N ₄) para avaliação do rendimento | 30 |
| 3.2.1.3 Cálculo da influência de cada fator (efeitos) | 30 |
| 3.2.2 Definição dos precursores químicos para síntese: associação entre melamina e ureia | 31 |
| 3.2.3 Incorporação de óxido de ferro ao nitreto de carbono | 31 |
| 3.2.3.1 Metodologia solvotérmica com poliálcool (etilenoglicol - C ₂ H ₆ O ₂) | 32 |
| 3.2.3.2 Metodologia por Coprecipitação com Hidróxido de Amônio (NH ₄ OH) | 32 |
| 3.2.3.3 Metodologia por Coprecipitação com Ureia ((NH ₂) ₂ CO) | 33 |
| 3.2.4 Caracterização dos nanomateriais | 34 |
| 3.2.4.1 Difração de Raios X (DRX) | 34 |
| 3.2.4.2 Microscopias Eletrônicas e Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS) | 35 |
| 3.2.4.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) | 35 |
| 3.2.4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS) | 35 |
| 3.2.4.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) | 36 |
| 3.2.4.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .. | 36 |
| 3.2.4.5 Área de Superfície e Sistema de Porosimetria (Análise das Propriedades Texturais) | 36 |
| 3.2.4.6 Análise do Potencial Zeta | 37 |
| 3.2.4.7 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) | 37 |
| 3.2.4.8 Espectrometria de Absorção atômica (AAS) | 37 |
| 3.2.4.9 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Visível (DRS) e determinação do <i>band gap</i> | 38 |
| 3.2.4.10 Fotoluminescência | 38 |
| 3.2.5 Teste de eficiência na degradação de poluentes | 39 |
| 3.2.5.1 Teste para definição da concentração de azul de metileno | 40 |
| 3.2.5.2 Avaliação da influência do pH na adsorção e fotocatalise do azul de metileno | 41 |
| 3.2.5.3 Cinética de adsorção e fotocatalise | 42 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2.5.3.1 Cinética de adsorção | 42 |
| 3.2.5.3.2 Cinética de fotocatalise | 43 |
| 3.2.5.4 Reciclabilidade | 43 |
| 3.2.6 Avaliação da Toxicidade aguda em peixe zebrafish (<i>Danio rerio</i>) | 43 |
| 3.2.6.1 Ensaios biológicos | 44 |
| 3.2.6.2 Análise do teor de óxido de ferro nas larvas de zebrafish após teste de toxicidade aguda | 47 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 47 |
| 4.1 DEFINIÇÃO DA CONDIÇÃO DE REALIZAÇÃO DA SÍNTESE (SISTEMA FECHADO OU ABERTO)..... | 47 |
| 4.2 DEFINIÇÃO DOS PRECURSORES QUÍMICOS E SÍNTESE DO NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO | 51 |
| 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS | 52 |
| 4.3.1 Difração de raios X (DRX) | 52 |
| 4.3.2 Microscopias Eletrônicas e Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS) | 54 |
| 4.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) | 54 |
| 4.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS) | 57 |
| 4.3.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) | 58 |
| 4.3.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) | 63 |
| 4.3.5 Área de Superfície e Sistema de Porosimetria (Análise das Propriedades Texturais) | 64 |
| 4.3.6 Análise do Potencial Zeta | 66 |
| 4.3.7 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) | 68 |
| 4.3.8 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)..... | 69 |
| 4.3.9 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Visível (DRS) e determinação do <i>band gap</i> | 70 |
| 4.3.10 Fotoluminescência | 72 |
| 4.4 TESTE DE EFICIÊNCIA NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES | 73 |
| 4.4.1 Teste para definição da concentração de azul de metileno | 73 |

| | |
|--|-----|
| 4.4.2 Avaliação da influência do pH na adsorção e fotocatalise do azul de metileno | 74 |
| 4.4.3 Cinética de adsorção e fotocatalise | 78 |
| 4.4.3.1 Cinética de adsorção | 78 |
| 4.4.3.2 Cinética de fotocatalise | 81 |
| 4.4.3.3 Reciclabilidade..... | 84 |
| 4.5 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA EM PEIXE ZEBRAFISH (<i>Danio rerio</i>) | 84 |
| 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS | 88 |
| 6 PERSPECTIVAS FUTURAS | 89 |
| REFERÊNCIAS | 89 |
| APÊNDICE | 108 |
| APÊNDICE 1 – Quadros com compilado das alterações observadas no teste de toxicidade aguda em zebrafish (<i>Danio rerio</i>)..... | 108 |
| ANEXOS | 110 |
| ANEXO 1 - Certificado do Comitê de Ética no Uso Animal da Universidade de Brasília | 110 |
| ANEXO 2 - Capítulo de livro em pré-produção referente ao Doutorado | 111 |

RELAÇÃO DE TABELAS

Tabela 01 – Mecanismos de adsorção.

Tabela 02 – Dados de rendimento da síntese de nitreto de carbono nas duas condições (sistema fechado e aberto).

Tabela 03 – Contribuição em percentual de cada efeito para a síntese de nitreto de carbono grafítico.

Tabela 04 – Efeitos obtidos e respectivos erros padrões.

Tabela 05 – Tamanho do cristalito das amostras híbridas.

Tabela 06 – Propriedades texturais das amostras sintetizadas.

Tabela 07 – Teor de ferro nos nanocompostos produzidos, com composição de g-C₃N₄ e óxido de ferro.

Tabela 08 – Valores de *band gap* obtidos para as amostras sintetizadas. Fonte: a autora.

Tabela 09 – Parâmetros da cinética de adsorção linearizada de pseudo-segunda ordem e da cinética de fotocatalise de primeira ordem.

Tabela 10 – Teor de ferro nas larvas expostas aos nanomateriais híbridos.

RELAÇÃO DE FIGURAS

- Figura 01 – Principais fontes de poluentes emergentes.
- Figura 02 – Estrutura química do azul de metileno.
- Figura 03 – Etapas da transferência de massa da adsorção.
- Figura 04 – Modelos cinéticos lineares.
- Figura 05 – Esquema geral de fotocatalise.
- Figura 06 – Número de publicações com o termo “carbon nitride” entre 1973 e 2021 (Organizado pela autora).
- Figura 07 – Aspecto estrutural do g-C₃N₄.
- Figura 08 – Esquema geral do mecanismo de atuação do g-C₃N₄ na degradação de poluentes.
- Figura 09 – Exemplo de possíveis precursores para o g-C₃N₄.
- Figura 10 – Morfologias possíveis do nitreto de carbono.
- Figura 11 – Número de publicações com o termo “carbon nitride and iron oxide” entre 1989 e 2021 (Organizado pela autora).
- Figura 12 – Esquema do ciclo de vida de zebrafish (sem córion).
- Figura 13 – Esquema de síntese do g-C₃N₄ para a avaliação das condições de síntese.
- Figura 14 – Esquema da síntese solvotérmica com poliol.
- Figura 15 - Esquema do sistema para o método de coprecipitação utilizando NH₄OH.
- Figura 16 – Esquema do sistema para o método de coprecipitação utilizando ureia.
- Figura 17 – Desenho esquemático do experimento de fotocatalise.
- Figura 18 – Esquema da irradiação com espelhos.
- Figura 19 – Biotério de zebrafish do Laboratório de Genética e Morfologia – ICB/UnB.
- Figura 20 – Esquema do ensaio de toxicidade aguda em placas com 48 poços.
- Figura 21 – Interpretação geométrica dos efeitos.
- Figura 22 – Imagem do experimento preliminar ao Planejamento fatorial.
- Figura 23 – “Bulk” de Nitreto de carbono grafítico produzido com melamina e ureia.
- Figura 24 – Aspecto macroscópico dos nanomateriais sintetizados.
- Figure 25 – Difractograma das amostras sintetizadas pura (g-C₃N₄) e híbridas (MPol, MAm, MU).
- Figura 26 – Eletromicrografias obtidas por MET amostra pura de g-C₃N₄ (a) com ampliação em (b).
- Figura 27 – Eletromicrografias obtidas por MET e histogramas das amostras híbridas.

Figura 28 – Eletromicrografias obtidas por MEV e resultados de EDS para as amostras puras e híbridas.

Figura 29 – Espectros de XPS obtidos para todas as amostras.

Figura 30 – Espectros de XPS para O1s.

Figura 31 – Espectros de XPS para C1s.

Figura 32 – Espectros de XPS para N1s.

Figura 33 – Espectros de XPS para Fe2p.

Figura 34 – Espectros de XPS para Fe3p.

Figura 35 – Espectros de FTIR das amostras de nitreto de carbono grafitico puro e com óxido de ferro.

Figura 36 – Isotermas de Adsorção/Dessorção das amostras sintetizadas.

Figura 37 – Esquema de uma partícula, suas camadas e plano de cisalhamento.

Figura 38 – Potencial zeta (corrigido por Smulocovski) das amostras sintetizadas em diferentes pHs.

Figura 39 – Curva de magnetização das amostras híbridas e suas respectivas ampliações do ciclo de histerese.

Figura 40 – Espectros de absorção das amostras sintetizadas.

Figura 41 – Espectros de fotoluminescência com dados de emissão normalizados.

Figura 42 – Eficiência de remoção do azul de metileno em função da razão entre massa do nanomaterial e massa do corante.

Figura 43 – Varredura da curva de calibração do azul de metileno

Figura 44 – Curva de descoloração do azul de metileno, puro e sob ação dos nanomateriais sintetizados, em diferentes faixas de pH.

Figura 45 – Percentuais de remoção do azul de metileno.

Figura 46 – Cinética de adsorção linearizada de pseudo-segunda ordem dos nanomateriais.

Figura 47 – Cinética de fotocatalise de primeira ordem dos nanomateriais sintetizados.

Figura 48 – Reciclabilidade da amostra híbrida MU.

Figura 49 – Imagens de peixes zebrafish expostos aos nanomateriais. Aumento de 50x.

Figura 50 – Batimentos cardíacos (15 segundos) de zebrafish após experimentos agudos.

RELAÇÃO DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- AAS – Espectrometria de Absorção Atômica
- AM – Azul de Metileno
- ANOVA – Análise de Variância
- BC – Banda de Condução
- BET – Brunauer, Emmet e Teller
- BJH – Barret, Joyner e Halenda
- BOD – Estufa Incubadora com Demanda Bioquímica de Oxigênio
- BV – Banda de Valência
- CEUA – Comitê de Ética no Uso Animal
- DRS – Espectroscopia de Reflectância Difusa
- DRX – Difração de Raios X
- EDS – Espectroscopia de Dispersão em Energia
- FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
- MAM – g-C₃N₄ com óxido de ferro adicionado pelo método de coprecipitação com NH₄OH
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MPol – g-C₃N₄ com óxido de ferro adicionado pelo método solvotérmico com poliol
- MU – g-C₃N₄ com óxido de ferro adicionado pelo método de coprecipitação com ureia
- OECD – Organization for Economic Cooperation and Development
- P.P.O. – Pseudo-Primeira Ordem
- P.S.O. – Pseudo-Segunda Ordem
- RhB – Rodamina B
- VSM – Magnetometria de Amostra Vibrante
- XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

RESUMO

A nanotecnologia vem se destacando como alternativa adicional aos tratamentos usuais de poluentes devido à possibilidade de produzir nanomateriais de alta eficiência, baixo custo, fácil síntese e biologicamente compatíveis, agregando inovações à remediação ambiental de diferentes poluentes. Nesta perspectiva, o nitreto de carbono grafítico, puro ou associado ao óxido de ferro, vem se destacando como um nanomaterial de alta eficiência, pela sua capacidade de adsorção associada à ação fotocatalisadora. O presente trabalho propõe a síntese de nitreto de carbono grafítico a partir de dois precursores, melamina e ureia, e sua associação ao óxido de ferro por três metodologias de síntese (solvotérmica com etilenoglicol, coprecipitação com hidróxido de amônio e coprecipitação com ureia), buscando avaliar e comparar a potencialidade na adsorção e fotodegradação do azul de metileno. Para tanto, foram realizados estudos de influência das condições de síntese, testes de caracterização para confirmação da composição química amostral, avaliação da morfologia/tamanho, determinação do potencial zeta sob diferentes condições, análises do aspecto textural, avaliação dos fatores que influenciam no processo fotocatalítico, ensaios de remoção do azul de metileno por adsorção/fotocatálise em três pHs (ácido, neutro e básico) e testes de toxicidade aguda dos nanomateriais em ovos/embriões da espécie zebrafish. Os resultados demonstram que todas as amostras produzidas apresentam aspectos morfológicos que contribuem para a adsorção, tal como grande número de poros, potencial zeta em consonância com dados prévios da literatura, bem como *band gap* adequado para o processo fotocatalise. As amostras contendo óxido de ferro possuem composição química conforme a literatura, sensibilidade à aplicação de campo magnético externo e área de superfície relativamente maior quando comparados à amostra de nitreto de carbono grafítico puro. Os resultados dos testes de eficiência na degradação do corante mostraram que todos nanomateriais, puro e contendo óxido de ferro, possuem alta eficiência na adsorção e fotocatalise de azul de metileno, nos três pHs avaliados, com destaque para o pH básico e para os nanocompostos contendo óxido de ferro. Nestes, a amostra que utilizou poliol em sua metodologia demonstrou capacidade de adsorção do corante de 88,5% e a amostra sintetizada pelo método com ureia apresentou capacidade fotocatalítica de 86,6% na degradação do azul de metileno e remoção total de 98,3%. Teste de reciclabilidade comprovou eficiência desta amostra por três ciclos consecutivos. Por fim, os resultados dos testes em zebrafish encontraram que todos os nanomateriais não apresentaram efeitos toxicológicos e teratogênicos, comprovando sua ausência de toxicidade aguda.

Palavras – chave: fotocatalise, nanotecnologia, nitreto de carbono, óxido de ferro, toxicidade.

ABSTRACT

Nanotechnology has been standing out as an additional alternative to usual pollutant treatments due to the possibility of producing high-efficiency, low-cost, easy-to-synthesize nanomaterials, and biologically compatible, adding innovations to the area of environmental remediation of different compounds, such as the emerging ones. In this context, graphitic carbon nitride, pure or associated with iron oxide, has been highlighted as a highly efficient nanomaterial due to its adsorption capacity associated with photocatalyst action. The present work proposes a synthesis of graphitic carbon nitride from two precursors, melamine and urea, and its association with iron oxide by three synthesis methodologies (solvothermal with ethylene glycol, co-precipitation with ammonium and co-precipitation with urea), seeking to evaluate and compare the potential in the adsorption and photodegradation of methylene blue. For this purpose, studies on the influence of the synthesis conditions, characterization tests to determine the chemical composition of the sample, evaluation of the morphology/size, determination of the zeta potential under different conditions, analysis of the textural aspect, and evaluation of the factors that influence the photocatalytic process were carried out. The methylene blue removal assay by adsorption/photocatalysis was performed in three pHs (acid, neutral and basic) and acute toxicity tests of nanomaterials in eggs/embryos of the zebrafish species. The results demonstrated that all nanomaterials produced have morphological aspects that contribute to adsorption, such as a large number of pores, zeta potential in line with previous data in the literature, and an adequate band gap for the photocatalysis process. According to the literature, those containing iron oxide have chemical composition, sensitivity to the application of an external magnetic field and a relatively larger surface area compared to the sample of pure graphitic carbon nitride. The results of the efficiency tests on the degradation of the lagged dye show that all nanomaterials, pure and containing iron oxide, have high efficiency in the adsorption and photocatalysis of methylene blue, in the three pHs evaluated, with emphasis on the basic pH and the nanocomposites containing iron oxide. In these, the sample that used polyol in its application demonstrated the capacity to adsorb 88.5% of the dye, and the sample synthesized by the urea method showed a photocatalytic capacity of 86.6% in the degradation of methylene blue, with total removal of 98.3%. The recyclability test proved the efficiency of this sample in three consecutive cycles. Finally, the results of tests in zebrafish found that all the nanomaterials showed no toxicological and teratogenic effects, proving their absence of acute toxicity.

Keywords: photocatalysis, nanotechnology, carbon nitride, iron oxide, toxicity.

1 INTRODUÇÃO

Com o avanço das pesquisas em nanotecnologia, novas aplicabilidades dos nanomateriais surgiram, em diferentes áreas do conhecimento, incluindo desde tratamentos de saúde (1), sensores para detecção de compostos químicos em amostras variadas (2,3) e, a possibilidade de remediação de poluentes (poluidores) emergentes e persistentes (4,5).

A possibilidade de contribuir para minimizar a contaminação de águas e solos utilizando-se de nanocompostos de diferentes composições é extremamente relevante para a melhoria da eficiência dos tratamentos usuais. É de amplo conhecimento que contaminantes podem originar-se de efluentes de diversas fontes que, ao se acumularem na água e no solo, ocasionam danos sérios ao meio ambiente e à saúde humana (6,7). A busca por novos nanocompostos de função remediadora ganha destaque, não somente pela otimização dos seus processos de fabricação e aplicação, bem como pela possibilidade de garantia da segurança na sua utilização, visto que processos tradicionais não removem completamente, ou não são eficazes frente a alguns contaminantes e utilizam-se de produtos químicos no processo (8).

Diferentes tipos de compostos, orgânicos e inorgânicos (9,10), estão sendo amplamente utilizados em pesquisas para o desenvolvimento de nanomateriais com finalidade de remediação ambiental. Nesta perspectiva, destaca-se o nitreto de carbono grafitico devido à fácil síntese, baixo custo, alta eficiência, estabilidade estrutural, relatos de ausência de toxicidade (8,11) e, por apresentar em sua forma pura, eficácia como remediador frente a diferentes poluentes emergentes por meio de adsorção e fotocatalise (12–14).

A possibilidade de associação do nitreto de carbono grafitico incorporando-se diferentes materiais destaca-se como uma técnica inovadora, agregando a estes nanocompostos novas características, por fornecer mais sítios reativos (de ambos componentes), o que propicia a adsorção de maior número de compostos (15–17). A incorporação de compostos magnéticos, em destaque óxidos de ferro, agrega ainda, a possibilidade de fácil separação de adsorventes do sistema, por remoção magnética minimizando a probabilidade de permanência de resíduos no ambiente onde serão aplicadas e propiciando a reciclabilidade do nanossorvente em reações futuras (17,18).

Portanto, nanocompostos de nitreto de carbono dopados com óxido de ferro tornam-se uma ferramenta em potencial para remediação ambiental com amplo espectro de atuação, podendo ser aplicados a diferentes resíduos, dentre estes, poluentes emergentes.

Nesta perspectiva, o presente trabalho propõe a síntese de nitreto de carbono grafitico, utilizando-se de dois precursores simultaneamente (melamina e ureia), os quais não possuem registro de utilização prévia na proporção proposta. E, posteriormente, associar este nanomaterial ao óxido de ferro por três diferentes metodologias de síntese, sendo duas inovadoras, buscando avaliar os nanomateriais quanto à sua potencialidade para degradação de um tipo de poluente emergente (azul de metileno) e, averiguar sua possível toxicidade aguda em peixe zebrafish.

1.1 POLUENTES EMERGENTES

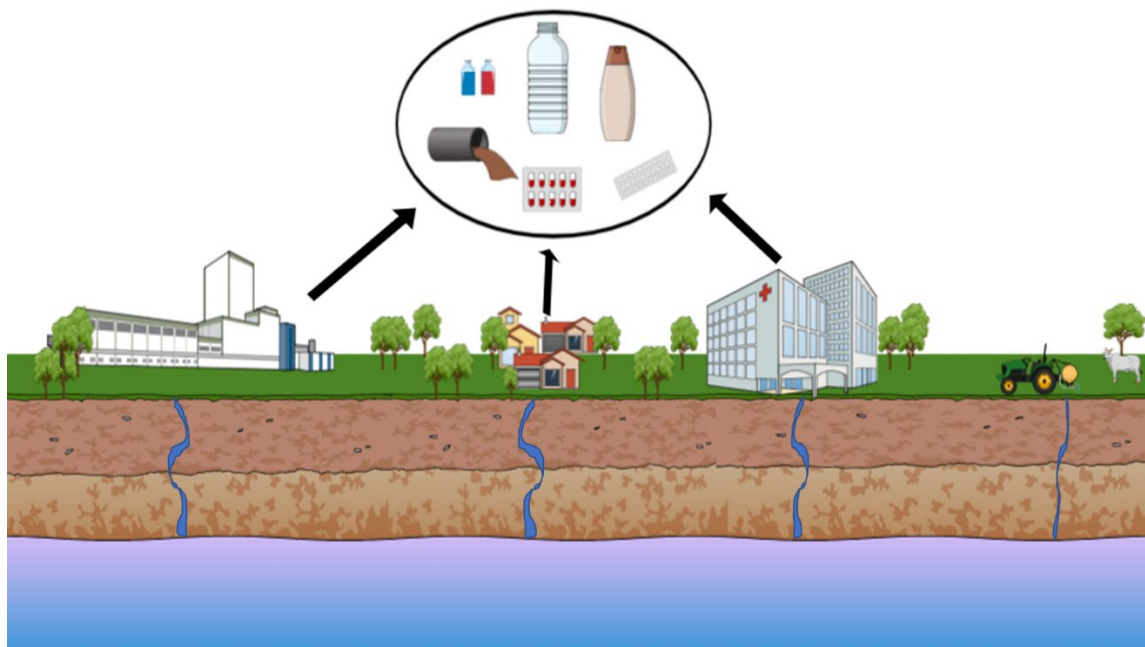
É evidente a preocupação mundial com danos ambientais e doenças/alterações metabólicas decorrentes do contato de animais/humanos com compostos químicos presentes na água e alimentos, oriundos de efluentes industriais e/ou domésticos. E nesta perspectiva, os poluentes emergentes são alvo de grande preocupação. Segundo Sauv e e Desrosiers (19), são considerados poluentes emergentes:

“produtos químicos ou materiais de ocorrência natural, fabricados ou produzidos pelo homem, que foram descobertos ou são suspeitos de estar presentes em vários compartimentos ambientais e cuja toxicidade ou persistência provavelmente altere significativamente o metabolismo de um ser vivo”.

Neste contexto, vários compostos podem ser enquadrados como poluentes emergentes, sendo que as indústrias podem ser consideradas o meio de maior introdu o destes, principalmente os nomeados como “disruptores endócrinos” (que atuam como agonistas ou antagonistas de hormônios), seja na forma de resíduos ou em embalagens (20). Muitos resíduos, mesmo após tratamento, podem persistir, pois os métodos tradicionais de tratamento de água e efluentes não possuem eficácia total e, muitas vezes, podem gerar poluentes secundários pelo uso de produtos químicos no processo (21). A Figura 01 apresenta de forma esquemática as principais fontes de poluentes emergentes e

suas possíveis origens a partir de resíduos industriais, domésticos e de agrodefensivos utilizados na pecuária/agricultura.

Figura 01 – Principais fontes de poluentes emergentes.



Fonte: a autora.

Dentre os diversos tipos de poluentes, os corantes destacam-se por serem um dos maiores agentes poluidores da água, muitos não possuindo capacidade de biodegradação, podendo apresentar toxicidade (22). Sua utilização foi ampliada de forma expressiva com o desenvolvimento industrial (23), com destaque para indústrias têxteis que utilizam para diversas finalidades, tais como coloração de materiais acrílicos, lã, fibras e seda (24). Estes compostos podem permanecer nos efluentes industriais, mesmo após tratamento e serem lançados em corpos d'água, propiciando o contato com o meio ambiente, o que pode ocasionar danos ao mesmo e à saúde (22).

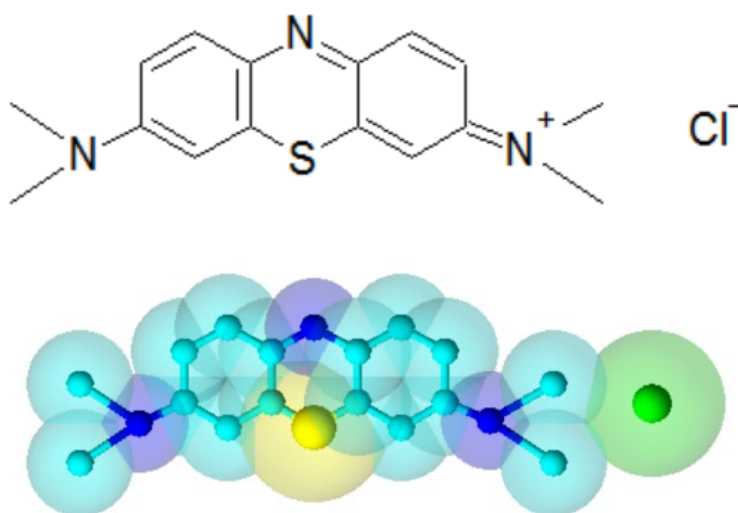
Alguns corantes utilizados na indústria podem persistir no ambiente promovendo alterações biológicas, tal como o corante Rosa de bengala (4,5,6,7-tetracloro-20,40,50,7'-tetraiodofluoresceína), considerado prejudicial à saúde e ao meio ambiente, mesmo em concentrações diluídas (8). Verde malaquita (corante de triarilmetano) é um composto utilizado na indústria têxtil, de papel e acrílica, em compostos desinfetantes e na aquicultura, apresentando potencial ação no metabolismo celular, interferindo na atividade mitocondrial (25). A anilina (fenilamina), composto orgânico ionizável, é

considerada tóxica e provém de efluentes de indústrias farmacêuticas e petroquímicas, em sua maioria (26).

Corantes utilizados em laboratórios de ensino, pesquisa e diagnóstico também podem estar associados a doenças, após contato. Mani e Bharagava relatam em sua pesquisa, dados que correlacionam o cristal de violeta (violeta de metilo), corante amplamente utilizado em diversos setores, incluindo laboratórios biológicos, a mutagênese e carcinogênese (27).

Outro corante amplamente utilizado em laboratórios de ensino, comumente empregado na indústria para tintura de algodão, madeira, fibras e seda (24,28), é o azul de metileno (tetra cloreto de metilo de metionina)(29). Este corante catiônico possui estrutura aromática heterocíclica (30) contendo cromóforo e grupos polares (31), como pode ser observado na Figura 02. Algumas pesquisas relatam que o contato com este corante, dependendo da concentração e tempo de exposição, está associado a casos de vômito, diarreia, aumento dos batimentos cardíacos, cianose e necrose em humanos (24,32). Pesquisa com roedores expostos de forma crônica ao azul de metileno, encontrou associação entre este corante e o desenvolvimento de anemias, adenoma/carcinoma do intestino delgado e linfoma maligno (33).

Figura 02 – Estrutura química do azul de metileno.



Fonte: a autora.

A possibilidade de contato com este e outros agentes poluidores emergentes eleva a chance de danos à saúde e ao ambiente e a possibilidade de persistência desses compostos, mesmo após o tratamento usual, demonstra a necessidade do desenvolvimento de técnicas e materiais com ação eficaz frente a estes compostos, garantindo segurança nos tratamentos de água e efluentes. Há que se enfatizar, que o descarte e tratamento inadequados destes efluentes podem propiciar o contato pela via ambiental. Nesta perspectiva, os nanomateriais oferecem uma oportunidade de desenvolver uma nova geração de remediadores ambientais, com alta eficiência e capacidade (34,35), em destaque, os que atuam por adsorção e fotocatalise.

1.2 ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE

1.2.1 Adsorção

A adsorção é um processo que transfere massa de poluentes (adsorvatos) de uma fase líquida, ou gasosa (36), para a superfície de um material sólido (adsorvente) (37), sendo amplamente utilizada para a remoção de poluentes em sistemas de tratamento de águas e águas residuais, devido a sua alta eficiência, fácil operação (10,36), baixo custo e fácil manutenção (37).

Os adsorventes podem ser orgânicos ou inorgânicos (10) de origem natural ou sintética, possuindo características e capacidade de adsorção específicas de acordo com sua composição. Os principais adsorventes naturais consistem em argilas, carvão, minérios e zeólitas. Os adsorventes sintéticos podem ser produzidos a partir de reagentes químicos, tais como alguns nanomateriais, ou a partir de resíduos industriais, agrícolas ou domésticos (38).

O processo de adsorção envolve a captura do adsorvato pelo adsorvente mediante processos físicos (reversíveis) ou químicos (geralmente, irreversíveis)(22), sendo os principais mecanismos envolvidos apresentados na Tabela 01.

Tabela 01 – Mecanismos de adsorção.

| Mecanismos de adsorção | Descrição |
|---------------------------|---|
| Adsorção física | Interação entre adsorvato e adsorvente ocorre por ligações fracas, tais como ligações de hidrogênio, força de Van der Waals ou interações hidrofóbicas. |
| Interações eletrostáticas | Atração entre íons de carga oposta da superfície do adsorvato e adsorvente. |
| Interações π | Interação entre espécies com muitos elétrons π (chamados de sistemas π , como anéis aromáticos) e outra espécie contendo elétrons π . |
| Troca iônica | Mecanismo de adsorção que envolve troca de íons com mesma carga entre adsorvato e adsorvente. |
| Complexação de superfície | Ligação direta entre adsorvato e superfície do adsorvente. |
| Precipitação | Formação de sólido em solução ou superfície quando íons do adsorvato interagem com um grupo funcional da superfície do adsorvente; isso pode ocorrer devido a uma alteração de pHs. |

Fonte: A autora. Adaptado de Chua et al. (10) e Yoo et al. (9).

1.2.1.1 Fatores que interferem na adsorção

1.2.1.1.1 pH

O processo de adsorção sofre interferência direta da carga elétrica da superfície do adsorvente e do adsorvato. Desta forma, alterações no pH podem interferir nestas cargas e no processo de adsorção, pois os grupamentos químicos presentes na superfície destes compostos podem se associar a prótons da solução, ficando carregados positivamente ou, perder prótons para a solução, ficando carregados negativamente. Este parâmetro, portanto, determina a possibilidade ou não de interações entre adsorvente e adsorvato, pois para interação, suas cargas devem ser opostas (36).

1.2.1.1.2 Temperatura, tempo de contato e agitação

A temperatura, o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e a velocidade de agitação do sistema são fatores que também interferem na eficiência do processo de adsorção (39), afetando a capacidade e a velocidade de adsorção (36).

Elevação de temperatura durante o processo pode propiciar aumento de energia cinética de corrente da mobilidade do adsorvato, interferindo em sua taxa de difusão do intrapartícula, solubilidade e potencial químico, o que altera a capacidade de adsorção realizada pelo adsorvente (36), sendo esta elevação da potencialidade de ocorrência para processos endotérmicos de adsorção (22).

1.2.1.1.3 Propriedades do adsorvato e do adsorvente

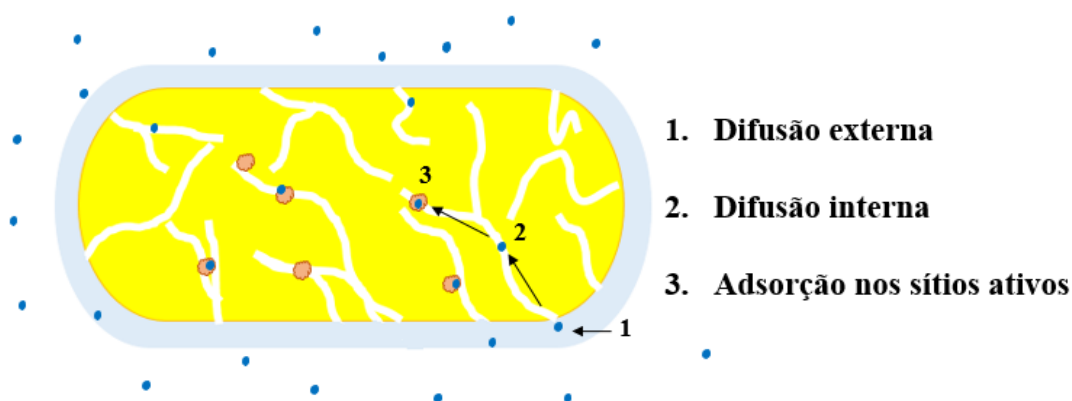
Dentre alguns fatores que contribuem para a melhor eficiência dos adsorventes estão, tamanho da partícula (39), porosidade do material (número, tamanho, formato e volume dos poros) (40), área superficial (41) e os grupos funcionais presentes em sua composição, que serão os responsáveis pela atração dos adsorvatos (poluentes, por exemplo) (9).

Em relação ao adsorvato, os fatores que mais influenciam estão correlacionados a sua polaridade, tamanho molecular, solubilidade e acidez ou basicidade (36).

1.2.1.2 Modelos cinéticos lineares de adsorção

O estudo da cinética de adsorção propicia informações correlacionadas à performance do adsorvente utilizado, à razão de adsorção e ao mecanismo de transferência de massa. Segundo Wang & Cuo (37), a cinética de adsorção da transferência de massa ocorre em três etapas (Figura 03), onde: inicialmente, por difusão externa (Etapa 1), o adsorvato se difunde pela fase líquida até o adsorvente; posteriormente, ocorre a difusão interna (Etapa 2), onde o adsorvato se difunde para dentro dos poros do adsorvente; finalmente, o adsorvato liga-se aos sítios ativos presentes no adsorvente (Etapa 3).

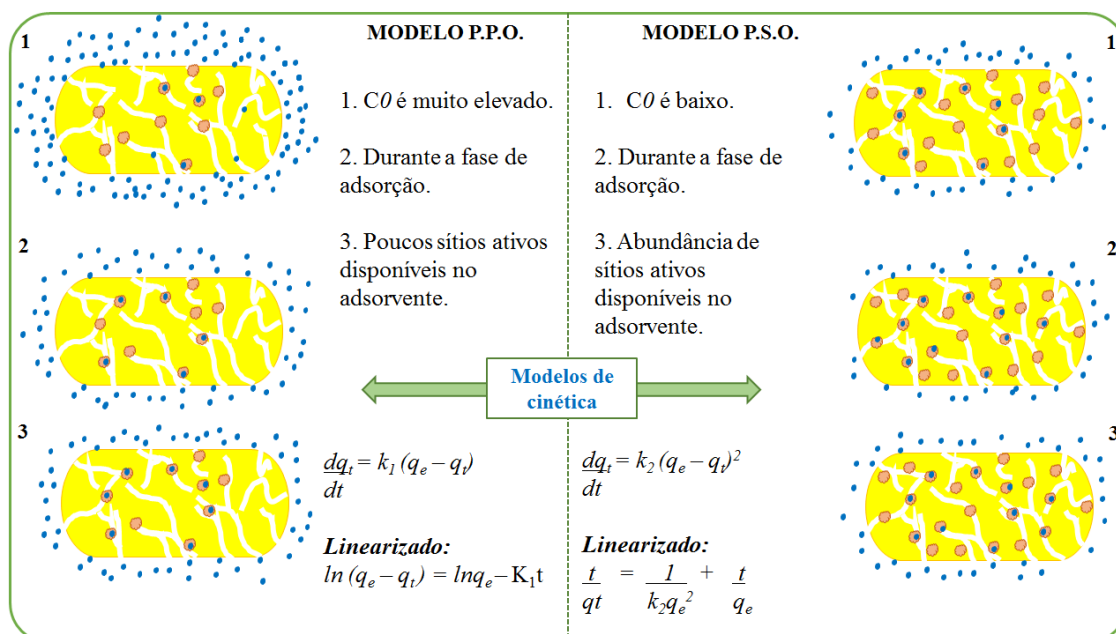
Figura 03 – Etapas da transferência de massa da adsorção.



Fonte: a autora. Adaptação de Wang & Cuo (37).

Existem diferentes modelos de cinética que explicam os processos de adsorção e são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção (36), dentre eles, os mais empregados são os modelos de pseudo-primeira ordem (P.P.O.) e pseudo-segunda ordem (P.S.O.), cujas formas de atuação e equações encontram-se sumarizados na Figura 04.

Figura 04 – Modelos cinéticos lineares.



Fonte: a autora. Adaptação de Wang & Cuo (37). Legenda: C_0 = concentração inicial do adsorvato; q_t = quantidade de adsorvato adsorvida em um determinado tempo; q_e = capacidade de adsorção em equilíbrio; k_1 = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem; k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem; t = tempo.

Dentre os dois modelos cinéticos lineares apresentados nesta Figura, o modelo que mais se aplica aos nanomateriais do presente trabalho é o modelo cinético linearizado de pseudo-segunda ordem (42–47). Este modelo é descrito pela seguinte equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

Após integração, a equação será (37):

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$$

Para cálculo dos parâmetros para análise, a equação é linearizada (42–47):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . Se o modelo cinético de pseudo-segunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1.

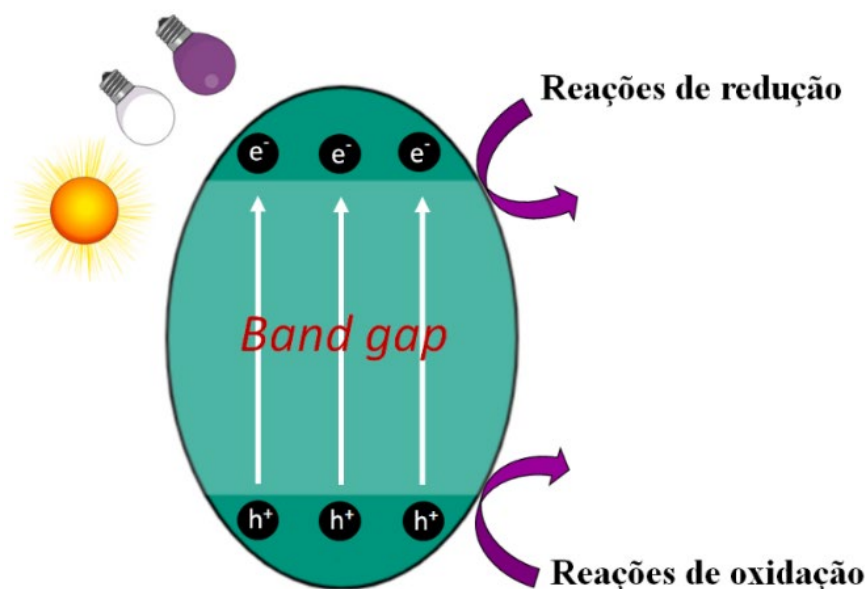
1.2.2 Fotocatálise

A fotocatalise é uma tecnologia que permite a degradação de poluentes orgânicos presentes em ambiente aquoso, sendo um processo que utiliza uma fonte luminosa para ativação (radiação ultravioleta, visível ou solar) e a atuação de um agente fotocatalisador (44), o qual não sofre alterações estequiométricas durante a reação (48). Diferentes compostos podem ser utilizados com esta finalidade, de diferentes características, tal como TiO_2 (49), ZnO (50), Fe_3O_4 (51) e $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (52–55).

O processo ocorre quando a radiação ativa o fotocatalisador a nível atômico, promovendo a migração de elétrons (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), produzindo os chamados “buracos” (h^+) (56), como esquematizado na Figura 05. Esta formação do par elétron/buraco ocorre porque durante a fotocatalise, o fotocatalisador absorve energia igual ou superior à energia do *band gap* (que é a quantidade de energia necessária para que o e^- efetue a transição de banda), promovendo a excitação dos elétrons (57). São estas diferentes cargas elétricas geradas pelo par e^-/h^+ ,

bem como sua menor taxa de recombinação, que promovem a produção das formas reativas de oxigênio. Estas, por sua vez, atuam por oxidação/redução sobre os poluentes (44), que são degradados, produzindo formas menos tóxicas ao meio ambiente, por exemplo em CO₂ e H₂O (14,18,58).

Figura 05 – Esquema geral de fotocatalise.



Fonte: a autora.

Os materiais com potencialidade para atuação como fotocatalisadores, utilizando-se de luz visível ou solar, devem possuir um *band gap* maior que 1,23 eV, para superar o caráter endotérmico da água, e menor que 3,1 eV para absorver luz na faixa visível (59). A recombinação do par e^-/h^+ é um processo importante para os materiais que agem como fotocatalisadores, pois uma recombinação rápida, pode culminar em um processo fotocatalítico de baixa eficiência (44).

Segundo Xu et al. (61), melhor atividade fotocatalítica, utilizando-se a faixa de luz visível, está correlacionada à capacidade de absorção da luz nesta faixa, eficiente separação do par e^-/h^+ e supressão da recombinação dos mesmos. Desta forma, algumas estratégias podem ser feitas permitindo uma menor recombinação, tal como a associação entre fotocatalisadores (58,60).

1.2.2.1 Cinética de fotocatalise associada a fotocatalisadores

O mecanismo de cinética mais associado aos fotocatalisadores de composição correlata a este trabalho atuando sobre compostos orgânicos (62), é o mecanismo linear de primeira ordem (52,61,63). Este modelo, também denominado “mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood*”(48), descreve a degradação fotocatalítica incluindo o efeito de sorção. Segundo Loghambal et al. (64), neste modelo os reagentes são adsorvidos nos sítios ativos antes do início da reação. A expressão que explica a cinética dos processos catalíticos é dada por (64,65):

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC}$$

Onde C é a concentração do poluente em um tempo determinado, K é o coeficiente de adsorção do poluente, k_r é a constante da taxa de reação, r representa a taxa de reação que é alterada com o tempo t .

A razão de fotodegradação dos compostos orgânicos segue a cinética de primeira ordem, sendo a equação reduzida para :

$$\frac{dC}{dt} = -k_r KC$$

Sendo $k_1 = k_r K$ é a constante cinética aparente de primeira ordem, a equação passa a ser:

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C$$

Com a finalidade de linearizar a relação concentração/tempo, a equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -k_1 t$$

Onde C_t é a concentração de adsorvato em um determinado tempo (t) e C_0 é a concentração inicial do adsorvato.

Desta forma, quando o log da concentração normalizada de (C_t/C_0) é traçado em função do tempo (t), a constante k_1 (também chamada de k_{app}) é determinada pela inclinação do melhor ajuste linear (64,66). Ao se comparar a ação de fotocatalisadores

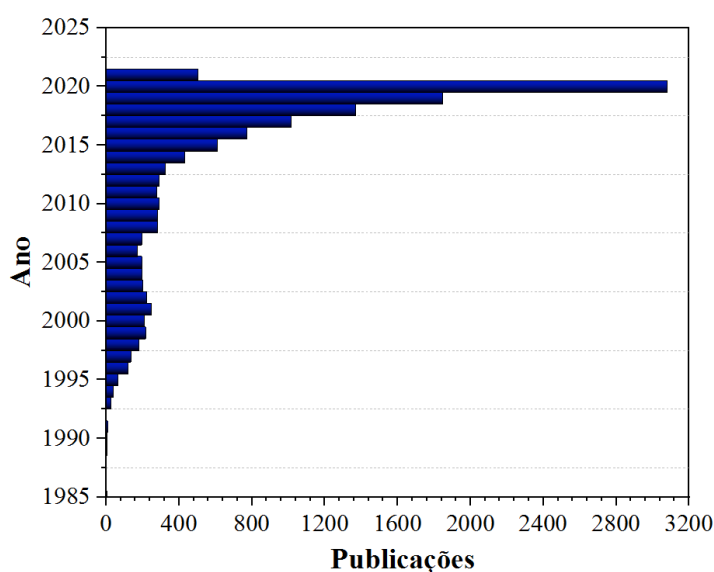
sobre algum poluente, valores de k_1 elevados indicam melhor eficiência fotocatalítica, correlacionada ao aumento da degradação com o aumento tempo (64,67).

1.3 NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO (g – C₃N₄)

Com o avanço da nanotecnologia nas diversas áreas do conhecimento (1–3,68), surgiu a possibilidade de desenvolver novos materiais para atuação na remediação de poluentes ambientais diversos (69,70), os quais, muitas vezes, persistiam após os tratamentos usuais de água e efluentes. Estes avanços possibilitam a melhoria nos processos convencionais (6,71) e contribuem para minimizar danos à saúde e ao meio ambiente (6–8,72).

Primeiramente mencionado em 1834, onde foi denominado de *melon* (73) , o nitreto de carbono grafítico ganhou destaque apenas nas últimas décadas, o que pode ser demonstrado pelo número crescente de publicações (Figura 06) com pesquisas evidenciando suas inúmeras vantagens tais como: fácil síntese, matérias-primas com baixo custo, alta eficiência, estabilidade estrutural, baixa toxicidade (74) e, por apresentar em sua forma pura, eficácia como remediador frente a diferentes poluentes emergentes (73,75).

Figura 06 – Número de publicações com o termo “carbon nitride” entre 1973 e 2021 (Organizado pela autora).

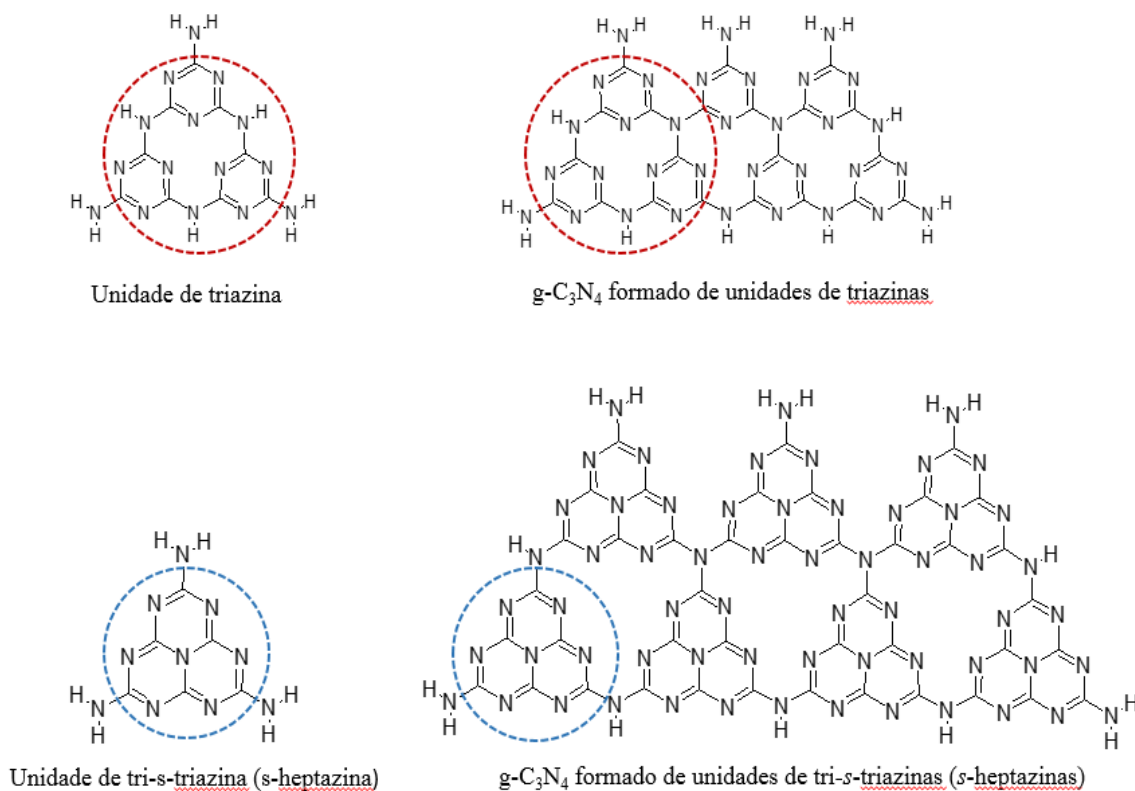


Fonte: Scopus (Disponível em: <Scopus.com> Acesso em 25/01/2021).

O nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) é um polímero orgânico livre de metal (54), de composição química rica em nitrogênio e carbono (Figura 07), potencial capacidade de adsorção e degradação fotocatalítica de diferentes poluentes (14,67).

Entre os vários alótropos, o nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) possui uma rede de carbonos e estruturas π conjugadas com sp^2 , semelhantes a um grafeno (76), porém, formado por unidades de triazina (77) ou tri-*s*-triazina (*s*-heptazina) (77,78), conforme Figura 07, cuja proporção depende das matérias-primas utilizadas e do processo de condensação durante a síntese. Estes monômeros agregam-se, durante a síntese, produzindo camadas contendo átomos de carbono intercalados com nitrogênio em redes estendidas, que são conectadas entre si por átomos de nitrogênios na região terminal, formando uma estrutura com múltiplas camadas (79). Além disso, o $g-C_3N_4$ pode apresentar hidrogênio residual em regiões consideradas “defeitos” e em regiões terminais da superfície, conferindo propriedades químicas diferentes ao material (79–82), tais como melhoria do processo de catálise por realocação de elétrons na superfície (73).

Figura 07 – Aspecto estrutural do $g-C_3N_4$.



Fonte: a autora.

As fortes ligações covalentes entre átomos de carbono e nitrogênio fornecem a característica de alta estabilidade química e alta estabilidade térmica do g-C₃N₄, impedindo sua fotocorrosão sobre luz visível e, desta forma, contribuindo para atuação fotocatalítica (50,67,83). Além disso, sua estrutura porosa e ampla superfície constituídos por frações sp² π-conjugadas e aminas primárias/secundárias/terciárias melhoram a afinidade adsorvente-adsorvato por meio do acoplamento de elétrons π-π, ligações eletrostáticas e de hidrogênio, melhorando a performance deste nanocomposto na remoção de poluentes (73,84,85). A estrutura π-conjugada é responsável pelas propriedades ópticas do g-C₃N₄, o qual é considerado um composto semiconductor com uma *band gap* entre 1.5 - 2.70 eV, sendo esta uma característica desejável para sua aplicabilidade em processos fotocatalíticos (61,79,86,87), favorecendo a migração de fótons de baixa energia (460 – 827 nm) (44,86), o que permite que o processo de degradação de poluentes (que ocorre por fotocatalise) possa ocorrer em ambiente similar ao natural (14,88).

1.3.1 Atuação do g-C₃N₄ por adsorção e fotocatalise

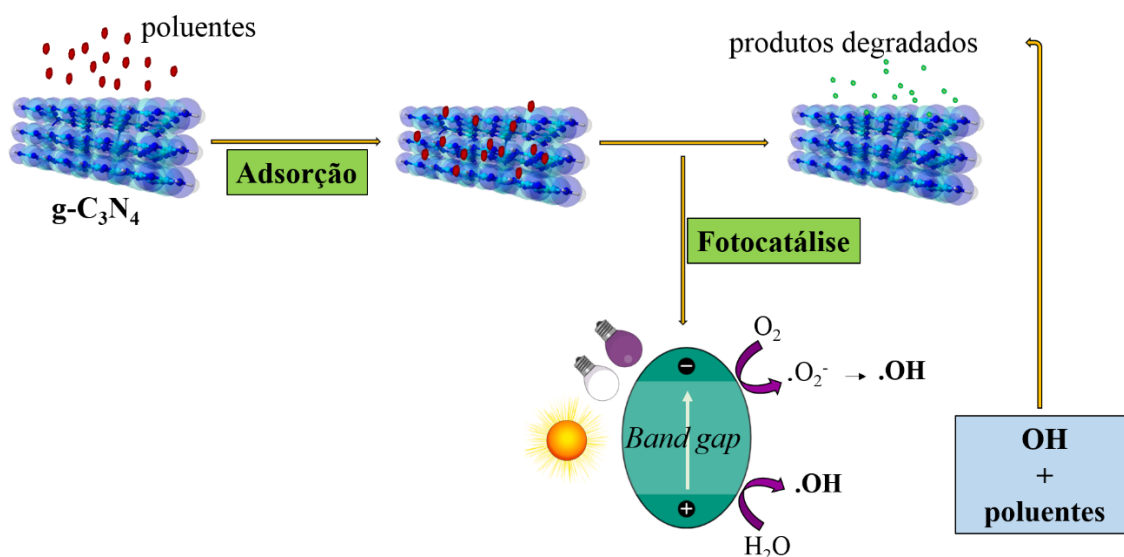
O nitreto de carbono (C₃N₄) é um nanocomposto com potencial capacidade de adsorção de diferentes compostos (67) e fotocatalise (89). As fortes ligações covalentes entre os carbonos e nitrogênios presentes, fornecem a característica de alta estabilidade química e térmica sob luz visível, impedindo a fotocorrosão, fato que poderia diminuir sua atividade catalítica (50,90).

A potencialidade remediadora decorre grandemente de sua ação fotocatalisadora (54,87), cujas propriedades estruturais podem ser moldadas conforme a matéria-prima selecionada e o processo de síntese, de forma a favorecer sua ação fotocatalítica (91). A fotocatalise é uma técnica que pode ser utilizada em diferentes processos de degradação de poluentes (17), com capacidade de direcionar reações catalíticas através da aplicação de irradiação de diferentes tipos de luz: solar (52,92), visível (93–95) ou ultravioleta (96). A capacidade de excitação do g-C₃N₄ por luz visível é uma das vantagens deste composto frente a outros fotocatalisadores, tais como TiO₂, ZnO e CdS (97).

No processo de degradação de poluentes, o nitreto de carbono grafítico atua conforme o esquema da Figura 08. Primeiramente, ocorre o processo de adsorção, onde

as moléculas poluentes são adsorvidas na superfície e nos poros deste adsorvente, sendo este passo de suma importância pois, estas moléculas-alvo serão as que passarão pela reação de fotocatalise (98). Em solução aquosa, a ativação do g-C₃N₄ (produzindo o par elétron/buraco após irradiação da luz) promove a oxidação de íons superficiais hidróxidos (OH⁻) ou O₂, produzindo espécies reativas de oxigênio, que principalmente incluem o radical hidroxil (\bullet OH), produzido pelos buracos na banda de valência, e radical superóxido (\bullet O₂⁻), produzido pelos elétrons acumulados na banda de condução (99). Tipicamente, a degradação de poluentes orgânicos pode ocorrer através destes radicais, culminando com uma decomposição inicial em fragmentos menores, e posterior formação de moléculas menores, produzidas com a mineralização em formas não-tóxicas (56,100).

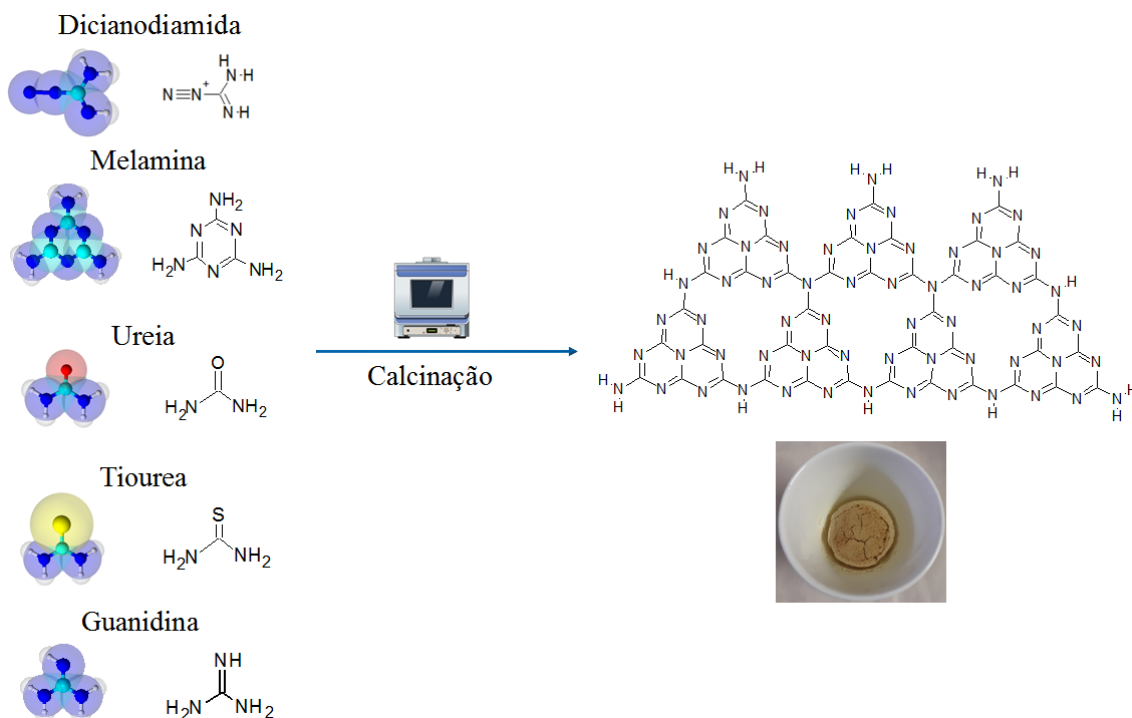
Figura 08 – Esquema geral do mecanismo de atuação do g-C₃N₄ na degradação de poluentes.



Fonte: a autora.

1.3.2 Precursores químicos para síntese de g-C₃N₄

Diferentes reagentes podem ser utilizados como precursores para produção de nitreto de carbono (101), desde que possuam os requisitos estruturais em sua molécula (presença dos elementos químicos nitrogênio e carbono) (73), como apresentado na Figura 09, os quais possibilitarão a formação do nitreto de carbono por condensação, geralmente utilizando-se de processos de aquecimento (calcinação) (102).

Figura 09 – Exemplo de possíveis precursores para o g-C₃N₄.

Fonte: a autora.

A definição do precursor do g-C₃N₄, associada à temperatura de síntese/razão de aquecimento, é de extrema importância para a porosidade (74,103) e morfologia da estrutura polimérica formada (85), que pode se apresentar em aspectos de “nanofolhas” (104), “nanohastes” (105), “nanotubos”(106), “nanoflocos”(106), como apresentado na Figura 10, sendo estes fatores associados à potencialidade fotocatalisadora (74,106).

Figura 10 – Morfologias possíveis do nitreto de carbono.



Fonte: a autora. Baseada em Dong et. al (106).

A possibilidade de utilização de diferentes matérias-primas para sua síntese, sendo as mesmas de relativo custo baixo e fácil aquisição, é considerada uma vantagem. Dentre os precursores químicos que já foram utilizados para a síntese de nitreto de carbono

grafítico podemos citar: guanidina e derivados (79), dicianodiamida (107,108), melamina (101,109), ureia (41,110), dentre outros.

Zhao et al. (79), sintetizaram nitreto de carbono grafítico a partir de três precursores diferentes (melamina, dicianodiamida e carbonato de guanidina), com aplicação de diferentes temperaturas de calcinação, durante 3 horas. Verificaram que o processo de polimerização em g-C₃N₄ iniciou-se à 515°C para as amostras cujos precursores foram melamina e dicianodiamida, e à 550°C quando o precursor foi o carbonato de guanidina. Todas as amostras foram analisadas quanto à potencialidade de degradação de metil orange, por 120 minutos de irradiação de luz visível, sendo os melhores resultados obtidos para as amostras sintetizadas a partir da melamina na temperatura de 600°C, cujo percentual de degradação foi de 54,67%, apresentando maior área superficial entre todas as amostras, o que contribuiu para sua eficácia fotocatalisadora.

Song et al. (111) avaliaram a atividade fotocatalisadora de g-C₃N₄, sintetizado a partir de ureia pura sob duas condições ambientais diferentes: tratamento térmico a 550°C por 4 horas em ambiente com N₂ e tratamento térmico com interrupção de N₂ a 300°C. Os nanocompostos foram avaliados frente ao poluente Rodamina, onde verificaram que o C₃N₄ produzido pelo processo com interrupção de N₂ a 300°C apresentou maior área superficial, morfologia rica em poros e degradação de 90% do poluente (32% a mais que a outra amostra), após 10 minutos de sonicação, agitação contínua no escuro por 50 minutos, e exposição por 15 minutos à irradiação de luz UV-visível (111).

Nitreto de carbono grafítico foi produzido utilizando-se melamina pura, por polimerização térmica em um tubo de quartzo com fluxo de argônio, com temperatura de 600°C por horas, para avaliar a potencialidade de degradação de rosa de bengala, com irradiação de luz ultravioleta, em pesquisa realizada por Wang et al. (8). Os pesquisadores encontraram que este nanomaterial, no ambiente com 100 mg.L⁻¹ de H₂O₂, promove a degradação de cerca de 90% deste poluente. Segundo os autores, o g-C₃N₄, nas condições ambientais mencionadas, ocorreu a formação de maior quantidade de formas reativas de oxigênio, contribuindo para a degradação deste poluente orgânico.

Dentre os possíveis precursores para síntese de g-C₃N₄, observa-se uma grande utilização de melamina e ureia, isoladamente, em diferentes pesquisas para produção deste nanomaterial, utilizando-se do processo de calcinação (85), onde o produto obtido

apresentou alto nível de polimerização, grandes números de ligações de hidrogênio e vacâncias em sua estrutura (85), itens que estão relacionados à maior potencialidade de adsorção de poluentes (111). Segundo Wang et al. (87), durante o processo de síntese por calcinação, a ureia se decompõe em amônia (NH_3) e dióxido de carbono (CO_2), fornecendo não somente nitrogênio para a síntese, mas servindo como “modelo gerador de bolhas ou poros”. Durante o processo de síntese, estes “defeitos estruturais” (poros) que ocorrem na formação do nanocomposto, por condensação incompleta de suas matérias-primas, são considerados vantajosos, pois promovem um aumento na área superficial, fornecendo mais sítios reativos para a ação frente aos poluentes e portanto, melhorando sua eficiência e também, contribuindo para facilitar o processo de associação com outros compostos e, por consequência, propiciando a melhoria da performance catalítica (67,87).

1.3.3 Associação do g- C_3N_4 a outros componentes químicos e a vantagem do uso de óxido de ferro

Apesar da eficiência comprovada do nitreto de carbono grafitico puro frente a diferentes poluentes, alguns autores destacam que um dos obstáculos para a sua melhor atuação seria o fato de apresentarem rápida recombinação do par elétron/buraco, o que poderia minimizar a performance na degradação fotocatalítica de poluentes. Desta forma, há evidências que sugerem que a dopagem do nitreto de carbono poderia melhorar este aspecto, diminuindo esta taxa de recombinação do par e^-/h^+ , o que agregaria maior potencialidade ao nanomaterial, pois com esta diminuição, eleva-se a presença de formas reativas de oxigênio no ambiente reacional, propiciando a degradação de maior percentual de poluentes (112).

O nitreto de carbono pode ser “dopado” com diferentes compostos químicos, com o objetivo de agregar novas características e potencialidades, contribuindo para melhoria de sua função remediadora (92,113,114). A combinação entre g- C_3N_4 e outros compostos também proporciona a vantagem da agregação de novas funcionalidades, incluindo ópticas (73) e magnéticas (115). O processo de dopagem do g- C_3N_4 é considerado fácil pelo seu caráter orgânico, estabilidade térmica (até 500°C) e química frente a processos de oxidação (67). Diferentes compostos já foram utilizados em associação ao nitreto de

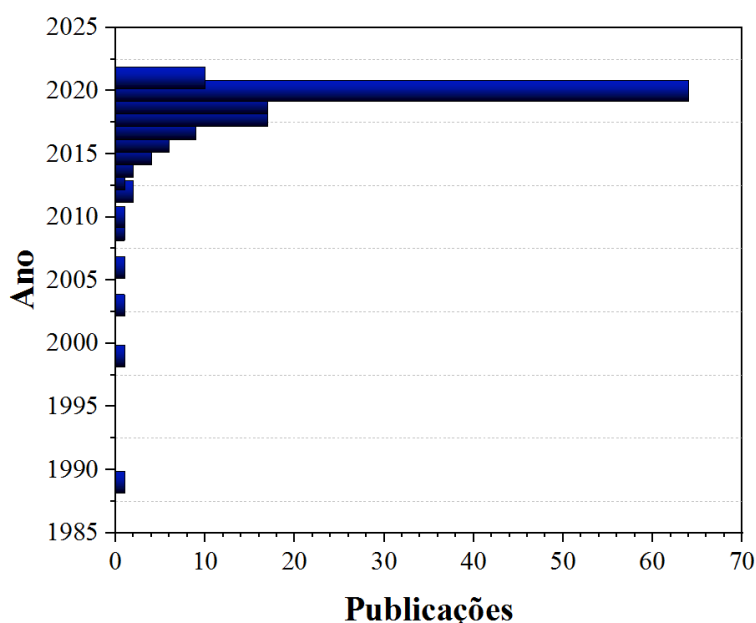
carbono grafítico com a finalidade de elevar a capacidade de ação remediadora, tais como Ag_2SO_4 (116), TiO_2 (100), ZnO (117) e Fe_3O_4 (118).

A adição de compostos de caráter magnético ao g- C_3N_4 confere vantagens tais como a melhoria da ação de adsorção/fotocatálise e possibilidade de retirada dos nanocompostos por utilização de campo magnético, garantindo o mínimo ou ausência de resíduos, bem como possibilitando sua utilização posterior, ou seja, sua reciclabilidade (71,118).

Dentre os compostos de caráter magnético que podem ser utilizados na associados ao nitreto de carbono grafítico, com objetivo de atuação na remediação ambiental, destaca-se o óxido de ferro, que oferece inúmeras propriedades consideradas vantajosas decorrentes de sua estabilidade, fácil síntese, hidrossolubilidade (119,120), baixa toxicidade (121), matérias-primas de aquisição fácil e preço relativamente baixo (122). O óxido de ferro, além das características mencionadas, agrega maior potencialidade de adsorção (4,6,42,123) e ação em fotocatalise devido principalmente ao seu baixo *band gap* que permite a rápida formação do par e^-/h^+ (51,124). Isoladamente já foram demonstradas atuações eficazes na remediação de poluentes, tais como adsorção do tolueno (4) e metais pesados diversos (6,42), bem como fotocatalise do corante azul de metileno (30) e do nitrobenzeno (124).

Como pode ser visto na Figura 11 que apresenta o número de publicações com os termos “carbon nitride and iron oxide” na plataforma de busca Scopus, é crescente o número de pesquisas com este material apontando vantagens decorrentes das propriedades relatadas e, principalmente, à característica magnética, relatando eficácia frente a metais (118) e outros poluentes orgânicos (18,125,126). Entretanto, há que se ressaltar ausência de literatura, nestas buscas, contendo pesquisas que relatam a composição química do g- C_3N_4 como a proposta no presente trabalho, bem como ausência de trabalhos que comparam metodologias de incorporação de óxido de ferro à esta composição específica.

Figura 11 – Número de publicações com o termo “carbon nitride and iron oxide” entre 1989 e 2021 (Organizado pela autora).



Fonte: Scopus (Disponível em: <Scopus.com> Acesso em 25/01/2021).

As pesquisas evidenciam aumento da potencialidade de adsorção e fotocatalisadora do nanomaterial sobre diferentes poluentes, após a incorporação de óxido de ferro ao nitreto de carbono grafítico (118,127,128).

Nitreto de carbono grafítico puro e dopado com β - Fe_2O_3 , sob diferentes concentrações, foram avaliados quanto à sua capacidade fotodegradadora do poluente orgânico Metil Orange, sob irradiação de luz visível e solar. Os resultados demonstraram que g- C_3N_4 promove a degradação de 57% de metil Orange em 4 horas de exposição, porém, maior eficácia está presente nos grupos de C_3N_4 quando dopados com este óxido, sendo a melhor concentração de 3,5% de Fe_2O_3 , que degradou aproximadamente 90% do poluente em 4 horas, sob irradiação de luz solar. A reciclabilidade dos nanocompostos dopados foi avaliada e os testes resultaram em manutenção da potencialidade e estabilidade por três ciclos consecutivos (128).

Hu et al. (67) avaliaram nanocompostos de g- C_3N_4 contendo α - Fe_2O_3 , em diferentes proporções (concentrações acima de 0,5% de α - Fe_2O_3), para avaliar a degradação de Rodamina B (RhB), utilizando luz visível no processo de fotocatalise. Os autores encontraram que o nanocomposto produzido apresentou performance

fotocatalítica 1,3 vezes maior, em comparação ao nitreto puro, para degradação da RhB. Esta melhor atuação, segundo a pesquisa, deve-se aos efeitos sinérgicos promovidos pela dopagem com óxido de ferro, que propiciaram o decréscimo no valor do *band gap*, reduzindo a taxa de recombinação dos pares elétrons-buracos fotogerados (67).

A atividade fotocatalítica do g-C₃N₄ puro e associado com β-Fe₂O₃, foi avaliada sob irradiação de luz solar e irradiação de luz visível para averiguar a capacidade de degradação de alaranjado de metila, rodamina e fenol, por Christoforidis et al. (128). Os autores observaram aumento na área superficial após a incorporação de β-Fe₂O₃ ao g-C₃N₄ e maior atividade fotocatalítica deste híbrido frente aos três poluentes testados, quando comparada ao nitreto puro (melhor performance com 3,5 wt% de β-Fe₂O₃). A melhoria na absorção da luz na região visível foi atribuída à presença do óxido de ferro, que promoveu, segundo os autores, a transferência e separação de cargas devido à diferença entre as energias da banda de valência e banda de condução, resultando em maior atividade fotocatalítica comparada ao nitreto puro. A pesquisa propõe que os buracos (h^+) fotogerados são espécies ativas responsáveis pela degradação dos poluentes no nanocomposto contendo óxido, enquanto, no g-C₃N₄ puro, a fotoatividade foi direcionada pelo h^+ e pelos $\cdot O_2^-$ produzidos. Por fim, o nanocomposto apresentou potencialidade de aplicação e estabilidade por três ciclos consecutivos de utilização, demonstrando sua possibilidade de reciclabilidade.

Pesquisas de nanocompostos contendo g-C₃N₄ associado ao óxido de ferro e outros componentes, para possível aplicação na degradação de antibióticos, foram realizadas por Mirzaei et al. (129) e Mirzaei et al. (89). Nestas, para avaliar a eficiência dos nanomateriais, realizaram testes fotocatalíticos que comprovaram sua atuação na degradação destes poluentes e testes adicionais para avaliar os produtos da degradação fotocatalítica em contato com bactérias. O objetivo foi averiguar se os mesmos continuariam com sua potencialidade antibiótica, o que indicaria a integridade de sua estrutura e não eficiência fotocatalisadora dos nanomateriais (89,129). Mirzaei et al. (129) avaliaram a toxicidade do antibiótico sulfametoxazol, após fotodegradação exercida pelo nanocomposto ZnO@g-C₃N₄ associado com Fe₃O₄, frente a bactéria *Escherichia coli*. Os resultados comprovaram que este nanocomposto diminuiu a toxicidade do antibiótico frente a este microrganismo, em níveis considerados atóxicos. Outra pesquisa realizada por Mirzaei et al. (89) avaliou a toxicidade do antibiótico amoxicilina, após fotocatalise realizada pelo nanocomposto contendo Fe₃O₄, g-C₃N₄ e Flúor, frente à *E. coli*. Os

resultados mostraram que este nanocomposto reduziu a toxicidade do antibiótico para níveis abaixo da concentração mínima inibitória.

É evidente, pelas pesquisas já existentes, que a associação destes dois nanomateriais (nitreto de carbono grafítico e óxido de ferro) potencializa a ação fotocatalisadora, além de promover maior capacidade de adsorção de um número maior de poluentes (9,13-24). A associação com compostos magnéticos possibilita a fácil separação de adsorventes do sistema e agrega a possibilidade de reciclabilidade do nanossorvente, por remoção magnética (13,18), minimizando a probabilidade de permanência de resíduos no ambiente (15,18) onde serão aplicadas. Portanto, nanocompostos de nitreto de carbono dopados com óxido de ferro tornam-se uma potencial ferramenta de remediação de amplo espectro de atuação, podendo ser aplicados a diferentes resíduos.

1.3.4 Toxicidade dos nanomateriais propostos e uso do zebrafish como modelo biológico para avaliação da toxicidade

O nitreto de carbono grafítico, puro ou associado a outros compostos, possui várias publicações que relatam como uma das principais vantagens deste nanomaterial a biocompatibilidade (96,118,125,130,131). Dentre as pesquisas que apresentam testes de toxicidade realizados, há relatos com resultados diversificados, em diferentes modelos biológicos, principalmente estudos com células humanas (132–135).

Dong et al. (132) avaliaram a potencial toxicidade de amostras de g-C₃N₄, contendo em sua composição estrutural triazina e amostras contendo tri-*s*-triazina (*s*-heptazina), frente a células epiteliais de carcinoma de pulmão humano (A549), em diferentes concentrações. Os resultados encontrados demonstram que ambos os materiais possuem efeito citotóxico dose-dependente, sendo que o nitreto composto por triazina possui maior toxicidade, exibindo potencialidade de inibir a viabilidade celular em 90% na concentração de 100 µg.mL⁻¹ e, ambas as composições promovem inviabilidade celular total em concentrações entre 400 e 500 µg.mL⁻¹, em 24 horas de exposição a 37°C sob atmosfera com CO₂.

Estudo realizado por Gu et al. (133) investigou os possíveis danos estruturais em uma proteína repressora de *E.coli* (PDB 1LMB), após contato com nanofolhas de g-C₃N₄,

objetivando averiguar as possíveis consequências estruturais desta interação, utilizando de simulações de dinâmica molecular a nível atômico. Os resultados mostraram que esta proteína, considerada proteína modelo para averiguação de interações com nanomateriais, após contato com o g-C₃N₄, não sofreu alterações estruturais e sugeriram que este nanomaterial possui biocompatibilidade para aplicações em dispositivos biomédicos.

Avaliação de possível toxicidade de quantum dots de g-C₃N₄ em nematoide (*Caenorhabditis elegans*) foi realizada por Li et al.(134), nas concentrações entre 1 e 100 mg.L⁻¹. A pesquisa encontrou que este nanomaterial aumentou a taxa de bombeamento da faringe, o comprimento corpóreo e a expectativa de vida destes animais, de maneira dependente da concentração, após 24 horas de exposição. Não houve alteração na taxa de postura dos ovos e mobilidade corporal. Os resultados concluíram que os nanomateriais não mostraram toxicidade para este organismo.

Davardoostmanesh et al.(135) realizaram o fracionamento eletroforético de g-C₃N₄ e estudaram o efeito da menor fração coletada sobre células humanas. O nanomaterial demonstrou toxicidade (CI 50 – concentração máxima inibitória - de 27,0±4,2 µg.mL⁻¹ após 48 horas) contra linhagem de célula do carcinoma ósseo humano (SAOS-2), na ausência de fonte de luz externa em comparação com o g-C₃N₄ sem fracionamento (CI 50 de 104,0±8,5 µg.mL⁻¹ após 48 horas). Entretanto, nos testes de citotoxicidade em células normais HFF, estes nanomateriais (fracionado e não fracionado) não apresentaram diferença significativa de viabilidade em comparação ao grupo controle, expostos às concentrações entre 12,5 e 200 µg.mL⁻¹ durante 48 horas.

Em relação ao óxido de ferro de caráter magnético, isoladamente, devido à sua aplicabilidade em área biomédica crescente (136–139), existem abundantes estudos que comprovam sua biocompatibilidade com células humanas e de mamíferos roedores, associada, segundo pesquisas, ao tamanho da nanopartícula, à possível presença e tipo de revestimento de superfície e à concentração aplicada (121,137,139,140). Abordando sobre óxido e a influência de revestimentos, pesquisa realizada por Liu et al. (139) encontrou ausência de mutagenicidade em *Salmonella typhimurium*, ausência de aberrações cromossômicas em testes *in vitro* com células de pulmonares de hamsters e ausência de micronúcleos em eritrócitos de roedores, quando expostas a nanopartículas de óxido de ferro magnético com tamanho de 10 nm associadas ao poli (etileno imina),

na concentração de $20 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Entretanto, esta nanopartícula associada ao poli (etileno glicol) mostrou resposta mutagênica nas cepas bacterianas.

Em se tratando de nanomateriais com a composição específica em $\text{g-C}_3\text{N}_4$ associado a óxidos de ferro magnéticos, similar ao deste trabalho, há carência de relatos científicos que abordem toxicidade. Pesquisa realizada por Feng et al. (141) desenvolveu nanoplataformas com $\text{g-C}_3\text{N}_4$ cobertas com nanoesferas de Fe_3O_4 , associada ao polietilenoglicol (PEG), para aplicação terapêutica contra células tumorais HeLa, onde verificaram morte celular das células incubadas com os nanomaterais ($500 \mu\text{g.mL}^{-1}$), por 24 horas, após aplicação de um campo magnético externo e irradiação. Adicionalmente avaliaram a citotoxicidade em células de fibroblastos L929, nas concentrações entre 0 e $800 \mu\text{g.mL}^{-1}$ e não encontraram alterações na viabilidade celular; realizaram teste para averiguar hemólise em sangue de roedores e observaram que a mesma ocorreu acima de $500 \mu\text{g.mL}^{-1}$, fato considerado positivo pelos autores.

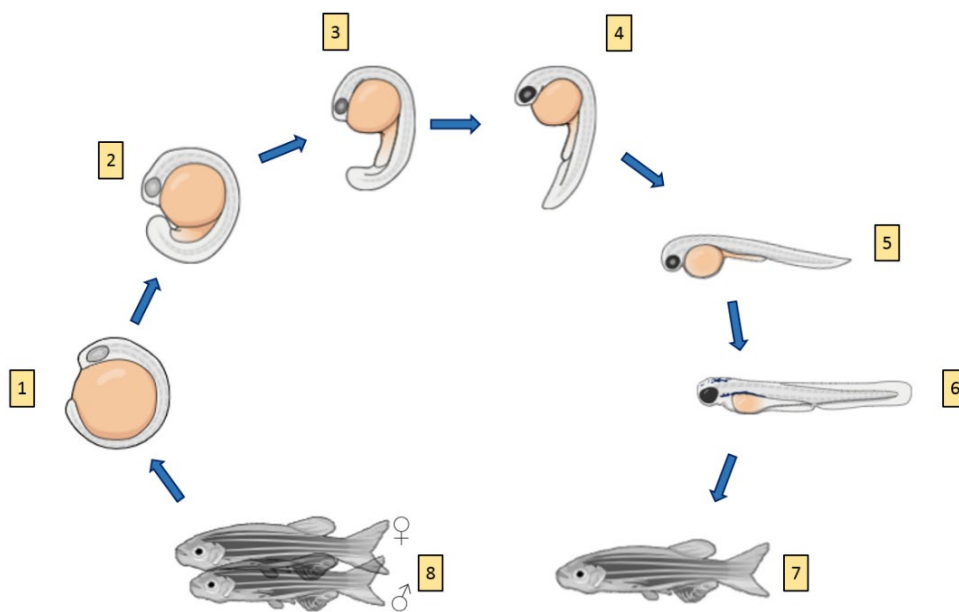
1.3.4.1 Modelo biológico zebrafish (*Danio rerio*) para estudos de toxicidade de nanomateriais

O zebrafish (*Danio rerio*) é um peixe teleósteo que vêm sendo amplamente utilizado em testes para avaliação da toxicidade aguda e crônica de diferentes nanomateriais (142–144), além da possibilidade de avaliação da potencialidade teratogênica (145). Este animal possui a vantagem de possuir 70% de seus genes ortólogos aos dos seres humanos, o que possibilita conclusões seguras relacionadas à potencial toxicidade de um nanomaterial (146).

Testes avaliando a embriotoxicidade de nanomateriais em zebrafish foram aprovados pelo REACH-EU (Registro, Avaliação, Autorização de Produtos Químicos na União Europeia), devido à sensibilidade deste animal em evidenciar toxicidade (147). Estes testes analisam o desenvolvimento embrionário de zebrafish, sendo de fácil execução devido às características dos ovos, tal como robustez, fácil manipulação, grande número por postura, transparência óptica (148) possibilitando uma análise visual em microscopia de luz e acompanhamento das fases do desenvolvimento embrionário (145). O desenvolvimento é consideravelmente rápido, como pode ser visto no esquema da Figura 12, onde a embriogênese é finalizada em 72 horas, organogênese em 96 horas e,

finalmente, a fase adulta inicia-se por volta de 3 meses (148). Estas características tornaram este animal um modelo experimental amplamente utilizado para estudos toxicológicos (149).

Figura 12 – Esquema do ciclo de vida de zebrafish (sem córion).



Fonte: a autora. Baseado em Haque et al. (148). Legenda: (1 a 4) - pós-fertilização até 24 horas; (5 e 6) - fase entre 35 e 72 horas; (7) animal adulto com cerca de 3 meses e; (8) - casal de adultos.

Em relação ao modelo biológico zebrafish, há uma carência de relatos que avaliem toxicidade do nanocomposto g-C₃N₄ contendo óxido de ferro magnético (Fe₃O₄). Existem relatos de pesquisas das formas isoladas destes nanomateriais (145,148,150,151).

Pesquisa realizada por Zhu et al. (150) avaliaram embriões de zebrafish expostos a nanopartículas de óxido de ferro (α -Fe₂O₃) e encontraram resultados que comprovam toxicidade aguda e mortalidade embrionária em concentrações maiores ou iguais a 10 mg.L⁻¹. Kovrižnych et al. (145) avaliaram a toxicidade aguda de 31 diferentes nanopartículas sobre zebrafish durante os estágios iniciais e na fase adulta. Encontraram valor de concentração letal (CL 50) acima de 1600 mg.L⁻¹ para óxido de ferro (Fe₂O₃) em contato com ovos e animais adultos expostos no período de 48 e 96 horas e ausência de teratogenicidade. Estudo realizado por Jurewicz et al.(152) averiguou a toxicidade de magnetita (Fe₃O₄), conjugada ao vermelho congo e puro, em embriões/larvas de

zebrafish, nas concentrações de 100 a 800 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ durante 96 horas. Encontraram que a forma conjugada possui 20% mais efeitos tóxicos que a forma pura, na maior concentração, relacionando à mortalidade, atraso no desenvolvimento na fase larval, entretanto, nenhuma má formação foi observada em ambos.

Em se tratando do g- C_3N_4 , He et al. (151) avaliaram o desenvolvimento embrio/larval de peixes zebrafish expostos a este composto, em ambiente com incidência de luz solar simulada para promover a geração de espécies reativas de oxigênio, nas concentrações de 0 a 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os resultados encontrados demonstraram ausência de toxicidade aguda nos ovos expostos a todas as concentrações, decorrente da proteção coriônica, e alguns ferimentos nas formas larvais expostas a concentrações acima de 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A alta potencialidade de atuação em remediação ambiental deste nanocomposto, associado ao número de pesquisas afirmando segurança de uso em relação à toxicidade do nitreto de carbono e do óxido de ferro nas formas isoladas, bem como escassez de referenciais bibliográficos que comprovem a atoxicidade do g- C_3N_4 associado ao Fe_3O_4 , demonstram a evidente necessidade de comprovação deste parâmetro, garantindo maior segurança à sua utilização, junto à área de aplicação proposta.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar nanomateriais de nitreto de carbono grafitico, a partir de melamina e ureia, e associá-los ao óxido de ferro, comprovando suas composições por caracterizações estruturais e magneto-ópticas, bem como toxicidade aguda, para fins de aplicação em remediação ambiental.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a condição do sistema da síntese do nitreto de carbono grafitico.

- Sintetizar nitreto de carbono grafítico utilizando-se de dois precursores: melamina e ureia.
- Incorporar nanopartículas magnéticas ao nitreto sintetizado, utilizando-se três metodologias de síntese: método solvotérmico com poliol, coprecipitação com hidróxido de amônio e coprecipitação com ureia.
- Realizar testes de caracterização para avaliação e confirmação da composição e de aspectos que estejam associados a nanomateriais que realizam adsorção e fotocatalise.
- Averiguar a capacidade de adsorção e a atividade fotocatalítica, dos nanomateriais produzidos, frente ao corante azul de metileno.
- Avaliar a toxicidade aguda dos nanomateriais sintetizados em modelo biológico zebrafish.

3 METODOLOGIA

3.1 DELINEAMENTO DA PESQUISA EXPERIMENTAL

Para atender aos objetivos propostos, o presente estudo foi delineado em etapas que são apresentadas a seguir:

SÍNTESE DE NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO

- Definição da condição de execução da síntese.
 - Definição dos precursores químicos.
 - Síntese de nitreto de carbono grafitico.

INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE FERRO AO NITRETO

- Síntese solvotérmica com poliol.
- Coprecipitação com hidróxido de amônio.
 - Coprecipitação com ureia.

CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS

- Difração de Raios X.
- Microscopias Eletrônicas e Espectroscopia de Dispersão em Energia.
 - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X.
- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.
 - Área de superfície e Sistema de Porosimetria.
 - Análise do Potencial Zeta.
 - Magnetometria de Amostra Vibrante.
 - Espectrometria de Absorção Atômica.
- Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Visível e Determinação do *band gap*.
 - Fotoluminescência.

TESTES DE EFICIÊNCIA NA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO

- Teste de adsorção.
- Teste de fotocatalise.

AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DOS NANOMATERIAIS

- Toxicidade aguda em zebrafish.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL REALIZADA

3.2.1 Definição da condição de execução da síntese (sistema fechado ou aberto)

Ensaio preliminares para execução deste presente trabalho, avaliando a síntese de g-C₃N₄ a partir da melamina e ureia associados, com metodologia utilizando sistema aberto (cadinho sem tampa) durante o processo de síntese, encontraram rendimentos consideravelmente baixos. Este fator, associado a poucos relatos científicos abordando a influência específica desta condição no processo de síntese (75), incentivaram a

realização de um estudo para avaliar o efeito destes dois fatores (sistema/cadinho fechado e sistema/cadinho aberto) sobre o rendimento obtido (resposta de interesse). Desta forma, utilizou-se os dois precursores (melamina e ureia) separadamente, para averiguar o efeito das condições do sistema individualmente em cada precursor, através de um planejamento fatorial 2^2 , com orientações obtidas pela obra Barros Neto et al. (153).

3.2.1.1 Planejamento do experimento fatorial 2^2

O experimento foi executado mantendo-se as condições ambientais de síntese (equipamento - mufla, temperatura – 550°C, tempo – 4 horas) e realizando-se a variação apenas nos fatores de interesse (tipo de precursor/matéria-prima) e condição do sistema (aberto/fechado). Os tipos de precursores utilizados para os testes de rendimento de síntese foram a melamina e ureia. Em relação à condição do sistema, os termos “fechado” e “aberto”, referem-se aos cadinhos onde os precursores foram colocados para que ocorresse a síntese, significando, portanto, cadinho com tampa e sem tampa, respectivamente. Desta forma, o planejamento montado previamente à execução foi:

Fator 1: Tipo de precursor

Melamina (-)

Ureia (+)

Fator 2: Condição do sistema

Fechado (-)

Aberto (+)

Com a definição do Planejamento 2^2 , os 4 ensaios realizados em duplicata e de forma randomizada foram organizadas conforme a matriz de planejamento do Quadro 1:

Quadro 1 – Matriz de planejamento (condições de síntese).

| Ensaio | 1 | 2 | 12 | Rendimento (%) | |
|--------|---|---|----|----------------|--|
| 1 | - | - | + | | |
| 2 | + | - | - | | |
| 3 | - | + | - | | |
| 4 | + | + | + | | |

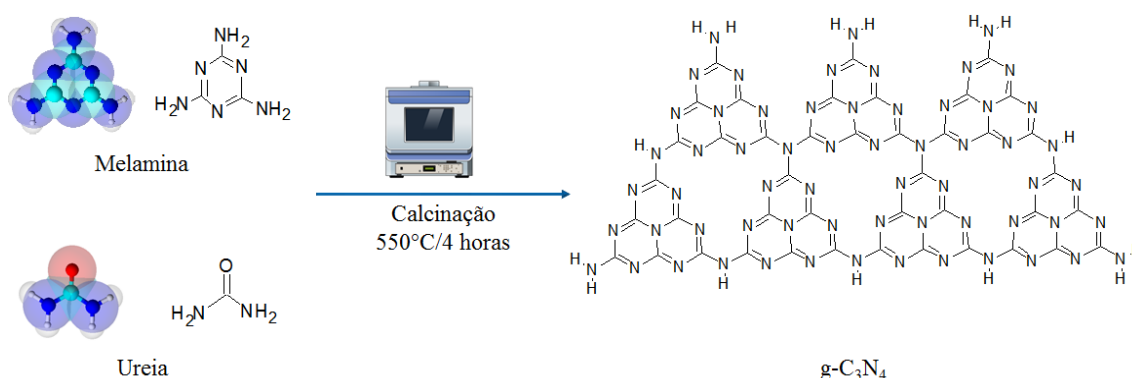
Fonte: a autora.

3.2.1.2 Síntese no nanomaterial (g-C₃N₄) para avaliação do rendimento

Conforme a matriz de planejamento definida, os precursores específicos (melamina ou ureia ou ambos), tiveram sua massa pesada (sendo utilizada a massa de 3 gramas como massa total dos precursores) e em seguida foram colocados em cadinho de porcelana conforme as condições (em sistema fechado ou aberto).

As amostras foram submetidas à calcinação em uma mufla à 550°C (com rampa de 5 °C/min), durante 4 horas seguidas, onde ocorre o processo de polimerização formando nitreto de carbono, como apresentado no esquema da Figura 13. Ao final do processo, após o resfriamento, a massa obtida do produto (g-C₃N₄) foi anotada e o rendimento final calculado em gramas.

Figura 13 – Esquema de síntese do g-C₃N₄ para a avaliação das condições de síntese.



Fonte: a autora.

3.2.1.3 Cálculo da influência de cada fator (efeitos)

Para a realização do cálculo da influência (efeito) de cada fator (composição química, condição do sistema e interação de ambos) utilizou-se os dados obtidos com a média do rendimento para cada ensaio e realizou-se o cálculo dos parâmetros estatísticos (médias, desvios padrões, variâncias, intervalo de confiança e erros padrões), seguindo orientações de Barros et al. (153).

Para a determinação do valor verdadeiro (efeitos significativos) foram considerados significativos os valores de efeitos cujas estimativas foram superiores em valor absoluto ao produto do erro padrão (desvio de um efeito) pelo ponto da distribuição de *Student*.

3.2.2 Definição dos precursores químicos para síntese: associação entre melamina e ureia

Para definição das matérias-primas a serem utilizadas para a produção de nitreto de carbono grafítico, além da condição de síntese (fator que interfere no rendimento), outros fatores foram levados em consideração, tal como a influência na síntese de um nanocomposto com características que propiciem melhor adsorção e fotocatalise. Publicação de Wang et al. (87) afirma que a característica de decomposição rápida da ureia poderia servir como um “modelo gerador de bolhas ou poros” e, como enfatizado por outros autores, a presença destes “defeitos estruturais” poderia propiciar uma melhor atuação como agente adsorvente e fotocatalisador, em virtude da alteração da área superficial, propiciando maior número de sítios para contato com os poluentes a serem degradados (154,155). Com base nestas colocações, para o presente trabalho, selecionou-se como precursores químicos dois reagentes, melamina e ureia, que separadamente já foram utilizados para produção de nitreto de carbono grafítico (39,83,84,87,101,109,156), porém, até a presente data, encontrou-se apenas um relato de pesquisa com a utilização simultânea de ambos precursores para esta síntese e em outras proporções (39) e nenhuma pesquisa com a associação desta combinação para síntese do g-C₃N₄ com finalidade de utilização combinada com óxido de ferro.

Desta forma, para o presente trabalho, as matérias-primas selecionadas, melamina e ureia foram utilizadas (em proporções iguais em percentual de massa), em processo de calcinação (550°C durante 4 horas/rampa de 5°C por minuto), utilizando cadinho de porcelana com tampa, em mufla EDG 3000.

3.2.3 Incorporação de óxido de ferro ao nitreto de carbono

As metodologias de síntese com finalidade de incorporação de óxido de ferro ao nitreto de carbono foram realizadas no Laboratório de Manipulação de Amostras, Instituto de Física, Universidade de Brasília.

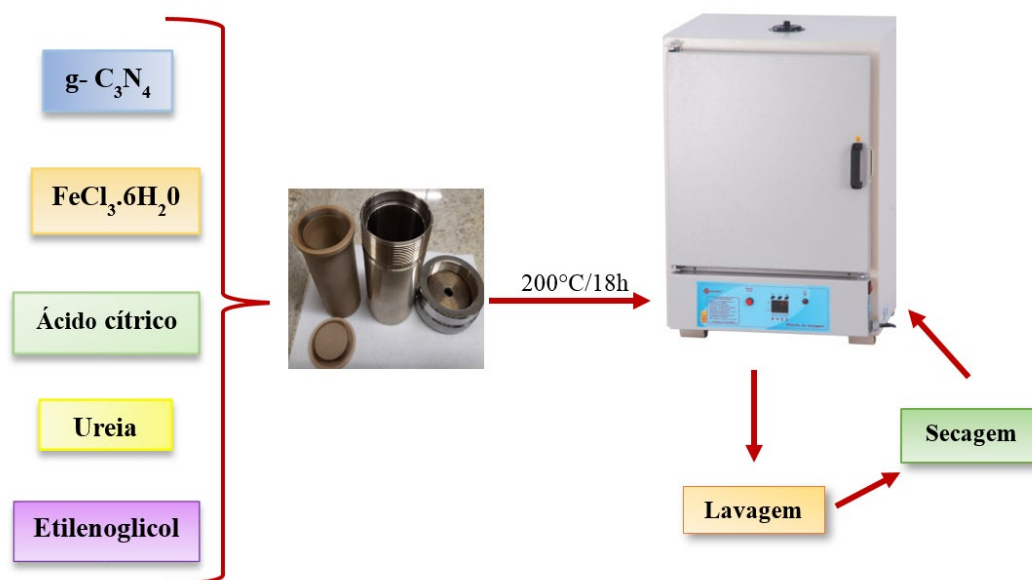
Três métodos foram utilizados, sendo os produtos obtidos submetidos às análises de caracterização pelas técnicas que serão detalhadas ao longo do presente trabalho. As amostras contendo nitreto de carbono associado ao óxido de ferro foram denominadas de amostras híbridas e codificadas conforme a metodologia de incorporação em MPol, MAM e MU, conforme será detalhado a seguir.

3.2.3.1 Metodologia solvotérmica com poliol (etilenoglicol - C₂H₆O₂)

Para a execução desta metodologia, esquematizada na Figura 14, realizou-se a utilização do poliol etilenoglicol como agente redutor e solvente. Esta metodologia solvotérmica difere de outros autores que utilizaram dietilenoglicol (157,158) ou etilenoglicol associado à hidrazina (159) e ao acetato de sódio anidro (160), para a formação do óxido de ferro associando-o ao g-C₃N₄.

No presente trabalho, g-C₃N₄ (125 mg), FeCl₃.6H₂O (138 mg), Ácido cítrico (36,48 mg), Ureia (230 mg) e o poliol etilenoglicol (10 mL) foram colocados em um béquer, submetidos à agitação magnética por 40 minutos e à sonicação em banho ultrassônico (Ultrassom Elmasonic Elma S60) por 30 minutos. A mistura foi colocada em um reator de síntese (autoclave), aquecida à 200 °C por 18 horas em Estufa de Secagem (Quimis), onde o produto formado, após resfriamento, foi lavado com etanol P.A. por cinco vezes, água ultrapura por três vezes, acetona por três vezes e submetida à secagem a 80°C na mesma Estufa por 30 minutos, dando origem à amostra (codificada como MPol).

Figura 14 – Esquema da síntese solvotérmica com poliol.



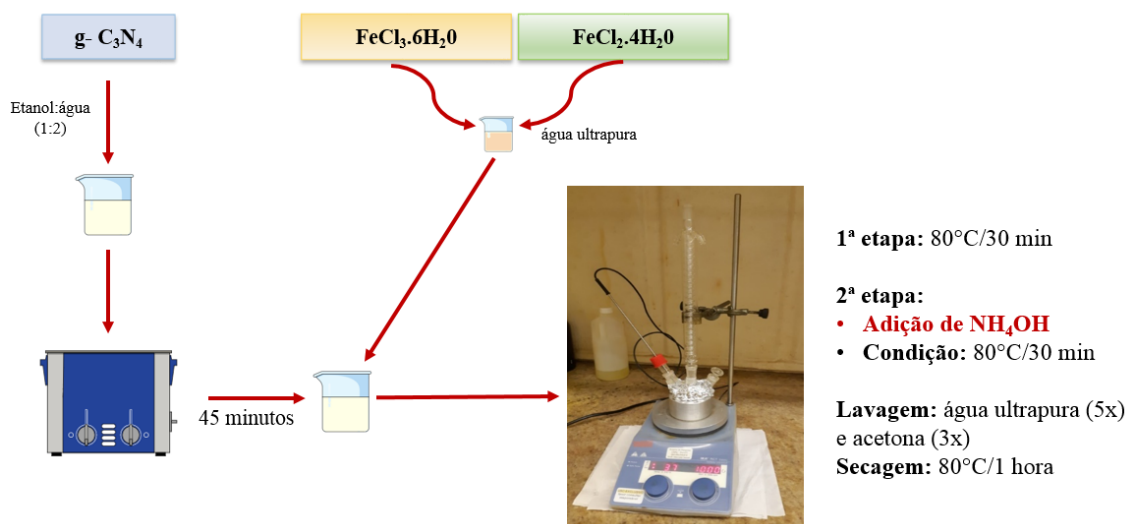
Fonte: a autora.

3.2.3.2 Metodologia por Coprecipitação com Hidróxido de Amônio (NH₄OH)

A metodologia baseou-se em Yang et al. (17), com pequenas alterações, sendo a utilização de NH₄OH a mais comumente utilizada para incorporação de óxido de ferro ao

nitreto de carbono grafitico (60,161,162). O sistema montado encontra-se na Figura 15, onde utilizou-se 125 mg de g-C₃N₄ solubilizados em 18 mL de água ultrapura. Esta solução foi submetida à sonicação em banho de ultrassom (Elmasonic Elma S60) por 45 minutos. Separadamente, 92 mg de cloreto de ferro (III) hexahidratado (FeCl₃.6H₂O) e 35 mg de cloreto de ferro (II) tetra hidratado (FeCl₂.4H₂O) foram solubilizados com 1 mL de água ultrapura. As duas soluções foram misturadas, transferidas para um balão (sistema apresentado na Figura 15), mantidas sob agitação e aquecidas à temperatura aproximada de 80 ± 8°C por 30 minutos. Após este tempo, 1,0 mL de NH₄OH foi adicionado e novamente a mistura foi aquecida pelo mesmo período e mesma temperatura. Após resfriamento, o produto (codificado como MAm) foi lavado cinco vezes com água ultrapura e três vezes em acetona pura com posterior secagem em Estufa (Quimis) a 80°C por 01 hora.

Figura 15 – Esquema do sistema para o método de coprecipitação utilizando NH₄OH.



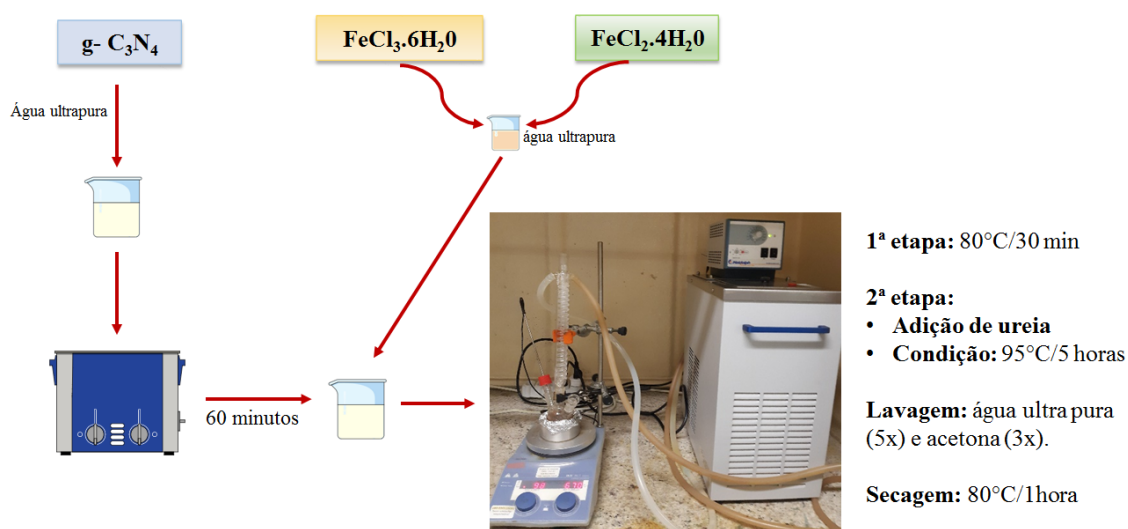
Fonte: a autora.

3.2.3.3 Metodologia por Coprecipitação com Ureia ((NH₂)₂CO)

Esta metodologia baseia-se na anterior, por coprecipitação, com a inovação de utilização de outro agente redutor, a ureia, substituindo o hidróxido de amônio. Em relação à proposta desta alteração, não foram encontrados registros na literatura para incorporação de óxido de ferro em g-C₃N₄ utilizando-se deste reagente.

Nitreto de carbono (125mg) foi solubilizado em água ultrapura e submetido à sonicação em banho ultrassônico por 60 minutos. Paralelamente, 92 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 35 mg de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foram solubilizados em 1 mL de água ultrapura. As duas soluções foram misturadas, colocadas em balão e aquecidas em sistema (Figura 16) a $80 \pm 3^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Posteriormente, ureia (1,5g) foi adicionada e a temperatura de aquecimento elevada para $95 \pm 3^\circ\text{C}$ sob agitação contínua por 5 horas (sistema mantido com circulação de água). Após resfriamento, o produto (codificado como MU) foi lavado cinco vezes com água ultrapura e três vezes com acetona. O produto foi submetido à secagem à 80°C por uma hora em Estufa de Secagem (Quimis).

Figura 16 – Esquema do sistema para o método de coprecipitação utilizando ureia.



Fonte: a autora.

3.2.4 Caracterização dos nanomateriais

3.2.4.1 Difração de Raios X (DRX)

Por meio da difração de raios - X pode-se identificar as fases presentes em materiais policristalinos, devido ao padrão de difração presente específico, podendo ser comparado com dados conhecidos da literatura. Os nanomateriais sintetizados foram caracterizados pelo método de pó, realizando-se as medidas no intervalo de 5 a 80° (*speed* 3, *step* 0,05), usando radiação de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 30 mA , no intervalo 2θ graus, em Difratorômetro Rigaku Miniflex, no Laboratório Nanogreen, Faculdade de Ceilândia, Universidade de Brasília.

A estimativa do tamanho do cristalito foi feita utilizando-se a largura a meia altura (FWHM = Full width at half maximum) do pico mais intenso específico dos componentes (para a fase óxido). Utilizou-se a equação de Debye-Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Onde d é o diâmetro médio da partícula; k , a constante de Debye-Scherrer; λ é o comprimento de onda, β é a largura a meia altura do comprimento de onda e θ é o ângulo de Bragg (163). Com os dados do difratograma obteve-se o valor do ângulo central do pico em 2θ graus e, este valor foi dividido por 2, visto que a fórmula utilizada $\cos \theta$, convertido em radianos.

3.2.4.2 Microscopias Eletrônicas e Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS)

As análises por microscopia eletrônica e de EDS foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução na Universidade Federal de Goiás, sendo os equipamentos utilizados: Microscópio Eletrônico de Transmissão equipado com EDS Jeol (JEM – 2100) Thermo Scientific e Microscópio Eletrônico de Varredura equipado com EDS Jeol (JSM – 6610) Thermo Scientific NSS Spectral Imaging.

3.2.4.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para obtenção dos dados de morfologia e tamanho, as amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Para obtenção do valor do diâmetro médio (em nanômetro) utilizou-se o Software ImageJ, selecionando-se o diâmetro maior nos casos em que a nanopartícula possuía formato elíptico. Para análise estatística da Distribuição Lognormal destes diâmetros, cálculo do valor médio, desvio padrão, moda utilizou-se o Software Origin 2019b.

3.2.4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para identificação da morfologia tridimensional de g-C₃N₄ e das amostras híbridas.

As análises químicas elementares foram obtidas por EDS, através da seleção de regiões selecionadas aleatoriamente, buscando-se informações sobre a presença dos elementos químicos constituintes.

3.2.4.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Por espectroscopia XPS realizou-se a análise da composição química superficial das amostras sintetizadas, buscando a comprovação da presença dos elementos químicos C1s, N1s, O1s, Fe2p e Fe3p (estes dois últimos apenas nas amostras híbridas). As análises foram realizadas no Espectrômetro SPECS Sage HR 100, no laboratório CICBiomaGUNE - San Sebastián, Espanha. Utilizou-se fonte de raios X não monocromático (Linha de magnésio K K α de 1253,6 eV de energia e 250 W), com espectros de 15 eV e 0,15 eV/step. As medidas foram realizadas em uma câmara de “*ultra high vacuum*” (UHV) a uma pressão de 8×10^{-8} mbar. Os resultados obtidos pelas análises de XPS foram tratados no software CasaXPS e posteriormente no Origin 2019b.

3.2.4.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Por espectroscopia FTIR determinou-se as frequências vibracionais de grupos funcionais presentes nas amostras. Para obtenção dos espectros, utilizou-se o Equipamento Shimadzu (IR Prestige-21), localizado no Laboratório de Instrumentação Analítica, Faculdade de Ceilândia – Universidade de Brasília.

As amostras foram preparadas na forma de pastilha, utilizando Brometo de potássio na proporção de 10:1 (KBr:Amostra) em massa e as leituras realizadas na faixa de número de onda entre 4000 a 400 cm^{-1} .

3.2.4.5 Área de Superfície e Sistema de Porosimetria (Análise das Propriedades Texturais)

Através do processo de adsorção/dessorção com gás N₂, obteve-se as isotermas a baixa temperatura (-196°C). Para determinação da área superficial, utilizou-se o método BET (Brunauer, Emmet e Teller) e para determinação dos dados relativos aos poros, utilizou-se o cálculo de BJH (Barrett, Joyner e Halenda).

A análise das propriedades texturais das amostras (pura e híbridas) foi realizada no Equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry System), modelo 2020C da Micromeritics, no Laboratório de Catálise – Universidade de Brasília.

3.2.4.6 Análise do Potencial Zeta

O potencial zeta reflete a densidade de cargas eletrocineticamente ativas entre a fase fluida e o plano de cisalhamento ao redor das nanopartículas. E com estes dados, pode-se obter conclusões qualitativas sobre o impacto dos diferentes pHs na carga da interface (164).

Para realização destas análises, as amostras foram preparadas na concentração de 0,005%, diluídas em solução aquosa NaNO_3 ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$), sonicadas em banho de ultrassom por 1 hora e submetidas à leitura em faixa de pH variando de 3,0 a 10,5.

O potencial zeta das amostras foi determinado através de análise em triplicata realizada no Equipamento Analisador Zetasizer Nano – Modelo ZEN 3600 (Malvern) acoplado ao autotitulado MPT-2 (Malvern), com titulantes NaOH (0,1 M), NaOH (0,01 M) e HNO_3 (0,01M) e os resultados foram corrigidos por Smulocovski (165). A realização das análises ocorreu no Laboratório Nanogreen, Faculdade de Ceilândia - Universidade de Brasília.

3.2.4.7 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

A caracterização das propriedades magnéticas das amostras sintetizadas foi realizada no Laboratório de Magnetometria e Magnetotransporte (LMM) do Grupo de Nanomagnetismo, na Universidade Federal de Goiás, utilizando o aparelho Magnetômetro EV9 – ADE Magnetics.

Desta forma, a análise forneceu os resultados de magnetização específicas, com o registro da variação dos valores dos momentos magnéticos em relação ao campo magnético aplicado, e os loops de histerese.

3.2.4.8 Espectrometria de Absorção atômica (AAS)

Para a determinação do teor de ferro, inicialmente realizou-se a digestão em meio ácido no equipamento de micro-ondas Microwave Reaction System SOLV (Anton Paar), conforme método do mesmo. Durante a execução deste procedimento, pesou-se as amostras híbridas (4,7 mg de MAm, 5,5 mg de MU e 5,3 mg de MPol) e transferindo para o frasco específico do equipamento. Às amostras, adicionou-se 3 mL de HNO_3 70% (Sigma-Aldrich). As amostras foram, então, submetidas à ação de micro-ondas programado com temperatura de 165°C por 10 minutos (rampa de 10 minutos) e resfriamento até 70°C . Em capela, os frascos foram abertos permitindo continuidade do

resfriamento das amostras e, posteriormente, adicionou-se 8 mL de água ultrapura aos frascos. Posteriormente, cada amostra foi novamente diluída na proporção de 1:5 (1 mL de amostra e 5 mL de água ultrapura).

As amostras foram avaliadas, quanto ao teor de ferro, no Espectrofotômetro iCE 3000 Series AA Spectrometer (Thermo Scientific), Laboratório Nanogreen, seguindo protocolo do equipamento e como solução de otimização, utilizou-se Solução de Ferro a 20 ppm/0,015 HNO₃.

3.2.4.9 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Visível (DRS) e determinação do *band gap*

Os espectros de absorção das amostras em pó, para posterior determinação do *band gap*, foram obtidos no Equipamento Espectrofotômetro Ultravioleta e Infravermelho próximo UV -Vis – NIR - Varian 5000, na Central Analítica, Instituto de Química – Universidade de Brasília. Utilizou-se a faixa de leitura entre 300 e 700 nm, com escala entre -0,1 e 2,0, utilizando-se como “branco”, pastilha de politetrafluoretileno. Os dados foram tratados no Software Origin 2019b.

Com gráficos contendo os valores dos espectros de absorção *versus* comprimento de onda, objetivou-se obter o valor do comprimento de onda de corte (quando a absorção possui valor zero), na região de interceptação da porção linear dos espectros. Para cálculo do *band gap*, a equação:

$$Eg \text{ nano} = \frac{hc}{\lambda}$$

Onde: $Eg \text{ nano}$ se refere à energia do *band gap* da nanopartícula; h é a constante de Planck; c é a velocidade da luz; e, λ é o comprimento de onda de corte obtido na interceptação da porção linear quando a absorção é zero (166).

3.2.4.10 Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos à temperatura ambiente utilizando-se Espectrofluorímetro Fluorog (Horiba), na Central Analítica, Instituto de Química – Universidade de Brasília. A leitura da emissão da amostra pura ocorreu no intervalo entre 380 e 650 nm e o intervalo para as amostras híbridas foi de 400 a 650 nm para MPol e entre 420 e 650 nm para as demais. O comprimento de excitação utilizado foi de 445 nm.

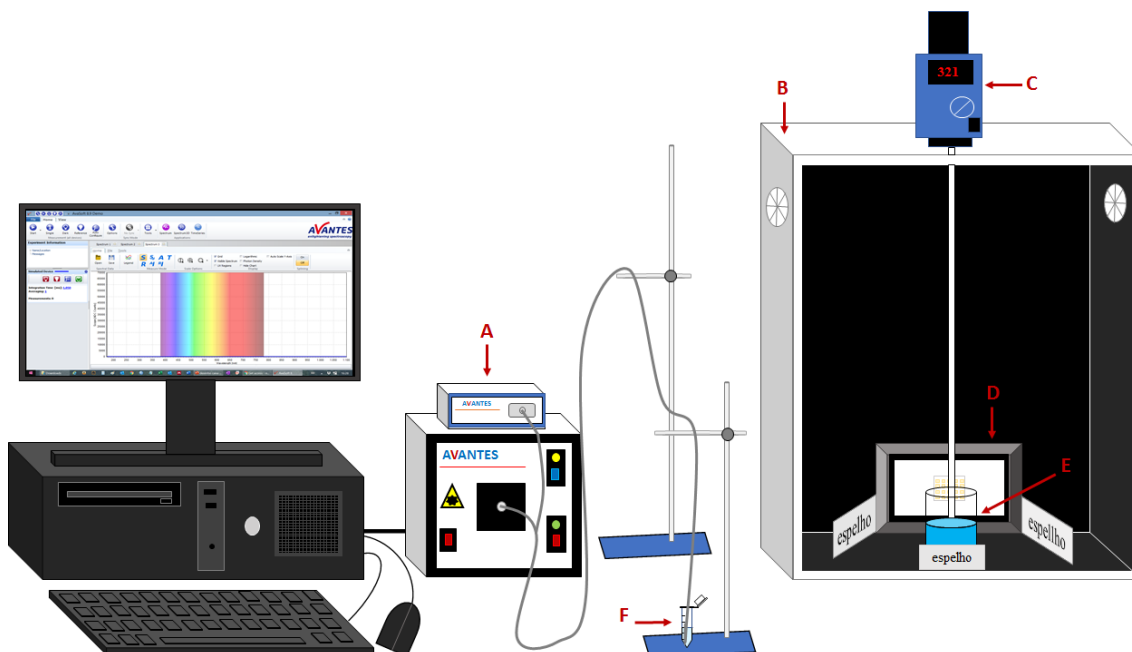
Estes espectros de emissão revelam os processos de migração, transferência e recombinação do par elétron/buraco fotoinduzidos, que podem contribuir para a eficiência da aplicação do nanomaterial em fotocatalise (17).

3.2.5 Teste de eficiência na degradação de poluentes

Para avaliar a potencialidade dos nanomateriais sintetizados (puro e híbridos) em realizar remediação de poluentes (adsorção e fotocatalise), foi selecionado, como poluente emergente alvo, o corante azul de metileno, por ser considerado por muitos pesquisadores como molécula modelo para estudos de degradação fotocatalítica (167–170). Estes experimentos foram realizados no Laboratório de Manipulação de Amostras, Instituto de Física, Universidade de Brasília.

Os ensaios ocorreram dentro de uma caixa fechada construída especificamente para estes ensaios, de 80 x 60 x 60cm (altura x profundidade x largura), com circulação de ar nas laterais objetivando a manutenção da temperatura no ambiente e tingida internamente de cor preto fosco (Esquema na Figura 17).

Figura 17 – Desenho esquemático do experimento de fotocatalise.



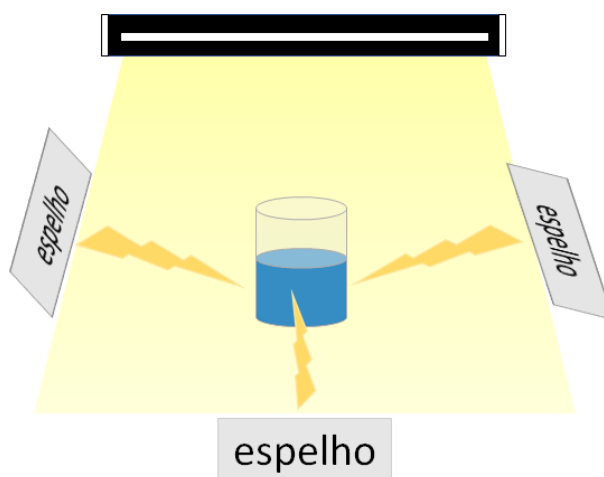
Fonte: a autora. Legenda: A – Espectrofotômetro UV-Vis Avantes; B – Caixa de material compensado (branca por fora e preta por dentro), contendo dois furos laterais para circulação de ar e um furo superior para encaixe do agitador; C – Agitador mecânico; D – Luz de LED 50W (refletor); E – Becker de 150 mL com solução de azul de metileno e nanomaterial; F – microtubo com 1 mL de amostra após centrifugação, com a sonda para leitura pelo espectrofotômetro.

3.2.5.1 Teste para definição da concentração de azul de metileno

Buscando-se definir a concentração de azul de metileno para os testes de cinética de degradação, avaliou-se o comportamento dos nanomateriais em relação a sua capacidade de adsorção e fotocatalise, em contato com diferentes concentrações de azul de metileno, sob temperatura constante ($25^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$). Para tanto, a concentração dos nanomateriais sintetizados (puro e híbridos) foi mantida constante a 15 mg em volume da solução a 50 mL (equivalente a 300 mg.L^{-1}), definido apenas um pH (4,5) e variando-se as concentrações do corante em 2 mg.L^{-1} , 4 mg.L^{-1} , 6 mg.L^{-1} , 8 mg.L^{-1} , 10 mg.L^{-1} , 12 mg.L^{-1} e 16 mg.L^{-1} .

Os experimentos ocorreram em dois momentos: 70 minutos no escuro (adsorção) e 120 minutos sob incidência de luz visível LED (50W) e espelhos posicionados nas regiões laterais e frontal à amostra, com 7 cm de distância, para garantia de iluminação mais eficiente (Figura 18).

Figura 18 – Esquema da irradiação com espelhos.



Fonte: a autora.

As leituras de absorvância foram realizadas em equipamento Espectrofotômetro UV Avantes Avalight – DHS, previamente calibrado com soluções crescentes de AM, sendo a medida das absorvâncias realizada por meio de sonda (fenda de $27\mu\text{m}$) no comprimento de onda de $664,34 \text{ nm}$ (valor máximo encontrado de absorção, após varredura). Ao final de cada um destes momentos, coleta em duplicata foi realizada em microtubo de 2 mL, centrifugação em microcentrífuga Hettich MICRO 120 a $14.000 \text{ rpm}/4$ minutos e, em seguida, foi realizada a leitura do sobrenadante pela sonda do Equipamento UV, com posterior reconstituição de todas as replicatas no ambiente

original, após leitura referente à fase de adsorção, para manter a relação volume/massa em todo experimento.

3.2.5.2 Avaliação da influência do pH na adsorção e fotocatalise do azul de metileno

Com o intuito de averiguar o comportamento do azul de metileno puro (AM) e a influência do pH na ação dos nanomateriais (g-C₃N₄, MPol, MAm e MU) sobre a degradação deste corante, realizou-se experimentos nas seguintes condições: pH 4,5; pH 6,9 e 10,6, sendo os ajustes realizados com HCl 0,01M e NaOH 0,1M.

Para execução do experimento, solução de AM foi preparada a 8 mg.L⁻¹, concentração definida pelo experimento anterior. Esta solução foi analisada de forma isolada, averiguando possível fotólise, e também em contato com os nanomateriais sintetizados, com massa de 15 mg (93), diluídos em volume de solução de 50 mL (como no ensaio de definição da concentração).

Os experimentos ocorreram em 2 etapas:

- **Adsorção no escuro:** solução contendo a amostra (nanomaterial) e o corante foi mantida sob agitação contínua (275-300 rpm), durante 70 minutos no ambiente teste (caixa), com circulação de ar e ausência de luminosidade. Para a análise da adsorção dos nanomateriais, a cada 10 minutos, 2 alíquotas de 1 mL foram retiradas em microtubos, centrifugadas em microcentrífuga Hettich MICRO 120 a 14.000 rpm/4 minutos e, em seguida, foi realizada a leitura do sobrenadante pela sonda, com posterior reconstituição de todas as replicatas no ambiente original teste para manter a relação volume/massa em todo experimento.
- **Fotocatalise:** em sequência ao teste de adsorção, durante 120 minutos no ambiente teste (caixa), a solução com nanomaterial e corante foi mantida sob agitação contínua (275-300 rpm), com circulação de ar, presença de luminosidade (Lâmpada LED 50W) e espelhos posicionados nas laterais e frontal à amostra. Para a análise do comportamento do azul de metileno puro averiguando sua fotólise, em cada pH, foram retiradas duas alíquotas de 1 mL cada, em microtubos, a cada 15 minutos, e feita leitura. Para a análise da capacidade de fotodegradação dos nanomateriais, a cada 15 minutos, 2 alíquotas de 1 mL foram retiradas, centrifugadas a 14.000 rpm/4 minutos e realizada a leitura do sobrenadante com posterior reconstituição de todas as replicatas no ambiente original.

3.2.5.3 Cinética de adsorção e fotocatalise

3.2.5.3.1 Cinética de adsorção

A eficiência do processo de adsorção do azul de metileno foi calculada utilizando a seguinte equação (171):

$$\text{Eficiência de adsorção (\%)} = \left[\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right] * 100$$

Onde: C_0 e C_e representam a concentração inicial e a concentração final, respectivamente (ambas em mg.L^{-1}).

A capacidade de adsorção dos nanomateriais foi calculada com a equação (172):

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} * V$$

Onde: q_e (mg/g) é a capacidade de adsorção do nanomaterial sintetizado; C_0 e C_e (mg.L^{-1}) são as concentrações inicial e final de equilíbrio do azul de metileno em solução aquosa; V (L) é o volume e m (g) a massa do adsorvente (nanomaterial).

A cinética de adsorção do azul de metileno foi analisada utilizando-se o modelo linearizado de pseudo-segunda ordem, conforme a seguir (42–47):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Onde q_t é a quantidade de azul de metileno adsorvida (mg.g^{-1}) em um determinado tempo t , e k_2 é constante da taxa do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

O fator aproximado de equilíbrio (R_w), que representa a característica da curva cinética de um sistema de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem, foi determinado utilizando a seguinte equação (173):

$$R_w = \frac{1}{1 + k_2 q_e t_{ref}}$$

Onde t_{ref} corresponde ao maior tempo de operação dos experimentos (70 minutos) e K_2q_e (min^{-1}) ao índice da taxa de pseudo-segunda ordem, que permite a avaliação do desempenho cinético.

3.2.5.3.2 Cinética de fotocatalise

A degradação fotocatalítica do azul de metileno, exercida pelos nanomateriais sintetizados, foi averiguada utilizando-se a forma logarítmica do modelo cinético de primeira ordem (64) :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app}t$$

Onde C_t (mg.L^{-1}) corresponde à concentração de azul de metileno em um determinado tempo t e K_{app} (ou k_I) é a constante da taxa do modelo cinético de primeira ordem. Quando o log da concentração normalizada de (C_t/C_0) é traçado em função do tempo (t), a constante k_I (também chamada de k_{app}) é determinada pela inclinação do melhor ajuste linear (64,66).

3.2.5.4 Reciclabilidade

Para averiguar a possível reciclabilidade, uma das amostras com resultado de alta eficiência na degradação do azul de metileno foi selecionada. Com este nanomaterial, realizou-se o experimento de adsorção e fotocatalise, como já descrito no item 3.2.5.2, com coleta apenas ao final de todo processo e cálculo do % da eficiência de degradação por 3 ciclos consecutivos. Ao final de cada ciclo, com auxílio de um ímã, o nanomaterial foi recuperado, lavado com água destilada (3 vezes) e etanol P.A. (uma vez) e, em seguida submetido à secagem em estufa a $80^\circ\text{C}/30$ minutos, previamente ao reuso.

3.2.6 Avaliação da Toxicidade aguda em peixe zebrafish (*Danio rerio*)

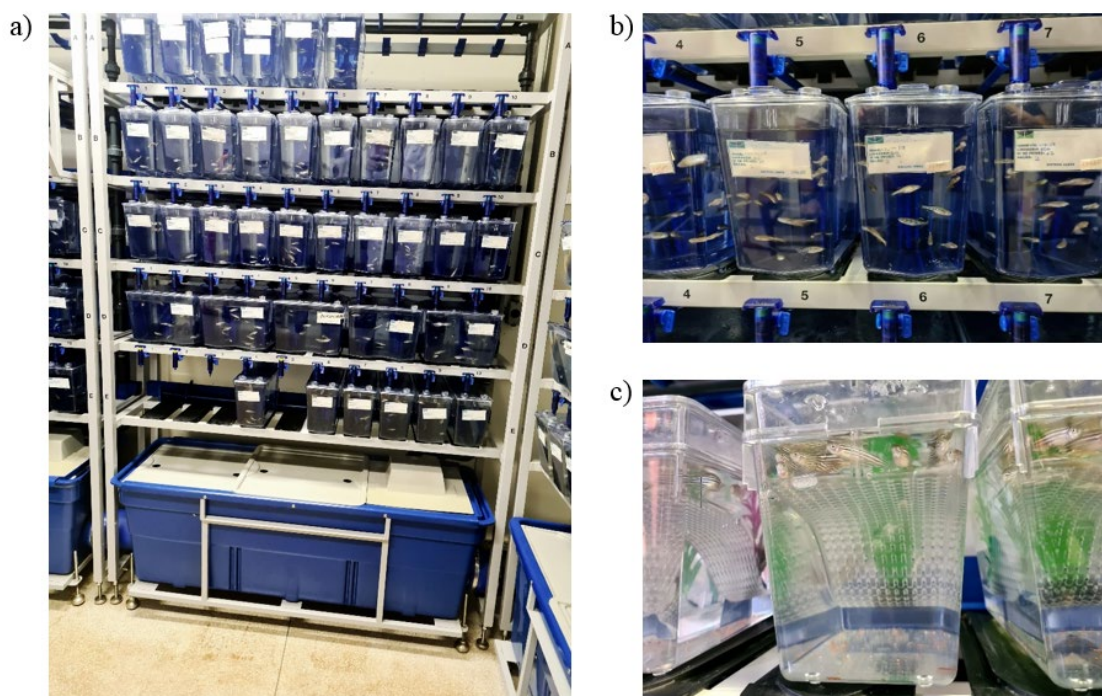
Os ensaios biológicos para a realização dos testes de toxicidade aguda em zebrafish seguiram o protocolo internacional OECD 236 (174) e foram realizados no Laboratório de Genética e Morfologia do Instituto de Biologia – Universidade de Brasília. Os testes complementares de análise de teor de ferro nas larvas das amostras híbridas foram realizados no Laboratório Nanogreen da Faculdade de Ceilândia – Universidade de Brasília.

3.2.6.1 Ensaios biológicos

Previamente à realização dos ensaios laboratoriais, no ano de 2018 foi encaminhado projeto à Comissão de Ética no Uso Animal (CEUA) da Universidade de Brasília, sendo o mesmo aprovado sob o Protocolo 66/2018 (Anexo 1).

Para execução destes testes, foram necessários ovos do peixe zebrafish, pois os experimentos de toxicidade aguda avaliam o desenvolvimento embrio/larval (151). Para tanto, os peixes adultos (machos e fêmeas) foram mantidos em ambiente climatizado, com aquários automatizados (Figura 19a e Figura 19b), com monitoramento constante dos seguintes parâmetros (174): pH $7,5 \pm 0,5$, temperatura de $26^\circ \pm 1^\circ\text{C}$, amônia menor que $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$, condutividade em torno de $750 \pm 50 \text{ mS.cm}^{-1}$, oxigênio dissolvido com valor igual ou acima de 95% de saturação e manutenção de fotoperíodo de 10 horas claro/14 horas escuro. Estes animais receberam ração comercial específica e *Artemia* naupili (crustáceo aquático), três vezes ao dia. Para obtenção de ovos fertilizados, machos e fêmeas adultos foram colocados em aquários apropriados para reprodução (Figura 19c), aleatoriamente, na proporção de 1:2, respectivamente, no dia anterior ao teste. Após desova, os animais adultos foram devolvidos ao sistema.

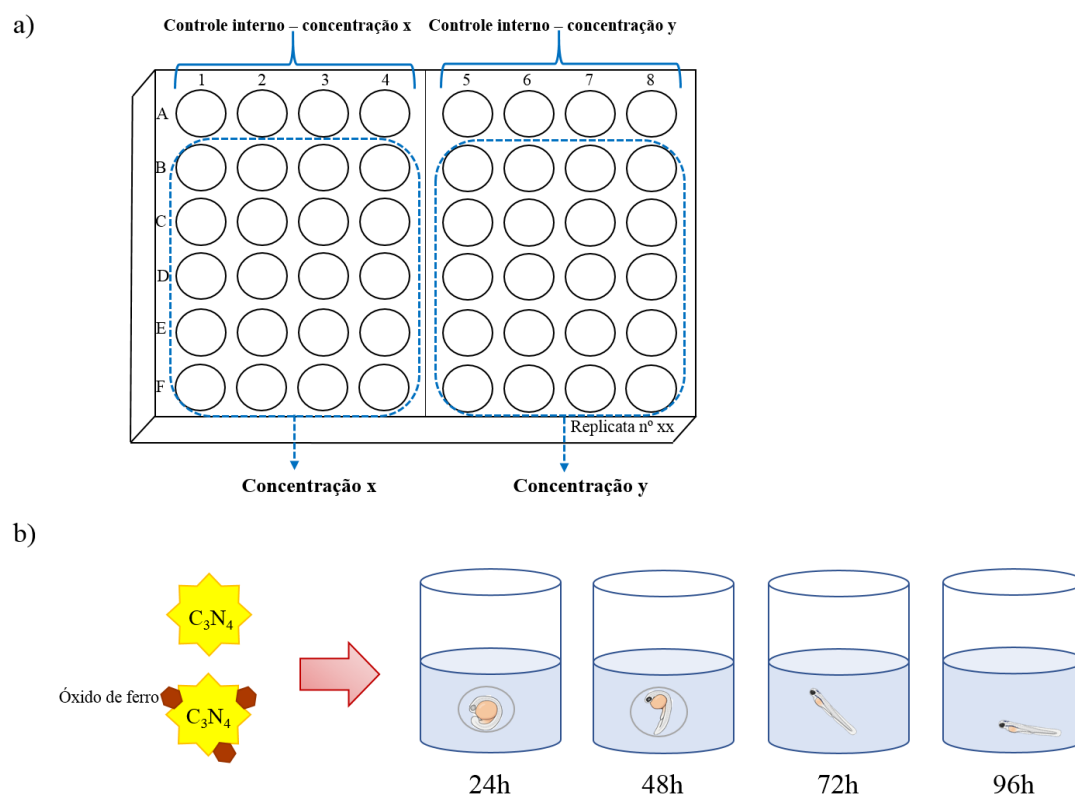
Figura 19 – Biotério de zebrafish do Laboratório de Genética e Morfologia – ICB/UnB.



Fonte: a autora. Legenda: a) Prateleiras com aquários individuais com animais em diferentes estágios do desenvolvimento; b) Ampliação dos aquários individuais; c) Aquário para reprodução.

Ovos de zebrafish recém-fertilizados (aproximadamente 2 horas após a fertilização) passaram por uma triagem e selecionados os que se encontravam em mesmo estágio de desenvolvimento embrionário. Estes foram selecionados para o experimento e distribuídos, aleatoriamente, em vidros de relógio contendo solução nas concentrações específicas dos nanomateriais para aclimação por 1 hora e, em seguida, colocados em placas de 48 poços (1 ovo por poço), contendo as soluções testes. Os mesmos foram expostos a 5 tratamentos (5 concentrações dos nanomateriais: 12,5; 25; 50; 75 e 100 mg.L⁻¹) e 01 grupo controle (0 mg.L⁻¹). Todo o ensaio foi feito em triplicata (3 placas com 20 ovos por grupo e em cada placa 04 animais adicionais para controle interno do grupo), utilizando 432 ovos por nanomaterial, perfazendo o total de 1728 ovos, conforme esquema da Figura 20.

Figura 20 – Esquema do ensaio de toxicidade aguda em placas com 48 poços.



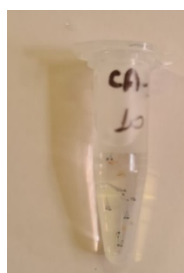
Fonte: a autora.

As placas foram mantidas em estufa incubadora com demanda bioquímica de oxigênio (BOD – Solab Científica SL 24), com controle de fotoperíodo (ciclo de 14:10 horas claro/escuro) e manutenção de temperatura em 27^o±1^oC (175).

As observações foram realizadas a cada 24 horas, sendo o tempo total de observação de 96 horas, através de microscópio invertido (Axio Vert. A1, Zeiss), onde foram analisados e registradas as ocorrências de variações ou malformações no desenvolvimento embrio/larval: atraso na absorção do saco vitelino, atraso na pigmentação, atraso no desenvolvimento, bradicardia, coagulação, eclosão, edema cardíaco, edema do saco vitelino, embrião morto, escurecimento do saco vitelino, estase sanguínea, larva morta, larva menor, má formação da cabeça, má formação da cauda, má formação do olho, má formação da coluna, má formação do otólito, não separação da cauda, não circulação da cauda, alteração no equilíbrio, alteração na bexiga natatória e número de batimentos cardíacos. Dentre estas alterações, são parâmetros indicadores de letalidade (174): coagulação de ovos fertilizados, não formação de somito, não separação do botão da cauda do saco vitelino e falta de batimentos cardíacos.

Todos estes procedimentos foram realizados de acordo com o descrito no guia da OECD 236/2013 (174), sendo o n experimental estatisticamente estabelecido neste guia internacional, como sendo o mínimo de ovos expostos para a verificação da toxicidade embrionária em Zebrafish (FET), assim como, estabelecida a necessidade de realização de réplicas experimentais. Ao final da exposição (96 horas), os ovos em fase de larvas das amostras MU, MAm e MPol foram anestesiados com 3-etil3-etilaminobenzoato 0,2% (Sigma-Aldrich Chemistry) (176) e coletados para análise da determinação da concentração de ferro incorporado, em microtubo (Figura 21), sendo realizada lavagem com água destilada por 3 vezes utilizando-se de pipeta de Pasteur. Foram agrupados animais da mesma réplica e concentração em um mesmo microtubo. As larvas do grupo exposto ao C₃N₄ puro foram anestesiadas com mesmo anestésico citado (176), imersos em água gelada (4°C) (177) por 15 minutos e descartadas conforme normas específicas para descarte de material biológico da Universidade de Brasília.

Figura 21 – Embriões de zebrafish, no estágio de 96 horas, em microtubo de 1,5 mL.



Fonte: a autora.

Os parâmetros toxicológicos quantitativos foram analisados quanto à normalidade por Kolmogorov-Smirnov e, posteriormente, por estatística paramétrica (ANOVA seguida de Teste Tukey-Kramer). Os dados qualitativos foram analisados pelo teste Qui-Quadrado ou Teste Exato de Fisher. Todas as comparações consideraram nível de significância de 5% e para realização das análises, utilizou-se o software SPSS versão 26.0 e GraphPrism versão 7.0.

3.2.6.2 Análise do teor de óxido de ferro nas larvas de zebrafish após teste de toxicidade aguda

Para complementar os ensaios biológicos de toxicidade aguda, realizou-se análise do teor de ferro nas larvas expostas aos nanomateriais híbridos (MPol, MAm e MU).

Após a finalização dos testes toxicológicos, 10 larvas de cada grupo experimental, de cada replicata foram coletadas em microtubo, sendo 3 microtubos por concentração (controle ou 0 mg.L⁻¹; 12,5 mg.L⁻¹; 25 mg.L⁻¹; 50 mg.L⁻¹, 75 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹), perfazendo um total de 54 amostras. Entretanto, devido limitações relativas ao protocolo, os 3 microtubos por concentração foram reunidos em apenas 1 por concentração, perfazendo 18 amostras (um por concentração para cada nanomaterial híbrido).

As larvas anestesiadas foram retiradas dos microtubos, colocadas em copo digestor e, em seguida, adicionou-se 4 mL de solução de HNO₃ a 65%:água deionizada (2:1). Em seguida, os copos foram inseridos no Aparelho Digestor Microwave PRO (Anton – Paar) e submetidos ao aquecimento a 180°C por 10 minutos em regime isotérmico, sendo utilizada rampa de iniciação de 20 minutos e de finalização até 70°C, pelo mesmo tempo. Após resfriamento, o conteúdo foi transferido para tubos modelo falcon de 10 mL e o volume final completado até 6 mL com água deionizada.

As amostras contendo as larvas digeridas foram analisadas em Espectrômetro de massa ICP-OES Optima 8000, para determinação da concentração de ferro (178,179).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DEFINIÇÃO DA CONDIÇÃO DE REALIZAÇÃO DA SÍNTESE (SISTEMA FECHADO OU ABERTO)

Os valores de rendimento obtidos após o processo de síntese encontram-se apresentados na Tabela 02. Os resultados encontraram que a combinação entre melamina (-) e sistema fechado (-), resultaram na maior média de rendimento, com valor de 42,66%. Em sequência temos a combinação melamina (-) e sistema aberto (+) com 18,16%, ureia (+) e sistema fechado (-) com 1,1% e finalmente, ureia (+) com sistema aberto (+) com 0,01% de rendimento.

Tabela 02 – Dados de rendimento da síntese de nitreto de carbono nas duas condições (sistema fechado e aberto).

| Ensaio | 1 | 2 | 12 | Rendimento (%) | | Média do rendimento |
|--------|---|---|----|----------------|--------|---------------------|
| 1 | - | - | + | 49,71 | 46,188 | 42,66 |
| 2 | + | - | - | 2,15 | 1,625 | 1,1 |
| 3 | - | + | - | 18,333 | 18,250 | 18,16 |
| 4 | + | + | + | 0 | 0,006 | 0,01 |

Fonte: a autora. Legenda: Coluna 1 (fator 1 ou tipo de precursor) – sinal “-” refere-se à melamina e sinal “+” refere-se à ureia. Coluna 2 (fator 2 ou condição do sistema) – sinal “-“ refere-se ao sistema fechado e sinal “+” ao sistema aberto. Coluna 12 (interação entre fator 1 e 2): sinais obtidos pela multiplicação entre sinal do fator 1 e do fator 2.

Com os valores de rendimento para cada planejamento, os efeitos foram calculados seguindo metodologia proposta por Barros et al. (153). Os resultados obtidos demonstram que, quanto aos efeitos da composição química, a definição da matéria-prima como melamina, codificada como (-), promove aumento no rendimento da produção de nitreto de carbono grafitico em 31,40%. A condição do sistema também é melhorada quando o mesmo é mantido fechado, melhorando o rendimento em 14,77%. Em relação à interação entre os fatores analisados (composição e condição do sistema), há uma interação sinérgica entre estes (devido ao sinal positivo presente no resultado), oriundo da interação entre os dois fatores codificados com o sinal (-). O uso da melamina como matéria-prima para a síntese de $g-C_3N_4$, associado ao sistema fechado, cadinho com tampa, melhora o rendimento em 13,16%, conforme Tabela 03.

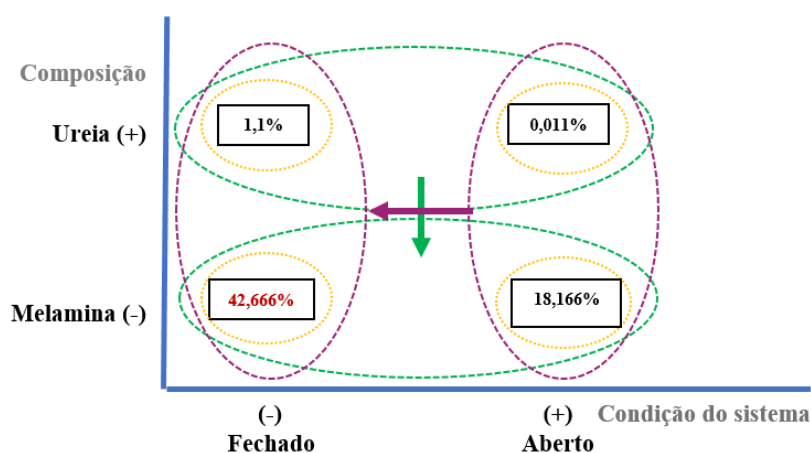
Tabela 03 – Contribuição em percentual de cada efeito para a síntese de nitreto de carbono grafitico.

| Efeitos | Contribuição |
|--|--------------|
| Efeito da composição (melamina ou ureia) | - 31,40 % |
| Efeito da condição do sistema (fechado ou aberto) | -14,77% |
| Efeito da interação (composição e condição do sistema) | 13,16% |

Fonte: a autora.

A interpretação geométrica dos resultados dos efeitos pode ser observada na Figura 21, onde as setas indicam a direção do melhor rendimento e, o número grifado em vermelho indica a condição que proporcionou melhor eficiência de interação: interação entre (-) e (-) ou seja, melamina e sistema fechado.

Figura 21 – Interpretação geométrica dos efeitos.



Fonte: a autora. Legenda: Sentido das setas (aumento do rendimento).
Melhor interação (letra vermelha).

Com os valores calculados para desvio global da média e erro padrão, obteve-se os valores verdadeiros para cada efeito com seus erros padrões (153) e pôde-se determinar aqueles que apresentaram significância, conforme apresentado na Tabela 04, a seguir.

Tabela 04 – Efeitos obtidos e respectivos erros padrões.

| Efeitos calculados | Valores obtidos (%) e erros padrões |
|---|--|
| Média global | 16,52 ± 0,89 |
| Efeitos principais: | |
| Composição (melamina ou ureia) | -31,40 ± 1,78 |
| Condição do sistema (aberto ou fechado) | -14,77 ± 1,78 |
| Efeito de interação: | |
| Composição e Condição do sistema | 13,16 ± 1,78 |

Fonte: a autora.

Segundo Barros et al.(153), serão considerados estatisticamente significativos, os efeitos cujos valores absolutos estiverem acima do intervalo de confiança, que se refere ao valor de t de *Student* com nível de confiança de 95% e grau de liberdade 4 ($t_{0,05;4}$) multiplicado pelo valor do erro padrão do efeito, ou seja, $2,776 * 1,78 = 4,94 \%$. Examinando todos os valores de efeitos da Tabela anterior, pode-se concluir que:

- Todos os efeitos principais e efeitos de interação são significativos, ao se comparar com o intervalo de confiança.
- Os melhores rendimentos são obtidos pela utilização da melamina como matéria-prima (aumenta o rendimento em 31,40%) e da condição de sistema fechado (aumenta o rendimento em 14,77%). Quando se analisa a interação, os melhores resultados de interação encontram-se associados ao uso da melamina com o sistema fechado, onde observa-se que esta interação é uma interação sinérgica, impulsionando o rendimento em 13,16%.

Desta maneira, estes resultados confirmaram os questionamentos dos testes preliminares realizados anteriormente a este planejamento fatorial, com imagem dos cadinhos e seus produtos na Figura 22, onde a ausência de cobertura do cadinho de porcelana (sistema aberto) durante o processo de síntese, utilizando a calcinação, foi realmente um fator que influenciou no rendimento.

Figura 22 – Imagem do experimento preliminar ao Planejamento fatorial.



Fonte: a autora. Observação: As amostras foram obtidas após calcinação em mufla a 550° C, em condição de sistema aberto, onde cadinhos sem amostras tiveram como precursor a ureia; cadinhos com amostras tiveram como precursor a melamina.

Mamba et al. (57) relatou em seu trabalho que o baixo rendimento na produção de $g-C_3N_4$ decorre da alta temperatura de polimerização (acima de 500°C), onde forma-se amônia como produto intermediário, que pode (ou não) sofrer sublimação e participar do posterior polimerização em nitreto de carbono (57). Com nossos resultados, podemos concluir que esta sublimação foi influenciada pela utilização de um sistema fechado (cadinho com tampa), promovendo um melhor rendimento do produto final desejado.

4.2 DEFINIÇÃO DOS PRECURSORES QUÍMICOS E SÍNTESE DO NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO

Com os dados obtidos por planejamento fatorial 2^2 demonstrando a importância da presença de tampa cobrindo o cadinho (sistema fechado) durante o processo de síntese, a definição pela melamina como reagente para síntese de nitreto de carbono seria a opção escolhida, levando-se em consideração apenas o fator “rendimento” da síntese. Porém, em virtude dos relatos de autores que confirmaram que a ureia, como precursor, promove a melhoria da área superficial (84,87,110,180), devido aos poros produzidos e maior número de sítio ativo, propomos a utilização de ureia em associação com a melamina, para produção do $g-C_3N_4$ e posterior associação com o óxido de ferro.

Com a utilização destas duas matérias-primas, melamina e ureia, em sistema fechado (cadinho com tampa) durante a calcinação, pôde-se observar, após o período de síntese em mufla e resfriamento, que macroscopicamente, o produto formado (“bulk”) possui uma intensidade de cor amarela mais forte e presença de “espaços vazios” (Figura 23), diferentemente do aspecto apresentado pelo produto formado a partir de melamina pura, com estrutura mais compacta (Figura 22). As características químicas de

composição, confirmando a formação do g-C₃N₄ e porosidade foram averiguadas por técnicas de caracterização específicas.

Figura 23 – “Bulk” de Nitreto de carbono grafítico produzido com melamina e ureia.



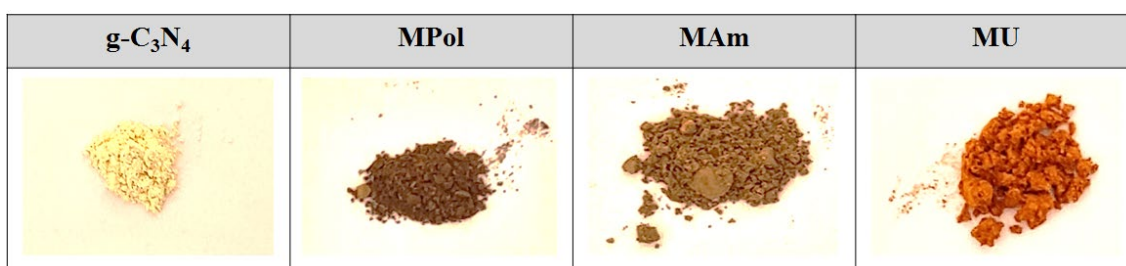
Fonte: a autora.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS

4.3.1 Difração de raios X (DRX)

O g-C₃N₄ puro e as amostras híbridas dopadas com óxido de ferro (MPol, MAm, MU), cujas imagens podem ser observadas na Figura 24, foram analisadas por DRX, para confirmação da estrutura cristalina e os resultados da difratometria podem ser observados na Figura 25.

Figura 24 – Aspecto macroscópico dos nanomateriais sintetizados.



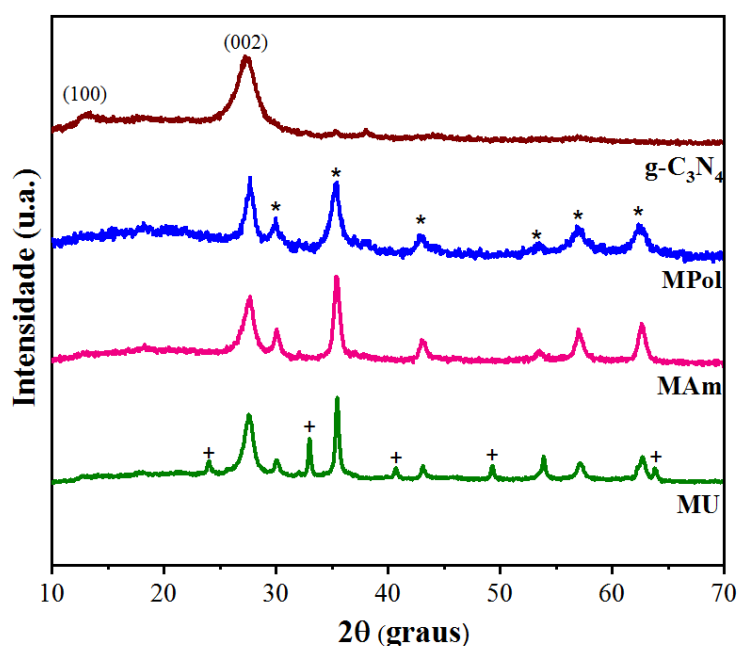
Fonte: a autora.

A amostra pura de g-C₃N₄ apresentou, no difratograma, os dois picos típicos de nitreto de carbono grafítico ($2\theta \approx 13.2^\circ$ e 27.4°), correspondendo aos planos cristalinos (100) e (002), em consonância com JCPDS 87-1526 (55,98,181). A presença destes confirma a formação da estrutura empilhada grafítica a partir dos precursores selecionados (melamina e ureia) utilizando a policondensação à 550°C. O pico de difração

em g-C₃N₄ em 13.2°, está associado às unidades de tri-s-triazina (85,89) enquanto que o pico mais intenso em 27.4° corresponde ao empilhamento periódico de sistemas aromáticos conjugados (156), ou seja, ao empilhamento de estruturas de tri-s-triazina. Em todas as amostras híbridas (contendo g-C₃N₄ e óxido de ferro), o pico de 27.4° (referente ao nitreto de carbono) manteve-se presente. No entanto não apresentaram o pico 13.2°, indicando que provavelmente, os óxidos formados ocuparam regiões da superfície relacionadas a este pico.

Todas as amostras híbridas apresentaram picos de óxidos magnéticos em $2\theta \approx 30.02^\circ, 35.38^\circ, 43.1^\circ, 53.8^\circ, 57.18^\circ, 62.7^\circ$, sendo estes marcados na Figura 13 com “*”, cujos planos cristalinos são (220), (311), (400), (422), (511) e (440), respectivamente, e indexados para a estrutura de Fe₃O₄ ou magnetita (JCPDS 19-0629). Contudo, a amostra produzida pelo método de coprecipitação com ureia (MU) apresentou picos adicionais associados à goethita (JCPDS 29-0713), marcados com “+” na Figura 13. Pesquisa realizada por Silva et al. (182) encontrou dados similares (presença de magnetita, maguemita e traços de goethita), em relação à composição de óxidos de ferro puros produzidos com metodologia utilizando coprecipitação com ureia, bem como formas geométricas diversas. Esta característica também foi encontrada na amostra MU, onde os óxidos de ferro incorporados ao g-C₃N₄ apresentam diferentes formatos, como será apresentado na micrografia eletrônica de transmissão.

Figure 25 - Difratograma das amostras sintetizadas pura (g-C₃N₄) e híbridas (MPol, MAm, MU).



Fonte: a autora.

O tamanho do cristalito da fase composta por óxido de ferro, nas amostras híbridas, foi determinado pelo formalismo de Scherrer. Os dados encontram-se apresentados na Tabela 05, onde pode-se notar que a amostra MU apresentou maior valor (24,3 nm), seguido por MAm (13,8 nm) e MPol (9,0 nm).

Tabela 05 – Tamanho do cristalito das amostras híbridas.

| Amostra | Ângulo em 2 θ graus | β | Cristalito (nm) |
|---------|-------------------------------|---------|-----------------|
| MPol | 35,29 | 0,935 | 9,0 |
| MAm | 35,40 | 0,612 | 13,8 |
| MU | 35,44 | 0,348 | 24,3 |

Fonte: a autora.

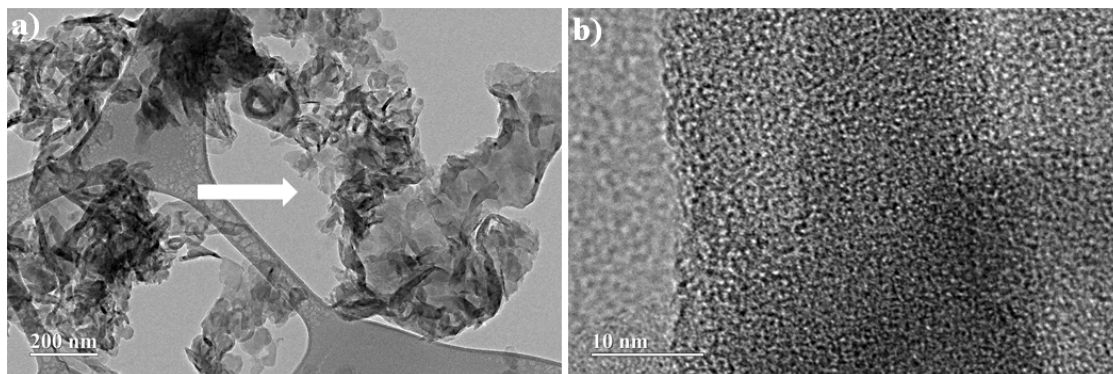
As nanopartículas produzidas pelo método solvotérmico com poliol tiveram o menor tamanho do cristalito, dentre todas as amostras híbridas e, nos dados de microscopia eletrônica de transmissão apresentados a seguir, foram as amostras que apresentaram maior diâmetro médio das nanopartículas de óxido de ferro (180,31 nm). Este fato demonstra a associação entre as nanopartículas, cujo tamanho do cristalito individual foi determinado pelo DRX, produzindo nanomateriais denominados “nanoflowers”.

4.3.2 Microscopias Eletrônicas e Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS)

4.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens da amostra de nitreto de carbono grafitico puro (Figura 26a) apresentam uma estrutura com aspecto irregular, característica típica deste composto puro (61,183,184), onde observam-se camadas com morfologias diversas e textura porosa (ampliação vista na Figura 26b).

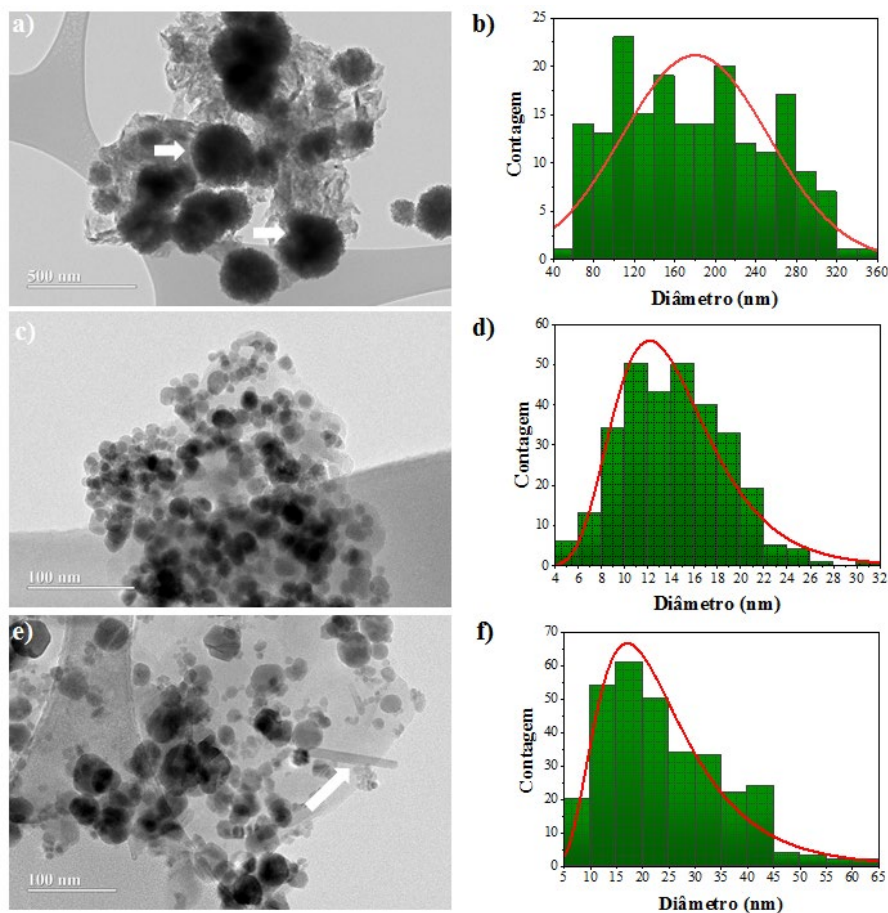
Figura 26 – Eletromicrografias obtidas por MET amostra pura de $g-C_3N_4$ (a) com ampliação em (b).



Fonte: UFG

As amostras híbridas, pelas imagens obtidas e apresentadas a seguir, confirmam a presença de óxido de ferro associado ao nitreto de carbono grafítico e, conforme a metodologia utilizada, observam-se variações no formato, tamanho médio e número de nanopartículas deste óxido, como pode ser observado na Figura 27.

Figura 27 – Eletromicrografias obtidas por MET e histogramas das amostras híbridas.



Fonte: UFG (imagens) e a autora (histogramas). Legenda: MPol – a, b; MAm – c, d; MU – e, f.

O método de síntese solvotérmico com o uso do poliol (MPol), propiciou a formação de nanopartículas de óxido de ferro agregadas em estruturas com formato de flor, conhecidas “nanoflowers” (setas na Figura 27a) que se encontram ligadas ao nitreto de carbono grafítico (região amorfa da Figura). Segundo Gávilan et al. (185), a síntese de óxido de ferro pela metodologia solvotérmica com poliol, utilizando alta temperatura por longo período de tempo, produz partículas por processos de nucleação, onde o nanomaterial final pode ser formado por agregados menores, denominado “nanoflowers”. Comparativamente aos demais nanomateriais híbridos produzidos, as nanoflowers possuem diâmetro médio maior, com valor de 180,31 nm e σ de 0,44. Os dados apresentaram distribuição lognormal após análise pelo teste K-S, a 0,09% de nível de confiança, como pode ser analisado na Figura 27b.

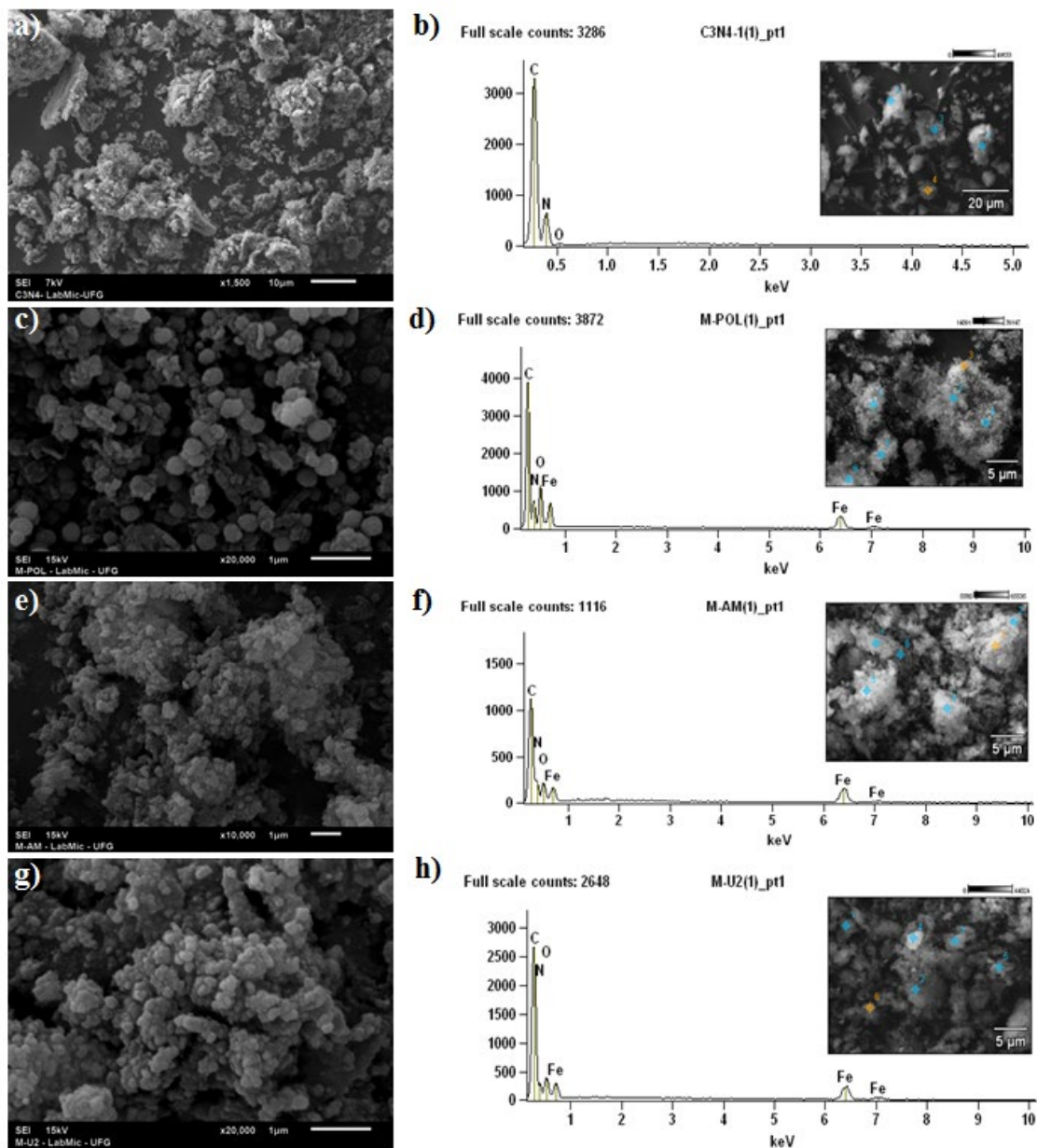
A imagem do nanomaterial formado, produzido pelo método de coprecipitação com amônia (MAm), apresentadas na Figura 27c, mostra um nanomaterial híbrido composto pelo nitreto de carbono grafítico puro e grandes quantidades de nanopartículas esféricas ao longo de sua estrutura (óxido de ferro incorporado). O nanomaterial híbrido produzido por esta metodologia apresentou o menor diâmetro médio das nanopartículas de óxido de ferro (14,27 nm), com menor variação deste parâmetro ($\sigma = 0,33$), em comparação aos demais nanocompostos híbridos, com distribuição lognormal por K-S a 0,07%, sendo os dados apresentados na Figura 27d.

O nanocomposto híbrido formado pelo método de coprecipitação contendo ureia (MU) pode ser visualizado na Figura 27e, onde pode-se notar a presença do nitreto de carbono (estrutura cinza clara com formato irregular contínuo) e imerso nesta, observa-se a presença dos óxidos de ferro como estruturas de formatos variados, esféricas a elipsoidais (seta), característica previamente observada em pesquisa com óxido de ferro utilizando-se ureia na metodologia, realizada por Silva et al.. (182). Estes diferentes formatos corroboram os resultados obtidos por DRX, contendo picos em regiões adicionais, quando em comparação às outras amostras, e referem-se aos diferentes óxidos de ferro produzidos nesta síntese (182) e incorporados ao nitreto de carbono grafítico. O diâmetro médio destas nanopartículas magnéticas foi de 24,06 nm e σ com valor de 0,49. Os dados apresentaram distribuição lognormal pelo teste de Kolmogorov-Smirnov (K-S) a 0,05%, conforme Figura 27f.

4.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS)

As micrografias eletrônicas obtidas por MEV e os resultados de EDS encontram-se na Figura 28.

Figura 28 – Eletromicrografias obtidas por MEV e resultados de EDS para as amostras puras e híbridas.



Fonte: UFG. Legenda: g-C₃N₄ – a, b; MPol – c, d; MAm – e, f; MU – g, h.

As imagens obtidas por MEV apresentam o aspecto tridimensional dos nanomateriais sintetizados (Figuras 28a, 28c, 28e, 28g). Como pode ser visto na Figura 28a, o nitreto de carbono grafítico puro apresenta um aspecto desordenado, que é formado pela estruturas aglomeradas volumosas, de aspecto poroso, onde os poros são resultantes das bolhas de gás produzidas durante o processo de calcinação (111). As amostras híbridas apresentam aspectos morfológicos que demonstram a presença das nanopartículas de óxido de ferro associadas ao nitreto de carbono grafítico puro (Figuras 28c, 28e e 28g), evidenciados pela presença de superfície recoberta de estruturas esféricas (óxidos de ferro), em destaque às “nanoflowers” (esferas de tamanho maior) produzidas pelo método solvotérmico com poliol (Figura 28c).

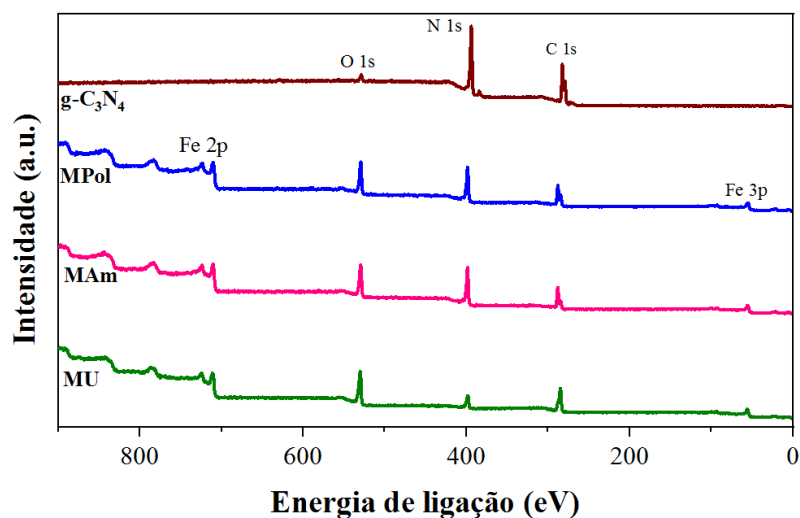
O espectro EDS-MEV foi obtido avaliando-se, em cada amostra, várias regiões para obtenção da composição dos elementos químicos na amostra do nitreto de carbono puro e das amostras híbridas produzidas pelos diferentes métodos testados. Por esta técnica, confirmou-se a composição elementar dos nanomateriais sintetizados. Na amostra pura (Figura 28b) foram encontrados os elementos químicos esperados, carbono e nitrogênio, sendo também presente, embora com pico de menor intensidade, o oxigênio, que pode estar associado à adsorção de oxigênio ambiental na superfície durante o processamento das amostras (132). Todas a amostras híbridas (Figuras 28d, 28f, 28h) apresentaram os componentes químicos associados ao nitreto de carbono grafítico (carbono e nitrogênio) e ao óxido de ferro (ferro e oxigênio).

4.3.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A composição química superficial do nitreto de carbono puro e das amostras híbridas foram investigadas por Espectroscopia XPS, na região entre 0 e 900 eV. Para análise dos resultados, utilizou-se os Softwares Casa XPS e Origin 2019b.

O espectro geral da varredura, na Figura 29, indica a presença de C1s, N1s e O1s em todas as amostras. As amostras contendo óxido de ferro apresentaram, adicionalmente, picos de Fe2p e Fe3p. A presença de C1s e N1s, em todas as amostras híbridas, demonstra a presença do nitreto de carbono, em consonância com os resultados de difração de raios X, microscopias e análise por infravermelho, confirmam que a incorporação do óxido de ferro ocorreu de forma eficaz.

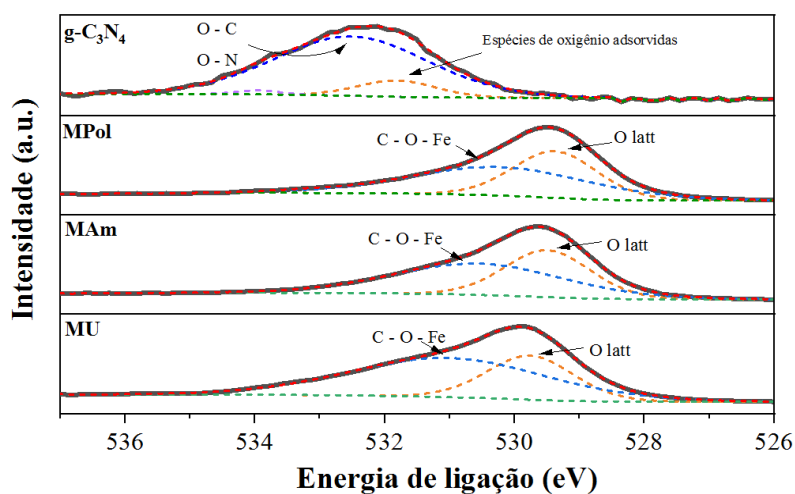
Figura 29 – Espectros de XPS obtidos para todas as amostras.



Fonte: a autora.

A presença de O1s na amostra de nitreto de carbono puro, evidenciado por um pico de pequena e fraca intensidade com deconvolução em duas regiões, 531,7eV e 532,5 eV (Figura 30), pode ser atribuída a espécies de oxigênio adsorvidas na superfície (O_2^- , O_2^{2-} ou O^-) (127) e a CO_2 ou H_2O adsorvidos na superfície da amostra (46), respectivamente, durante o processamento. Nas deconvoluções de O1s, apresentadas na Figura 31, as amostras híbridas, MPol e MAm, apresentaram pico de 529,4 eV (O_{latt}) correspondendo à energia de ligação de O1s pertencentes ao oxigênio do óxido. Esta energia, correspondendo à mesma interpretação (127), encontra-se na região de 529,76 eV, na amostra MU. Todas as amostras contendo óxido apresentaram picos de energia que comprovam a ligação deste no carbono do nitreto (530,4 eV, 531,04 eV). Segundo Qilonga et al. (186), os picos em torno de 530,4 eV apresentados por MPol e MAm referem-se à ligações Fe-O atribuídos à presença de oxigênio aniônico ativo em Fe_3O_4 e, o pico em 531,04 eV na amostra MU, relaciona-se à ligação C-O-Fe (186). Estes resultados confirmam os dados de difração de raios X que encontraram óxidos de caráter magnético.

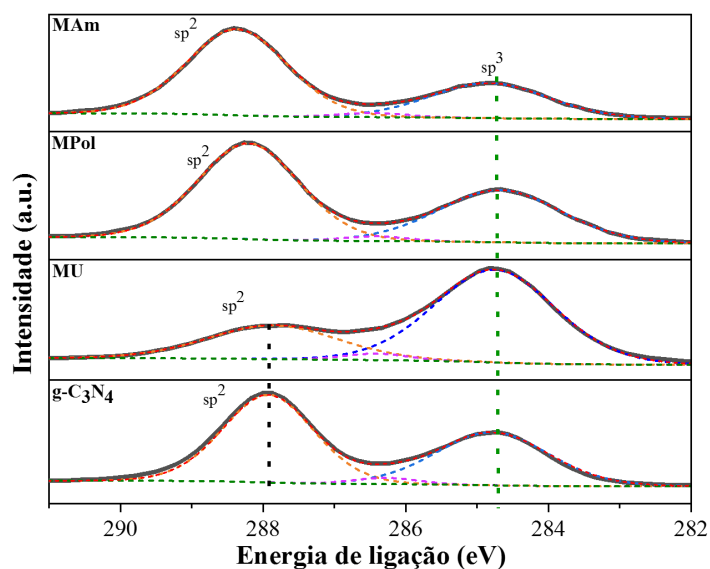
Figura 30 – Espectros de XPS para O1s.



Fonte: a autora.

Os resultados obtidos para C1s (Figura 31) foram os picos nos níveis de energia localizados entre 283 e 290 eV. Os picos presentes em 284.39 eV na amostra MAm, 288.2 eV na amostra MPol e 287.91 eV em MU e g-C₃N₄, podem ser atribuído a espécies de carbono hibridizadas com sp², relacionados à ligação N - C=N, presentes nas estruturas (71,91,126). Todas as amostras apresentaram um pico de pequena intensidade próximo a 286.4 eV, que é considerado um pico que confirma a formação de C - NH₂ (187). Por fim, o pico em 284.75 eV, em todas as amostras, indica a presença de ligação C-C em carbonos grafiticos ou amorfos (188) e estrutura hibridizada sp³ correlacionada a defeitos estruturais (189), esteve presente em todas as amostras. Observar que a amostra MU que apresentou menor intensidade no pico 287,71 eV e maior intensidade em 286,4 eV, diferindo das demais, o que talvez esteja correlacionado a defeitos estruturais nesta amostra, a nível de superfície, decorrentes do processo utilizando ureia com aplicação de alta temperatura, onde possíveis fragmentos podem ter sido produzidos e serem responsáveis por estas alterações.

Figura 31 – Espectros de XPS para C1s.

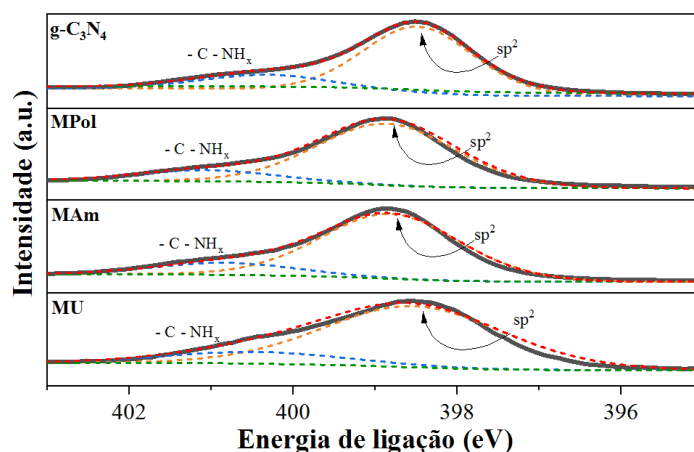


Fonte: a autora.

As energias de ligação para o N1s nas amostras analisadas apresentaram picos correlacionados ao nitrogênio com hibridização sp² (entre 398.47 eV e 398.8 eV), apresentados na Figura 32. Pesquisas correlacionam estes picos à estrutura cíclica do nitrato de carbono (398.8 eV) típica de piridinas(8), como observado em MPol e MAm; ao nitrogênio com hibridização sp² nos anéis de triazina (C – N = C) quando a energia de ligação é 398.5 eV (190) e 398.47 eV (191), como observado em MU e em g-C₃N₄, respectivamente.

As amostras também apresentaram picos emitidos com energia de ligação em 400.4 eV (g-C₃N₄), 401.01 eV (MPol), 400.83 eV (MAm) e 400.51 eV (MU), que estão associados a grupamentos amina ligados a átomos de carbono (127,191,192).

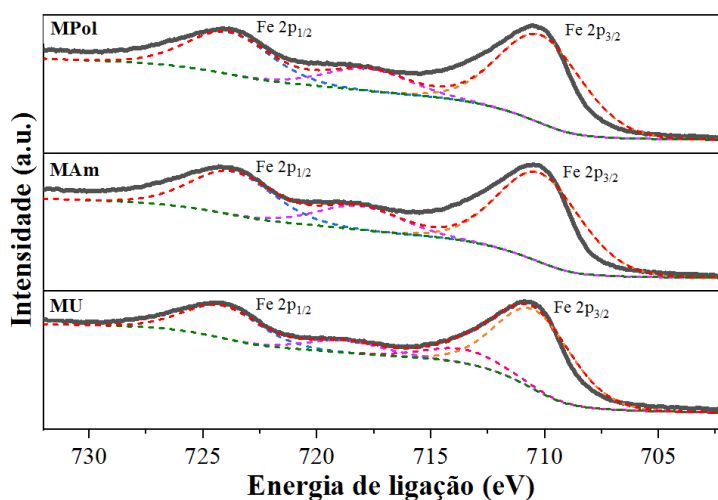
Figura 32 – Espectros de XPS para N1s.



Fonte: a autora.

As amostras híbridas apresentaram espectro de XPS para Fe 2p (Figura 33) com dois picos principais e um pico entre os mesmos, considerado pico satélite, que surge conforme estado de oxidação da amostra (193). As amostras MPol e MAm apresentaram energia de ligação 724.01 eV, enquanto MU apresentou em 724.11 eV (18), ambos associadas ao Fe 2p_{1/2} presente em Fe₃O₄ (193). Pico associado ao Fe 2p_{3/2} também foi encontrado em todas as amostras híbridas, na região de 710.77 eV (em MU) e em 710.51 eV (MAm e MPol), também correlacionado a Fe₃O₄ (18,193). Estes dados confirmam os difratogramas para estas amostras, que apresentaram picos magnéticos correlacionados à magnetita.

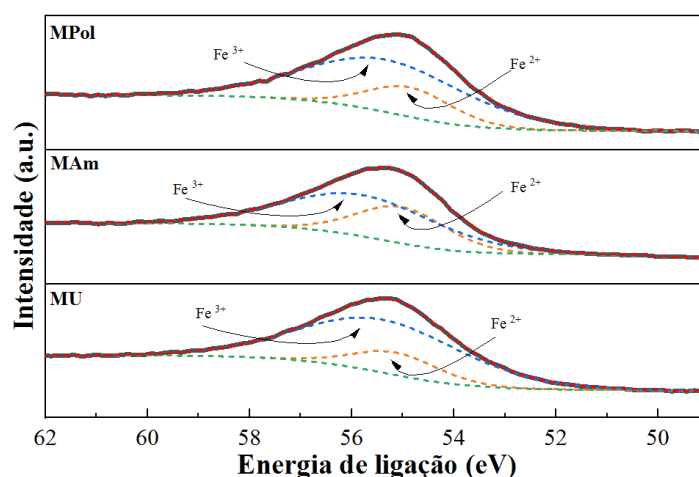
Figura 33 – Espectros de XPS para Fe2p.



Fonte: a autora.

Todas as amostras híbridas apresentaram espectro para Fe 3p conforme pode ser visto na Figura 35, onde os resultados apresentados na Figura 34, associam os picos 55,86 eV (MAm) e 55,58 eV (MPol e MU) ao Fe³⁺ (193). Também foi encontrada associação com Fe²⁺(194), nas regiões com energia de ligação 54,85 (MPol), 55,03 (MAm) e 55,16 eV (MU).

Figura 34 – Espectros de XPS para Fe3p.



Fonte: a autora.

4.3.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

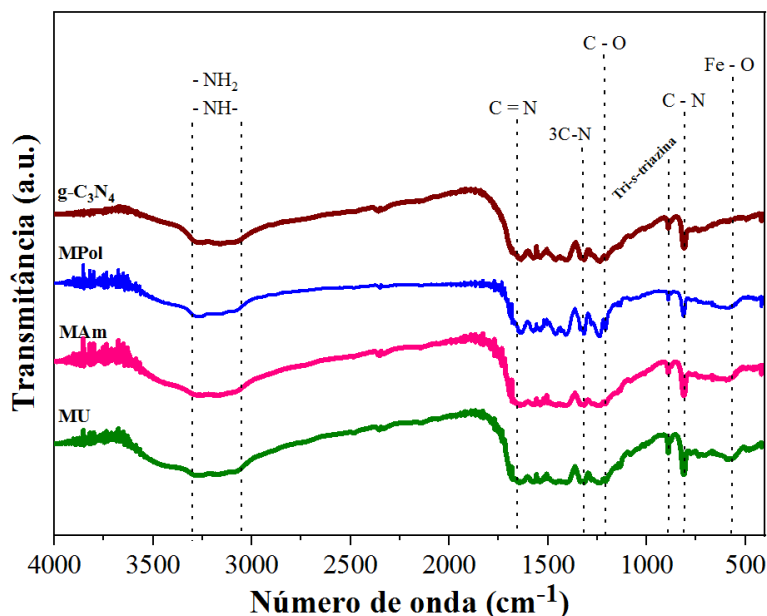
Para o tratamento dos dados obtidos pela leitura das amostras por Espectroscopia FTIR, utilizou-se o software Origin 2019b.

Os grupos funcionais encontrados nas amostras foram organizados de forma conjunta e apresentados na Figura 35. As características gerais dos espectros são semelhantes às relatadas por outros autores para nitreto de carbono grafítico puro (75,195) e deste nanomaterial associado ao óxido de ferro (126).

Todas as amostras, pura (g-C₃N₄) e híbridas (MPol, MAm e MU) apresentaram vibrações semelhantes, as quais comprovam a formação de g-C₃N₄. A banda ampla contendo vibrações nas regiões entre 3308,2 e 3070 cm⁻¹, indicam aminas primárias e secundárias (73,196). As bandas entre 810 e 890 cm⁻¹ são atribuídos a tri-s-triazina (40). As bandas entre 1642 e 1215 cm⁻¹ correspondem a vibrações características de anéis heterocíclicos de C-N típicos de g-C₃N₄.

A banda em 575 cm⁻¹ está relacionada a Fe - O em sítios octaédricos e tetraédricos (126), presentes somente nas amostras híbridas (MPol, MAm e MU).

Figura 35 – Espectros de FTIR das amostras de nitreto de carbono gráfico puro e com óxido de ferro.



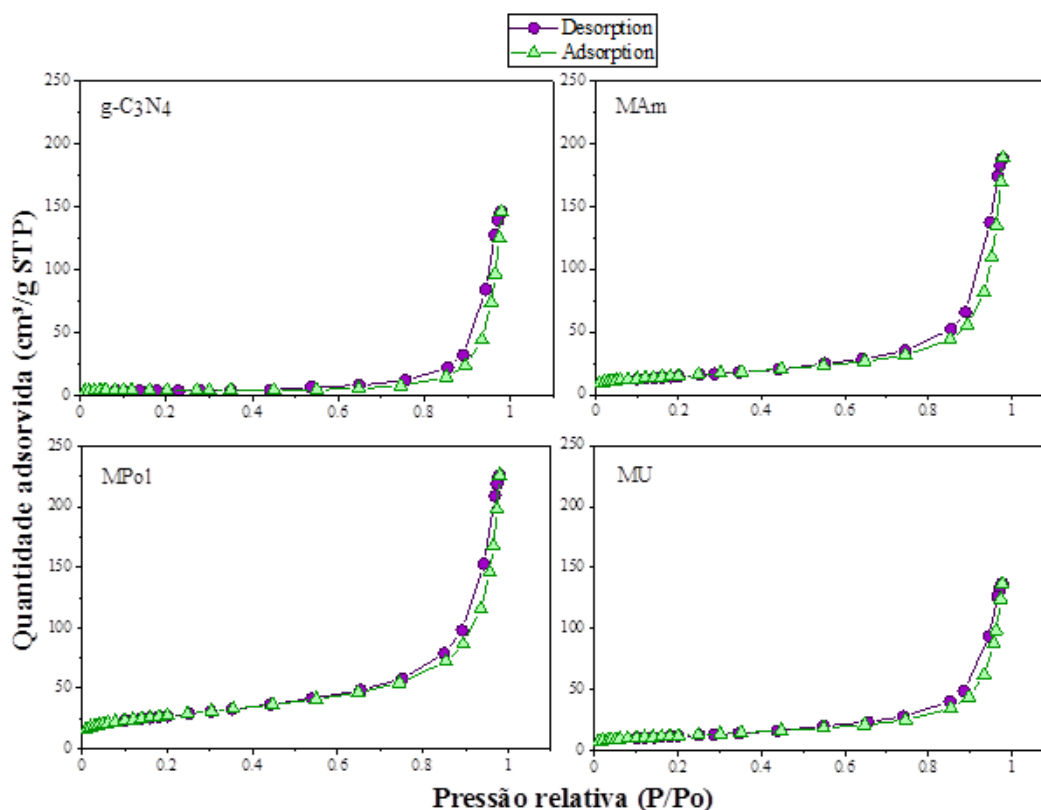
Fonte: a autora.

4.3.5 Área de Superfície e Sistema de Porosimetria (Análise das Propriedades Texturais)

A avaliação das propriedades texturais foi investigada através dos dados de isotermas de adsorção/dessorção com gás N₂, onde os dados relativos à área superficial foram obtidos pelo método BET e para determinação dos dados relativos aos poros, utilizou-se o cálculo de BJH (Barrett, Joyner e Halenda), sendo os resultados apresentados na Figura 36 e a Tabela 06.

Os dados apresentados Figura 36 demonstram *loop* típico de isoterma de adsorção/dessorção tipo IV (102,197), nas amostras (pura e híbridas), que indica que sua estrutura contém mesoporos (60,198), poros que variam entre 2 e 50 nm (118,197).

Figura 36 – Isotermas de Adsorção/Dessorção das amostras sintetizadas.



Fonte: a autora.

Conforme por ser observado na Tabela 06, ocorreram alterações na área superficial e na porosidade das amostras, após a incorporação do óxido de ferro pelos três métodos utilizados. Para os valores de área superficial, a amostra com maior valor foi a MPol ($95.59 \text{ m}^2/\text{g}$), fato associado às nanoflowers formadas durante o processo, seguida por MAm ($52.68 \text{ m}^2/\text{g}$), MU ($42.94 \text{ m}^2/\text{g}$) e, por fim, a amostra pura ($14.99 \text{ m}^2/\text{g}$). Em relação à largura dos poros, ocorreu uma diminuição da largura média dos poros em todas as amostras híbridas (MAm – 19.13 nm ; MU – 17.8 nm ; e, MPol – 13.83 nm), em comparação à amostra pura, que apresentou poros de maior largura (33.08 nm). Este fato pode ser devido ao óxido de ferro ter se formado dentro dos mesoporos do $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Há que se ressaltar que alterações nestes parâmetros podem contribuir de forma positiva no processo de adsorção dos poluentes, devido ao aumento na área de contato e, portanto, nos sítios de ligação (127), bem como podem contribuir no processo de fotocatalise (111).

Tabela 06 – Propriedades texturais das amostras sintetizadas.

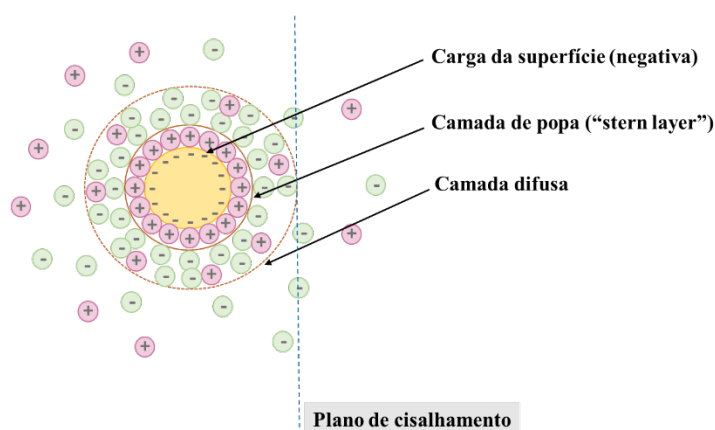
| Amostra | Área superficial BET (m ² /g) | Largura média dos poros de adsorção por BJH (nm) |
|---------------------------------|---|--|
| g-C ₃ N ₄ | 14,99 | 33,08 |
| MPol | 96,59 | 13,83 |
| MAm | 52,68 | 19,13 |
| MU | 42,94 | 17,80 |

Fonte: a autora.

4.3.6 Análise do Potencial Zeta

O potencial zeta, ou potencial eletrocinético, é o potencial no plano de cisalhamento de uma partícula se movendo sob influência de um campo elétrico e reflete a diferença de potencial entre a dupla camada elétrica da partícula em mobilidade e a camada do dispersante ao seu redor, nesta região (199), como esquematizado na Figura 37.

Figura 37 – Esquema de uma partícula, suas camadas e plano de cisalhamento.

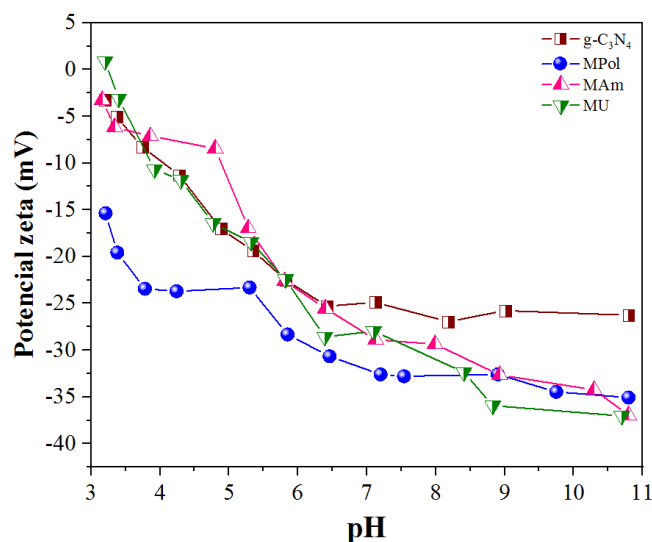


Fonte: A autora. Baseado em Bhattacharjee (199).

No presente trabalho, os resultados das análises para determinação deste potencial, em todas as amostras sintetizadas (nitreto de carbono grafítico puro e híbridos)

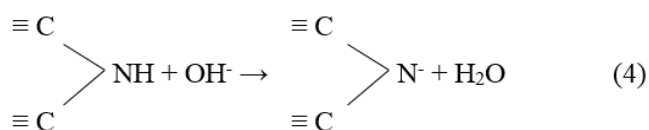
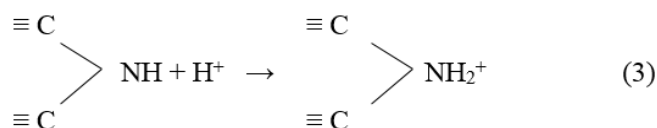
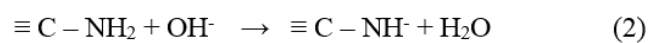
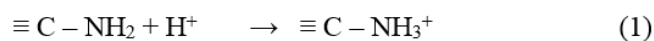
encontram-se apresentados na Figura 38, onde observam-se valores negativos nas faixas de pH analisadas (3,0 a 10,5).

Figura 38 - Potencial zeta (corrigido por Smulocovski) das amostras sintetizadas em diferentes pHs.



Fonte: a autora.

O potencial zeta da amostra pura é próximo a zero em meio ácido e diminui seu valor à medida que o pH aumenta. Zhu et al. (46) afirmam que, o nitreto de carbono grafítico, em ambiente aquoso, sofre desprotonação nas aminas primárias e secundárias, o que fornece a este nanomaterial cargas negativas, sendo as reações sugeridas pelo autor, apresentadas nas equações a seguir:



As amostras híbridas também apresentaram valores ainda mais negativos de potencial zeta, comparados à amostra g-C₃N₄, com o aumento dos valores de pH. Estes

valores podem estar correlacionados à presença da magnetita nestas amostras, confirmada pelos resultados de DRX, onde a mesma pode sofrer desprotonação originando três tipos de sítios superficiais, sendo a maioria $\equiv\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ em meio fortemente ácido, $\equiv\text{Fe}(\text{OH})$ em pH neutro e $\equiv\text{Fe}(\text{OH})^-$ em meio básico forte (200,201).

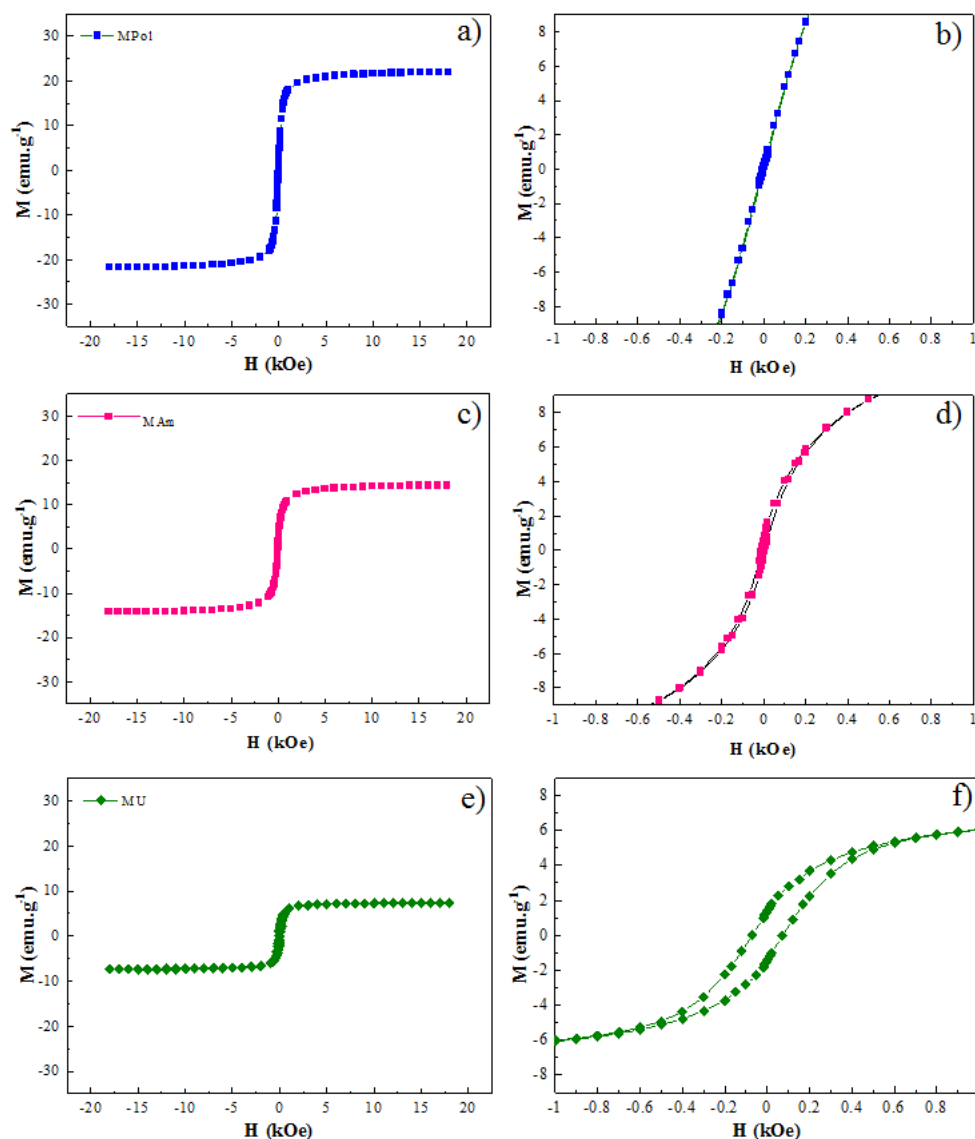
Segundo Kumar et al. (202), valores de potencial zeta acima de 30 mV ou abaixo de -30 mV indicam que as nanopartículas possuem maior estabilidade, apresentando desta forma, menor probabilidade de agregação, o que pode contribuir para a aplicabilidade proposta.

4.3.7 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

As análises de magnetização e histerese foram realizadas em temperatura ambiente. Desta forma, obteve-se a magnetização das amostras híbridas (contendo óxido de ferro), após submetê-las a um campo magnético externo de magnitude variada (H). Os resultados encontram-se apresentados na Figura 39, onde pode-se observar que em MPol e MAm, possuem ciclo de histerese típico de nanopartículas superparamagnéticas pois quando o campo magnético (H) é nulo, a magnetização (M) apresentou valor próximo a zero (118). Entretanto, a amostra MU apresenta um ciclo de histerese encontrado em nanopartículas em estado bloqueado (203), apresentando magnetização remanente ($0,06 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$), ou seja, quando o campo magnético retorna a zero, a magnetização não se anula, fato observado na Figura 39f (ampliação do ciclo de histerese). Esta característica pode estar associada à metodologia de síntese com utilização da ureia, onde os dados de DRX encontrados apresentaram composição e tamanhos de cristalito diferentes para esta amostra (mais tipos de óxidos de ferro) e, pelo MET observou-se nanopartículas com formatos diferentes. Segundo Shenoy et al. (30) e Cao et al. (204), o formato da nanopartícula exerce grande influência nos parâmetros magnéticos, sendo esta atribuída à anisotropia magnética. Aspecto similar foi encontrado por Silva et al. (182), em nanopartículas de óxido de ferro com formatos elipsoideos e similares à hexágonos.

Desta forma, os resultados comprovam que todas as amostras híbridas apresentaram sensibilidade à aplicação de um campo magnético externo, o que contribui para o alcance de um dos objetivos do presente trabalho que é a possibilidade de coleta e reutilização dos nanomateriais produzidos para que possam ser aplicados na remediação de poluentes, por vários ciclos.

Figura 39 – Curva de magnetização das amostras híbridas e suas respectivas ampliações do ciclo de histerese.



Legenda: MPol – a,b; MAm – c,d; MU – e,f. Fonte: a autora.

4.3.8 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

O teor de ferro detectado nas amostras híbridas (MPol, MAm e MU) foi determinado após análise no equipamento, utilizando como base de cálculo a concentração inicial de massa (mg), as diluições realizadas e as concentrações encontradas pelo equipamento referentes ao ferro (em mg.L^{-1}). Posteriormente, a composição em valor percentual de ferro, convertida a partir de magnetita (Fe_3O_4) foi calculada, a fim de se confirmar a contribuição deste componente nas amostras híbridas, que possuem nitreto de carbono associado ao óxido de ferro.

Tabela 07 – Teor de ferro nos nanocompostos produzidos, com composição de g-C₃N₄ e óxido de ferro.

| Amostras híbridas | Teor de ferro (%) |
|-------------------|-------------------|
| MPol | 26,89% |
| MAm | 24,50% |
| MU | 21,35% |

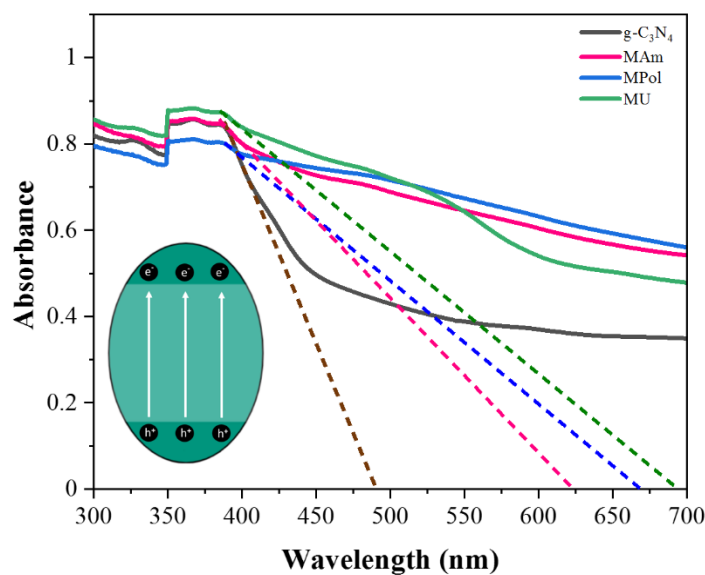
Fonte: a autora.

Com a determinação do teor de ferro (Fe₃O₄) nas amostras híbridas (Tabela 07), pôde-se observar que o maior teor de ferro encontrado foi na amostra obtida pelo método solvotérmico com poliol (26,89%), seguido pela amostra obtida por coprecipitação com hidróxido de amônio (24,37%) e, pela amostra por coprecipitação com ureia (21,35%). Há que se ressaltar que, em MU, por DRX, o difratograma apresentou picos referentes não somente ao Fe₃O₄. No entanto, esta técnica de absorção atômica não difere o tipo de óxido, apenas determina o teor de ferro e, para relatar o valor em percentual, usou-se a magnetita como referência. Conclui-se, portanto, que a composição em nitreto de carbono mantém-se em percentual maior que 70% em todas as amostras. No entanto, todas, mesmo com percentual apresentado abaixo de 30%, apresentam magnetização após aplicação de campo magnético externo, garantindo a possibilidade de reciclabilidade da amostra após a atuação como remediador.

4.3.9 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Visível (DRS) e determinação do *band gap*

Os dados das leituras dos espectros de absorção das amostras por reflectância difusa na região do UV-visível, foram plotados de forma conjunta no gráfico apresentado na Figura 40.

Figura 40 – Espectros de absorção das amostras sintetizadas.



Fonte: a autora.

A determinação do valor do *band gap* ocorreu no ponto de interseção da porção linear dos espectros, com a extrapolação da reta, no momento em que o gráfico inicia uma queda linear (valor do comprimento de onda no ponto de interseção quando a absorção é zero). Os valores de comprimento encontrados foram 490,51 nm, 670,48 nm, 623,66 nm, 692,52 nm para g-C₃N₄, MPol, MAm e MU, respectivamente. Com estes espectros, os valores de *band gap* foram estimados, utilizando-se da Equação da energia de Einstein ($E_g = hc/\lambda$) (166) e seguem apresentados na Tabela 08. Todas as amostras apresentaram E_g *bandgap* menor que 2,53 eV e podem absorver luz na região do espectro visível, conforme literatura (205), apresentando pico de absorção na região do azul-violeta.

Tabela 08 – Valores de *band gap* obtidos para as amostras sintetizadas. Fonte: a autora.

| Amostra | Comprimento de onda (nm) quando absorção é zero | Band gap (eV) |
|---------------------------------|--|------------------|
| MPol | 670,48 | 1,85 |
| MAm | 623,66 | 1,99 |
| MU | 692,52 | 1,79 |
| g-C ₃ N ₄ | 490,51 | 2,53 |

Fonte: a autora.

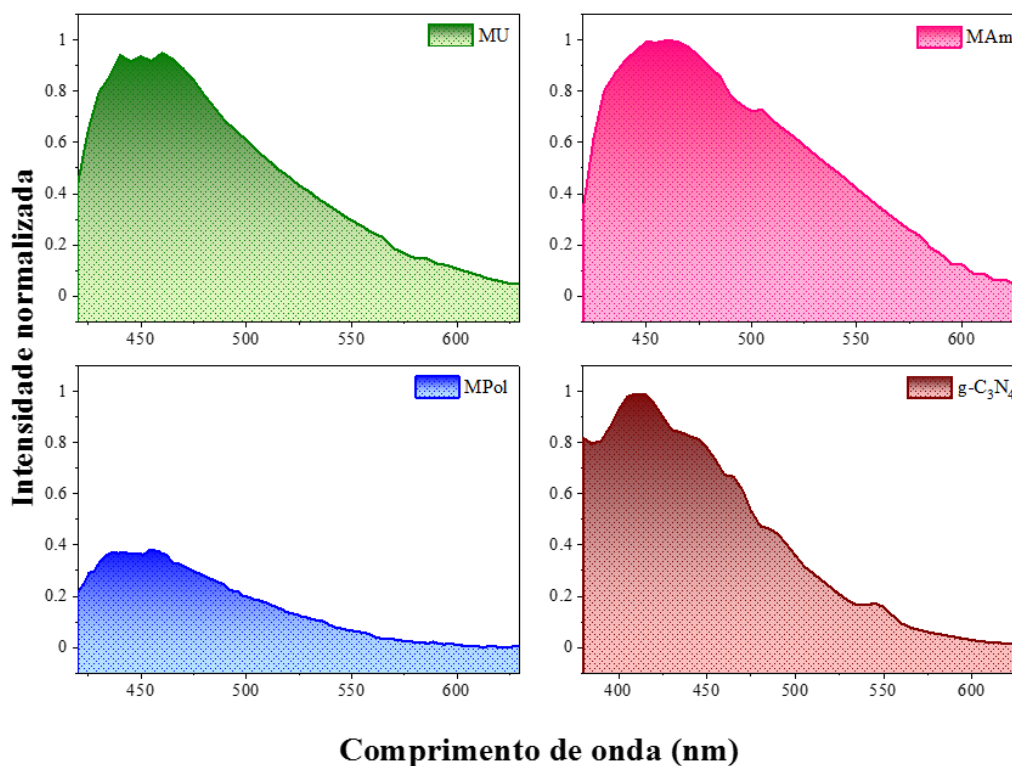
Os resultados apresentam diferentes valores de *band gap* para cada amostra, sendo que a MU apresentou o menor valor, seguido por MPol, MAm e g-C₃N₄. A amostra de MU apresentou resultados diferenciados quanto à composição cristalina (mais tipos de óxidos) e quanto à composição superficial nos dados de XPS. Talvez estes fatores possam ter contribuído para o valor menor de *band gap*. As amostras híbridas tiveram valores alterados de energia decorrente de sua associação com Fe₃O₄ na estrutura do nanocomposto e este fator é considerado positivo para a realização de fotocatalise (161). Cao et al. (105) mencionam que o decréscimo no valor do *band gap* é benéfico para reações de fotocatalise. O fato de todas as amostras possuírem *band gap* localizado entre 1,23 eV e 3,1 eV é considerado positivo por Xu et al. (59). Segundo o autor, fotocatalisadores devem apresentar valor de *band gap* neste intervalo para que possam agir de forma a superar a característica endotérmica da água e possam absorver luz na região do visível (59).

4.3.10 Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência, com intensidade de emissão, para as amostras (pura e híbridas) encontram-se apresentados na Figura 41. A amostra pura (g-C₃N₄) apresentou maior intensidade no comprimento de onda de 411 nm (região do azul violeta) enquanto as amostras híbridas apresentaram valores na região do azul (MPol – 436 a 455 nm; MU – 440 a 459 nm; e MAm – 460 nm). Alterações na região de emissão podem estar correlacionadas a defeitos estruturais relativos aos diferentes processos de síntese (17), o que pode influenciar positivamente na potencialidade da atividade fotocatalítica.

Nota-se também que a intensidade da emissão é relativamente menor na amostra MPol, enquanto as outras amostras híbridas (MAm e MU) possuem emissão com intensidade similar à amostra pura (g-C₃N₄). Esta menor intensidade apresentada pelo MPol indica que este nanomaterial possui uma menor taxa de recombinação do par fotogerado (elétron e buraco), o que pode contribuir de forma positiva na eficiência do processo fotocatalítico (17,126) isto porque, a manutenção desta separação desencadeia uma série de reações que produzirão espécies reativas de oxigênio, que atuam na degradação dos poluentes (5). Entretanto, a potencialidade para a degradação de poluentes é decorrente de uma associação de fatores, já mencionados e, não somente um aspecto (17).

Figura 41 – Espectros de fotoluminescência com dados de emissão normalizados.



Fonte: a autora.

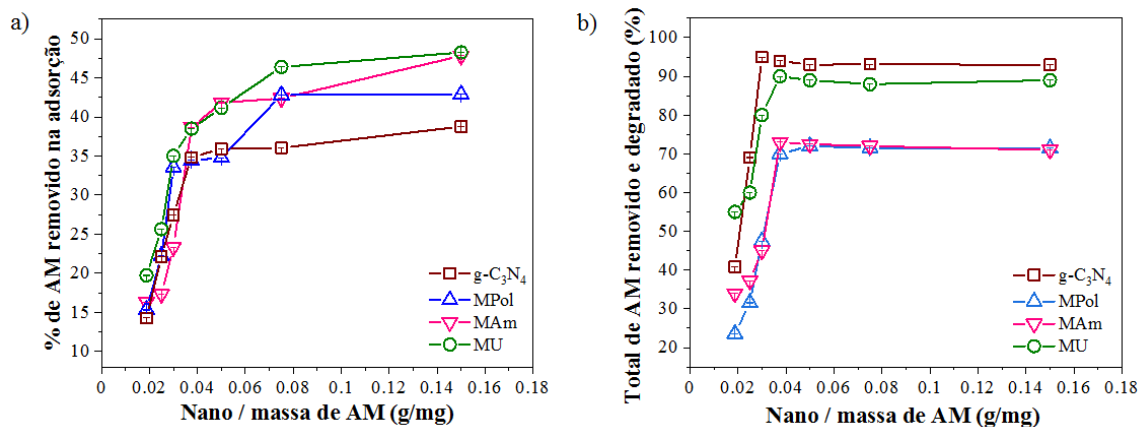
4.4 TESTE DE EFICIÊNCIA NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES

4.4.1 Teste para definição da concentração de azul de metileno

Os resultados obtidos com os testes para definir a concentração de azul de metileno (AM), realizados apenas em pH 4,5, encontram-se apresentados na Figura 42, onde foi plotada a razão entre nanomaterial (15 mg ou 0,015g) e concentração de azul de metileno (2 a 16 mg.L⁻¹) em volume final de 50 mL, *versus* percentual de azul de metileno removido no processo. Na Figura 42a, relacionada apenas ao processo de adsorção, pode-se observar que à medida que a razão aumenta, aumenta-se o percentual de remoção do corante. Entretanto, a partir de um determinado momento (entre 0,03 e 0,08) em algumas amostras, o aumento na degradação do AM praticamente é estabilizado. Ao analisar-se a Figura 42b, com os resultados de degradação em todo processo (adsorção e fotocatalise), de forma similar, mostram que o percentual de degradação aumenta com o aumento da razão nano/massa de AM, até o momento em que o aumento desta razão não interfere no aumento da degradação (início do platô). Observando todas as amostras, nota-se que este momento se encontra também entre os valores 0,02 e 0,04, que equivale à região que compreende a concentração de AM com valor de 8 mg.L⁻¹ (0,015g de nanomaterial/0,4

mg de AM em 50 mL = 0,037) e desta forma, esta foi a concentração definida para os testes posteriores.

Figura 42 – Eficiência de remoção do azul de metileno em função da razão entre massa do nanomaterial e massa do corante.



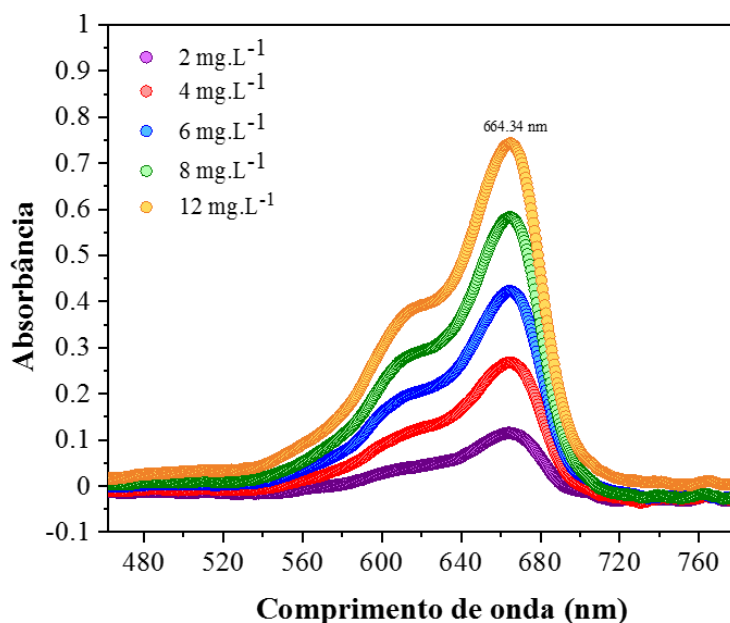
Fonte: a autora.

4.4.2 Avaliação da influência do pH na adsorção e fotocatalise do azul de metileno

Ensaio em 3 faixas de pH (ácido, neutro e básico) foram realizados buscando avaliar o azul de metileno em relação ao seu comportamento de fotólise (degradação) em condições de escuro e sob iluminação.

A eficiência dos nanomateriais (g-C₃N₄, MPol, MAm e MU) na degradação do corante AM por adsorção (em ambiente escuro) e fotocatalise (com iluminação constante), foi averiguada também nos 3 pHs. Previamente a cada experimento diário, realizou-se a curva de calibração do azul de metileno, sendo uma das leituras de varredura apresentadas na Figura 43, onde pode-se observar que o pico de absorção máxima, no equipamento UV-visível utilizado, encontra-se em 664,34 nm, similar a outros trabalhos com este corante (206–208).

Figura 43 – Varredura da curva de calibração do azul de metileno

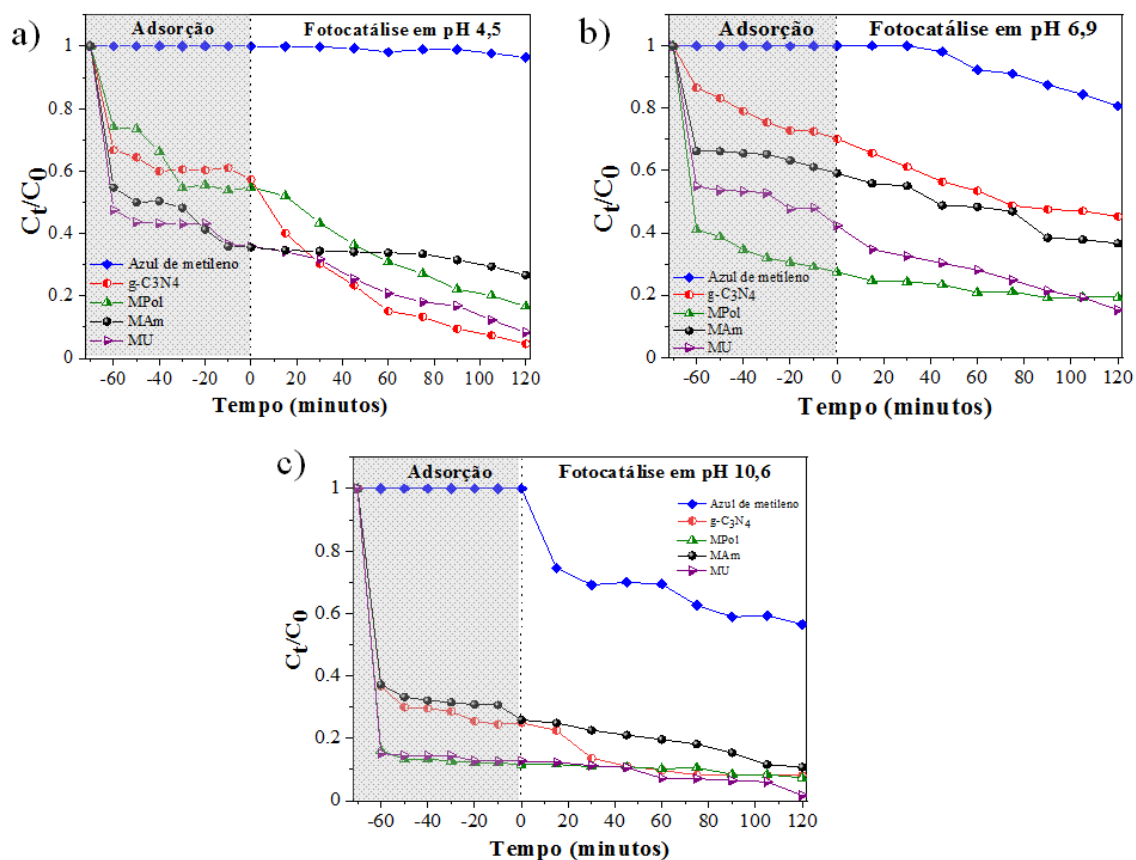


Fonte: a autora.

O efeito do pH no corante puro e nos dois processos realizados pelos nanomateriais, adsorção e fotocatalise, encontra-se apresentado na Figura 44, onde pode-se observar a razão de concentração do corante azul de metileno (C_t/C_0) em função do tempo (minutos).

Em relação à fotólise do corante, por meio destes experimentos, observa-se, como esperado, ausência de degradação do azul de metileno puro durante o tempo no escuro sob agitação, em todas as faixas de pH testadas. Entretanto, no período experimental com presença de luz visível LED 50W, este corante sofreu degradação pela luz (fotólise), sendo este leve em pH ácido, mediano em pH 6,9 após 50 minutos de irradiação e bastante pronunciado em pH 10,6, após 10 minutos de irradiação. Soltani et al. (209) observou ausência de fotólise do AM em pH ácido e neutro, com irradiação de 90 minutos e presença de fotólise em pH básico, em tempo idêntico, com aplicação de luz solar direta. Segundo o autor, a luz solar, associada aos íons OH^- e ao O_2 são os responsáveis pela fotólise neste pH: os radicais OH^- podem reduzir o AM, que se encontra carregado positivamente neste ambiente, e produzir peróxido de hidrogênio (H_2O_2), espécie reativa importante para a degradação deste corante; e, o oxigênio pode reagir com o AM que sofreu redução formando outra espécie reativa, o $\cdot\text{O}_2^-$, também atuante na degradação do corante.

Figura 44 – Curva de descoloração do azul de metileno, puro e sob ação dos nanomateriais sintetizados, em diferentes faixas de pH.



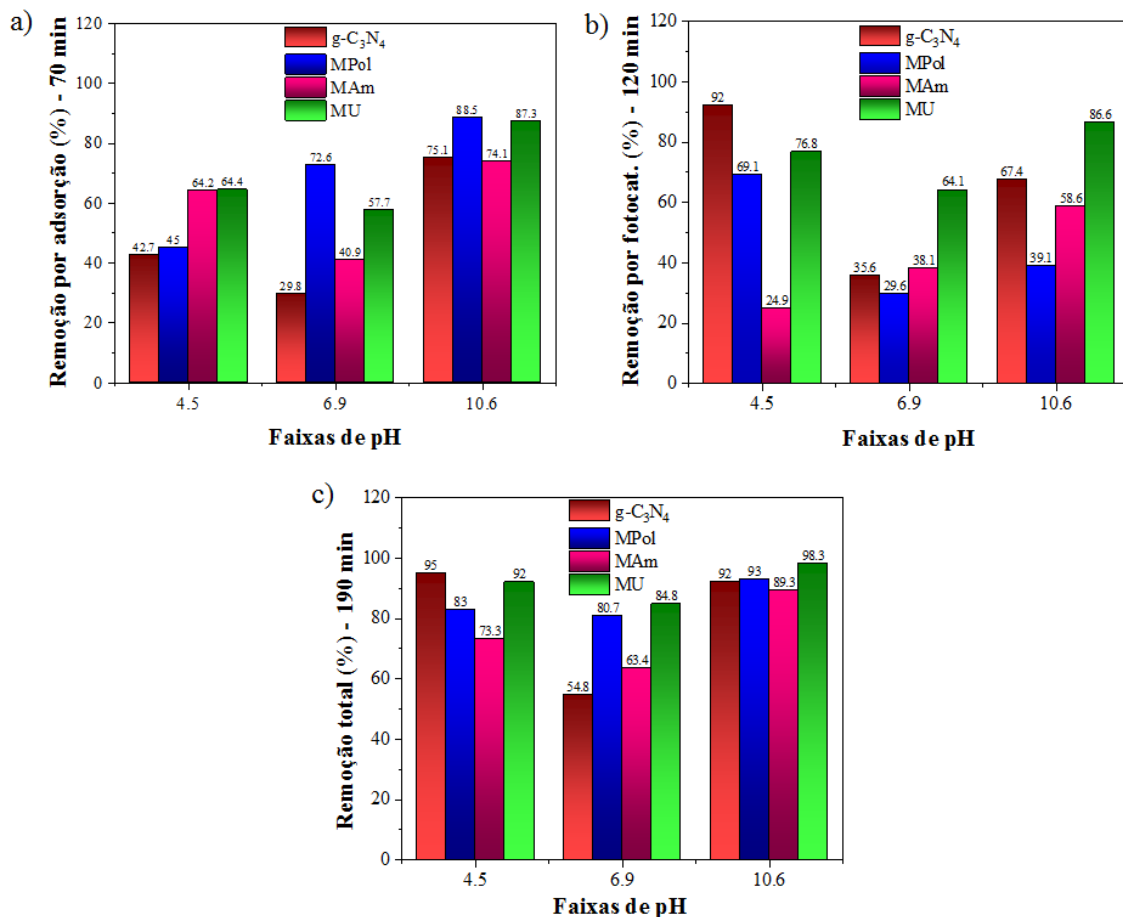
Fonte: a autora. Condições: $C_0 = 8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; nanomaterial = 15 mg em 50mL de solução. C_0 e C_t representam as concentrações iniciais e remanescentes, respectivamente. Sombreamento em cinza: estágio de adsorção no escuro. Região sem sombreamento: estágio de fotocatalise com iluminação.

Em se tratando da ação dos nanomateriais, um dos mais importantes parâmetros que influenciam a degradação de um corante, é o pH pois este influencia nas propriedades das cargas superficiais dos nanomateriais (209), nas espécies iônicas em solução e na carga elétrica do composto a ser degradado, neste caso, o azul de metileno (206).

A influência do pH no processo de adsorção e fotocatalise do AM pelos nanomateriais encontra-se evidente nas Figura 44, que apresenta a razão C_t/C_0 em função do tempo. Analisando-se, inicialmente estes dados, observa-se que todos os nanomateriais sintetizados, nitreto de carbono puro e híbridos, apresentaram eficiência na remoção do AM que, entretanto, sofre oscilação conforme o pH experimental. Utilizando-se os valores obtidos de C_t e C_0 em cada momento isolado (adsorção com C_0 no tempo

inicial e C_t em 70 minutos; fotocatalise com C_0 após adsorção e C_t ao final de 120 minutos) e em todo processo (C_t inicial em 0 e C_0 final após 190 minutos), calculou-se os percentuais de degradação do AM, apresentados na Figura 45.

Figura 45 – Percentuais de remoção do azul de metileno.



Fonte: a autora.

Os resultados encontrados mostram diferentes percentuais de eficiência na remoção do azul de metileno para cada nanomaterial, em cada etapa do processo para cada uma das condições experimentais de pH.

O processo de remoção por adsorção em pH ácido (4,5) apresentou melhores resultados com as amostras MU e MAM que tiveram eficiência de remoção de 64,4% e 64,2%, enquanto as amostras MPol e g-C₃N₄ apresentaram 45% e 42,7%, respectivamente. Em pH neutro (6,9), a amostra MPol destacou-se no processo de adsorção, com eficiência de 72,6%, seguida pelas amostras MU (57,5%), MAM (40,9%) e g-C₃N₄ (29,8%). Por fim, em pH básico (10,6), a amostra MPol continuou com elevada

eficiência de remoção, perfazendo 88,5%, em quase igualdade com a amostra MU que teve a eficiência de 87,3% e, na sequência, g-C₃N₄ (75,1%) e MAm (74,1%).

Para os resultados de fotocatalise, a amostra pura g-C₃N₄ apresentou melhor eficiência em pH 4,5 promovendo a fotodegradação de 92% do corante, seguida de UM (76,8%), MPol (69,1%) e MAm (24,9%). Em pH neutro, a amostra híbrida MU apresentou melhor eficiência (64,1%), seguida por MAm (38,1%), g-C₃N₄ (35,6%) e MPol (29,6%). Na faixa de pH básico (10,6), a amostra MU novamente apresentou melhor eficiência na fotodegradação (86,6%), seguida pela amostra pura g-C₃N₄ (67,4%), MAm (58,6%) e MPol (39,1%).

Por fim, em relação à degradação total, que inclui a soma de ambas as etapas, observa-se que todas as amostras apresentaram eficiência de remoção do corante azul de metileno acima de 50%, independente da faixa de pH. Em pH 4,5 a amostra que promoveu maior eficiência na remoção de azul de metileno foi a g-C₃N₄ (95%), seguida pela MU (92%), MPol (83%) e MAm (73,3%). Em pH neutro, a amostra com melhor eficiência foi a MU, com eficiência de remoção total de 84,4%, seguida por MPol (80,7%), MAm (63,4%) e g-C₃N₄ (54,8%). Por fim, em pH básico, nota-se uma eficiência acima de 89% em todas as amostras, decorrente da ação associada dos nanomateriais e fotólise do azul de metileno, com destaque para a amostra MU, que apresentou maior eficiência (98,3%), seguida por MPol (93%), g-C₃N₄ (92%) e MAm (89,3%).

4.4.3 Cinética de adsorção e fotocatalise

4.4.3.1 Cinética de adsorção

Para conhecimento do real desempenho e eficiência dos nanomateriais na degradação do azul de metileno, realizou-se estudos de cinética de adsorção e fotocatalise.

Conforme dados de C_t/C_0 em função do tempo, na Figura 44, em todas as faixas de pHs, os nanomateriais apresentaram equilíbrio de adsorção no tempo de 70 minutos de contato com o azul de metileno, no escuro, onde em um determinado momento, o valor de C_t/C_0 não se altera com o tempo. Segundo Wu et al..(173), quanto maior o tamanho das partículas adsorventes mais difícil se torna o alcance do equilíbrio de adsorção e isto é evidenciado em um valor de R_w alto. Os nanomateriais produzidos neste trabalho apresentaram tamanho por MET de 180,31 nm (MPol), 14,27 nm (MAm) e 24,06 nm (MU) e quase todos obtiveram R_w abaixo de 1,0 e acima de 0,01 (Tabela 09), denominado de pseudo equilíbrio. Apenas MPol em pH 10.6 que obteve valor abaixo de 0,01 ($R_w =$

0,0093). Entretanto, no gráfico C_t/C_0 , nota-se que estas amostras apresentaram comportamento bastante similar em relação ao tempo de equilíbrio de adsorção, principalmente em pH 10,6.

Tabela 09 – Parâmetros da cinética de adsorção linearizada de pseudo-segunda ordem e da cinética de fotocatalise de primeira ordem.

| Nano | k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) | q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | k_2q_e (min^{-1}) | R^2 adsorção | Rw | k_{app} (min^{-1}) | R^2 Fotocatalise | pH |
|---------------------------------|--|--|-----------------------------------|-------------------|--------|------------------------------------|-----------------------|------|
| g-C ₃ N ₄ | 0,0224 | 12,1690 | 0,2720 | 0,9928 | 0,0499 | 0,0203 | 0,9934 | 4,5 |
| MPol | 0,0043 | 14,4850 | 0,0617 | 0,9524 | 0,1880 | 0,0105 | 0,9963 | 4,5 |
| MAM | 0,0126 | 18,7810 | 0,2370 | 0,9928 | 0,0569 | 0,0057 | 0,9965 | 4,5 |
| MU | 0,0147 | 18,7130 | 0,2745 | 0,9860 | 0,0495 | 0,0167 | 0,9970 | 4,5 |
| g-C ₃ N ₄ | 0,0043 | 9,9226 | 0,0431 | 0,9840 | 0,2491 | 0,0037 | 0,9620 | 6,9 |
| MPol | 0,0194 | 21,2766 | 0,4123 | 0,9960 | 0,0335 | 0,0030 | 0,9190 | 6,9 |
| MAM | 0,0296 | 11,2360 | 0,3325 | 0,9889 | 0,0412 | 0,0042 | 0,9490 | 6,9 |
| MU | 0,0212 | 15,8983 | 0,3367 | 0,9830 | 0,0407 | 0,0076 | 0,9730 | 6,9 |
| g-C ₃ N ₄ | 0,0171 | 21,7391 | 0,3710 | 0,9992 | 0,0371 | 0,0110 | 0,9900 | 10,6 |
| MPol | 0,0623 | 24,3902 | 1,5185 | 0,9990 | 0,0093 | 0,0038 | 0,9820 | 10,6 |
| MAM | 0,0179 | 20,8333 | 0,3721 | 0,9961 | 0,0370 | 0,0074 | 0,9960 | 10,6 |
| MU | 0,0200 | 24,3902 | 0,4900 | 0,9998 | 0,0284 | 0,0167 | 0,9930 | 10,6 |

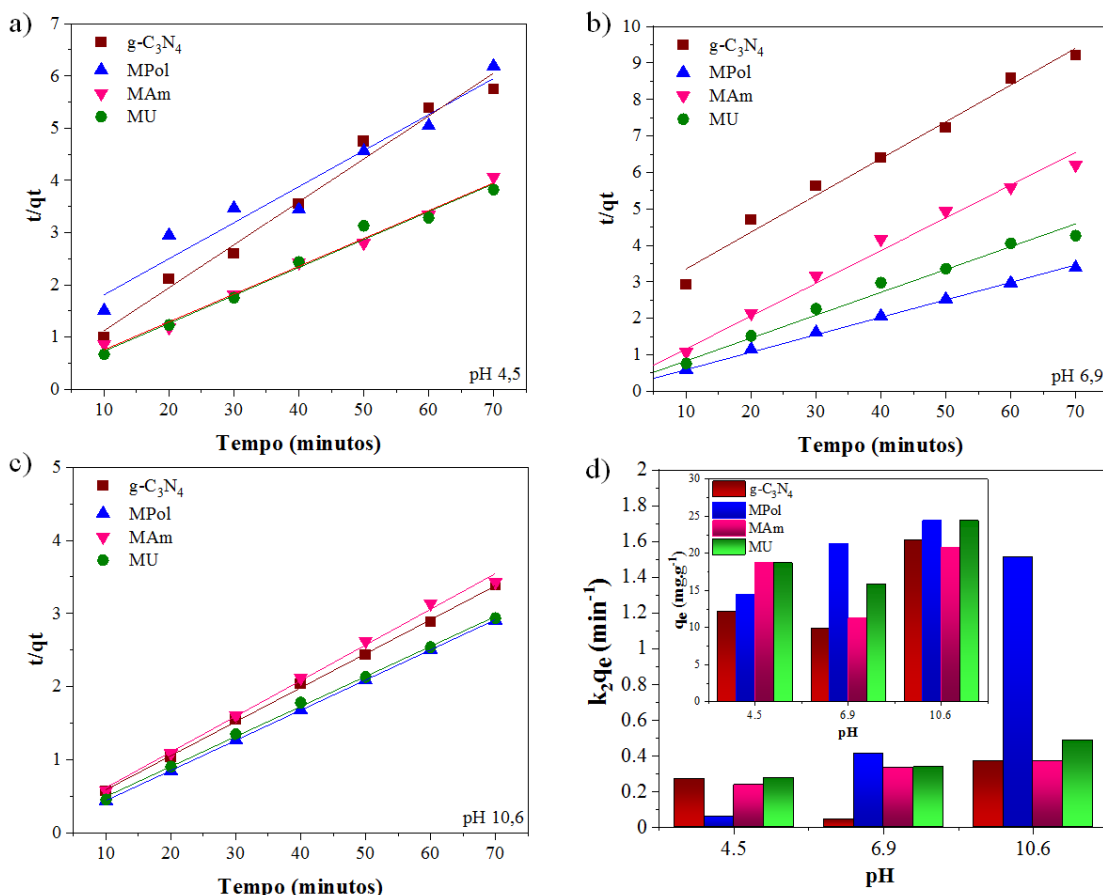
Fonte: a autora.

A cinética de adsorção, para cada condição de pH, encontra-se apresentada na Figura 46, onde os valores de q_e e k_2 (Figura 46) relacionados ao modelo de cinética pseudo-segunda ordem aplicado à adsorção, foram obtidos através do intercepto e da inclinação da curva (36) obtidas pelo gráfico (t/q_t) versus t . Os resultados encontrados demonstram que todas as amostras, em todos os pHs apresentaram relação linear próxima a 1 (R^2), dados presentes na Tabela 09, o que confirma que o modelo cinético linear de adsorção é de pseudo-segunda ordem.

A Figura 46d apresenta os valores de k_2q_e , que é um parâmetro que reflete a performance cinética (173) pois associa k_2 (constante de adsorção da cinética de pseudo-

segunda ordem relacionada à velocidade de adsorção) e q_e (capacidade de adsorção do nanomaterial).

Figura 46 – Cinética de adsorção linearizada de pseudo-segunda ordem dos nanomateriais.



Fonte: a autora.

Os resultados indicam que a performance dos nanomateriais foi maior em pH básico (10,6), com destaque ao nanomaterial MPol que teve valor de $k_2 q_e$ três vezes maior que a segunda melhor amostra, MU, apesar da mesma capacidade de adsorção (q_e - inserção na Figura 46d). Na sequência, MA e g-C₃N₄ apresentaram performance similar. A alta performance da amostra MPol está correlacionada às suas nanoestruturas maiores, como visto por MET, conhecidas por nanoflowers e por possuir maior área BET dentre os nanomateriais, seguida por MU, contribuindo para uma adsorção maior (devido ao maior número de sítios ativos) e mais veloz nesta faixa de pH. Outro fator que contribuiu para o processo de adsorção foi o potencial zeta em torno de -30 mV, nesta faixa de pH,

favorecendo a atração eletrostática do azul de metileno que se encontra carregado positivamente em pH acima de 5.

Em pH neutro a amostra MPol também apresentou melhor performance, com valor de k_2q_e acima das demais, porém, 3,6 vezes menor em comparação à sua performance em pH básico. Em sequência MU seguido por MAm e g-C₃N₄, que apresentou performance quase 10 vezes menor que a amostra MPol. Por fim, o pH ácido foi o que apresentou menor performance por parte de todos nanomateriais, apesar de todos conseguirem realizar a remoção do corante azul de metileno. Nesta condição, nota-se uma evidente queda da performance do nanomaterial MPol, que apresentou pior desempenho, 4,4 vezes abaixo da melhor amostra g-C₃N₄, seguida por MU e MAm.

Os presentes resultados confirmam a grande influência do pH no desempenho dos nanomateriais sintetizados na adsorção do azul de metileno. O processo de adsorção ocorre inicialmente na superfície, seguida por difusão intrapartícula e equilíbrio. Esta adsorção superficial, decorrente da carga dos nanomateriais, pode ter ocorrido por atração eletrostática entre as cargas negativas dos adsorventes e a carga positiva dos grupos quaternários de amônio do azul de metileno; e, por ligação de hidrogênio entre os grupamentos -NH ou -OH dos adsorventes e aminas do azul de metileno (210,211).

As amostras híbridas MPol e MU, contendo Fe₃O₄, apresentaram o melhor desempenho quando comparadas à amostra pura de g-C₃N₄, principalmente em ambiente básico. A queda no desempenho dos nanomateriais MPol e MU, observada em pH ácido e neutro, está diretamente correlacionada com o aumento do potencial zeta (em torno de -15 mV para MPol e 2 mV para MU), o que interferiu na adsorção do corante AM. Por fim, a amostra MAm, produzida por metodologia usual, praticamente manteve seu desempenho em todas as faixas de pH, com melhor capacidade de adsorção (q_e) em pH básico, assim como as demais.

4.4.3.2 Cinética de fotocatalise

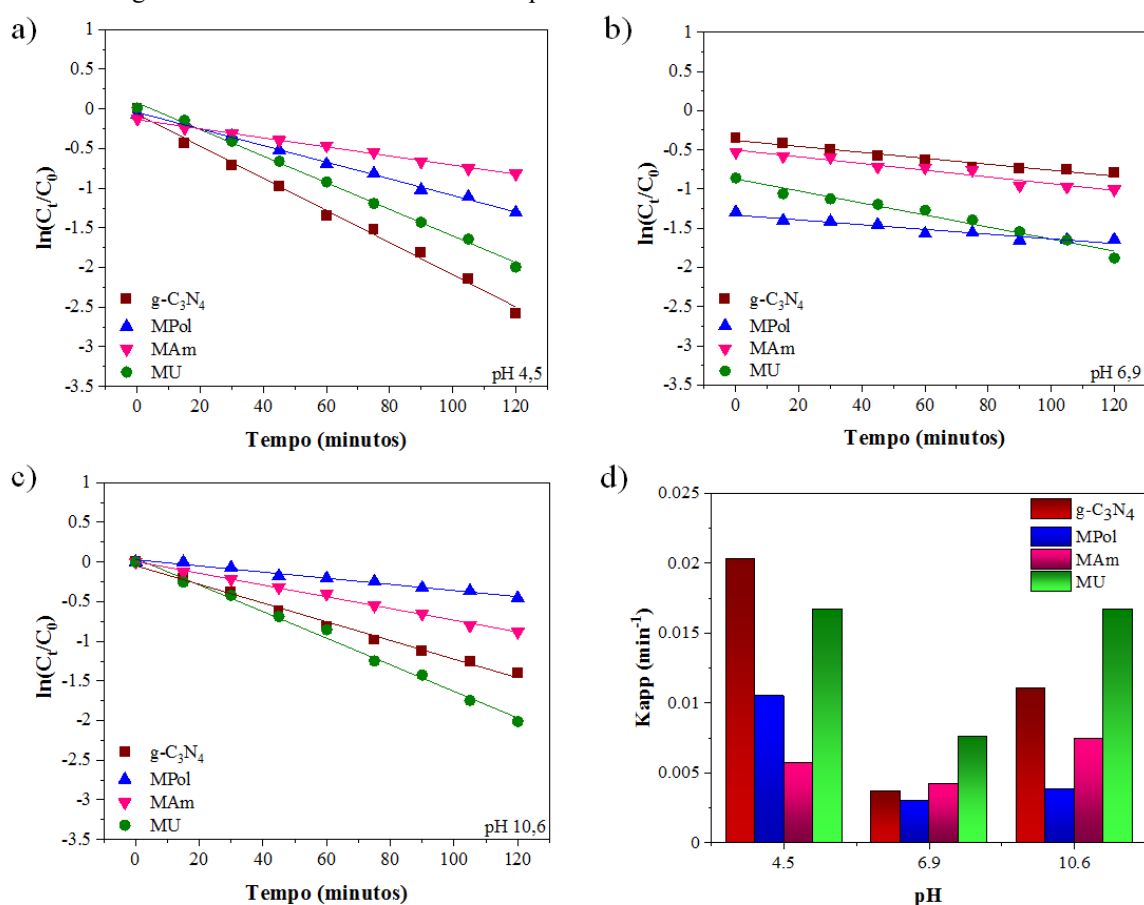
Os resultados da cinética de fotocatalise realizada pelos nanomateriais encontram-se apresentados na Figura 47 (a,b,c) onde observa-se a relação linear entre $\ln(C_t/C_0)$ versus tempo t , com respectivos valores de R^2 próximos a 1 (Tabela 09), os quais confirmam que o modelo cinético de primeira ordem se aplica adequadamente à cinética de fotocatalise das amostras sintetizadas. Através da inclinação da reta em cada amostra, obteve-se os valores de k_{app} (67), correlacionados à performance fotocatalítica, onde

valores mais elevados desta constante, estão associados a maior eficiência neste processo (212).

Como pode ser observado na Figura 47d, os resultados de k_{app} apresentaram alterações em cada faixa de pH, confirmando que este parâmetro influenciou na eficiência fotocatalítica e, não somente, no processo de adsorção.

Em pH 4,5 a amostra g-C₃N₄ apresentou maior eficiência fotocatalítica seguida por MU, MPol e MAm. Em pH 6,9 todos os nanomateriais apresentaram menor eficiência fotocatalítica, comparando-se aos resultados nas outras faixas. A amostra MU apresentou maiores valores de k_{app} neste pH, entretanto, com eficiência em torno de 50% da apresentada em pH ácido e básico. Em sequência, segue-se MAm, g-C₃N₄ e MPol. Na faixa de pH 10,6, a amostra híbrida MU apresentou os melhores resultados de k_{app} , similares aos resultados em pH ácido. Em sequência, g-C₃N₄ também apresentou elevada eficiência, mas reduzida à metade quando comparada à sua eficiência em pH ácido. Por fim, a amostra MAm, seguida por MPol, que obteve o pior desempenho fotocatalítico neste pH.

Figura 47 – Cinética de fotocatalise de primeira ordem dos nanomateriais sintetizados.



Fonte: a autora.

Os resultados demonstram claramente que o pH afetou a fotorreatividade das amostras. Segundo Zhong et al. (213), a protonação dos nanomateriais pode interferir na atividade fotoquímica, por meio das ligações de hidrogênio. Segundo os autores, quanto menor o número destas, maior a transferência de carga e atividade fotoquímica. Este fator pode explicar por que algumas amostras tiveram excelentes resultados de eficiência em adsorção, em determinado pH, e em contrapartida tiveram baixa eficiência fotocatalítica. Fato bastante evidente na amostra MPol, que possui estrutura composta por nanoflowers e apresentou eficiência de adsorção (k_2q_e) muito superior às demais, em pH 10,6 e, em contrapartida, apresentou a menor eficiência (k_{app}) fotocatalítica entre as amostras. A amostra pura g-C₃N₄ destacou-se em pH ácido, na eficiência fotocatalítica do AM. Em relação às amostras híbridas, em todas as faixas de pH, a amostra MU apresentou melhor eficiência fotocatalítica, fato que também pode estar correlacionado ao baixo valor de *band gap*, que contribui para facilitar a formação do par elétron/buraco. Uma das grandes vantagens das amostras híbridas é a sua fácil recuperação, pela aplicação de um campo magnético externo e posterior recuperação.

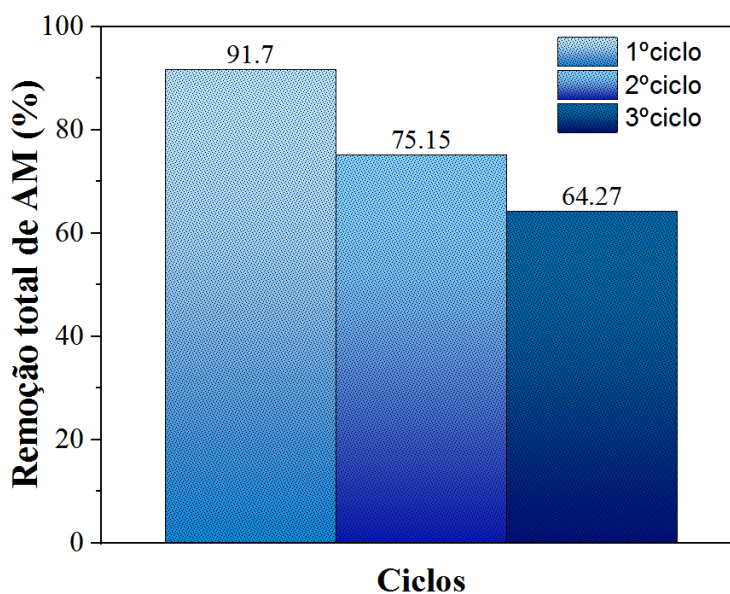
Há que se destacar que todas as amostras do presente trabalho promoveram degradação total do AM acima de 50% em todas as faixas de pH (Figura 45c), como mencionado anteriormente, nas condições propostas. Ou seja, as metodologias propostas para síntese de nitreto de carbono grafítico a partir de melamina e ureia (1:1) e para incorporação de óxido de ferro (sendo duas técnicas novas que produziram as amostras MPol e MU), produziram nanomateriais que apresentaram grande capacidade de degradação do corante azul de metileno. Qingbo et al. (43), associou α -Fe₂O₃ ao g-C₃N₄ e obteve degradação de apenas 41,6% do azul de metileno, em ambiente alcalino, utilizando 1000 mg.L⁻¹ de nanomaterial, 20 mg de corante, em condição de 60 minutos no escuro e 60 minutos sob irradiação com luz visível. Pesquisa incorporando ao nitreto de carbono o mesmo tipo de óxido, Fe₃O₄, com metodologia diferente das aplicadas no presente trabalho, encontrou percentual de degradação de apenas 40% de azul de metileno utilizando-se de 400 mg.L⁻¹ do nanomaterial, 4 mg de corante, 120 minutos no escuro e 300 minutos de irradiação de luz visível, em condição de pH não informada (214).

4.4.3.3 Reciclabilidade

Devido aos resultados apresentados pela amostra MU, com elevado percentual total de remoção do AM, em todas as condições de pHs (Figura 45c), a mesma foi selecionada para averiguação do percentual de remoção de azul de metileno em três ciclos consecutivos.

Os resultados encontrados (Figura 48) mostram que ocorreu uma queda no percentual de degradação total no 2º e 3º ciclo, contudo, mantendo-se este valor acima de 50%, no tempo total de 190 minutos (70 minutos de adsorção e 120 minutos de fotocatalise). Estes valores demonstram que ainda existe eficiência na remoção do corante azul de metileno e a queda na degradação observada, talvez, possa ser reflexo do processo de lavagem utilizado ao final dos ciclos, tópico que pode ser abordado em outros estudos.

Figura 48 – Reciclabilidade da amostra híbrida MU.



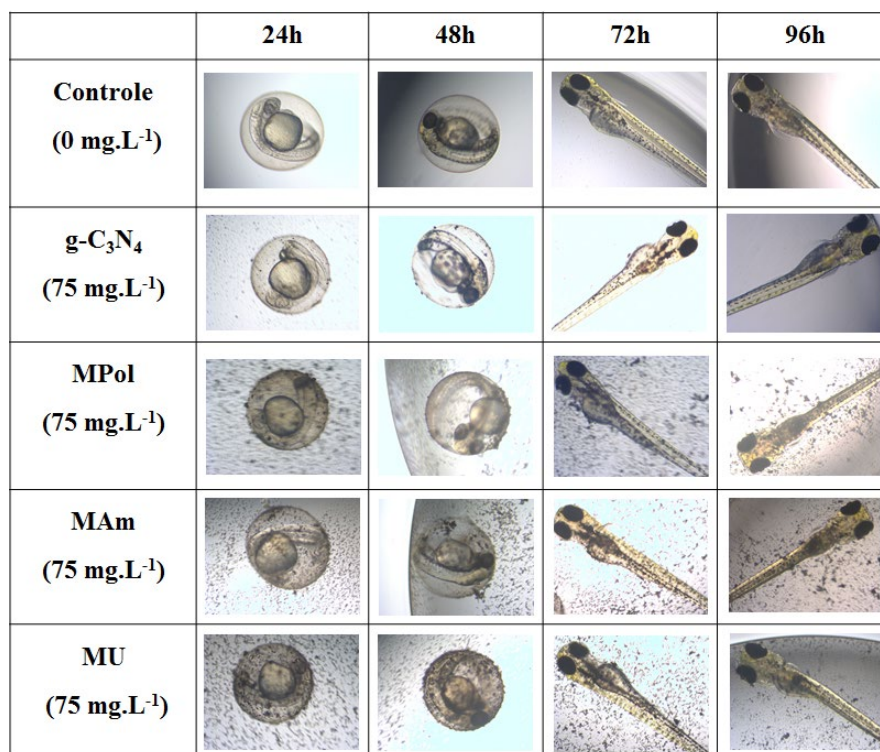
Fonte: a autora.

4.5 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA EM PEIXE ZEBRAFISH (*Danio rerio*)

Com o objetivo de investigar os potenciais efeitos toxicológicos dos nanomateriais sintetizados, teste de toxicidade aguda foi realizado no modelo biológico zebrafish, modelo biológico amplamente utilizado em avaliação de toxicidade de nanomateriais (142,143,175).

Para avaliar o desenvolvimento embrio-larval destes organismos, experimentos foram conduzidos conforme metodologia OECD 236 (174) e observações foram realizadas a cada 24 horas, analisando-se a presença de aspectos morfológicos anormais e indicadores de letalidade, por um período total de 96 horas. No decorrer das observações, das triplicatas de cada concentração para cada nanomaterial, a maioria dos animais apresentou aspectos normais (Figura 49) e poucas alterações foram encontradas (Apêndice 1). Após análise estatística, comprovou-se que estas alterações não foram estatisticamente significativas, quando comparadas ao grupo controle ($p=0,999$; $\alpha=0,05$). Ou seja, todos os grupos experimentais expostos aos nanomateriais (g-C₃N₄, MPol, MAm e MU), nas cinco concentrações analisadas, pelo tempo preconizado pelo guia OECD 236, não apresentaram toxicidade aguda e teratogenicidade. Consequentemente, não foi possível determinar a Concentração Letal 50 (CL50) dos nanomateriais produzidos nas concentrações testadas, com concentração máxima de 100 mg.L⁻¹ conforme OECD 236.

Figura 49 – Imagens de peixes zebrafish expostos aos nanomateriais. Aumento de 50x.

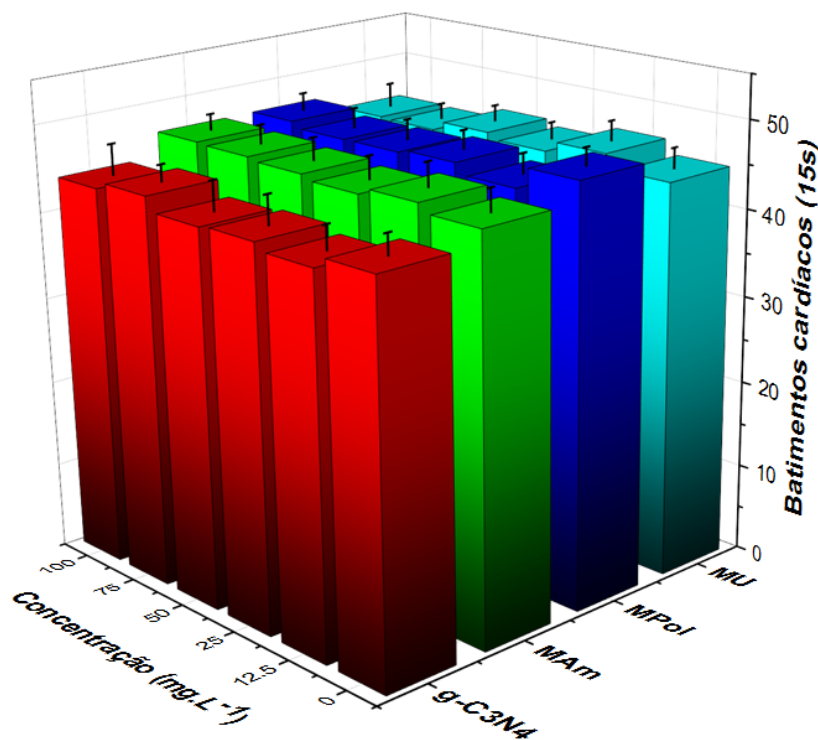


Fonte: a autora.

Ao final dos testes de toxicidade aguda, no período de 96 horas de exposição, quinze animais de cada grupo experimental (05 por replicata) tiveram seus batimentos

cardíacos computados, pelo tempo de 15 segundos. Comparando-se os dados obtidos dos grupos tratados com nanomateriais em relação ao grupo controle (Figura 49), os batimentos cardíacos não apresentaram alterações estatisticamente significativas ($p=0,999$; $\alpha=0,05$).

Figura 50 – Batimentos cardíacos (15 segundos) de zebrafish após experimentos agudos.



Fonte: a autora.

Adicionalmente a estes testes, ao final dos experimentos de toxicidade aguda, larvas foram coletadas por triplicata, submetidas à lavagem e analisadas quanto ao teor de ferro. Em decorrência de limitações na aplicação do método por se tratar de novo protocolo, não foi possível a análise das triplicatas, sendo as mesmas reunidas e, desta forma, obtivemos apenas um valor estimativo, dentro de cada nanomaterial, do teor de ferro em cada concentração e no grupo controle. Entretanto, os resultados obtidos (Tabela 10) foram diferentes em cada amostra híbrida. As larvas expostas à amostra MPol e MAM foram as que apresentaram maior teor de ferro, com destaque para a concentração de 100 mg.L⁻¹, de cerca de 6,6 e 7,2 nanograma/larva. A amostra exposta ao MU apresentou os menores teores, com valor de 2,8 nanograma/larva na concentração de 100 mg.L⁻¹. Comparando-se os valores das maiores concentrações em relação aos respectivos

controles, observa-se que a amostra MPol teve 7,3 vezes mais nanomaterial na maior concentração em relação ao controle, seguida por MU (3,4 vezes) e MAm (3 vezes). Com os presentes dados não se pode afirmar se as diferenças foram estatisticamente significativas, entretanto, são uma estimativa que mostra que houve alteração no teor de ferro, comparando-se os grupos tratados e controle, porém, em quantidade extremamente baixas (menos que 7,2 nanogramas), podendo estar correlacionada a óxido de ferro internalizado ou presente na superfície corporal. Entretanto, ressalta-se que estas alterações não propiciaram modificações morfológicas/teratogênicas passíveis de observação nas análises de toxicidade aguda realizadas. Aspectos similares foram relatados por Nasrallah et al. (215) onde observaram internalização de microsferas de Fe_3O_4 associadas ao SiO_2 em embriões de zebrafish, em concentrações de 0,1 a 1,6 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, e ausência de toxicidade aguda das mesmas.

Tabela 10 – Estimativa do teor de ferro nas larvas expostas aos nanomateriais híbridos.

| Nanomaterial | Concentração teste ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | Concentração (nanograma/larva) |
|--------------|--|--------------------------------|
| MPol | 0 | 0,90 |
| | 12.5 | 1,34 |
| | 25 | 1,98 |
| | 50 | 1,45 |
| | 75 | 4,31 |
| | 100 | 6,58 |
| MAm | 0 | 2,42 |
| | 12.5 | 1,89 |
| | 25 | 1,77 |
| | 50 | 2,56 |
| | 75 | 3,62 |
| | 100 | 7,19 |
| MU | 0 | 0,81 |
| | 12.5 | 1,34 |
| | 25 | 1,60 |
| | 50 | 2,90 |
| | 75 | 2,49 |
| | 100 | 2,78 |

Fonte: a autora.

Os resultados obtidos indicam ausência de toxicidade aguda em zebrafish do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ puro e nas amostras híbridas (MPol, MAm e MU). A ausência de toxicidade do

nitreto de carbono foi observada por outros autores (151,216) que produziram este nanomaterial com matérias-primas diferentes deste trabalho. Em relação ao óxido de ferro, há diferentes relatos sobre toxicidade, conforme o tipo de óxido de ferro. Pesquisa avaliando toxicidade do óxido de ferro ($n\text{Fe}_2\text{O}_3$) em zebrafish, demonstraram que este óxido sofreu agregação culminado com danos ao embrião e mortalidade (150). Outro trabalho com nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ encontraram resultados que indicam efeitos subletais deste óxido funcionalizado com citrato sobre zebrafish, especialmente cardiotoxicidade (217). Entretanto, microsferas de Fe_3O_4 associadas a SiO_2 tiveram sua toxicidade avaliada frente ao zebrafish e os resultados encontrados foi de ausência de toxicidade aguda, neurotoxicidade ou teratogenicidade (217). As análises de caracterização (XPS, XRD, XPS) das amostras híbridas comprovaram o tipo de óxido de ferro produzido pelas três metodologias utilizadas para associação com o g- C_3N_4 , comprovando a presença de Fe_3O_4 . Talvez esta associação tenha contribuído para a ausência toxicidade aguda também observada nestas amostras sobre o modelo biológico zebrafish, nas concentrações testadas, preconizadas pelo OECD 236.

Estes resultados em zebrafish demonstram que nanomateriais do presente trabalho não possuem embriotoxicidade para os estágios iniciais do desenvolvimento de zebrafish (toxicidade aguda), agregando vantagem de utilização devido a proposta de atuação como remediadores ambientais. Obviamente outros estudos de toxicidade podem e devem ser realizados, o que garantirá maior segurança.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente tese propôs a elaboração de nanomateriais formados de nitreto de carbono grafitico associado ao óxido de ferro. Nesta proposta, a utilização da associação entre melamina e ureia, em proporções iguais, para a síntese de g- C_3N_4 produziu um nanomaterial puro com alta potencialidade de adsorção e fotocatalise do corante azul de metileno. A incorporação do óxido de ferro ocorreu de forma eficiente, fato comprovado pelas caracterizações realizadas e as novas metodologias produziram dois nanocompostos (MPol e MU), também com elevada eficiência para degradação do azul de metileno. Desta forma, todas as amostras sintetizadas (pura e híbridas) demonstraram eficiência na adsorção e fotocatalise do corante azul de metileno, durante os 190 minutos totais de experimento (70 no escuro e 120 no claro), utilizando o sistema montado especificamente para a execução destes experimentos, o qual forneceu suporte necessário para tal.

Ademais, os nanomateriais não apresentaram toxicidade aguda após experimentos com o modelo biológico zebrafish, o que contribui para sua possível aplicação em remediação ambiental.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Avaliar a potencialidade dos nanomateriais produzidos em outros poluentes emergentes.
- Incorporar óxido de ferro por outras metodologias e agregar um terceiro composto.
- Avaliar a toxicidade em outros modelos biológicos.

REFERÊNCIAS

1. Deng H, Zhang Z. The application of nanotechnology in immune checkpoint blockade for cancer treatment. *J Control Release* [Internet]. 2018;290(July):28–45. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168365918305662>
2. Aghili Z, Nasirizadeh N, Divsalar A, Shoeibi S, Yaghmaei P. A nanobiosensor composed of Exfoliated Graphene Oxide and Gold Nano-Urchins, for detection of GMO products. *Biosens Bioelectron* [Internet]. 2017;95(February):72–80. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2017.02.054>
3. Zarei M. Application of nanocomposite polymer hydrogels for ultra-sensitive fluorescence detection of proteins in gel electrophoresis. *TrAC - Trends Anal Chem* [Internet]. 2017;93:7–22. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2017.05.003>
4. Rodovalho FL, Capistrano G, Gomes JA, Sodré FF, Chaker JA, Campos AFC, et al. Elaboration of magneto-thermally recyclable nanosorbents for remote removal of toluene in contaminated water using magnetic hyperthermia. *Chem Eng J* [Internet]. 2016;302:725–32. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.110>
5. Wang J, Luo Z, Song Y, Zheng X, Qu L, Qian J, et al. Remediation of phenanthrene contaminated soil by g-C₃N₄/Fe₃O₄ composites and its phytotoxicity evaluation. *Chemosphere* [Internet]. 2019;221:554–62. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.078>
6. Dave PN, Chopda L V. Application of iron oxide nanomaterials for the removal of heavy metals. *J Nanotechnol*. 2014;2014.
7. Rodriguez-Narvaez OM, Peralta-Hernandez JM, Goonetilleke A, Bandala ER. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chem*

- Eng J [Internet]. 2017;323:361–80. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
8. Wang Y, Ibad MF, Kosslick H, Harloff J, Beweries T, Radnik J, et al. Synthesis and comparative study of the photocatalytic performance of hierarchically porous polymeric carbon nitrides. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015;211:182–91.
 9. Yoo DK, Bhadra BN, Jung SH. Adsorptive removal of hazardous organics from water and fuel with functionalized metal-organic frameworks: Contribution of functional groups. *J Hazard Mater* [Internet]. 2021;403(August 2020):123655. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123655>
 10. Chua SF, Nouri A, Ang WL, Mahmoudi E, Mohammad AW, Benamor A, et al. The emergence of multifunctional adsorbents and their role in environmental remediation. *J Environ Chem Eng* [Internet]. 2021;9(1):104793. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104793>
 11. Chan MH, Liu RS, Hsiao M. Graphitic carbon nitride-based nanocomposites and their biological applications: A review. *Nanoscale.* 2019;11(32):14993–5003.
 12. Liu X, Li C, Zhang Y, Yu J, Yuan M, Ma Y. Simultaneous photodegradation of multi-herbicides by oxidized carbon nitride: performance and practical application. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2017;219:194–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.007>
 13. Sunasee S, Leong KH, Wong KT, Lee G, Pichiah S, Nah IW, et al. Sonophotocatalytic degradation of bisphenol A and its intermediates with graphitic carbon nitride. *Environ Sci Pollut Res.* 2017;1–12.
 14. Xu B, Ahmed MB, Zhou JL, Altaee A, Xu G, Wu M. Graphitic carbon nitride based nanocomposites for the photocatalysis of organic contaminants under visible irradiation: Progress, limitations and future directions. *Sci Total Environ* [Internet]. 2018;633:546–59. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.206>
 15. Wang X, Wang F, Bo C, Cheng K, Wang J, Zhang J, et al. Promotion of phenol photodecomposition and the corresponding decomposition mechanism over g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposites. *Appl Surf Sci.* 2018;453(November 2017):320–9.
 16. Yao Y, Lu F, Zhu Y, Wei F, Liu X, Lian C, et al. Magnetic core-shell CuFe₂O₄@C₃N₄ hybrids for visible light photocatalysis of Orange II. *J Hazard Mater* [Internet]. 2015;297:224–33. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.046>
 17. Yang J, Chen H, Gao J, Yan T, Zhou F, Cui S, et al. Synthesis of Fe₃O₄/g-C₃N₄ nanocomposites and their application in the photodegradation of 2,4,6-trichlorophenol under visible light. *Mater Lett.* 2016;164:183–9.
 18. Zhu D, Liu S, Chen M, Zhang J, Wang X. Flower-like-flake Fe₃O₄/g-C₃N₄ nanocomposite: Facile synthesis, characterization, and enhanced photocatalytic performance. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2018;537(October 2017):372–82.
 19. Sauv e S and D. A review of what is a emerging contaminant. *Chem Cent J.*

- 2014;8:1–7.
20. Kabir ER, Rahman MS, Rahman I. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. *Environ Toxicol Pharmacol* [Internet]. 2015;40(1):241–58. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2015.06.009>
 21. Kumar S, Kumar A, Kumar A, Balaji R, Krishnan V. Highly Efficient Visible Light Active 2D-2D Nanocomposites of N-ZnO-g-C₃N₄ for Photocatalytic Degradation of Diverse Industrial Pollutants. *ChemistrySelect*. 2018;3(6):1919–32.
 22. Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv Colloid Interface Sci* [Internet]. 2014;209:172–84. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
 23. Xiao W, Jiang X, Liu X, Zhou W, Garba ZN, Lawan I, et al. Adsorption of organic dyes from wastewater by metal-doped porous carbon materials. *J Clean Prod* [Internet]. 2021;284:124773. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124773>
 24. Pal U, Sandoval A, Isaac S, Madrid U, Corro G, Sharma V, et al. Chemosphere Mixed titanium , silicon , and aluminum oxide nanostructures as novel adsorbent for removal of rhodamine 6G and methylene blue as cationic dyes from aqueous solution. *Chemosphere* [Internet]. 2016;163:142–52. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.020>
 25. Stamatii A, Nebbia C, De Angelis I, Albo AG, Carletti M, Rebecchi C, et al. Effects of malachite green (MG) and its major metabolite, leucomalachite green (LMG), in two human cell lines. *Toxicol Vitro*. 2005;19(7):853–8.
 26. Yang K, Wu W, Jing Q, Zhu L. Aqueous adsorption of aniline, phenol, and their substitutes by multi-walled carbon nanotubes. *Environ Sci Technol*. 2008;42(21):7931–6.
 27. Mani S, Bharagava RN. Exposure to crystal violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on environment and its degradation and detoxification for environmental safety. Vol. 237, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 2016. 71–104 p.
 28. Deng H, Lu J, Li G, Zhang G, Wang X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chem Eng J* [Internet]. 2011;172(1):326–34. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.013>
 29. Reza KM, Kurny A, Gulshan F. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Magnetite+H₂O₂+UV Process. *Int J Environ Sci Dev*. 2016;7(5):325–9.
 30. Shenoy MR, Ayyasamy S, Reddy MVRV, Govindan K, Saravanakumar T, Selvaraju T, et al. Preparation and characterization of porous iron oxide dendrites for photocatalytic application. *Solid State Sci* [Internet]. 2019;95(July):105939. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.105939>
 31. Singh J, Chang YY, Koduru JR, Yang JK. Potential degradation of methylene blue (MB) by nano-metallic particles: A kinetic study and possible mechanism of MB degradation. *Environ Eng Res*. 2018;23(1):1–9.

32. Li Y, Du Q, Liu T, Peng X, Wang J, Sun J, et al. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chem Eng Res Des* [Internet]. 2013;91(2):361–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2012.07.007>
33. Auerbach SS, Bristol DW, Peckham JC, Travlos GS, Hébert CD, Chhabra RS. Toxicity and carcinogenicity studies of methylene blue trihydrate in F344N rats and B6C3F1 mice. *Food Chem Toxicol* [Internet]. 2010;48(1):169–77. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2009.09.034>
34. Cai Z, Sun Y, Liu W, Pan F, Sun P, Fu J. An overview of nanomaterials applied for removing dyes from wastewater. *Environ Sci Pollut Res*. 2017;24(19):15882–904.
35. Amin MT, Alazba a a, Manzoor U. A review on removal of pollutants from water / wastewater using different types of nanomaterials. *Adv Mater Sci Eng*. 2014;2014:ID 825910.
36. Vidal CB, Santiago G, Raulino C, Clecius AA. *Adsorção : aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 2014.
37. Wang J, Guo X. Adsorption kinetic models : Physical meanings , applications , and solving methods. *J Hazard Mater* [Internet]. 2020;390(November 2019):122156. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
38. S DS, Vishwakarma V. Recovery and recycle of wastewater contaminated with heavy metals using adsorbents incorporated from waste resources and nanomaterials-A Review. *Chemosphere* [Internet]. 2021;273:129677. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129677>
39. Watcharenwong A, Kaeokan A, Rammaroeng R, Upama P, Kajitvichyanukul P. Adsorption of Paraquat Dichloride by Graphitic Carbon Nitride Synthesized from Melamine Scraps. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*. 2017;78(1).
40. Wang C, Fan H, Ren X, Fang J, Ma J, Zhao N. Porous graphitic carbon nitride nanosheets by pre-polymerization for enhanced photocatalysis. *Mater Charact* [Internet]. 2018;139(February):89–99. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.02.036>
41. Maeda K, An D, Kuriki R, Lu D, Ishitani O. Graphitic carbon nitride prepared from urea as a photocatalyst for visible-light carbon dioxide reduction with the aid of a mononuclear ruthenium(II) complex. *Beilstein J Org Chem*. 2018;14(Ii):1806–12.
42. Siddiqui SI, Chaudhry SA. Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement. *Process Saf Environ Prot* [Internet]. 2017;111:592–626. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.08.009>
43. Qingbo Y, Kuan Y, Huiqin L, Xianhua L. Z-scheme α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ with the Fe-O-C bond toward enhanced photocatalytic degradation. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* [Internet]. 2021;616(December 2020):126269. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126269>

44. Zheng Q, Xu E, Park E, Chen H, Shuai D. Looking at the overlooked hole oxidation: Photocatalytic transformation of organic contaminants on graphitic carbon nitride under visible light irradiation. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2019;240(September 2018):262–9. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.012>
45. Nguyen TKA, Pham TT, Nguyen-Phu H, Shin EW. The effect of graphitic carbon nitride precursors on the photocatalytic dye degradation of water-dispersible graphitic carbon nitride photocatalysts. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2021;537(July 2020):148027. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148027>
46. Zhu B, Xia P, Ho W, Yu J. Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2015;344:188–95. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.086>
47. Sahoo SK, Padhiari S, Biswal SK, Panda BB, Hota G. Fe₃O₄ nanoparticles functionalized GO/g-C₃N₄ nanocomposite: An efficient magnetic nanoadsorbent for adsorptive removal of organic pollutants. *Mater Chem Phys* [Internet]. 2020;244(January):122710. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122710>
48. Ohtani B. Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: Its thermodynamics and kinetics. *Phys Chem Chem Phys*. 2014;16(5):1788–97.
49. Lofrano G, Libralato G, Brown J. Nanotechnologies for environmental remediation: Applications and implications. *Nanotechnologies Environ Remediat Appl Implic*. 2017;1–325.
50. Hussin F, O. Lintang H, Yuliati L. Enhanced activity of C₃N₄ with addition of zno for photocatalytic removal of phenol under visible light. *Malaysian J Anal Sci*. 2016;20(1):102–10.
51. Mishra P, Patnaik S, Parida K. An overview of recent progress on noble metal modified magnetic Fe₃O₄ for photocatalytic pollutant degradation and H₂ evolution. *Catal Sci Technol*. 2019;9(4):916–41.
52. Sturini M, Speltini A, Maraschi F, Vinci G, Profumo A, Pretali L, et al. g-C₃N₄-promoted degradation of ofloxacin antibiotic in natural waters under simulated sunlight. *Environ Sci Pollut Res*. 2017;24(4):4153–61.
53. Jeon P, Lee ME, Baek K. Adsorption and photocatalytic activity of biochar with graphitic carbon nitride (g-C₃N₄). *J Taiwan Inst Chem Eng* [Internet]. 2017;77:244–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.010>
54. Fu J, Yu J, Jiang C, Cheng B. g-C₃N₄-Based Heterostructured Photocatalysts. *Adv Energy Mater*. 2018;8(3):1–31.
55. Fei B, Tang Y, Wang X, Dong X, Liang J, Fei X, et al. One-pot synthesis of porous g-C₃N₄nanomaterials with different morphologies and their superior photocatalytic performance. *Mater Res Bull*. 2018;102(February):209–17.
56. Desipio MM, Thorpe R, Saha D. Photocatalytic Decomposition of Paraquat

- Under Visible Light by Carbon Nitride and Hydrogen Peroxide. *Optik (Stuttg)* [Internet]. 2018;172(May):1047–56. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.07.124>
57. Mamba G, Mishra AK. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2016;198:347–77. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.052>
 58. Zhang L, Mohamed HH, Dillert R, Bahnemann D. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems : A review.* "Journal Photochem Photobiol C Photochem Rev. 2012;13(4):263–76.
 59. Xu Y, Gao SP. Band gap of C₃N₄ in the GW approximation. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2012;37(15):11072–80. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.138>
 60. Chi S, Ji C, Sun S, Jiang H, Qu R, Sun C. Magnetically separated meso-g-C₃N₄/Fe₃O₄: Bifunctional composites for removal of arsenite by simultaneous visible-light catalysis and adsorption. *Ind Eng Chem Res.* 2016;55(46):12060–7.
 61. Xu J, Wang Y, Zhu Y. Nanoporous graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic performance. *Langmuir.* 2013;29(33):10566–72.
 62. Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res* [Internet]. 2010;44(10):2997–3027. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
 63. Zhang J, Mao X, Xiao W, Zhuang Y. Photocatalytic degradation of sulfamethazine by graphitic carbon nitride-modified zinc molybdate: Effects of synthesis method on performance, degradation kinetics, and mechanism. *Cuihua Xuebao/Chinese J Catal* [Internet]. 2017;38(12):2009–20. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62935-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62935-8)
 64. Loghambal S, Catherine AJA, Subash SV. Mathematics And its Applications Analysis of Langmuir-Hinshelwood Kinetics Model for Photocatalytic Degradation of Aqueous Direct Blue 71 Through Analytical Expression. *Int J Math its Appl.* 2018;6:903–13.
 65. Ollis DF. Kinetics of photocatalyzed reactions: Five lessons learned. *Front Chem.* 2018;6(AUG):1–7.
 66. Yves S, Djoko T, Bashiri H, Tamungang E, Arabameri M, Djepang S, et al. *Journal of Photochemistry & Photobiology A : Chemistry Urea and green tea like precursors for the preparation of g-C₃N₄ based carbon nanomaterials (CNMs) composites as photocatalysts for photodegradation of pollutants under UV light irradiation.* *J Photochem Photobiol A Chem.* 2020;398(April):112596.
 67. Hu S, Jin R, Lu G, Liu D, Gui J. The properties and photocatalytic performance comparison of Fe³⁺-doped g-C₃N₄ and Fe₂O₃/g-C₃N₄ composite catalysts. *RSC Adv.* 2014;4(47):24863.

68. Wu LP, Wang D, Li Z. Grand challenges in nanomedicine. *Mater Sci Eng C* [Internet]. 2020;106(August 2018):110302. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110302>
69. Rasheed T, Adeel M, Nabeel F, Bilal M, Iqbal HMN. TiO₂/SiO₂ decorated carbon nanostructured materials as a multifunctional platform for emerging pollutants removal. *Sci Total Environ*. 2019;688:299–311.
70. Mohamed RM, Ismail AA, Kadi MW, Bahnemann DW. A comparative study on mesoporous and commercial TiO₂ photocatalysts for photodegradation of organic pollutants. *J Photochem Photobiol A Chem* [Internet]. 2018;367(March):66–73. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.08.019>
71. Li J, Fang J, Ye P, Wu D, Wang M, Li X, et al. Peroxymonosulfate activation by iron oxide modified g-C₃N₄ under visible light for pollutants degradation. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2017;342:85–93.
72. Gani KM, Kazmi AA. Phthalate contamination in aquatic environment: A critical review of the process factors that influence their removal in conventional and advanced wastewater treatment. *Crit Rev Environ Sci Technol*. 2016;46(17):1402–39.
73. Zhu J, Xiao P, Li H, Carabineiro SAC. Graphitic carbon nitride: Synthesis, properties, and applications in catalysis. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014;6(19):16449–65.
74. Liu J, Wang H, Antonietti M. Graphitic carbon nitride “reloaded”: Emerging applications beyond (photo)catalysis. *Chem Soc Rev* [Internet]. 2016;45(8):2308–26. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CS00767D>
75. Tian C, Zhao H, Sun H, Xiao K, Keung Wong P. Enhanced adsorption and photocatalytic activities of ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets: Kinetics and mechanism. *Chem Eng J* [Internet]. 2020;381(September 2019):122760. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122760>
76. Wei Y, Zhu Y, Jiang Y. Photocatalytic self-cleaning carbon nitride nanotube intercalated reduced graphene oxide membranes for enhanced water purification. *Chem Eng J* [Internet]. 2019;356(September 2018):915–25. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.108>
77. Schwarzer A, Saplinova T, Kroke E. Tri-s-triazines (s-heptazines)-From a “mystery molecule” to industrially relevant carbon nitride materials. *Coord Chem Rev* [Internet]. 2013;257(13–14):2032–62. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2012.12.006>
78. De Sousa JM, Botari T, Perim E, Bizao RA, Galvao DS. Mechanical and structural properties of graphene-like carbon nitride sheets. *RSC Adv*. 2016;6(80):76915–21.
79. Zhao Z, Ma Y, Fan J, Xue Y, Chang H, Masubuchi Y, et al. Synthesis of graphitic carbon nitride from different precursors by fractional thermal polymerization method and their visible light induced photocatalytic activities. *J Alloys Compd* [Internet]. 2018;735:1297–305. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.033>

80. Devthade V, Kulhari D, Umare SS. Role of precursors on photocatalytic behavior of graphitic carbon nitride. *Mater Today Proc* [Internet]. 2018;5(3):9203–10. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.045>
81. Liu S, Ke J, Sun H, Liu J, Tade MO, Wang S. Size dependence of uniformed carbon spheres in promoting graphitic carbon nitride toward enhanced photocatalysis. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2017;204:358–64. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.048>
82. Zheng Y, Zhang Z, Li C, Proulx S. Surface hydroxylation of graphitic carbon nitride: Enhanced visible light photocatalytic activity. *Mater Res Bull* [Internet]. 2016;84:46–56. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.07.003>
83. Yan H, Chen Y, Xu S. Synthesis of graphitic carbon nitride by directly heating sulfuric acid treated melamine for enhanced photocatalytic H₂ production from water under visible light. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37(1):125–33.
84. Zheng Y, Zhang Z, Li C. A comparison of graphitic carbon nitrides synthesized from different precursors through pyrolysis. *J Photochem Photobiol A Chem* [Internet]. 2017;332:32–44. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.08.005>
85. Lan H, Li L, An X, Liu F, Chen C, Liu H, et al. Microstructure of carbon nitride affecting synergetic photocatalytic activity: Hydrogen bonds vs. structural defects. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2017;204:49–57. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.022>
86. Akhundi A, Habibi-Yangjeh A. Novel magnetically separable g-C₃N₄/AgBr/Fe₃O₄ nanocomposites as visible-light-driven photocatalysts with highly enhanced activities. *Ceram Int* [Internet]. 2015;41(4):5634–43. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.145>
87. Wang XL, Yang HG. Facile fabrication of high-yield graphitic carbon nitride with a large surface area using bifunctional urea for enhanced photocatalytic performance. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2017;205:624–30. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.013>
88. Le S, Jiang T, Li YYY, Zhao Q, Li YYY, Fang W, et al. Highly efficient visible-light-driven mesoporous graphitic carbon nitride/ZnO nanocomposite photocatalysts. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2017;200:601–10. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.027>
89. Mirzaei A, Chen Z, Haghghat F, Yerushalmi L. Magnetic fluorinated mesoporous g-C₃N₄ for photocatalytic degradation of amoxicillin: Transformation mechanism and toxicity assessment. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2019;242(August 2018):337–48. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.009>
90. Yang L, Liu X, Liu Z, Wang C, Liu G, Li Q, et al. Enhanced photocatalytic activity of g-C₃N₄ 2D nanosheets through thermal exfoliation using dicyandiamide as precursor. *Ceram Int* [Internet]. 2018;44(17):20613–9. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.105>

91. Oh J, Shim Y, Lee S, Park SSSS, Jang D, Shin Y, et al. Structural insights into photocatalytic performance of carbon nitrides for degradation of organic pollutants. *J Solid State Chem* [Internet]. 2018;258(November 2017):559–65. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.11.026>
92. Yu S, Wang Y, Sun F, Wang R, Zhou Y. Novel mpg-C₃N₄/TiO₂nanocomposite photocatalytic membrane reactor for sulfamethoxazole photodegradation. *Chem Eng J*. 2018;337(December 2017):183–92.
93. Choudhury B, Giri PK. Isotype heterostructure of bulk and nanosheets of graphitic carbon nitride for efficient visible light photodegradation of methylene blue. *RSC Adv* [Internet]. 2016;6(30):24976–84. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA00933F>
94. Zhang G, Zhang J, Zhang M, Wang X. Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts. *J Mater Chem*. 2012;22(16):8083–91.
95. Hu Y, Zhang M, Xiao Z, Jiang T, Yan B, Li J. Photodegradation of methyl red under visible light by mesoporous carbon nitride Photodegradation of methyl red under visible light by mesoporous carbon nitride. 2018;
96. Hassani A, Eghbali P, Ekicibil A, Metin Ö. Monodisperse cobalt ferrite nanoparticles assembled on mesoporous graphitic carbon nitride (CoFe₂O₄/mpg-C₃N₄): A magnetically recoverable nanocomposite for the photocatalytic degradation of organic dyes. *J Magn Magn Mater* [Internet]. 2018;456:400–12. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.02.067>
97. Zhang J, Zhang T, Liang X, Wang Y, Shi Y, Guan W, et al. Efficient photocatalysis of CrVI and methylene blue by dispersive palygorskite-loaded zero-valent iron/carbon nitride. *Appl Clay Sci* [Internet]. 2020;198(June):105817. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105817>
98. Yan W, Yan L, Jing C. Impact of doped metals on urea-derived g-C₃N₄ for photocatalytic degradation of antibiotics: Structure, photoactivity and degradation mechanisms. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2019;244(September 2018):475–85. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.069>
99. Xiao J, Han Q, Xie Y, Yang J, Su Q, Chen Y, et al. Is C₃N₄ Chemically Stable toward Reactive Oxygen Species in Sunlight-Driven Water Treatment? *Environ Sci Technol*. 2017;51(22):13380–7.
100. Chai B, Peng T, Mao J, Li K, Zan L. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-Pt-TiO₂ nanocomposite as an efficient photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation. *Phys Chem Chem Phys*. 2012;14(48):16745–52.
101. Yan SC, Li ZS, Zou ZG. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine. *Langmuir*. 2009;25(17):10397–401.
102. Murugesan P, Girichandran N, Narayanan S, Manickam M. Structural, optical and photocatalytic properties of visible light driven zinc oxide hybridized two-dimensional π -conjugated polymeric g-C₃N₄ composite. *Opt Mater (Amst)* [Internet]. 2018;75:431–41. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.10.051>

103. Ong WJ, Tan LL, Ng YH, Yong ST, Chai SP. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability? *Chem Rev.* 2016;116(12):7159–329.
104. Zhang Y, Di J, Ding P, Zhao J, Gu K, Chen X, et al. Journal of Colloid and Interface Science Ultrathin g-C₃N₄ with enriched surface carbon vacancies enables highly efficient photocatalytic nitrogen fixation. *J Colloid Interface Sci.* 2019;553:530–9.
105. Cao S, Low J, Yu J, Jaroniec M. Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride. *Adv Mater.* 2015;27(13):2150–76.
106. Dong Y, Wang D, Zhang H, Chen Y, Liu W, Wang Y. Morphological control of tubular g-C₃N₄ and their visible-light photocatalytic properties. *Mater Lett [Internet].* 2017;196:100–3. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.005>
107. Facile and fast preparation of low-cost silica-supported graphitic carbon nitride for solid phase extraction of fluoroquinolona.
108. Xu H, Yan J, Xu Y, Song Y, Li H, Xia J, et al. Novel visible-light-driven AgX/graphite-like C₃N₄(X=Br, I) hybrid materials with synergistic photocatalytic activity. *Appl Catal B Environ.* 2013;129:182–93.
109. Zhang Y, Pan Q, Chai G, Liang M, Dong G, Zhang Q, et al. Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C₃N₄ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine. *Sci Rep.* 2013;3:1–8.
110. Liu J, Zhang T, Wang Z, Dawson G, Chen W. Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. *J Mater Chem.* 2011;21(38):14398–401.
111. Song X, Yang Q, Yin M, Tang D, Zhou L. Highly efficient pollutant removal of graphitic carbon nitride by the synergistic effect of adsorption and photocatalytic degradation. *RSC Adv [Internet].* 2018;8(13):7260–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C7RA11467B>
112. Zhou X, Jin B, Chen R, Peng F, Fang Y. Synthesis of porous Fe₃O₄/g-C₃N₄nanospheres as highly efficient and recyclable photocatalysts. *Mater Res Bull.* 2013;48(4):1447–52.
113. Zhang D, Cui S, Yang J. Preparation of Ag₂O/g-C₃N₄/Fe₃O₄ composites and the application in the photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible light. *J Alloys Compd [Internet].* 2017;708:1141–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.095>
114. Mousavi M, Habibi-Yangjeh A. Integration of NiWO₄ and Fe₃O₄ with graphitic carbon nitride to fabricate novel magnetically recoverable visible-light-driven photocatalysts. *J Mater Sci [Internet].* 2018;53(12):9046–63. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2213-8>
115. Mousavi M, Habibi-Yangjeh A, Pouran SR. Review on magnetically separable graphitic carbon nitride-based nanocomposites as promising visible-light-driven

- photocatalysts. *J Mater Sci Mater Electron* [Internet]. 2018;29(3):1719–47. Available from: <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-017-8166-x>
116. Akhundi A, Habibi-Yangjeh A. Novel g-C₃N₄/Ag₂SO₄ nanocomposites: Fast microwave-assisted preparation and enhanced photocatalytic performance towards degradation of organic pollutants under visible light. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2016;482:165–74. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.002>
 117. Liu L, Luo X, Li Y, Xu F, Gao Z, Zhang X, et al. Facile synthesis of few-layer g-C₃N₄/ZnO composite photocatalyst for enhancing visible light photocatalytic performance of pollutants removal. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* [Internet]. 2018;537(July 2017):516–23. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.09.051>
 118. Krishna Kumar AS, You JG, Tseng WBL Bin, Dwivedi GD, Rajesh N, Jiang SJ, et al. Magnetically Separable Nanospherical g-C₃N₄@Fe₃O₄ as a Recyclable Material for Chromium Adsorption and Visible-Light-Driven Catalytic Reduction of Aromatic Nitro Compounds. *ACS Sustain Chem Eng*. 2019;7(7):6662–71.
 119. Wang M, Cui S, Yang X, Bi W. Synthesis of g-C₃N₄/Fe₃O₄ nanocomposites and application as a new sorbent for solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Talanta*. 2015;132:922–8.
 120. Wang M, Yang X, Bi W. Application of magnetic graphitic carbon nitride nanocomposites for the solid-phase extraction of phthalate esters in water samples. *J Sep Sci*. 2015;38(3):445–52.
 121. Mohapatra J, Mitra A, Tyagi H, Bahadur D, Aslam M. Iron oxide nanorods as high-performance magnetic resonance imaging contrast agents. *Nanoscale*. 2015;7(20):9174–84.
 122. Xu P, Zeng GM, Huang DL, Feng CL, Hu S, Zhao MH, et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Sci Total Environ* [Internet]. 2012;424:1–10. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023>
 123. Panda SK, Aggarwal I, Kumar H, Prasad L, Kumar A, Sharma A, et al. Magnetite nanoparticles as sorbents for dye removal: a review [Internet]. *Environmental Chemistry Letters*. Springer International Publishing; 2021. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01173-9>
 124. Alfredo Reyes Villegas V, Isaías De León Ramírez J, Hernandez Guevara E, Perez Sicairos S, Angelica Hurtado Ayala L, Landeros Sanchez B. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles for photocatalysis of nitrobenzene. *J Saudi Chem Soc*. 2020;24(2):223–35.
 125. Wang J, Li C, Cong J, Liu Z, Zhang H, Liang M, et al. Facile synthesis of nanorod-type graphitic carbon nitride/Fe₂O₃ composite with enhanced photocatalytic performance. *J Solid State Chem*. 2016;238:246–51.
 126. Irfan M, Sevim M, Koçak Y, Balci M, Metin Ö, Ozensoy E. Enhanced photocatalytic NO_x oxidation and storage under visible-light irradiation by

- anchoring Fe₃O₄ nanoparticles on mesoporous graphitic carbon nitride (mpg-C₃N₄). *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2019;249(x):126–37. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.067>
127. Lin H, Liu Y, Deng J, Xie S, Zhao X, Yang J, et al. Graphitic carbon nitride-supported iron oxides: High-performance photocatalysts for the visible-light-driven degradation of 4-nitrophenol. *J Photochem Photobiol A Chem* [Internet]. 2017;336:105–14. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.12.026>
 128. Christoforidis KC, Montini T, Bontempi E, Zafeiratos S, Jaén JJD, Fornasiero P. Synthesis and photocatalytic application of visible-light active β -Fe₂O₃/g-C₃N₄ hybrid nanocomposites. *Appl Catal B Environ*. 2016;187:171–80.
 129. Mirzaei A, Yerushalmi L, Chen Z, Haghghat F. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by hierarchical magnetic ZnO@g-C₃N₄: RSM optimization, kinetic study, reaction pathway and toxicity evaluation. *J Hazard Mater* [Internet]. 2018;359(January):516–26. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.077>
 130. Huang J, Zhang X, Song H, Chen C, Han F, Wen C. Protonated graphitic carbon nitride coated metal-organic frameworks with enhanced visible-light photocatalytic activity for contaminants degradation [Internet]. Vol. 441, *Applied Surface Science*. Elsevier B.V.; 2018. 85–98 p. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.027>
 131. Qiu P, Xu C, Chen H, Jiang F, Wang X, Lu R, et al. One step synthesis of oxygen doped porous graphitic carbon nitride with remarkable improvement of photo-oxidation activity: Role of oxygen on visible light photocatalytic activity. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2017;206:319–27. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.058>
 132. Dong Q, Mohamad Latiff N, Mazánek V, Rosli NF, Chia HL, Sofer Z, et al. Triazine- And Heptazine-Based Carbon Nitrides: Toxicity. *ACS Appl Nano Mater*. 2018;1(9):4442–9.
 133. Gu Z, Perez-Aguilar JM, Shao Q. Restricted binding of a model protein on C₃N₄ nanosheets suggests an adequate biocompatibility of the nanomaterial. *RSC Adv*. 2021;11(13):7417–25.
 134. Li H, Fei C, Yang D, Tan C, Chen Z, Wang J, et al. Synthesis of carbon nitride quantum dots and biocompatibility evaluation using *C. elegans* as a model organism. *Mater Today Commun* [Internet]. 2020;25(July):101383. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101383>
 135. Davardoostmanesh M, Ahmadzadeh H, Goharshadi EK, Meshkini A, Sistanipour E. Graphitic carbon nitride nanosheets prepared by electrophoretic size fractionation as an anticancer agent against human bone carcinoma. *Mater Sci Eng C* [Internet]. 2020;111(March):110803. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110803>
 136. Macías-Martínez BI, Cortés-Hernández DA, Zugasti-Cruz A, Cruz-Ortíz BR, Múzquiz-Ramos EM. Heating ability and hemolysis test of magnetite

- nanoparticles obtained by a simple co-precipitation method. *J Appl Res Technol* [Internet]. 2016;14(4):239–44. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jart.2016.05.007>
137. Pöttler M, Flidner A, Schreiber E, Janko C, Friedrich RP, Bohr C, et al. Impact of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles on Vocal Fold Fibroblasts: Cell Behavior and Cellular Iron Kinetics. *Nanoscale Res Lett*. 2017;12(1).
 138. Shrestha S, Jiang P, Sousa MH, Morais PC, Mao Z, Gao C. Citrate-capped iron oxide nanoparticles impair the osteogenic differentiation potential of rat mesenchymal stem cells. *J Mater Chem B* [Internet]. 2015;4(2):245–56. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C5TB02007G>
 139. Liu Y, Xia Q, Liu Y, Zhang S, Cheng F, Zhong Z, et al. Genotoxicity assessment of magnetic iron oxide nanoparticles with different particle sizes and surface coatings. *Nanotechnology*. 2014;25(42).
 140. Mahmoudi M, Hofmann H, Rothen-Rutishauser B, Petri-Fink A. Assessing the in vitro and in vivo toxicity of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Chem Rev*. 2012;112(4):2323–38.
 141. Feng L, Yang D, He F, Gai S, Li C, Dai Y, et al. A Core–Shell–Satellite Structured Fe₃O₄@g-C₃N₄–UCNPs–PEG for T1/T2-Weighted Dual-Modal MRI-Guided Photodynamic Therapy. *Adv Healthc Mater*. 2017;6(18):1–13.
 142. Zhang C, Zhou T, Wang J, Zhang S, Zhu L, Du Z, et al. Acute and chronic toxic effects of fluoxastrobin on zebrafish (*Danio rerio*). *Sci Total Environ* [Internet]. 2018;610–611:769–75. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.052>
 143. Zou W, Zhou Q, Zhang X, Mu L, Hu X. Characterization of the effects of trace concentrations of graphene oxide on zebrafish larvae through proteomic and standard methods. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2018;159(May):221–31.
 144. Cáceres-Vélez PR, Fascineli ML, Sousa MH, Grisolia CK, Yate L, de Souza PEN, et al. Humic acid attenuation of silver nanoparticle toxicity by ion complexation and the formation of a Ag³⁺+coating. *J Hazard Mater* [Internet]. 2018;353(2010):173–81. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.019>
 145. Kovřížnych JA, Sotníková R, Zeljenková D, Rollerová E, Szabová E, Wimmerová S. Acute toxicity of 31 different nanoparticles to zebrafish (*Danio rerio*) tested in adulthood and in early life stages - Comparative study. *Interdiscip Toxicol*. 2013;6(2):67–73.
 146. Howe K, Clark M, Torroja C, Torrance J, Berthelot C, Muffato M, et al. The zebrafish reference genome sequence and its relationship to the human genome. *Nature* [Internet]. 2013;496(7446):498–503. Available from: http://www.nature.com/nature/journal/vaop/ncurrent/full/nature12111.html?utm_source=feedly
 147. Halder M, Kienzler A, Whelan M, Worth A. EURL ECVAM Strategy to replace, reduce and refine the use of fish in aquatic toxicity and bioaccumulation testing. 2014. 34 p.

148. Haque E, Ward A. Zebrafish as a Model to Evaluate Nanoparticle Toxicity. *Nanomaterials*. 2018 Jul 23;8(7):561.
149. Maddula K, Juluru A. Zebrafish in Biomedical Research and Drug Discovery. 2016;4(3):134–42.
150. Zhu X, Tian S, Cai Z. Toxicity Assessment of Iron Oxide Nanoparticles in Zebrafish (*Danio rerio*) Early Life Stages. *PLoS One*. 2012;7(9):1–6.
151. He Y, Peng G, Jiang Y, Zhao M, Wang X, Chen M, et al. Environmental Hazard Potential of Nano-Photocatalysts Determined by Nano-Bio Interactions and Exposure Conditions. 2020;1907690:1–8.
152. Jurewicz A, Ilyas S, Uppal JK, Ivandic I, Korsching S, Mathur S. Evaluation of Magnetite Nanoparticle-Based Toxicity on Embryo – Larvae Stages of Zebra fish (*Danio rerio*). 2020;
153. BARROS NETO B, SCARMINIO IS, BRUNS RE. *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. 2001.
154. Zhang D, Guo Y, Zhao Z. Porous defect-modified graphitic carbon nitride via a facile one-step approach with significantly enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2018;226(December 2017):1–9. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.044>
155. Song X, Yang Q, Jiang X, Yin M, Zhou L. Porous graphitic carbon nitride nanosheets prepared under self-producing atmosphere for highly improved photocatalytic activity. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2017;217:322–30. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.084>
156. Xu J, Li Y, Peng S, Lu G, Li S. Eosin Y-sensitized graphitic carbon nitride fabricated by heating urea for visible light photocatalytic hydrogen evolution: The effect of the pyrolysis temperature of urea. *Phys Chem Chem Phys*. 2013;15(20):7657–65.
157. Guan W, Gu W, Ye L, Guo C, Su S, Xu P, et al. Microwave-assisted polyol synthesis of carbon nitride dots from folic acid for cell imaging. *Int J Nanomedicine*. 2014;9(1):5071–8.
158. Liu Y, Xiao N, Gong N, Wang H, Shi X, Gu W, et al. One-step microwave-assisted polyol synthesis of green luminescent carbon dots as optical nanoprobes. *Carbon N Y* [Internet]. 2014;68:258–64. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.10.086>
159. Zhou X, Jin B, Chen R, Peng F, Fang Y. Synthesis of porous Fe₃O₄/g-C₃N₄ nanospheres as highly efficient and recyclable photocatalysts. *Mater Res Bull* [Internet]. 2013;48(4):1447–52. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.12.038>
160. Wang Z, Fan Y, Wu R, Huo Y, Wu H, Wang F, et al. Novel magnetic g-C₃N₄/α-Fe₂O₃/Fe₃O₄ composite for the very effective visible-light-fenton degradation of Orange II. *RSC Adv*. 2018;8(10):5180–8.
161. Zhu D, Liu S, Chen M, Zhang J, Wang X. Flower-like-flake Fe₃O₄/g-C₃N₄

- nanocomposite: Facile synthesis, characterization, and enhanced photocatalytic performance. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2018;537(August 2017):372–82.
162. Ahoovie TS, Azizi N, Yavari I, Hashemi MM. Magnetically separable and recyclable g-C₃N₄ nanocomposite catalyzed one-pot synthesis of substituted imidazoles. *J Iran Chem Soc [Internet]*. 2018;15(4):855–62. Available from: <https://doi.org/10.1007/s13738-017-1284-9>
 163. Hernández-Hernández AA, Álvarez-Romero GA, Castañeda-Ovando A, Mendoza-Tolentino Y, Contreras-López E, Galán-Vidal CA, et al. Optimization of microwave-solvothermal synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles. Coating, modification, and characterization. *Mater Chem Phys.* 2018;205:113–9.
 164. Zimmermann R, Duval JFL, Werner C. On the analysis of ionic surface conduction to unravel charging processes at macroscopic soft and hard solid–liquid interfaces. *Curr Opin Colloid Interface Sci [Internet]*. 2019;44:177–87. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.10.004>
 165. Chun MS, Lee SY, Yang SM. Estimation of zeta potential by electrokinetic analysis of ionic fluid flows through a divergent microchannel. *J Colloid Interface Sci.* 2003;266(1):120–6.
 166. Bhadwal AS, Tripathi RM, Gupta RK, Kumar N, Singh RP, Shrivastav A. Biogenic synthesis and photocatalytic activity of CdS nanoparticles. *RSC Adv.* 2014;4(19):9484–90.
 167. Kanjwal MA, Lo KKS, Leung WWF. Graphene composite nanofibers as a high-performance photocatalyst for environmental remediation. *Sep Purif Technol [Internet]*. 2019;215(January):602–11. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.01.044>
 168. Balu S, Uma K, Pan GT, Yang TCK, Ramaraj SK. Degradation of methylene blue dye in the presence of visible light using SiO₂@ α -Fe₂O₃ nanocomposites deposited on SnS₂ flowers. *Materials (Basel).* 2018;11(6).
 169. Hou J, Wang Y, Zhou J, Lu Y, Liu Y, Lv X. Photocatalytic degradation of methylene blue using a ZnO/TiO₂ heterojunction nanomesh electrode. *Surfaces and Interfaces [Internet]*. 2021;22(December 2020):100889. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100889>
 170. Li J, Fang J, Ye P, Wu D, Wang M, Li X, et al. Peroxymonosulfate activation by iron oxide modified g-C₃N₄ under visible light for pollutants degradation. *J Photochem Photobiol A Chem [Internet]*. 2017;342:85–93. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.04.004>
 171. Vigneshwaran S, Preethi J, Meenakshi S. Removal of chlorpyrifos, an insecticide using metal free heterogeneous graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) incorporated chitosan as catalyst: Photocatalytic and adsorption studies. *Int J Biol Macromol [Internet]*. 2019;132:289–99. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.071>
 172. Didehban A, Zabihi M, Faghihi M, Akbarbandari F. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Design and fabrication of core-shell magnetic and non-

- magnetic supported carbonaceous metal organic framework nanocomposites for adsorption of dye. *J Phys Chem Solids* [Internet]. 2021;152(December 2020):109930. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109930>
173. Wu FC, Tseng RL, Huang SC, Juang RS. Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review. *Chem Eng J*. 2009;151(1–3):1–9.
 174. Guidelines O, The FOR, Of T. Test No. 236: Fish Embryo Acute Toxicity (FET) Test. 2013;(July):1–22. Available from: http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-236-fish-embryo-acute-toxicity-fet-test_9789264203709-en
 175. Cáceres-Vélez PR, Fascineli ML, Sousa MH, Grisolia CK, Yate L, de Souza PEN, et al. Humic acid attenuation of silver nanoparticle toxicity by ion complexation and the formation of a Ag³⁺ coating. *J Hazard Mater* [Internet]. 2018;353(October 2017):173–81. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.019>
 176. Yao H, Yu J, Zhou Y, Xiang Q, Xu C. The embryonic developmental effect of sedaxane on zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere* [Internet]. 2018;197:299–305. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.046>
 177. Cambier S, Røgeberg M, Georgantzopoulou A, Serchi T, Karlsson C, Verhaegen S, et al. Fate and effects of silver nanoparticles on early life-stage development of zebrafish (*Danio rerio*) in comparison to silver nitrate. *Sci Total Environ* [Internet]. 2018;610–611:972–82. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.115>
 178. Pinheiro WO, Fascineli ML, Farias GR, Horst FH, de Andrade LR, Corrêa LH, et al. The influence of female mice age on biodistribution and biocompatibility of citrate-coated magnetic nanoparticles. *Int J Nanomedicine*. 2019;14:3375–88.
 179. Sousa MH, da Silva GJ, Depeyrot J, Tourinho FA, Zara LF. Chemical analysis of size-tailored magnetic colloids using slurry nebulization in ICP-OES. *Microchem J* [Internet]. 2011;97(2):182–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2010.09.002>
 180. Chan JLTZZWGDW. Simple pyrolysis or urea into graphitic carbon nitride with recycleable absorption and photocatalytic activity. *J Mater Chem*. 2011;21:14398.
 181. Panneri S, Ganguly P, Nair BN, Mohamed AAP, Warriar KGK, Hareesh UNS. Role of precursors on the photophysical properties of carbon nitride and its application for antibiotic degradation. *Environ Sci Pollut Res*. 2017;24(9):8609–18.
 182. Silva MP, Drummond AL, Aquino VRR, Silva LP, Azevedo RB, Sales MJA, et al. Facile green synthesis of nanomagnets for modulating magnetohyperthermia: Tailoring size, shape and phase. *RSC Adv* [Internet]. 2017;7(75):47669–80. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C7RA09446A>
 183. Gibot P, Schnell F, Spitzer D. Enhancement of the graphitic carbon nitride surface properties from calcium salts as templates. *Microporous Mesoporous*

- Mater [Internet]. 2016;219:42–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.07.026>
184. Hu C, Chu YC, Wang MS, Wu XH. Rapid synthesis of g-C₃N₄ spheres using microwave-assisted solvothermal method for enhanced photocatalytic activity. *J Photochem Photobiol A Chem* [Internet]. 2017;348:8–17. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.08.006>
 185. Gavilán H, Sánchez EH, Brollo MEF, Asín L, Moerner KK, Frandsen C, et al. Formation Mechanism of Maghemite Nanoflowers Synthesized by a Polyol-Mediated Process. *ACS Omega*. 2017;2(10):7172–84.
 186. Qilong S, Lei S, Yingying C, Wei Y, Sijun X, Tao J, et al. Fe₃O₄-intercalated reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced microwave absorption properties. *Ceram Int* [Internet]. 2019;45(15):18298–305. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.042>
 187. Wang Y, Rao L, Wang P, Guo Y, Guo X, Zhang L. Porous oxygen-doped carbon nitride: supramolecular preassembly technology and photocatalytic degradation of organic pollutants under low-intensity light irradiation. *Environ Sci Pollut Res*. 2019;26(15):15710–23.
 188. Mei J, Zhang D, Li N, Zhang M, Gu X, Miao S, et al. The synthesis of Ag₃PO₄/g-C₃N₄ nanocomposites and the application in the photocatalytic degradation of bisphenol A under visible light irradiation. *J Alloys Compd*. 2018;749:715–23.
 189. Desipio MM, Van Bramer SE, Thorpe R, Saha D. Photocatalytic and photo-fenton activity of iron oxide-doped carbon nitride in 3D printed and LED driven photon concentrator. *J Hazard Mater* [Internet]. 2019;376(January):178–87. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.05.037>
 190. Tian L, Li J, Liang F, Wang J, Li S, Zhang H, et al. Molten salt synthesis of tetragonal carbon nitride hollow tubes and their application for removal of pollutants from wastewater. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2018;225(July 2017):307–13. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.082>
 191. Li YN, Chen ZY, Wang MQ, Zhang L zhen, Bao SJ. Interface engineered construction of porous g-C₃N₄/TiO₂ heterostructure for enhanced photocatalysis of organic pollutants. *Appl Surf Sci*. 2018;440:229–36.
 192. Panneri S, Ganguly P, Nair BN, Mohamed AAP, Warriar KG, Hareesh UNS. Copyrolysed C₃N₄-Ag/ZnO Ternary Heterostructure Systems for Enhanced Adsorption and Photocatalytic Degradation of Tetracycline. *Eur J Inorg Chem*. 2016;2016(31):5068–76.
 193. Yamashita T, Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. *Appl Surf Sci*. 2008;254(8):2441–9.
 194. Chen M, Hu Y, Chen D, Hu H, Xu Q. A novel anode for solid oxide fuel cells prepared from phase conversion of La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-δ} perovskite under humid hydrogen. *Electrochim Acta* [Internet]. 2018;284:303–13. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.132>

195. Alizadeh T, Nayeri S, Hamidi N. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)/graphite nanocomposite as an extraordinarily sensitive sensor for sub-micromolar detection of oxalic acid in biological samples. *RSC Adv.* 2019;9(23):13096–103.
196. Praus P, Svoboda L, Ritz M, Troppová I, Šihor M, Kočí K. Graphitic carbon nitride: Synthesis, characterization and photocatalytic decomposition of nitrous oxide. *Mater Chem Phys.* 2017;193:438–46.
197. Chegeni M, Dehghan N. Preparation of phosphorus doped graphitic carbon nitride using a simple method and its application for removing methylene blue. *Phys Chem Res.* 2020;8(1):31–44.
198. Che H, Liu L, Che G, Dong H, Liu C, Li C. Control of energy band, layer structure and vacancy defect of graphitic carbon nitride by intercalated hydrogen bond effect of NO₃⁻ toward improving photocatalytic performance. *Chem Eng J* [Internet]. 2019;357(September 2018):209–19. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.112>
199. Bhattacharjee S. DLS and zeta potential - What they are and what they are not? *J Control Release* [Internet]. 2016;235:337–51. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>
200. Campos AFC, De Medeiros WC, Aquino R, Depeyrot J. Surface charge density determination in water based magnetic colloids: A comparative study. *Mater Res.* 2017;20(6):1729–34.
201. Campos AFC, Aquino R, Tourinho FA, Paula FLO, Depeyrot J. Influence of the spatial confinement at nanoscale on the structural surface charging in magnetic nanocolloids. *Eur Phys J E.* 2013;36(4).
202. Kumar A, Dixit CK. Methods for characterization of nanoparticles. *Adv Nanomedicine Deliv Ther Nucleic Acids.* 2017;44–58.
203. Wallyn J, Anton N, Vandamme TF. Synthesis, principles, and properties of magnetite nanoparticles for in vivo imaging applications—A review. *Pharmaceutics.* 2019;11(11):1–29.
204. Cao H, Wang G, Zhang L, Liang Y, Zhang S, Zhang X. Shape and magnetic properties of single-crystalline hematite (α -Fe₂O₃) nanocrystals. *ChemPhysChem.* 2006;7(9):1897–901.
205. Kumar S, Kumar A, Kumar A, Balaji R, Krishnan V. Highly Efficient Visible Light Active 2D-2D Nanocomposites of N-ZnO-g-C₃N₄ for Photocatalytic Degradation of Diverse Industrial Pollutants. *ChemistrySelect.* 2018;3(6):1919–32.
206. Mills A, Hazafy D, Parkinson J, Tuttle T, Hutchings MG. Effect of alkali on methylene blue (C.I. Basic Blue 9) and other thiazine dyes. *Dye Pigment* [Internet]. 2011;88(2):149–55. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.05.015>
207. Ashrafi H, Akhond M, Absalan G. Adsorption and photocatalytic degradation of aqueous methylene blue using nanoporous carbon nitride. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2020;396(April).

208. Wang R, Wang X, Xi X, Hu R, Jiang G. Preparation and photocatalytic activity of magnetic Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ composites. *Adv Mater Sci Eng*. 2012;2012.
209. Soltani T, Entezari MH. Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation. *J Mol Catal A Chem* [Internet]. 2013;377(3):197–203. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2013.05.004>
210. Zheng X, Zheng H, Zhao R, Sun Y, Sun Q, Zhang S, et al. Polymer-functionalized magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization, and methylene blue adsorption. *Materials (Basel)*. 2018;11(8):1–21.
211. Ghosh I, Kar S, Chatterjee T, Bar N, Das SK. Removal of methylene blue from aqueous solution using *Lathyrus sativus* husk: Adsorption study, MPR and ANN modelling. *Process Saf Environ Prot* [Internet]. 2021;149:345–61. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.11.003>
212. Gao H, Yan S, Wang J, Zou Z. Ion coordination significantly enhances the photocatalytic activity of graphitic-phase carbon nitride. *Dalt Trans*. 2014;43(22):8178–83.
213. Zhong CR, Lee TW, Li JA, Lai YH, Ha TJ, Chen C. Origin of the enhanced photocatalytic activity of graphitic carbon nitride nanocomposites and the effects of water constituents. *Carbon N Y* [Internet]. 2020;167:852–62. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.028>
214. Mousavi M, Habibi-Yangjeh A. Magnetically separable ternary g-C₃N₄/Fe₃O₄/BiOI nanocomposites: Novel visible-light-driven photocatalysts based on graphitic carbon nitride. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2016;465:83–92. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.057>
215. Nasrallah GK, Zhang Y, Zagho MM, Ismail HM, Al-Khalaf AA, Prieto RM, et al. A systematic investigation of the bio-toxicity of core-shell magnetic mesoporous silica microspheres using zebrafish model. *Microporous Mesoporous Mater* [Internet]. 2018;265(January):195–201. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.008>
216. Hao M, Wang J, Zhao J, Liu N, Feng C, Wang Z, et al. Biological Visual Detection for Advanced Photocatalytic Oxidation toward Pesticide Detoxification. 2019;
217. Pereira AC, Gonçalves BB, Brito R da S, Vieira LG, Lima EC de O, Rocha TL. Comparative developmental toxicity of iron oxide nanoparticles and ferric chloride to zebrafish (*Danio rerio*) after static and semi-static exposure. *Chemosphere*. 2020;254.

APÊNDICE


APÊNDICE 1 – Quadros com compilado das alterações observadas no teste de toxicidade aguda em zebrafish (*Danio rerio*). Observação: cada sinal “+” refere-se à alteração em 01 replicata. Todos dados foram analisados comparando-se tratamentos ao grupo controle e não foram significativos estatisticamente.

| Nanomateriais | Concentrações (mg.L-1) | Atraso no desenvolvimento | | | | Bradycardia | | | | Coagulação | | | |
|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|------|------|------|-------------|------|------|------|------------|------|------|------|
| | | 24 h | 48 h | 72 h | 96 h | 24 h | 48 h | 72 h | 96 h | 24 h | 48 h | 72 h | 96 h |
| g-C ₃ N ₄ | 0 | | | | | | | | | | | | |
| | 12.5 | | | | | | | | | | | | |
| | 25 | | | | | | | | | | | | |
| | 50 | | | | | | | | | | | | |
| | 75 | | | | | | | | | | | | |
| | 100 | | | | | | | | | | + | | |
| MPol | 0 | | | | | | | | | | | | |
| | 12.5 | | | | | | | | | + | | | |
| | 25 | | | | | | | | | + | | | |
| | 50 | + | | | | | | | | + | | | |
| | 75 | + | | | | | | | | | | | |
| | 100 | + | | | | | | | | + | | | |
| MAm | 0 | | | | | | | | | | | | |
| | 12.5 | | | | | | | + | | | | | |
| | 25 | | | | | | | ++ | | | | | |
| | 50 | | | | | | | | | | | | |
| | 75 | | | | | | | + | | + | | | |
| | 100 | | | | | | | + | | | | | |
| MU | 0 | | | | | | | | | | | | |
| | 12.5 | | | | | | | | | | | | |
| | 25 | | | | | | | | | | | | |
| | 50 | | | | | | | + | | | | | |
| | 75 | | | | | | | + | | | | | |
| | 100 | | | | | | | + | | | | | |

| Nanomateriais | Concentrações (mg.L-1) | Edema cardíaco | | | | Edema no saco vitelino | | | | Alteração no equilíbrio | | | |
|---------------------------------|---------------------------|----------------|------|------|------|------------------------|------|------|------|-------------------------|------|------|------|
| | | 24 h | 48 h | 72 h | 96 h | 24 h | 48 h | 72 h | 96 h | 24 h | 48 h | 72 h | 96 h |
| g-C ₃ N ₄ | 0 | | + | | | + | | | | | | | |
| | 12.5 | | + | | | + | + | | | | | | |
| | 25 | | | + | | + | + | | | | | | |
| | 50 | | + | | | + | + | | | | | | |
| | 75 | | ++ | | | + | | | | | | | |
| | 100 | | ++ | | | + | | | | | | | |
| MPol | 0 | | + | | | ++ | + | | | | | | |
| | 12.5 | | + | | | + | + | | | | | | |
| | 25 | | + | | | + | + | | | | | | |
| | 50 | | + | | | + | + | | | | | | |
| | 75 | | ++ | | | + | + | | | | | | + |
| | 100 | | + | | | ++ | + | | | | | | + |
| MAm | 0 | | | + | | + | + | | | | | | + |
| | 12.5 | | + | | | + | + | | | | | | |
| | 25 | | + | | | + | + | | | | | | |
| | 50 | | + | | | + | + | | | | | | |
| | 75 | | + | | | | + | | | | | | |
| | 100 | | + | + | | + | | | | | | | |
| MU | 0 | | | | | + | + | | | | | | |
| | 12.5 | | + | | | ++ | + | | | | | | |
| | 25 | | | | | ++ | | | | | | | |
| | 50 | | + | | | + | + | | | | | | |
| | 75 | | + | | | ++ | | | | | | | + |
| | 100 | | + | | | + | + | | | | | | |

ANEXOS

ANEXO 1 - Certificado do Comitê de Ética no Uso Animal da Universidade de Brasília




Universidade de Brasília
 Instituto de Ciências Biológicas
 Comissão de Ética no Uso Animal


Brasília, 14 de setembro de 2018.


DECLARAÇÃO

Declaramos que o projeto intitulado **"MANOSSORVENTES À BASE DE NITRETO DE CARBONO MAGNÉTICOS COMO POTENCIAIS REMEDIADORES AMBIENTAIS DE POLUIDORES EMERGENTES."** Protocolo n.º 66/2018, sob responsabilidade do Professor Marcelo Henrique Sousa foi avaliado e aprovado pela Comissão de Ética no Uso Animal (CEUA) da Universidade de Brasília. Este projeto foi aprovado para utilização de: *Dantio reito (474)*. A presente aprovação é válida pelo período de: 01/10/2019 a 01/10/2021.



Prof. Dr. Cássio José da Silva
 Coordenador da CEUA – UnB





Este documento se restringe à avaliação ética do projeto supracitado e não substitui outras licenças e permissões que porventura se façam necessárias.

ANEXO 2 - Capítulo de livro em pré-produção referente ao Doutorado

Livro: Quantum Materials and Devices in Environmental Solutions

Título do Capítulo: **Nano-engineered composites based on carbon nitride as potential agents for the remediation of water with micropollutants**

Editora: Elsevier

CHAPTER - Quantum Materials and Devices in Environmental Solutions

Nano-engineered composites based on carbon nitride as potential agents for the remediation of water with micropollutants

Eliane Vieira Rosa^{1,5}, Alex Fabiano Cortez Campos^{2,*}, Marcelo Oliveira Rodrigues³, Mohamed Henini⁴, Marcelo Henrique Sousa⁵

¹ Federal Institute of Education, Science and Technology Goiano, Campus Ceres, Ceres – GO, CEP 76300-000, Brazil.

² Laboratory for Environmental and Applied Nanoscience, University of Brasilia, Brasilia – DF, CEP 73345-010, Brazil

³ Laboratory of Medicinal and Technological Chemistry, University of Brasilia, Brasilia –DF, CEP 70904-970, Brazil

⁴ School of Physics and Astronomy, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, United Kingdom

⁵ Green Nanotechnology Group, University of Brasilia, Brasilia – DF, CEP 72220-900, Brazil

*Corresponding author: relex@umb.br

Abstract

This chapter addresses the elaboration and application of nano-engineered composites based on carbon nitride as potential materials to remediate water contaminated with micropollutants, especially dyes and phenol-based compounds, and residual antibiotics. It starts by presenting the current problem of water contamination by micropollutants, the low efficiency of conventional treatment methods, and the advantages of nano-based technologies with carbon nitride related to its adsorbing and photocatalytic properties. It then explains how the synthesis routes can provide a synergistic combination of carbon nitride with some nanocompounds to produce composites with multiple functionalities and enhanced properties. The suitability of the nanocomposites in micropollutants removal and degradation is demonstrated by several laboratory-scale studies. By the end of the chapter, the merits and limitations of the application of nano-engineered materials in large-scale setups for water remediation are briefly discussed.

Keywords

carbon-nitride; nanocomposites; adsorption; photocatalysis; water remediation