



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Renan da Fonseca Bez

**Síntese e caracterização de heteroestruturas derivadas de espécies de
tri-s-triazina com atividade fotocatalítica na região do visível**

Florianópolis
2022

Renan da Fonseca Bez

Síntese e caracterização de heteroestruturas derivadas de espécies de tri-s-triazina com atividade fotocatalítica na região do visível

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em química.

Orientadora: Prof^a. Rosely Aparecida Peralta, Dr^a.

Coorientadora: Prof^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, Dr^a.

Florianópolis

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bez, Renan da Fonseca

Síntese e caracterização de heteroestruturas derivadas de espécies de tri-s-triazina com atividade fotocatalítica na região do visível / Renan da Fonseca Bez ; orientadora, Rosely Aparecida Peralta, coorientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, 2022.

111 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Química. 2. Fotocatálise. 3. Tri-s-triazina. 4. Triimidazolidinas melílicas. I. Peralta, Rosely Aparecida. II. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Renan da Fonseca Bez

Síntese e caracterização de heteroestruturas derivadas de espécies de tri-s-triazina com atividade fotocatalítica na região do visível

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof^a. Daniela Zambelli Mezalira, Dr^a.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dachamir Hotza, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Sergio Yesid Gómez González, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em química pela Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Giovanni Finoto Caramori, Dr.
Coordenador do Programa

Prof^a. Rosely Aparecida Peralta, Dr^a.
Orientadora

Florianópolis, 28 de março de 2022.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha família, minha mãe Luciana, meus avós Júlio e Lúcia e minha irmã Lívia, por serem a razão de tudo isso.

Às professoras Dr^a. Rosely Aparecida Peralta e Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira pela imensa dedicação, ajuda e por terem acreditado neste trabalho.

Aos colegas do LABINC e do LEMA pelo ótimo convívio e pela troca de experiências, em especial para o Vinícius Glitz pela parceira dentro e fora do laboratório e pela ajuda em todos os momentos.

À Dr^a. Susane Lopes (LCME) pela análise de SEM e aos professores Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos (LDRX) pelas análises de XRD, Dr. Enrique Castellón (UMA) pelas análises de XPS, Dr. Klaus Krambrock (UFMG) pelas análises de EPR e Dr. Ricardo Affeldt (LACFI) pelas análises de área superficial.

Às demais pessoas e amigos que contribuíram para que fosse possível concluir essa jornada, em especial para os que foram imprescindíveis, a Luisa, a Maria e o Roberto.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), ao Programa de Pós Graduação em Química (PPGQ) e aos Departamentos de Química (QMC) e de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) pelos recursos e estruturas fornecidas para a realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico e Científico (CNPq) e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Catálise em Sistemas Moleculares e Nanoestruturados (INCT-Catálise) pelo auxílio financeiro prestado.

"No meio do caos há sempre uma oportunidade"
(Sun Tzu)

RESUMO

Neste trabalho, foram desenvolvidos e caracterizados seis materiais fotocatalisadores baseados em espécies de tri-s-triazina, utilizando como precursores nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$), 2,5,8-triamino-tri-s-triazina (melem), trianidrido do ácido melítico (MTA) e nanopartículas de grafeno em diferentes composições e proporções mássicas. Um fotocatalisador foi preparado utilizando $g-C_3N_4$ e grafeno, enquanto os demais foram obtidos através da condensação térmica entre melem e MTA, a fim de se obter heteroestruturas com camadas de $g-C_3N_4$ e de unidades de triimidazinas melíticas (MTI) ligadas a espécies de tri-s-triazina. Dois materiais foram desenvolvidos utilizando apenas melem e MTA. Nos outros três, 1% de grafeno (em massa) foi adicionado ao melem antes da condensação térmica. A caracterização dos materiais foi realizada utilizando as seguintes técnicas: análise elementar CHN, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), difração de raios X (XRD), espectroscopia de infravermelho (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (SEM), cálculo da área superficial específica, espectroscopia de reflectância difusa (DRS) e análise termogravimétrica (TGA). A atividade fotocatalítica foi determinada em estudos de descolorização de azul de metileno (MB) em solução aquosa. Realizaram-se testes no escuro para avaliar a adsorção de MB nos fotocatalisadores, e sob radiação nas regiões do violeta ($\lambda = 395$ nm) e do azul ($\lambda = 450$ nm). Adicionalmente, as espécies reativas geradas pelos semicondutores sob radiação de luz branca foram avaliadas empregando a técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR). De acordo com os resultados de caracterização, as heteroestruturas produzidas com melem e MTA são formadas por camadas de MTI, de $g-C_3N_4$ e de outras espécies de tri-s-triazina, como melem e seus oligômeros. Todos os fotocatalisadores apresentaram a maior remoção de MB sob irradiação na região do violeta, confirmando que os materiais são ativos sob radiação visível. As heteroestruturas com as maiores porcentagens de MTI exibiram alta capacidade de adsorção de MB e as maiores remoções em todos os ensaios. O material com grafeno e a maior porcentagem de MTI foi o que apresentou os melhores resultados nos testes com radiação nas regiões do azul e do violeta, removendo 97,10% e 99,07% do MB total, respectivamente. Por outro lado, o material sem grafeno com a menor quantidade de MTI foi o que obteve a maior eficiência de degradação fotocatalítica sob luz visível. Finalmente, a partir dos resultados da análise de EPR, verificou-se a formação de radicais hidroxila ($\bullet OH$) quando os materiais são irradiados por luz branca, indicando que a fotodegradação de MB pode ter ocorrido por meio dessas espécies.

Palavras-chave: fotocatalise; tri-s-triazina; triimidazinas melíticas.

ABSTRACT

In this work, six photocatalyst materials based on tri-s-triazine species were developed and characterized, using different compositions and mass ratios of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄), 2,5,8-triamino-tri-s-triazine (melem), melitic trianhydride (MTA) and graphene nanopowder as precursors. One photocatalyst was prepared using g-C₃N₄ and graphene, while the others were obtained by thermal condensation between melem and MTA, in order to obtain heterostructures with layers of g-C₃N₄ and melitic triimide units (MTI) bonded to tri-s-triazine species. Two materials were developed using only melem and MTA. In the three others, 1% wt graphene was added to melem before thermal condensation. The materials characterization was performed by the following techniques: elemental analysis CHN, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), specific area measurement, diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and thermogravimetric analysis (TGA). The photocatalytic activity was determined by decolorization of methylene blue (MB) in aqueous solution. Tests were carried out in the dark to evaluate the MB adsorption by the photocatalysts and under violet ($\lambda = 395$ nm) and blue ($\lambda = 450$ nm) radiation regions. Additionally, the reactive species generated by the semiconductors under white light radiation were evaluated using electron paramagnetic resonance (EPR). According to characterization results, the heterostructures produced with melem and MTA are formed by layers of MTI, g-C₃N₄ and other tri-s-triazine species, such as melem and its oligomers. All photocatalysts showed the higher MB removal rate under violet region irradiation, confirming materials activity by visible radiation. The heterostructures with the highest ratio of MTI exhibited high MB adsorption capacity and the highest removal rates in all tests. The heterostructure synthesized with graphene and the highest ratio of MTI presented the best removal results, with 97.10% and 99.07% of total MB in blue and violet regions, respectively. On the other hand, the material with no graphene and the lowest amount of MTI showed the higher visible-light photocatalytic degradation efficiency. Finally, from EPR results, hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) formation was verified when the materials are irradiated by white light, indicating that MB photodegradation may have occurred by these species.

Keywords: photocatalysis; tri-s-triazine; mellitic triimides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da distribuição de níveis de energia pela teoria do orbital molecular com o aumento do número de átomos na estrutura, sendo os espaços em branco as regiões proibidas.	21
Figura 2 – Diagrama de bandas de rede unidimensional bivalente para dois orbitais com dois elétrons por célula unitária, para um material isolante e para um metal.	22
Figura 3 – a) Um elétron na CB e um buraco na VB gerados em um semicondutor com <i>band gap</i> direto e b) exemplo de transições diretas e indiretas em um mesmo material.	23
Figura 4 – Esquema representativo do processo de fotocatalise heterogênea. . .	24
Figura 5 – Estruturas gerais da s-triazina (a), da tri-s-triazina (b), do g-C ₃ N ₄ formado por unidades de s-triazina (c) e do g-C ₃ N ₄ formado por unidades de tri-s-triazina (d).	26
Figura 6 – Representação ilustrativa da síntese do g-C ₃ N ₄ pela polimerização térmica com precursores contendo C e N.	27
Figura 7 – Representação esquemática de diversas propriedades físico-químicas presentes na superfície do g-C ₃ N ₄	28
Figura 8 – Estruturas híbrida e π -conjugada da unidade tri-s-triazina presente no g-C ₃ N ₄	29
Figura 9 – Obtenção do g-C ₃ N ₄ e do melem através da policondensação térmica da melamina.	30
Figura 10 – Estrutura química do melem.	31
Figura 11 – Estrutura básica do grafeno.	32
Figura 12 – Síntese de diiminas aromáticas através do melem e do PMDA.	34
Figura 13 – Síntese de diiminas aromáticas através do melem e do PTCDA.	34
Figura 14 – Estrutura química do MTA.	35
Figura 15 – Fluxograma dos procedimentos experimentais do trabalho.	36
Figura 16 – Esquema reacional de obtenção do melem.	37
Figura 17 – Esquema reacional de obtenção do g-C ₃ N ₄	37
Figura 18 – Esquema reacional de obtenção do MTA.	38
Figura 19 – Reação utilizada para a obtenção de triimidias melíticas (MTI).	40
Figura 20 – Metodologia de preparo para obtenção das heteroestruturas g-g-m . . .	41
Figura 21 – Sistema experimental utilizado nos testes de fotodegradação de MB pelos fotocatalisadores a) sem e b) com a cobertura.	43
Figura 22 – Foto das heteroestruturas preparadas neste trabalho.	46
Figura 23 – Espectros XPS na região N1s.	49

Figura 24 – Padrões XRD do g-C ₃ N ₄ , do melem e das heteroestruturas g-m e g-g-m	51
Figura 25 – Padrão XRD do g-g-m20 com os principais picos sinalizados.	53
Figura 26 – Espectros FT-IR do a) g-C ₃ N ₄ , do b) melem e do c) MTA.	54
Figura 27 – Espectros FT-IR das heteroestruturas preparadas neste trabalho.	55
Figura 28 – Espectros FT-IR do g-g-m20 , do melem e do g-C ₃ N ₄	57
Figura 29 – Ampliação dos espectros FT-IR do melem e do g-g-m20 em (a) 1775-1700 cm ⁻¹ e b) 690-760 cm ⁻¹	58
Figura 30 – Imagens obtidas pela SEM para o (a) g-C ₃ N ₄ , o (b) melem e o (c) MTA.	59
Figura 31 – Imagens obtidas pela SEM para as heteroestruturas.	60
Figura 32 – Espectros eletrônicos do g-g e do g-C ₃ N ₄	62
Figura 33 – Espectros eletrônicos das heteroestruturas g-m , do g-C ₃ N ₄ e do melem.	62
Figura 34 – Espectros eletrônicos dos heteroestruturas g-g-m , do g-C ₃ N ₄ e do melem.	63
Figura 35 – Curvas de TGA em ar sintético a) da heteroestrutura g-g-m20 comparado com o g-C ₃ N ₄ , o melem e o MTA e b) de todas as heteroestruturas com MTI.	65
Figura 36 – Curvas de TGA/DTG do g-g (em ar sintético).	67
Figura 37 – Espectros de absorção obtidos durante os testes na ausência de luz.	68
Figura 38 – Evolução da quantidade de MB adsorvida em função do tempo para todas as heteroestruturas à temperatura ambiente.	69
Figura 39 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos durante os testes sem fotocatalisador, no (a) violeta e no (b) azul.	70
Figura 40 – Espectros de absorção obtidos durante os testes sob irradiação de luz violeta.	70
Figura 41 – Taxa de remoção de MB em função do tempo para os testes sob radiação violeta.	71
Figura 42 – Taxa de remoção de MB em função do tempo para os testes sob radiação azul.	72
Figura 43 – Espectros de absorção obtidos durante os testes de reúso dos fotocatalisadores (a) g-m1 e (b) g-g-m10	75
Figura 44 – Taxa de remoção de MB em função do tempo para os testes de reúso dos fotocatalisadores (a) g-m1 e (b) g-g-m10	75
Figura 45 – Espectros de EPR em solução etanol/água (1:1) com PBN ($\approx 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) como capturador de radicais para todas as heteroestruturas sob radiação de luz branca LED em diferentes tempos (min).	76

Figura 46 – Espectros de EPR com PBN ($\approx 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) como capturador de radicais para o g-m1 após 60 min de irradiação de luz branca, e para os adutos hidroxietil e etoxi.	77
Figura 47 – Intensidade dos sinais de EPR em função do tempo para os materiais nos experimentos com PBN ($\approx 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) como capturador de radicais.	78
Figura 48 – Espectros de EPR em solução aquosa com DMPO ($\approx 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) sob radiação de luz branca LED em diferentes tempos (min).	79
Figura 49 – Espectros de EPR com DMPO ($\approx 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) como capturador de radicais para o g-m1 após 20 min de irradiação de luz branca e para os adutos DMPO* e DMPO-*OH.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Denominação dos materiais preparados neste trabalho e composição nominal dos precursores utilizados em suas sínteses (em % mássica).	38
Tabela 2 – Irradiância (E_e) e comprimento de onda (λ) de emissão dos LEDs utilizados nos testes fotocatalíticos.	43
Tabela 3 – Descrição das heteroestruturas estudadas neste trabalho.	46
Tabela 4 – Resultado da análise elementar CHN (em % de massa) das heteroestruturas, do g-C ₃ N ₄ e do melem.	47
Tabela 5 – Composição atômica da superfície das espécies sintetizadas neste trabalho obtida pela técnica de XPS.	48
Tabela 6 – Energia de ligação e integração dos picos na região do N1s.	50
Tabela 7 – Energia de ligação e integração dos picos na região do C1s.	51
Tabela 8 – Resumo dos resultados obtidos pela FT-IR para o g-C ₃ N ₄ , o melem e o MTA.	56
Tabela 9 – Resumo dos resultados obtidos pela FT-IR para as heteroestruturas com MTI.	56
Tabela 10 – Resultados obtidos pelo método de BET para as heteroestruturas.	61
Tabela 11 – Valores da energia de <i>band gap</i> estimados para as espécies sintetizadas neste trabalho através do método de Tauc.	64
Tabela 12 – Resumo dos resultados obtidos pelas análises de TGA/DTG do g-C ₃ N ₄ , do melem e das heteroestruturas g-m e g-g-m	66
Tabela 13 – Variação da quantidade de MB adsorvida em função do tempo de contato (mg g^{-1}) de MB pelas heteroestruturas nos tempos (min) estudados.	68
Tabela 14 – Valores de comprimento de onda (λ) necessários para excitação eletrônica dos elétrons da VB para a CB nas heteroestruturas.	72
Tabela 15 – Porcentagem de MB removido do sistema após 480 min nos testes sob radiação nas regiões do violeta e do azul.	73
Tabela 16 – Valores da porcentagem de MB removido pelas heteroestruturas após 360 min, no escuro, sob radiação na região do violeta e sob radiação na região do azul, e as suas eficiências de fotodegradação (V:E e A:E).	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CB	banda da condução, do inglês <i>conduction band</i>
DMPO	5,5-dimetil-1-pirrolina N-óxido
DRS	espectroscopia de reflectância difusa, do inglês <i>diffuse reflectance spectroscopy</i>
EPR	espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, do inglês <i>electron paramagnetic resonance</i>
FT-IR	espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
g-C ₃ N ₄	nitreto de carbono grafítico
g-g	g-C ₃ N ₄ -grafeno
g-g-m	g-C ₃ N ₄ -grafeno-MTI
g-g-m1	g-C ₃ N ₄ -grafeno-MTI1, com 1% de MTA em proporção molar
g-g-m10	g-C ₃ N ₄ -grafeno-MTI10, com 10% de MTA em proporção molar
g-g-m20	g-C ₃ N ₄ -grafeno-MTI20, com 20% de MTA em proporção molar
g-m	g-C ₃ N ₄ -MTI
g-m1	g-C ₃ N ₄ -MTI1, com 1% de MTA em proporção molar
g-m10	g-C ₃ N ₄ -MTI10, com 10% de MTA em proporção molar
HPC	fotocatálise heterogênea, do inglês <i>heterogeneous photocatalysis</i>
LABINC	Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia
LACFI	Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LDRX	Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X
LEMA	Laboratório de Energia e Meio Ambiente
melem	2,5,8-triamino-tri-s-triazina
MOT	teoria do orbital molecular, do inglês <i>molecular orbital theory</i>
MTA	trianidrido do ácido melítico, do inglês <i>mellitic trianhydride</i>
MTI	triiimidaz melíticas, do inglês <i>mellitic triimides</i>
PBN	N-terc-butil- α -fenilnitrona
PI	poliimidaz
PMDA	dianidrido piromelítico, do inglês <i>pyromellitic dianhydride</i>
PTCDA	dianidrido perilenotetracarboxílico, do inglês <i>perylene tetracarboxylic dianhydride</i>
SEM	microscopia eletrônica de varredura, do inglês <i>scanning electron microscopy</i>
TGA	análise termogravimétrica, do inglês <i>thermogravimetric analysis</i>
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

UMA	Universidade de Málaga
USP	Universidade de São Paulo
VB	banda de valência, do inglês <i>valence band</i>
XPS	espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, do inglês <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
XRD	difração de Raios X, do inglês <i>X ray diffraction</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

E_g	<i>band gap</i>
e^-	elétron
h^+	buraco
$\bullet O_2^-$	radicais superóxido
$\bullet OH$	radicais hidroxila
λ	comprimento de onda
q_t	capacidade de adsorção

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	17
1.1	OBJETIVOS	19
1.1.1	Objetivo Geral	19
1.1.2	Objetivos Específicos	19
1.2	CONTRIBUIÇÃO DESTE TRABALHO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	FOTOCATÁLISE: CONCEITO E MECANISMOS	20
2.1.1	Fotocatálise heterogênea (HPC)	20
2.1.1.1	Semicondutores	21
2.1.1.2	Mecanismo da fotocatalise heterogênea	24
2.2	NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-C ₃ N ₄): MATERIAL, FONTES E DERIVADOS	25
2.2.1	2,5,8-triamino-tri-s-triazina (melem)	30
2.2.2	Heteroestruturas baseadas em nitretos de carbono grafítico	31
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	36
3.1	REAGENTES	36
3.2	SÍNTESE DOS PRECURSORES	37
3.3	PREPARAÇÃO DAS HETEROESTRUTURAS	38
3.3.1	Síntese do material contendo g-C₃N₄ e grafeno (g-g)	39
3.3.2	Síntese das heteroestruturas g-m1 e g-m10	39
3.3.3	Síntese do g-g-m1, g-g-m10 e g-g-m20	40
3.4	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS	41
3.5	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	43
3.5.1	Estudo das espécies reativas geradas pelos fotocatalisadores	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	47
4.2	CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS E ESTRUTURAIS	49
4.3	ANÁLISES MORFOLÓGICAS E TEXTURAIS	58
4.4	PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ÓPTICAS	61
4.5	ANÁLISES TÉRMICAS	65
4.6	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DAS HETEROESTRUTURAS	67
4.6.1	Reúso dos fotocatalisadores	75
4.7	ESTUDO DAS ESPÉCIES REATIVAS GERADAS PELAS HETEROESTRUTURAS SOB RADIAÇÃO DE LUZ BRANCA	76
5	CONCLUSÕES	81
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83

REFERENCIAS	84
APÊNDICE A – ESPECTROS DE XPS	102
APÊNDICE B – ESPECTROS XPS NA REGIÃO C1S.	103
APÊNDICE C – GRÁFICOS DA RAIZ QUADRADA DA FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK <i>VERSUS</i> A ENERGIA (EV) .	104
APÊNDICE D – IMAGENS OBTIDAS PELA SEM PARA OS MATE- RIAS COMPÓSITOS.	105
APÊNDICE E – CURVAS DE TGA/DTG	106
APÊNDICE F – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO AZUL DE METILENO	107
APÊNDICE G – GRÁFICOS DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE MB EM FUNÇÃO DO TEMPO NOS MATERIAIS . .	108
APÊNDICE H – ESPECTROS DE ABSORÇÃO OBTIDOS DURANTE OS TESTES SOB RADIAÇÃO DE LUZ AZUL	109
APÊNDICE I – GRÁFICOS DA TAXA DE REMOÇÃO DE MB EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS TESTES SOB RA- DIAÇÃO	110

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A utilização eficiente das radiações solares pode ser uma boa alternativa para aliviar demandas relativas a questões energéticas e ambientais. Nas últimas décadas, o uso de materiais semicondutores com propriedades fotocatalíticas que atuam a partir de radiação solar vem sendo amplamente investigado. Alguns materiais com essas propriedades podem ter o potencial para realizar inúmeros procedimentos de grande interesse.

Um mecanismo responsável por diversos desses processos é denominado fotocatalise heterogênea. Este tipo de tecnologia se baseia na geração de radicais livres com alto poder oxidante, capazes de promover a degradação de vários compostos químicos. Na fotocatalise heterogênea, a ativação do catalisador ocorre por meio de radiação na região do UV-Vis do espectro eletromagnético, produzindo assim, os sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas. Além disso, outros processos podem atuar em conjunto com a fotocatalise heterogênea, como por exemplo a adsorção, o que pode potencializar a retirada de poluentes orgânicos de sistemas hídricos.

A fotocatalise heterogênea foi descrita pela primeira vez no início da década de 70 por Fushijima e Honda (1972), na geração de gases hidrogênio e oxigênio a partir da oxidação da água. Já para a degradação de contaminantes, o primeiro relato foi feito na década de 80 por Pruden e Ollis (1983). Em ambas aplicações, o semicondutor utilizado foi o dióxido de titânio (TiO_2). O TiO_2 é o fotocatalisador mais estudado e bem descrito para esse tipo de atividade e isso se deve a diversos fatores como o seu baixo custo, alta estabilidade, e uma boa separação de cargas. No entanto, o seu rendimento é limitado principalmente devido ao seu *band gap* de 3,2 eV, o que corresponde a absorção de radiações com até 385 nm, abrangendo menos do que 5% do espectro solar.

Muitos grupos estruturais foram desenvolvidos e avaliados quanto às suas propriedades fotocatalíticas em busca de maior absorção de radiação solar, principalmente na região do visível. Entre muitos fotocatalisadores, o nitreto de carbono grafítico (g- C_3N_4) é uma espécie com bastante destaque, não somente pela ausência de metais em sua estrutura, mas também por apresentar características semelhantes ao TiO_2 , como a boa atividade fotocatalítica e as estabilidades química e térmica.

O g- C_3N_4 possui estrutura em camadas, formadas por repetidas unidades de tri-s-triazina (ou heptazina). O valor de seu *band gap* é de aproximadamente 2,7 eV, correspondendo a absorção de radiações em maiores comprimentos de onda do que o TiO_2 , compreendendo assim, o começo da faixa do visível do espectro eletromagnético. Outro fator interessante do g- C_3N_4 é que as suas bandas de condução e de valência possuem valores distintos (mais negativos) dos vistos nos semicondutores

mais comuns, apresentando alto potencial para inúmeras aplicações, tais como a decomposição de diferentes poluentes e a produção de gás hidrogênio.

Apesar de ser um catalisador multifuncional, o g-C₃N₄ também possui eficiência fotocatalítica limitada, principalmente devido à rápida recombinação de seus elétrons e buracos fotogerados. Inúmeras estratégias vêm sendo exploradas para solucionar esses problemas, como a síntese em nanoestruturas, a dopagem por outros átomos e a formação de heteroestruturas, considerando a facilidade do g-C₃N₄ de ser acoplado ou copolimerizado com outros materiais.

Em particular, há grande interesse na combinação de g-C₃N₄ com materiais à base de carbono para melhorar seu desempenho fotocatalítico sem adicioná-lo à estruturas metálicas. Combinações entre o g-C₃N₄ e derivados de grafeno são bastante estudadas e possuem resultados expressivos. Por possuir alta mobilidade eletrônica, o grafeno pode aumentar o tempo de separação das cargas fotogeradas, aumentando a fotoatividade do nitreto de carbono grafitico. Uma alternativa de interesse é a formação de novos materiais utilizando 2,5,8-triamino-tri-s-triazina (melem), espécie atribuída como monômero do g-C₃N₄. O melem é formado por um anel de tri-s-triazina e é amplamente utilizado na obtenção de novos materiais baseados em estruturas heptazínicas.

Entre os materiais formados a partir de melem, as poliimididas melíticas vêm recebendo bastante destaque em aplicações fotocatalíticas. Essas heteroestruturas apresentam atividade em comprimentos de onda mais altos quando comparadas com o g-C₃N₄ puro. Além de que a banda de condução dessas espécies se encontra em valores de potencial mais baixos, aumentando a sua eficiência na degradação de poluentes orgânicos. Uma heteroestrutura composta por camadas de triimididas melíticas (MTI) ligadas à unidades de tri-s-triazina e g-C₃N₄ foi recentemente reportada e apresentou bons resultados para a geração de H₂O₂, e mudanças interessantes nos valores de *band gap* e das bandas de condução e de valência em relação ao g-C₃N₄. No entanto, nenhum estudo posterior foi realizado com esse tipo de material, sugerindo a necessidade de novas pesquisas envolvendo essa heteroestrutura.

Com isso, esta pesquisa de mestrado propôs desenvolver heteroestruturas compostas por espécies de tri-s-triazina (baseadas no nitreto de carbono grafitico), diferentes proporções de MTI e grafeno, tendo como hipótese:

Se a proporção de unidades de MTI e a incorporação de grafeno pode influenciar na atividade fotocatalítica da heteroestrutura g-C₃N₄/MTI, é possível obter materiais híbridos com menores valores de band gap e maior eficiência fotocatalítica do que fotocatalisadores livres de metais já conhecidos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver, caracterizar e avaliar as propriedades fotocatalíticas de heteroestruturas com espécies de tri-s-triazina, trianidrido do ácido melítico e grafeno como precursores.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Preparar 6 heteroestruturas com atividade fotocatalítica na região do visível.
- Avaliar as propriedades químicas, morfológicas, estruturais, térmicas e eletrônicas das espécies produzidas.
- Verificar o efeito da proporção de triimidazinas melíticas (MTI) e da incorporação de grafeno no valor da energia de *band gap*, na eficiência fotocatalítica e na geração de camadas mais condensadas em heteroestruturas formadas por espécies de tri-s-triazina e MTI.
- Caracterizar a atividade fotocatalítica dos materiais desenvolvidos por meio da fotodegradação de azul de metileno na região do visível.
- Identificar a formação de espécies reativas geradas pelas heteroestruturas sob radiação visível.

1.2 CONTRIBUIÇÃO DESTE TRABALHO

A motivação deste trabalho se encontra na amplificação de conhecimento sobre fotocatalisadores livres de metais, contribuindo na busca de materiais que possuam alta absorção de radiação visível e potencial aplicabilidade em inúmeros processos ambientais. Devido às propriedades únicas de compostos de tri-s-triazina, novas heteroestruturas baseadas nessas substâncias podem ajudar no desenvolvimento de materiais versáteis, com maior eficiência fotocatalítica que espécies já conhecidas, atividade na região do visível e que podem ser utilizados em variados processos. Além disso, a obtenção de materiais sem metais na estrutura visa a produção de fotocatalisadores com características de menor impacto ao meio ambiente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FOTOCATÁLISE: CONCEITO E MECANISMOS

Estudos sobre fotoquímica ambiental e fotossíntese natural, bem como métodos químicos para transformação de energia solar, envolvem uma variedade de fenômenos relacionados tanto à fotoquímica quanto à catálise (BRASLAVSKY *et al.*, 2011). Embora diferentes mecanismos possam ser abrangidos pela definição genérica apresentada, o termo fotocatalise se refere a reações catalíticas que ocorrem sob a ação da luz, ou aos fenômenos globais relacionados tanto com processos fotoquímicos quanto catalíticos. A fotocatalise é semelhante à fotossíntese em plantas, em que a clorofila atua como um catalisador para produzir oxigênio a partir de dióxido de carbono e água (OHAMA, 2011).

De acordo com a IUPAC, a fotocatalise é a mudança na velocidade de uma reação química, ou sua iniciação, sob a ação de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha na presença de uma substância – fotocatalisador – que absorve luz e está envolvida na transformação química de outras substâncias da reação (IUPAC, 2007). Já um fotocatalisador é um catalisador capaz de produzir, mediante absorção de luz, transformações químicas de outras substâncias. O estado excitado do fotocatalisador interage repetidamente com outros compostos formando intermediários e se regenera após cada ciclo de tais interações (IUPAC, 2007).

De forma geral, a fotocatalise pode ser dividida em homogênea e heterogênea. Quando o fotocatalisador está presente na mesma fase dos reagentes, o fenômeno é denominado homogêneo. Em contrapartida, a fotocatalise heterogênea se diferencia da homogênea devido à presença de fotocatalisadores geralmente no estado sólido, formando um sistema de mais de uma fase (TERAN, 2014). Apesar de ambos os tipos serem bastante investigados, a fotocatalise heterogênea apresenta algumas vantagens como o amplo espectro de compostos orgânicos que podem ser mineralizados e a possibilidade da não utilização de receptores adicionais de elétrons (FERREIRA; DANIEL, 2004).

2.1.1 Fotocatalise heterogênea (HPC)

A fotocatalise heterogênea, do inglês *heterogeneous photocatalysis* (HPC) se tornou bastante conhecida após Fujishima e Honda (1972) conduzirem, pela primeira vez, a divisão da molécula de água aplicando radiação UV ao TiO₂. A HPC se trata de uma reação química fotoativada que é estudada em campos diversos, incluindo remediação ambiental, produção de energia, medicina, bioquímica e áreas de pesquisa multidisciplinar (YOUNIS; KIM, 2020).

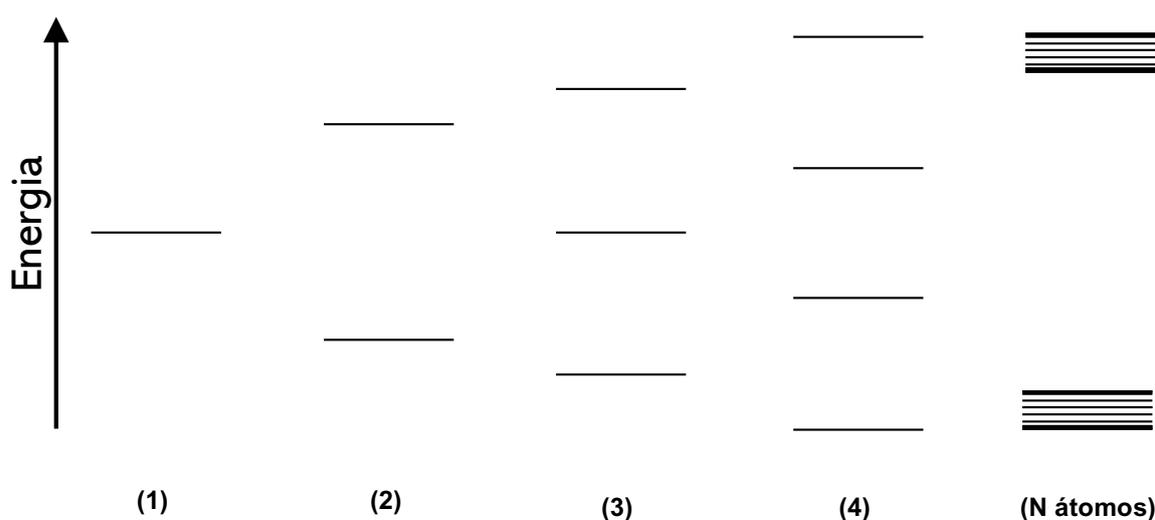
2.1.1.1 Semicondutores

Um dos requisitos necessários para que o processo de fotocatalise heterogênea ocorra é a presença de um material semicondutor. Substâncias com baixa ou nenhuma condutividade a temperatura ambiente, mas que possuem esta propriedade aumentada com aquecimento, incidência de radiação ou com a adição de certas impurezas, são chamadas de semicondutoras (RODGERS, 2017).

A estrutura eletrônica de bandas é uma ferramenta útil para se entender como os semicondutores atuam. Do ponto de vista químico, a teoria de bandas se baseia na teoria do orbital molecular, do inglês *molecular orbital theory* (MOT). Para se compreender como as bandas são geradas pode-se tomar como exemplo um átomo cuja distribuição eletrônica seja ns^1 . Pela MOT, quando dois átomos iguais com essa configuração se aproximam e formam uma molécula diatômica, dois orbitais atômicos se sobrepõem e geram dois orbitais moleculares. Dessa forma, para cada átomo que é adicionado à estrutura, um orbital molecular é criado aumentando os níveis de energia permitidos (Figura 1).

Em um sólido cristalino que possui n átomos com essa distribuição, os níveis de energia de cada átomo são distribuídos em n níveis (orbitais moleculares) que se superpõem e formam as bandas de energia. As bandas criadas são separadas por bandas proibidas que representam “níveis de energia que nenhum elétron pode ocupar” (CORREIA *et al.*, 2017; WEST, 1984).

Figura 1 – Representação da distribuição de níveis de energia pela teoria do orbital molecular com o aumento do número de átomos na estrutura, sendo os espaços em branco as regiões proibidas.



Fonte: Adaptado e traduzido de West (1984).

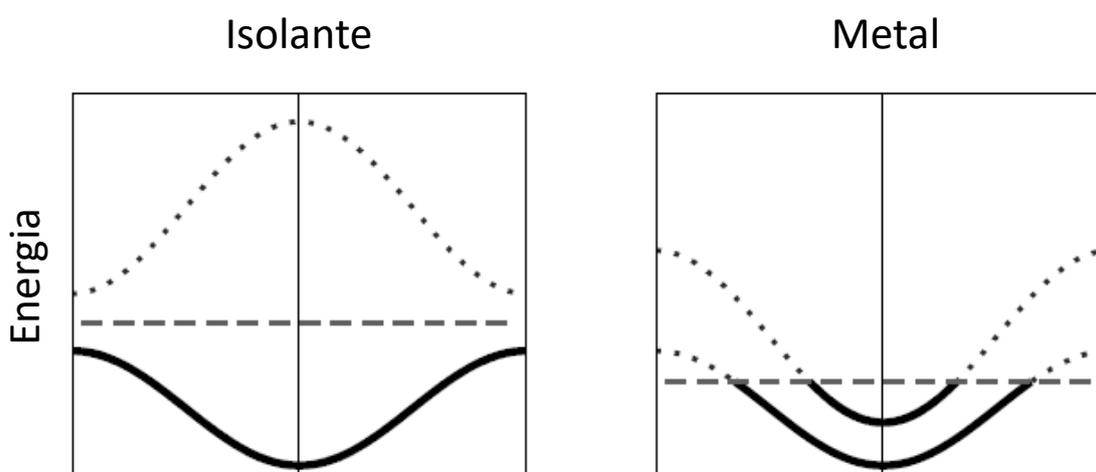
A partir da estrutura de bandas e do número de elétrons que as preenchem, os materiais, de forma geral, podem ser classificados como: metais, isolantes ou semi-

condutores. Em uma substância condutora, os níveis de energia mais altos ocupados pelos elétrons na temperatura de zero Kelvin (nível de Fermi) estão em uma região de banda permitida parcialmente preenchida. Esta configuração permite que os elétrons possam popular outros estados quando submetidos a uma pequena diferença de potencial. Materiais que possuem estas características são denominados como metais.

Em uma substância não condutora, os elétrons não possuem mobilidade pois todos estão presos em ligações entre os átomos da estrutura. Estes materiais possuem as bandas completamente cheias ou completamente vazias e são conhecidos como isolantes. A banda ocupada de maior energia é conhecida como banda de valência, do inglês *valence band* (VB), e a banda vazia de menor energia, banda da condução, do inglês *conduction band* (CB). Estas bandas são separadas por uma banda proibida de alta intensidade denominada *band gap* (CORREIA *et al.*, 2017; SIMON, 2013).

Para ajudar a entender como a estrutura de bandas de isolantes e metais se comportam, a Figura 2 apresenta o diagrama de bandas em rede unidimensional com dois orbitais por célula unitária para ambos, sendo a linha tracejada o potencial químico. Considerando dois elétrons em cada célula, o sistema possui duas configurações possíveis. Uma possibilidade é que a banda mais baixa (VB) esteja completamente preenchida e haja uma lacuna para a próxima banda (CB), caso visto em materiais isolantes. Outra possibilidade é que as energias das bandas se sobreponham. Neste caso, as duas bandas são preenchidas de forma parcial, dando origem a um metal (SIMON, 2013).

Figura 2 – Diagrama de bandas de rede unidimensional bivalente para dois orbitais com dois elétrons por célula unitária, para um material isolante e para um metal.



Fonte: Traduzido de Simon (2013).

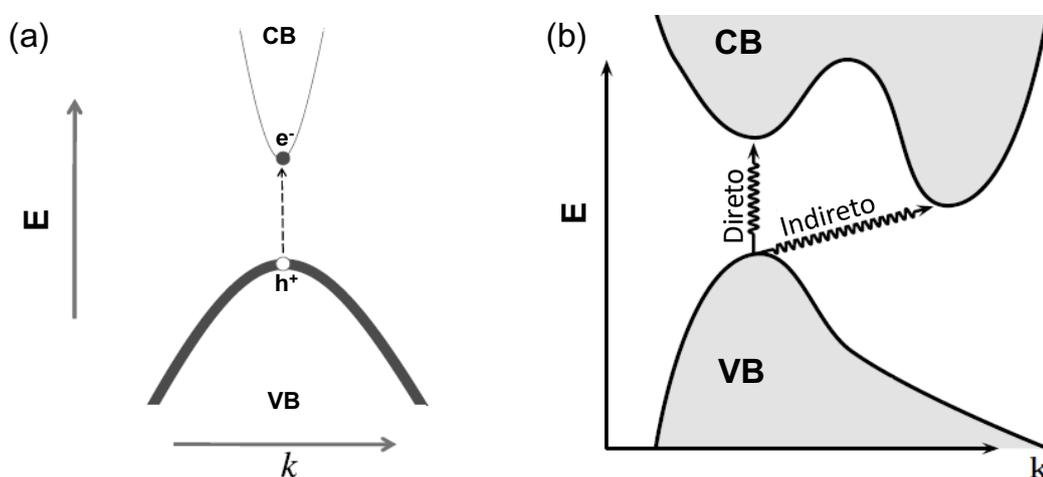
Materiais semicondutores possuem estrutura de bandas similar à de isolantes, mas com a diferença entre as energias de VB e CB inferior a 4 eV, aproximadamente.

Tanto isolantes quanto semicondutores absorvem apenas fótons com energia superior ao de seu *band gap* (E_g). Da mesma forma, apesar de alguns elétrons conseguirem se mover livremente entre as bandas sob condições ambiente, para que a CB dos semicondutores tenha uma população significativa, é necessário que os elétrons sejam excitados termicamente ou por meio de radiações com energia superior à de seu *band gap*.

Quando um elétron (e^-) é excitado, uma carga negativa é gerada na CB. Consequentemente, a ausência de um elétron na VB origina uma carga positiva mantendo a neutralidade da estrutura (Figura 3a). Esta carga é chamada de lacuna ou buraco, do inglês *hole* (h^+), e possui carga igual e oposta à do elétron. Quando uma diferença de potencial é aplicada, os elétrons se movem para uma direção enquanto que os buracos para outra, fazendo com que o material carregue corrente (CORREIA *et al.*, 2017; RODGERS, 2017; SIMON, 2013).

Outro fator que interfere na absorção de fótons de um semicondutor é se a transição de elétrons entre a VB e a CB ocorre de forma direta ou indireta. O tipo de transição depende em quais valores o máximo da VB e o mínimo da CB estão em relação ao vetor de onda (k). Se o valor de k para o máximo da VB for igual ao valor de k para o mínimo da CB, o *band gap* é denominado como direto, já se os valores de k diferem, o *band gap* é chamado de indireto. Comumente as substâncias possuem lacunas de bandas indiretas e diretas, como mostrado na Figura 3b. A transição que ocorre majoritariamente é a de menor gasto energético. Porém, pelo fato da transição indireta ser mais difícil de ocorrer, em alguns casos mesmo que a energia necessária para que ela ocorra seja menor, a transição que ocorre predominantemente é a direta (SIMON, 2013; LÓPEZ; GÓMEZ, 2011).

Figura 3 – a) Um elétron na CB e um buraco na VB gerados em um semicondutor com *band gap* direto e b) exemplo de transições diretas e indiretas em um mesmo material.



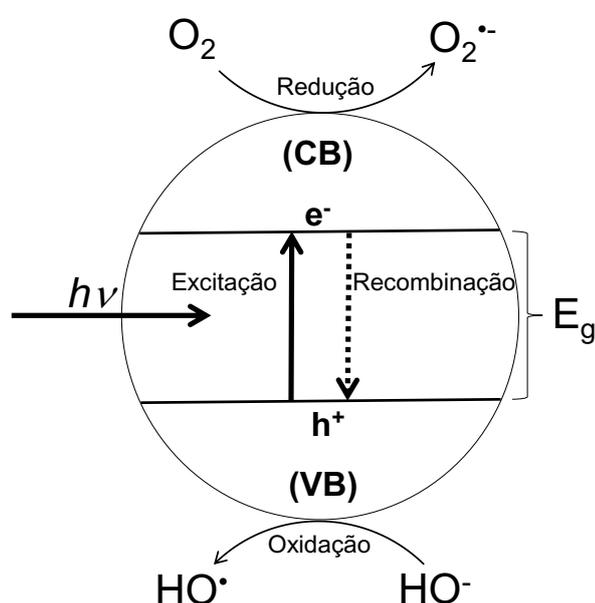
Fonte: Adaptado e traduzido de Simon (2013).

2.1.1.2 Mecanismo da fotocatalise heterogênea

A HPC envolve uma cadeia de reações oxidativas e redutivas na superfície do fotocatalisador. Resumidamente, o processo é fundamentado na excitação eletrônica de um semicondutor, em uma fase diferente dos reagentes e produtos, gerando sítios ativos oxidativos e redutivos em sua superfície, fazendo com que ocorram reações químicas na interface entre as fases e que a velocidade da reação seja proporcional à área respectiva (ABREU *et al.*, 2021; AHMED; HAIDER, 2018).

O mecanismo que explica, de maneira geral, as reações que ocorrem durante a HPC se inicia pela foto-excitação do semicondutor, quando fótons com energia maior ou igual a de seu *band gap* são absorvidos pela sua superfície. Com isso, elétrons da VB são fotoexcitados para a CB em femtossegundos, resultando na formação de pares elétron-buraco ativos. Os pares e^-/h^+ fotogerados possuem alto potencial redox, e podem converter moléculas de oxigênio (O_2) e água (H_2O) ou íons HO^- adsorvidos na superfície do fotocatalisador em espécies reativas como ânions radicais superóxido ($\bullet O_2^-$) e radicais hidroxila ($\bullet OH$), como ilustrado na Figura 4 (YOUNIS; KIM, 2020; AHMED; HAIDER, 2018; GUO *et al.*, 2015).

Figura 4 – Esquema representativo do processo de fotocatalise heterogênea.

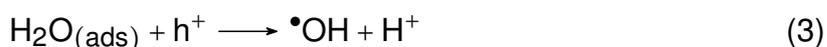


Fonte: Adaptado de Abreu *et al.* (2021).

Após a excitação do semicondutor, os pares e^-/h^+ formados (Equação 1) podem se recombinar rapidamente gerando calor (Equação 2) ou permanecerem separados por tempo necessário para reagirem com as espécies presentes no meio, iniciando uma série de reações oxidativas e redutoras em cadeia (AHMED; HAIDER, 2018; GUO *et al.*, 2015).



Os buracos na banda de valência são responsáveis pela geração do radical hidroxila, através da água adsorvida (Equação 3) ou de íons HO^- adsorvidos (Equação 4). De forma similar, o radical superóxido pode ser formado a partir do gás oxigênio adsorvido e dos elétrons da banda de condução (Equação 5) (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2021; GUO *et al.*, 2015).



Além desses radicais, diversas outras espécies podem ser formadas durante o processo. Inúmeros compostos oxidantes são gerados, como o radical hidroperoxil ($\bullet\text{O}_2\text{H}$) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Estas espécies também podem participar de reações em que o objetivo é degradar compostos orgânicos poluentes. O contaminante pode ser degradado diretamente pelos pares fotogerados ou através de radicais formados no decorrer do processo. De forma geral, em ambos os casos o produto final é convertido em H_2O , CO_2 e outros compostos não poluentes (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2021; AHMED; HAIDER, 2018; GUO *et al.*, 2015).

2.2 NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO ($\text{g-C}_3\text{N}_4$): MATERIAL, FONTES E DERIVADOS

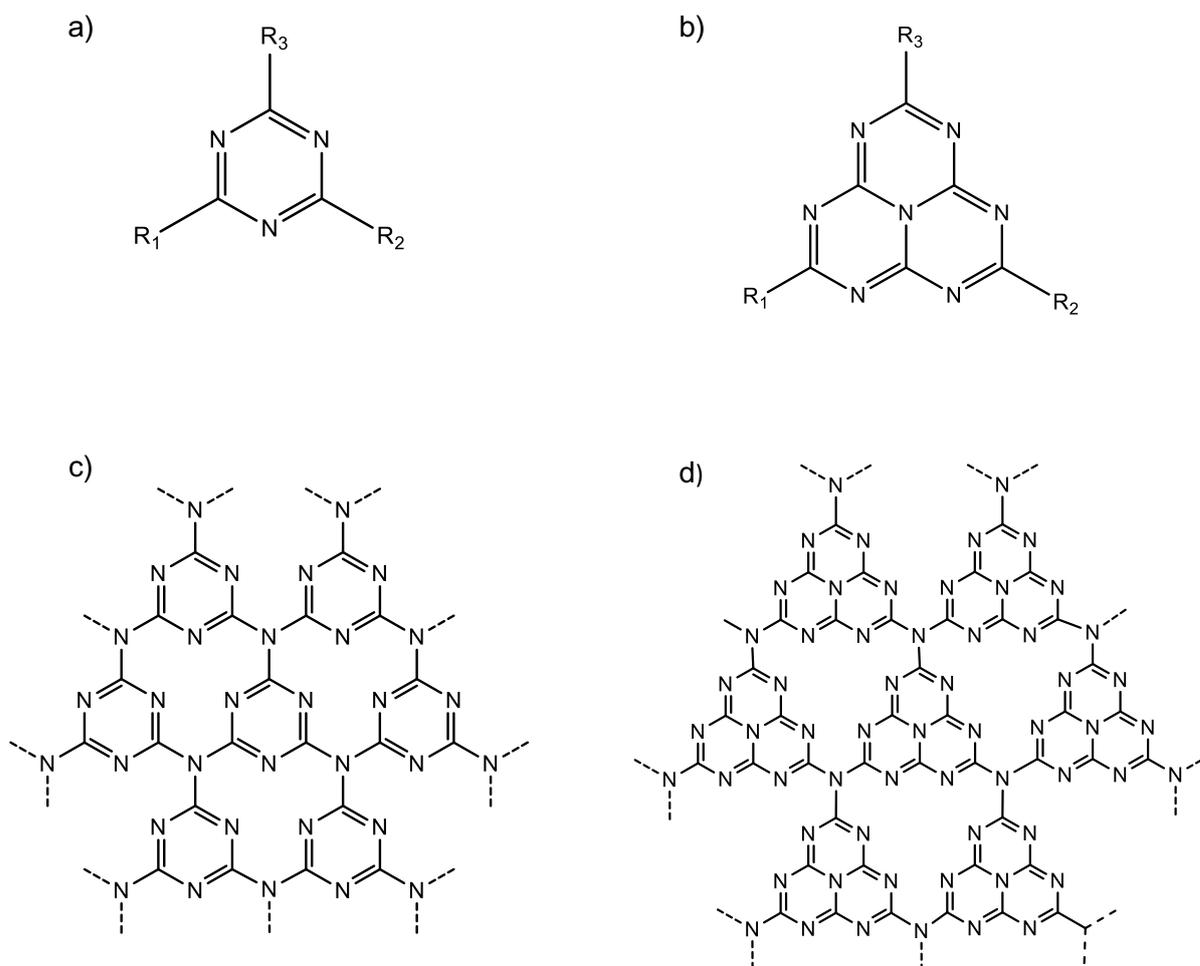
Os nitretos de carbono são substâncias compostas basicamente por átomos de carbono e nitrogênio. Dentre as variadas formas dos nitretos de carbono, o nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) se destaca devido a diversas propriedades físicas e químicas, como por exemplo sua estabilidade em condições ambiente, sua fácil obtenção e a ampla possibilidade de aplicação (MISHRA, A. *et al.*, 2019; LAKHI *et al.*, 2017).

De forma geral, o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ consiste em uma rede polimérica bidimensional formada por unidades de s-triazina (Figura 5a) ou de tri-s-triazina (Figura 5b) conectadas umas às outras através de aminas terciárias. Teoricamente, sua estrutura exhibe camadas 2-D semelhante às do grafite e em função disso, recebe o nome de grafítico (ZHANG, M. *et al.*, 2021; MISHRA, A. *et al.*, 2019; HUANG, Y. *et al.*, 2015).

Embora ambas as formas de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ possam ser alcançadas, estudos experimentais e computacionais relatam que a estrutura baseada em tri-s-triazina (Figura 5d) é mais estável do que a formada por unidade de s-triazina (Figura 5c) em cerca de 30 kJ mol^{-1} , sendo em geral a configuração mais aceita para o nitreto de carbono grafítico

em condições ambiente (MAJDOUB *et al.*, 2020; ZHANG, S. *et al.*, 2019; MAMBA; MISHRA, A. K., 2016).

Figura 5 – Estruturas gerais da s-triazina (a), da tri-s-triazina (b), do g-C₃N₄ formado por unidades de s-triazina (c) e do g-C₃N₄ formado por unidades de tri-s-triazina (d).



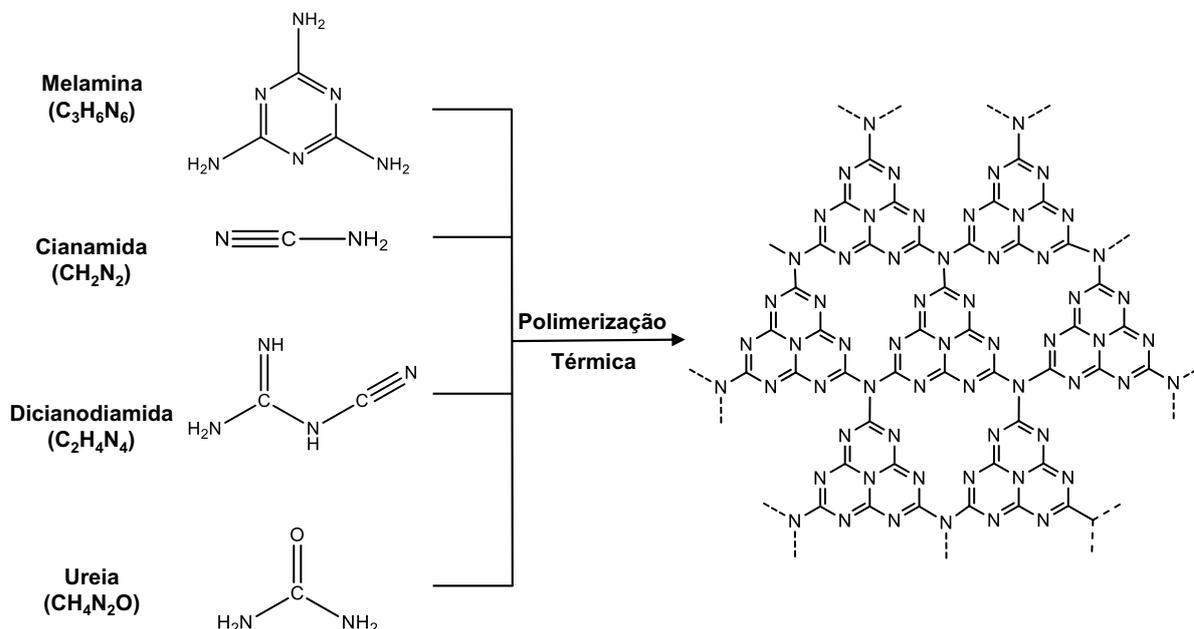
Fonte: Autor (2021).

Unidades tricíclicas aromáticas com fórmula química C₆N₇ são frequentemente denotadas como tri-s-triazina, ou s-heptazina. Esta unidade é formada por três anéis triazínicos em uma geometria triangular planar, possuindo aromaticidade e propriedades doadoras devido aos átomos de nitrogênio nos anéis. Compostos estruturados por blocos de tri-s-triazina frequentemente apresentam boa estabilidade química e térmica (SCHWARZER *et al.*, 2013).

O principal método utilizado na obtenção de nitreto de carbono grafitico é a policondensação térmica de compostos com nitrogênio e carbono previamente ligados entre si, como a melamina, a cianamida, a dicianodiamida e a ureia (Figura 6). Esse procedimento é amplamente empregado pois apresenta fácil reprodutibilidade e bom

rendimento (MAJDOUB *et al.*, 2020; MAMBA; MISHRA, A. K., 2016).

Figura 6 – Representação ilustrativa da síntese do g-C₃N₄ pela polimerização térmica com precursores contendo C e N.

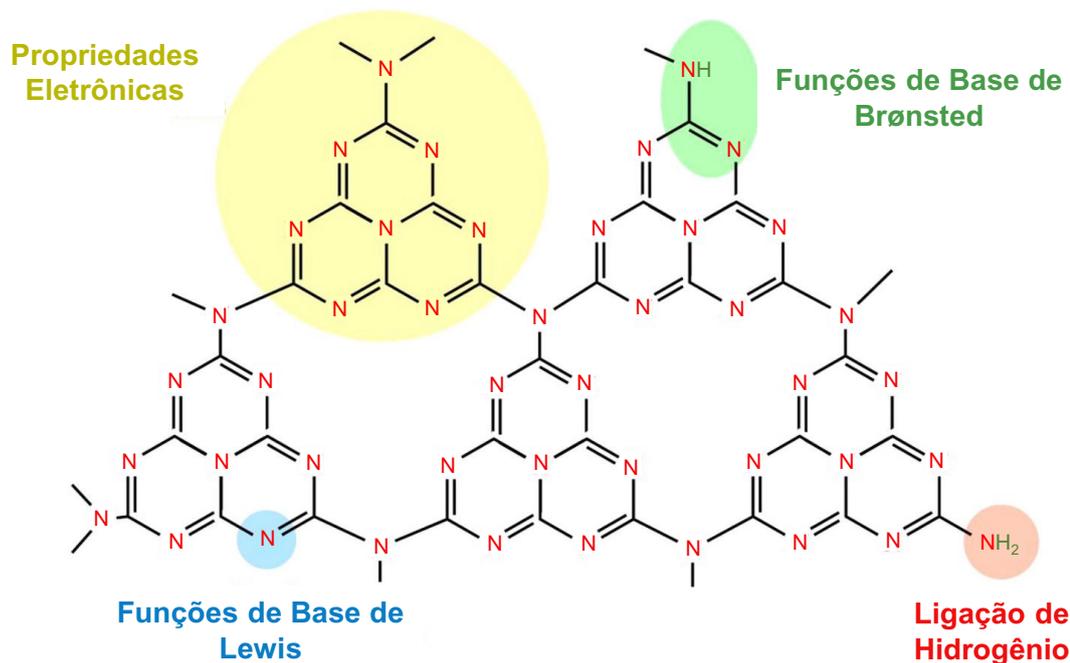


Fonte: Adaptado e traduzido de Majdoub *et al.* (2020).

No entanto, o g-C₃N₄ obtido pelas rotas convencionais apresenta baixa cristalinidade devido à presença de defeitos na sua estrutura. Esses defeitos surgem em razão da desaminação incompleta durante a polimerização do material, o que acarreta na presença de pequenas quantidades de hidrogênio. Estruturalmente, os hidrogênios presentes no material se concentram majoritariamente nos nitrogênios terciários do polímero, principalmente na forma de aminas primárias e secundárias. Além disso, as suas camadas resultam em grandes cadeias poliméricas unidimensionais em ziguezague, conectadas por ligações de hidrogênio em pontes de NH, com algumas partes condensadas como uma estrutura gráfica (MAJDOUB *et al.*, 2020; MISHRA, A. *et al.*, 2019; MILLER *et al.*, 2017).

Portanto, a configuração estrutural do g-C₃N₄ confere a ele diversas propriedades importantes (Figura 7). As unidades de tri-s-triazina ligadas por nitrogênios terciários apresentam átomos de carbono e nitrogênio intercalados, formando uma estrutura eletrônica conjugada π - π através de orbitais híbridos sp^2 . As aminas formadas devido aos defeitos conferem funções nucleofílicas distintas e interações por meio de ligações de hidrogênio. Essas características facilitam sua capacidade de funcionalização e utilização em diversas aplicações como a fotocatalise, quando comparado com o g-C₃N₄ ideal (ZHANG, M. *et al.*, 2021; MAJDOUB *et al.*, 2020).

O nitreto de carbono gráfico apresenta valores de *band gap* em aproximadamente 2,7 eV, variando de acordo com o composto precursor e com os parâmetros

Figura 7 – Representação esquemática de diversas propriedades físico-químicas presentes na superfície do g-C₃N₄.

Fonte: Traduzido de Majdoub *et al.* (2020).

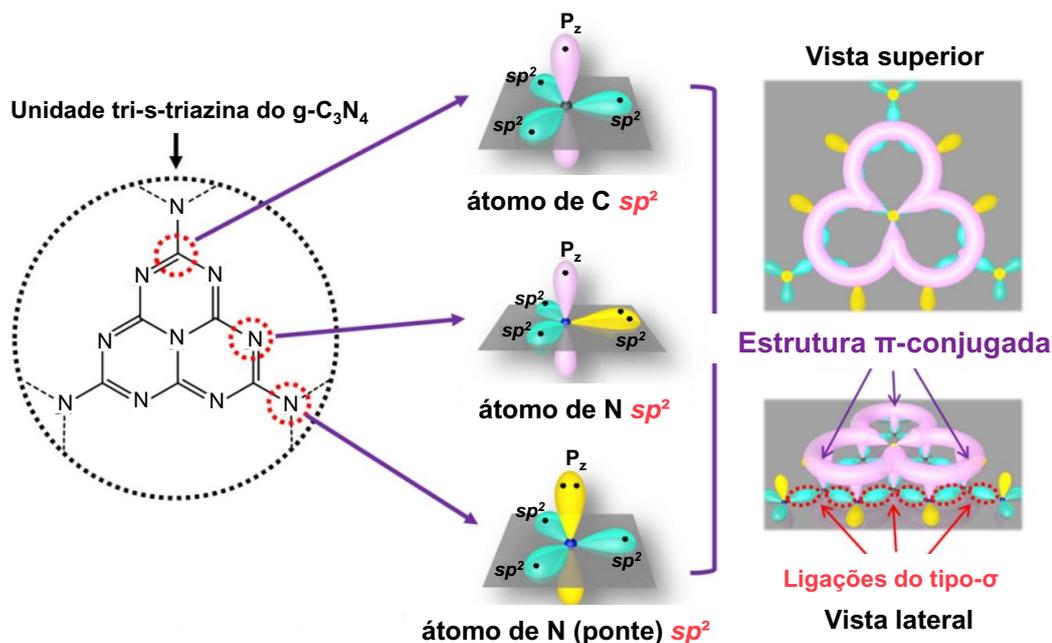
utilizados na sua síntese, como a temperatura e a taxa de aquecimento. A estrutura final do material também implica diretamente no seu *band gap*, podendo chegar em 2,1 eV quando apresenta suas camadas completamente condensadas (ZHANG, M. *et al.*, 2021; MAJDOUB *et al.*, 2020; MISHRA, A. *et al.*, 2019).

O *band gap* de aproximadamente 2,7 eV para g-C₃N₄, típico para as estruturas com defeitos, corresponde a um comprimento de onda de aproximadamente 460 nm, tornando o material ativo na região visível do espectro eletromagnético. Além disso, a sua VB é composta por orbitais N_{2p} e a CB por orbitais N_{2p} e C_{2p} hibridizados. Estudos teóricos e experimentais indicam que os potenciais das VB e CB estão localizados em aproximadamente 1,4 eV e -1,3 eV (vs. NHE), respectivamente. Esses fatores possibilitam que o g-C₃N₄ seja capaz de produzir, por meio de radiação solar, H₂ através da água (*water splitting*) e espécies radicais com alto potencial redox, permitindo também sua utilização em inúmeros outros processos, como por exemplo na degradação de contaminantes orgânicos (ZHANG, M. *et al.*, 2021; MISHRA, A. *et al.*, 2019).

Dentre as inúmeras características que fazem do g-C₃N₄ uma espécie bastante versátil, a sua estabilidade química e térmica aliada às suas propriedades eletrônicas e ópticas são os fatores que mais contribuem para seu alto potencial de aplicabilidade. A estrutura eletrônica do nitreto de carbono gráfico é baseada na hibridização dos átomos de carbono e nitrogênio presentes nas unidades tri-s-triazina. Os orbitais híbridos *sp*² sobrepostos formam ligações do tipo σ , enquanto os orbitais 2*p* não hibridizados, ligações do tipo π . Já o par de elétrons dos orbitais 2*p* dos átomos de nitrogênio ter-

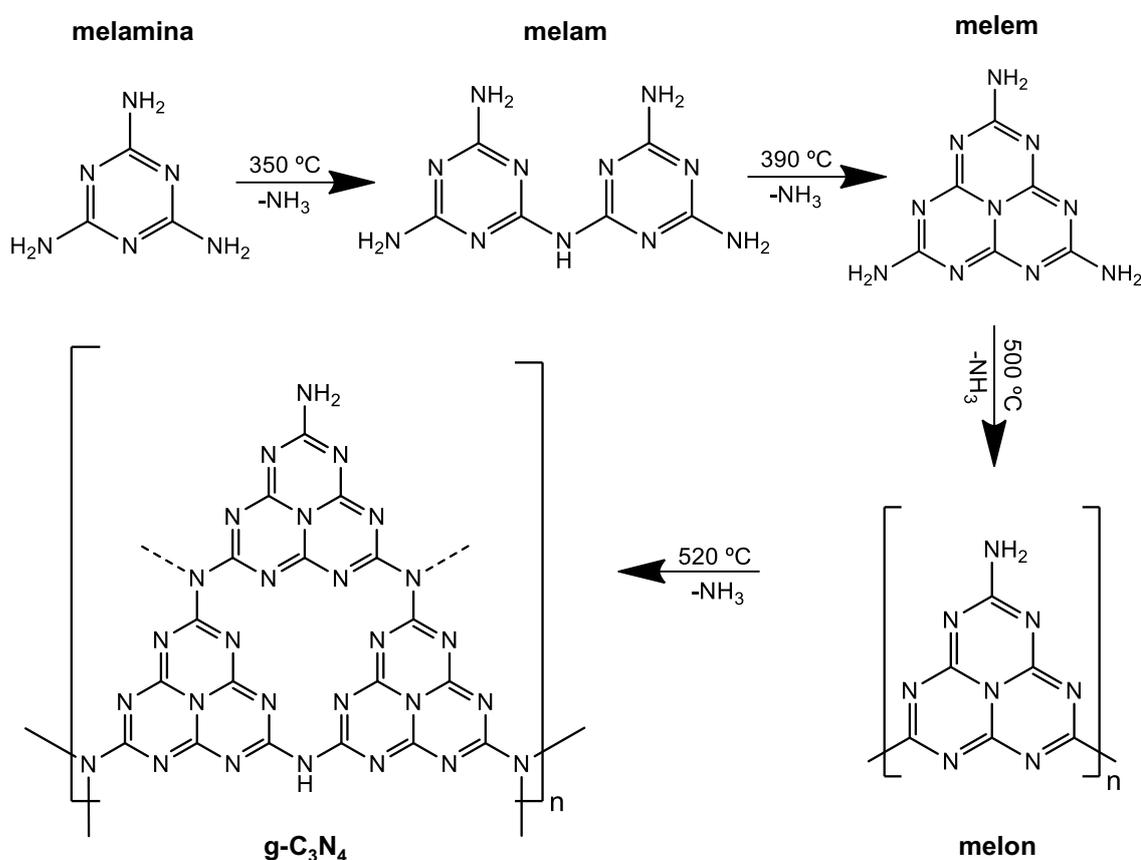
ciários (N-C₃) e em forma de aminas primárias e secundárias (H₂N-C e HN-C₂) não participam da estrutura π -conjugada. Com isso, os elétrons na estrutura π -conjugada não podem se mover através de todo o plano bidimensional do g-C₃N₄, apenas dentro do anel heptazínico específico, levando a uma configuração π localizada, conforme ilustrado na Figura 8 (MISHRA, A. *et al.*, 2019; XIA *et al.*, 2019).

Figura 8 – Estruturas híbrida e π -conjugada da unidade tri-s-triazina presente no g-C₃N₄.



Fonte: Adaptado e traduzido de Xia *et al.* (2019).

Conforme ilustrado na Figura 9, a obtenção do g-C₃N₄ através da policondensação térmica da melamina pode gerar diferentes espécies dependendo da temperatura do sistema. Os compostos começam a ser formados por volta de 350 °C devido a liberação de NH₃. Inicialmente, a melamina sofre dimerização resultando na geração do melam. Com o aumento da temperatura (em aproximadamente 390 °C), o melam começa a ser formado através da combinação de moléculas de melam e de melamina, sendo o produto estável da reação entre aproximadamente 400 °C e 450 °C. Quando a temperatura atinge 500 °C, o melam se condensa em cadeias unidimensionais originando a espécie conhecida como melon. Com a manutenção da temperatura entre 500 e 550 °C, a polimerização do g-C₃N₄ ocorre por meio da junção de moléculas de melon (CHEN *et al.*, 2020; MISHRA, A. *et al.*, 2019).

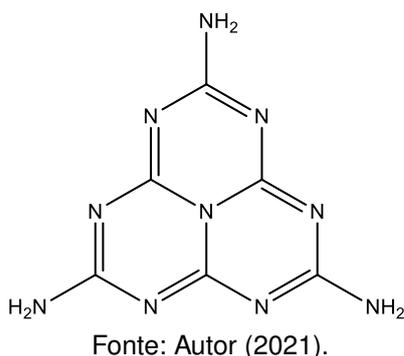
Figura 9 – Obtenção do g-C₃N₄ e do melon através da policondensação térmica da melamina.Fonte: Adaptado de Amit Mishra *et al.* (2019).

Entre os compostos formados durante o tratamento térmico da melamina, o melem é outra espécie de bastante destaque. A estrutura do melem é atribuída como unidade básica do g-C₃N₄, por possuir um anel heptazínico com três NH₂ substituídos. Também apresenta alta estabilidade química e térmica e é bastante utilizado em aplicações de processos fotocatalíticos (LEI, L. *et al.*, 2021; CHU *et al.*, 2014).

2.2.1 2,5,8-triamino-tri-s-triazina (melem)

O 2,5,8-triamino-tri-s-triazina (melem) é considerado um dos primeiros materiais orgânicos sintéticos a ser estudado, sendo sintetizado pela primeira vez por Liebig em 1834. Porém, a sua estrutura química permaneceu sem identificação por mais de um século devido a sua insolubilidade em inúmeros solventes (CHU *et al.*, 2014). É um composto químico formado por átomos de hidrogênio, carbono e nitrogênio (C₆N₁₀H₆) distribuídos em um anel heptazínico ligado a três substituintes amino (Figura 10). Possui um sistema aromático de 14 elétrons sendo muito estável frente à hidrólise, oxidação e redução. (CHU *et al.*, 2014).

Figura 10 – Estrutura química do melem.



Semelhante a outros compostos derivados de s-heptazina, o anel C_6N_7 do melem está disposto no plano, com os ângulos de ligação em torno de cada átomo somando 360° . Como relatado por Jürgens *et al.* (2003), a simetria cristalográfica da molécula é C_1 , embora se aproxime muito de D_{3h} . Exibe estrutura em camadas, com as interações intra e intercamadas entre as moléculas ocorrendo por meio de ligações de hidrogênio (CHU *et al.*, 2014; SCHWARZER *et al.*, 2013).

Devido à nucleofilicidade dos grupos NH_2 , o melem pode reagir com eletrófilos para formar derivados com diferentes funções. Com isso, apesar do g- C_3N_4 ser uma espécie versátil e conseguir formar heteroestruturas com outros materiais por meio dos grupos amino e dos anéis de tri-s-triazina em sua superfície, o melem muitas vezes é utilizado para a geração de novas estruturas baseadas em nitretos de carbono grafítico (ZHANG, M. *et al.*, 2021; TENG *et al.*, 2020; CHU *et al.*, 2014).

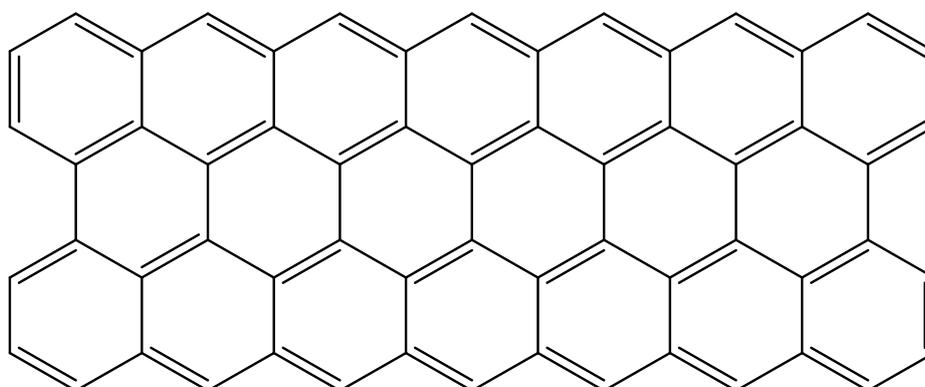
2.2.2 Heteroestruturas baseadas em nitretos de carbono grafítico

O g- C_3N_4 apresenta inúmeras características que tornam viável a sua utilização em diversas aplicações fotocatalíticas. No entanto, a sua eficiência é reduzida devido a algumas limitações. Os principais fatores que restringem a sua atividade fotocatalítica são a baixa área superficial, a pequena faixa de absorção na luz visível e a alta recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados. Portanto, diversas estratégias vêm sendo desenvolvidas para melhorar a sua eficiência, entre elas, a dopagem com metais, as modificações estruturais e a preparação de heteroestruturas (MISHRA, A. *et al.*, 2019; MA *et al.*, 2017).

Outra característica importante do nitreto de carbono grafítico é a sua composição química, livre de metais e formada apenas por átomos abundantes na crosta terrestre. Visando a melhora de sua atividade fotocatalítica com a manutenção dessa característica, novas estruturas e heteroestruturas com g- C_3N_4 e substâncias carbonosas vêm sendo amplamente investigadas (MISHRA, A. *et al.*, 2019; WAN *et al.*, 2018; KOFUJI *et al.*, 2017; MA *et al.*, 2017).

Neste contexto, a adição de grafeno e seus derivados ao nitreto de carbono grafítico é uma excelente alternativa para aumentar sua eficiência fotocatalítica sem a adição de metais. O grafeno é um alótropo bidimensional clássico de carbono, considerado como um bom condutor térmico e elétrico, com estrutura de rede hexagonal plana composta por átomos de carbono sp^2 (Figura 11). Cada átomo contém na valência três elétrons em orbitais híbridos (s , p_x e p_y) e um no orbital p_z , e é ligado a outros três por meio de ligações σ . Os elétrons que não participam destas ligações podem se mover livremente na estrutura e gerar ligações π perpendiculares, o que resulta na formação de camadas (WANG, Y. *et al.*, 2021; YU, W. *et al.*, 2020; MISHRA, A. *et al.*, 2019; XU, D. *et al.*, 2018).

Figura 11 – Estrutura básica do grafeno.



Fonte: Autor (2021).

Existem diversos estudos com variações de sistemas utilizando g-C₃N₄ e materiais derivados de grafeno. Entre as propriedades que tornam o grafeno eficaz na combinação com diferentes fotocatalisadores estão os elevados valores de condutividade elétrica e térmica, mobilidade eletrônica e área superficial. Além disso, esses materiais possuem boa capacidade de aceitação de elétrons, o que pode minimizar recombinações e⁻/h⁺ (MAJDOUB *et al.*, 2020; MISHRA, A. *et al.*, 2019; XU, D. *et al.*, 2018).

A similaridade estrutural do grafeno e seus derivados com o nitreto de carbono grafítico favorece a interação entre as espécies. A combinação ocorre geralmente por ligações não covalentes, referentes às interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio, em alguns casos. A obtenção das heteroestruturas ocorre de maneira facilitada, sendo empregadas técnicas como a agitação, a calcinação e o método sonoquímico (XU, D. *et al.*, 2018; KOFUJI *et al.*, 2016; LI, Yuhan *et al.*, 2014).

A maior mobilidade eletrônica desses materiais frente ao g-C₃N₄ puro é a principal característica atribuída para o aumento da eficiência fotocatalítica alcançada em diversos processos, como por exemplo na degradação de poluentes orgânicos. O grafeno ainda é uma ótima alternativa de cocatalisador sem metal para heteroestruturas

ternárias. Muitos materiais híbridos com esse perfil foram relatados, apresentando maiores taxas de transferência de carga e atividades fotocatalíticas aprimoradas, tanto em combinações com semicondutores metálicos, quanto com não metálicos (MAJDOUB *et al.*, 2020; MISHRA, A. *et al.*, 2019; ZHANG, S. *et al.*, 2019; XU, D. *et al.*, 2018; KOFUJI *et al.*, 2016).

Outro procedimento muito utilizado para aperfeiçoar a atividade fotocatalítica do g-C₃N₄ sem a adição de metais é a partir da sua combinação com moléculas orgânicas. Devido a estrutura versátil do nitreto de carbono grafítico, diversas sínteses foram desenvolvidas com o intuito de modificar algumas de suas propriedades químicas e físicas. A dopagem do g-C₃N₄ com moléculas orgânicas pode levar a uma melhora na sua absorção óptica, tornando o material ativo em maiores comprimentos de onda. Além disso, a combinação com moléculas aromáticas pode gerar heteroestruturas que favoreçam a separação de cargas em sua superfície (LI, Yuanyuan *et al.*, 2019; MISHRA, A. *et al.*, 2019).

Variadas metodologias empregando compostos orgânicos π -conjugados foram relatadas para esse fim. Entre elas, o desenvolvimento de poliimidas (PI) com a tri-s-triazina vem recebendo bastante destaque. Estruturas contendo grupos amida/imida podem levar a uma alta deslocalização eletrônica em toda a molécula, devido ao forte efeito retirador de elétrons. Além disso, unidades com esses grupos funcionais também podem aumentar a separação dos pares e^-/h^+ fotogerados (XIE *et al.*, 2021; LI, Yuanyuan *et al.*, 2019; MISHRA, A. *et al.*, 2019).

As poliimidas contendo unidades de tri-s-triazinas mais estudadas são as diimidadas, em especial as derivadas do dianidrido perilenotetracarboxílico, do inglês *perylene tetracarboxylic dianhydride* (PTCDA), e do dianidrido piromelítico, do inglês *pyromellitic dianhydride* (PMDA). A formação dessas diimidadas aromáticas ocorre em uma reação entre os grupos NH₂ terminais do g-C₃N₄, presente na sua estrutura com defeitos, e os grupos dianidrididos. A proporção de grupos imida no produto final é variável, uma vez que o nitreto de carbono grafítico possui uma quantidade limitada de aminas primárias. Uma forma de se obter uma maior proporção de imidas é empregando o melém como reagente de partida na reação (XIE *et al.*, 2021; MISHRA, A. *et al.*, 2019; YANG, Liping *et al.*, 2017).

A formação de diimidadas aromáticas por meio de aquecimento do melém tanto com o PMDA (Figura 12), como com o PTCDA (Figura 13), é termodinamicamente favorável e ocorre através da liberação de moléculas de H₂O formadas durante o processo. As heteroestruturas formadas apresentam atividade em comprimentos de onda mais altos e maior área superficial quando comparadas com o g-C₃N₄ puro. Além de que a CB das espécies obtidas se encontra em valores de potencial mais baixos, aumentando a sua eficiência na degradação de poluentes orgânicos. (XIE *et al.*, 2021; MISHRA, A. *et al.*, 2019; YANG, Liping *et al.*, 2017).

Figura 12 – Síntese de diiminas aromáticas através do melm e do PMDA.

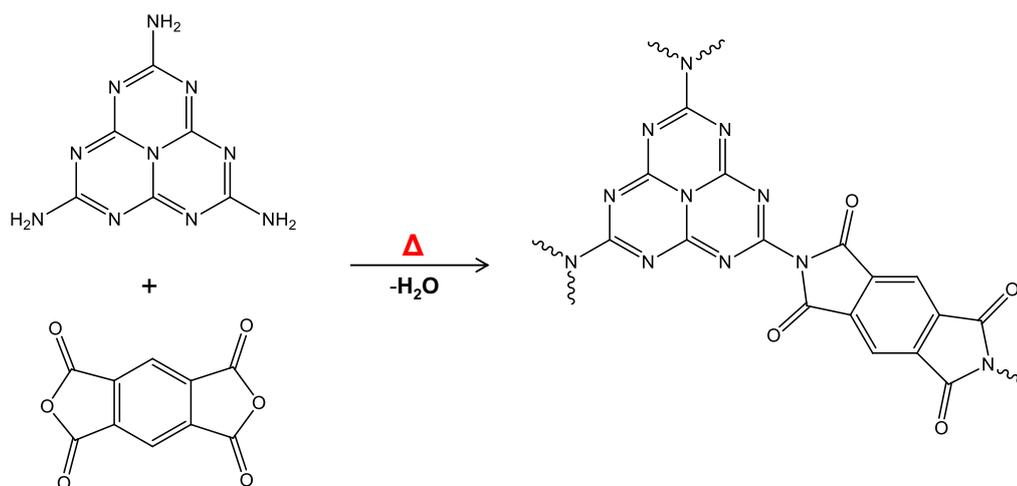
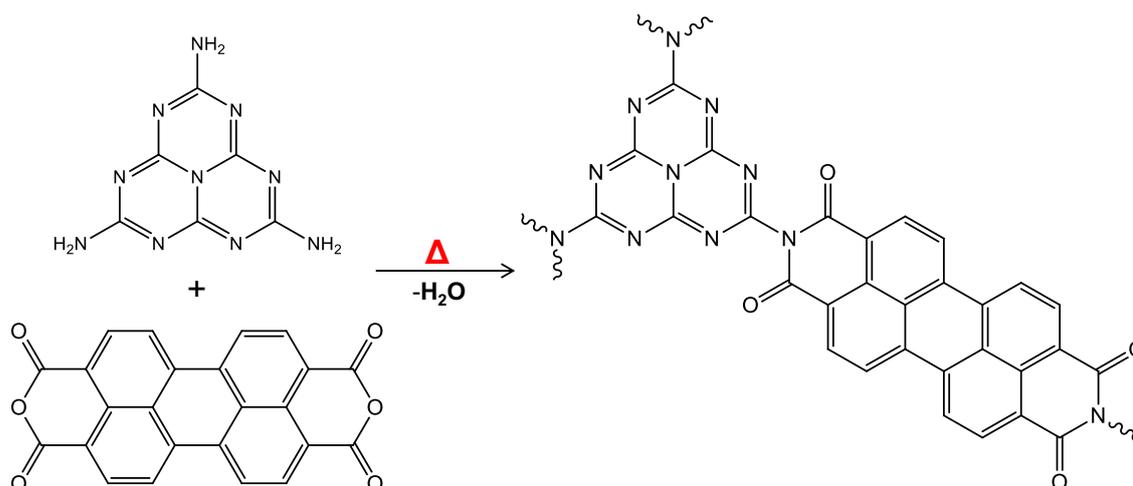
Fonte: Adaptado de Amit Mishra *et al.* (2019).

Figura 13 – Síntese de diiminas aromáticas através do melm e do PTCDA.

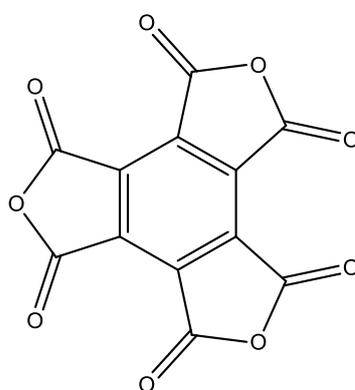
Fonte: Adaptado de Jing Liu *et al.* (2021).

Apesar da melhora no desempenho, a dopagem do nitreto de carbono gráfico com diimidazóis ainda não apresenta a eficiência necessária para o seu uso em larga escala. Por esta razão, algumas estratégias foram propostas para aumentar ainda mais a sua atividade fotocatalítica, como por exemplo a adição de materiais de grafeno. A combinação dessas espécies resulta em uma heteroestrutura ternária com a diimida aromática, o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e o composto derivado de grafeno, proporcionando melhora significativa na fotoatividade das poliimidazóis. Isto é atribuído ao aumento da mobilidade eletrônica e conseqüentemente da separação das cargas fotogeradas (YANG, Liping *et al.*, 2019; KOFUJI *et al.*, 2016).

O desenvolvimento de novas estruturas com poliimidazóis derivadas do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ também foi amplamente investigado. Uma heteroestrutura composta por triimidazóis com

unidades de tri-s-triazina foi recentemente reportada por Kofuji e colaboradores (2017). Nesse sistema, o nitreto de carbono grafítico é dopado com triimidazinas melíticas, do inglês *mellitic triimides* (MTI), utilizando o trianidrido do ácido melítico, do inglês *mellitic trianhydride* (MTA), como precursor. O MTA (Figura 14) é um óxido de carbono policíclico com anéis carbocíclicos e heterocíclicos, forte caráter π -receptor e alta higroscopicidade. Possui fórmula química $C_{12}O_9$ e apresenta estrutura quasi-planar com simetria D_3 muito próxima de D_{3h} . O MTA apresenta boas características para o desenvolvimento de novos materiais e estruturas poliméricas. (KOFUJI *et al.*, 2017; FOWLER; LILLINGTON, 2007).

Figura 14 – Estrutura química do MTA.



Fonte: Autor (2021).

As triimidazinas melíticas com unidades tri-s-triazina foram produzidas a partir de uma reação de condensação térmica entre o melem e o MTA. Os materiais obtidos apresentaram camadas condensadas de MTI e g- C_3N_4 , facilitando a transferência intra e intercamada dos portadores de carga. Os fotocatalisadores foram testados na produção de H_2O_2 a partir de H_2O e O_2 e demonstraram alta eficiência quando comparados com a fotossíntese natural e outros catalisadores heterogêneos (KOFUJI *et al.*, 2017).

Apesar do alto potencial apresentado pela heteroestrutura g- C_3N_4 /MTI, nenhum estudo posterior foi relatado sobre essas espécies. Além disso, a preparação de heteroestruturas ternárias contendo MTI e g- C_3N_4 pode elevar ainda mais a eficiência obtida. Com relação a isso, a incorporação de grafeno ao sistema possivelmente levará a um aumento na transferência de cargas, diminuindo a recombinação e^-/h^+ e gerando materiais com desempenho fotocatalítico superior.

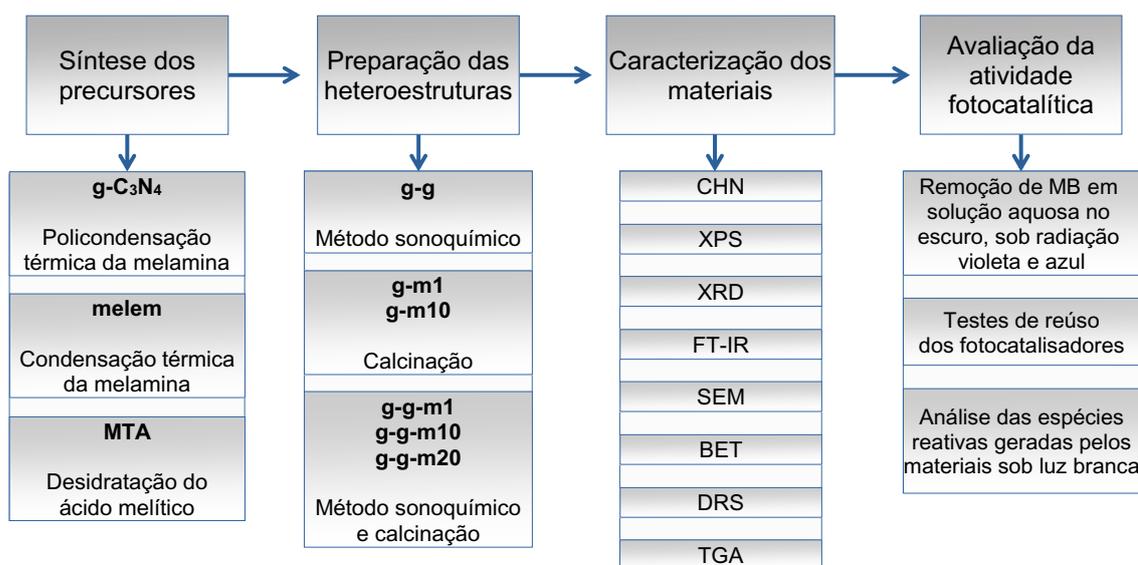
Diferentes materiais contendo variações de g- C_3N_4 , derivados de grafeno e PIs são relatados na literatura com bons resultados em diversas aplicações fotocatalíticas. Pode-se destacar os processos de degradação de poluentes orgânicos em solução aquosa, como o azul de metileno (ZHOU, C. *et al.*, 2021; KUMAR *et al.*, 2019; KOFUJI *et al.*, 2017, 2016; YU, Q. *et al.*, 2014).

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritas as metodologias utilizadas para síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais desenvolvidos neste trabalho. As atividades foram desenvolvidas no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia (LABINC) do Departamento de Química e no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos, ambos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Alguns ensaios de caracterização foram realizados em outros laboratórios e, neste caso, serão citados ao longo do texto.

A abordagem experimental é mostrada na Figura 15, em que as diferentes etapas de preparação, caracterização e avaliação de atividade fotocatalítica são destacadas.

Figura 15 – Fluxograma dos procedimentos experimentais do trabalho.



Fonte: Autor (2021).

3.1 REAGENTES

Os reagentes empregados neste trabalho foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia. A lista de reagentes encontra-se a seguir: ácido melítico 99% (Sigma-Aldrich), anidrido acético P.A. 99% (Merck), azul de metileno P.A. (Neon), etanol P.A. 99,8% (Neon), melamina 99% (Sigma-Aldrich) e nanopartículas de grafeno 1-5 nm (SkySpring, EUA).

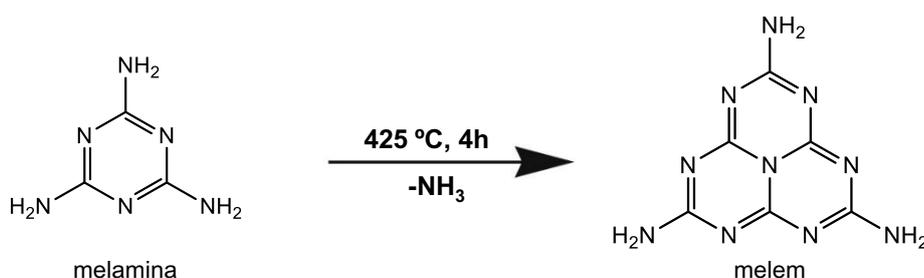
3.2 SÍNTESE DOS PRECURSORES

Com exceção do grafeno, adquirido comercialmente, os compostos utilizados como precursores para a formação das heteroestruturas foram sintetizados conforme as rotas sintéticas descritas a seguir.

O melem e o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ foram obtidos através da policondensação térmica da melamina, em um processo conduzido conforme as metodologias descritas por Chu *et al.* (2014) e YAN *et al.* (2009), respectivamente.

Para o melem (Figura 16) foram colocados 5,00 g de melamina em um cadinho de porcelana com tampa. A amostra foi levada à mufla em atmosfera ambiente e aquecida até 425 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} , e permanecendo àquela temperatura por 4 h. Após isso, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e um sólido de cor branca foi obtido, com rendimento de 98,48%.

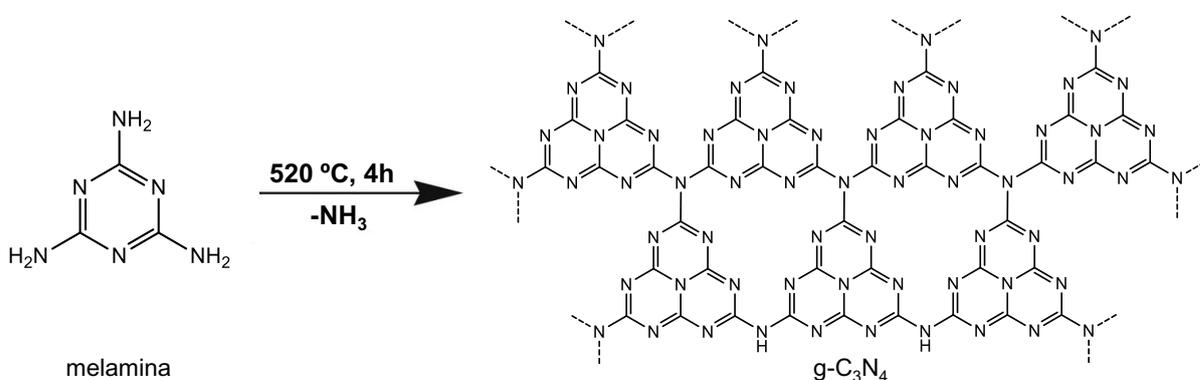
Figura 16 – Esquema reacional de obtenção do melem.



Fonte: Autor (2021).

A síntese do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Figura 17) foi realizada de forma semelhante à do melem, pelo aquecimento da melamina até 520 °C (4 h e taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1}). Foi obtido um sólido de cor amarela clara ao fim da síntese, com rendimento de 37,00% em massa.

Figura 17 – Esquema reacional de obtenção do $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

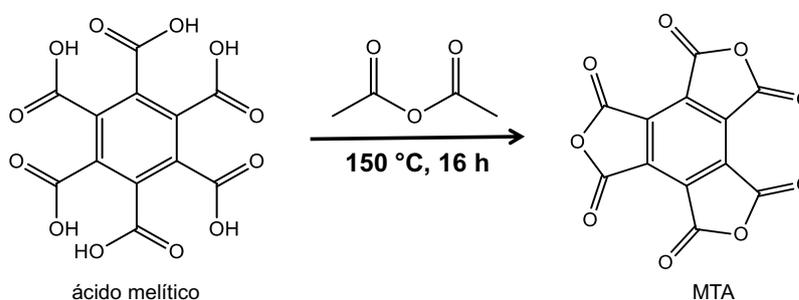


Fonte: Autor (2021).

O trianidrido do ácido melítico (MTA) foi sintetizado de maneira similar à relatada por Adamson e Rees (1996).

O MTA (Figura 18) foi preparado da seguinte forma: 0,50 g de ácido melítico foi misturado com 2,4 mL de anidrido acético e submetido a um sistema de condensação por refluxo durante 16 h. Nestas condições, grupos carboxílicos do ácido melítico sofrem desidratação formando o MTA (VELDHUIZEN *et al.*, 2019). Em seguida, a amostra foi resfriada até temperatura ambiente e levada ao rota-evaporador para remoção do solvente. O produto foi então macerado e levado a mufla a 170 °C por um período de 4 h, para eliminação de água. Ao fim do processo foi obtido um pó de coloração branca, com rendimento de 61,28%.

Figura 18 – Esquema reacional de obtenção do MTA.



Fonte: Autor (2021).

3.3 PREPARAÇÃO DAS HETEROESTRUTURAS

Foram desenvolvidos e caracterizados 6 fotocatalisadores utilizando como precursores os compostos previamente sintetizados neste trabalho (melem, g-C₃N₄ e MTA) e grafeno, em diferentes composições e proporções mássicas, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Denominação dos materiais preparados neste trabalho e composição nominal dos precursores utilizados em suas sínteses (em % mássica).

Heteroestrutura	g-g	g-m1	g-m10	g-g-m1	g-g-m10	g-g-m20
Descrição	g-C ₃ N ₄ -grafeno	g-C ₃ N ₄ -MTIx		g-C ₃ N ₄ -grafeno-MTIx		
% molar de MTA		1%	10%	1%	10%	20%
g-C ₃ N ₄	99%					
grafeno	1%			1%	1%	1%
melem		98,7%	87,2%	97,7%	86,4%	74,5%
MTA		1,3%	12,8%	1,3%	12,6%	24,5%

x = % molar de MTA utilizada na síntese da heteroestrutura.

Fonte: Autor (2021).

A denominação dos materiais foi dada de acordo com os compostos esperados nas heteroestruturas após suas sínteses. O fotocatalisador **g-C₃N₄-grafeno (g-g)** foi preparado com grafeno e g-C₃N₄. As heteroestruturas **g-C₃N₄-MTI_x (g-m)** foram sintetizadas a partir de melem e MTA ($x = \% \text{ molar de MTA utilizada}$), a fim de se obter materiais com camadas de g-C₃N₄ e de MTI. Já os materiais **g-C₃N₄-grafeno-MTI_x (g-g-m)** foram obtidos através de melem, MTA e grafeno ($x = \% \text{ molar de MTA utilizada}$), para se obter heteroestruturas com camadas de grafeno, g-C₃N₄ e de MTI. Os métodos utilizados para o preparo destes materiais são apresentados a seguir.

3.3.1 Síntese do material contendo g-C₃N₄ e grafeno (g-g)

A preparação do **g-C₃N₄-grafeno (g-g)** foi realizada através do método sonoquímico, de forma similar ao relatado por Li e colaboradores (2014). Esta técnica permite que as partículas do sistema se reorientem ao longo do processo, aumentando o contato entre as espécies e evitando a aglomeração de moléculas de g-C₃N₄ (ZHOU, Z. *et al.*, 2021; SILVA, G. T. S. T. da *et al.*, 2017). A formação do material híbrido se baseia na combinação dos compostos por meio das interações $\pi - \pi$ entre as camadas de nitreto de carbono grafítico e de grafeno (MA *et al.*, 2017). Foi produzido um material com essa heteroestrutura, com proporção de 1,0% em massa de grafeno com relação ao nitreto de carbono grafítico.

O grafeno foi pesado e adicionado a um béquer com etanol (na proporção de 0,1mg mL⁻¹). Após, a mistura foi colocada em banho de ultrassom por 60 min a 40 °C. Em seguida, o nitreto de carbono grafítico foi pesado e adicionado à mistura, que novamente foi submetida ao banho de ultrassom por 60 min à temperatura ambiente. Posteriormente, a amostra ficou sob agitação magnética por mais 60 min. Por fim, o fotocatalisador foi filtrado, seco em estufa a 80 °C por 4 h e armazenado.

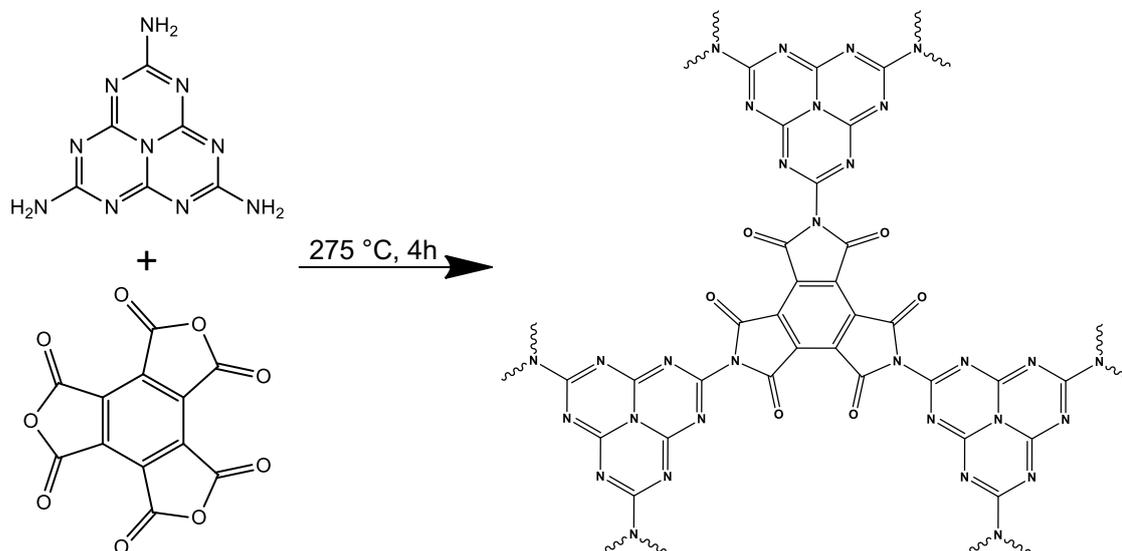
3.3.2 Síntese das heteroestruturas g-m1 e g-m10

A preparação das heteroestruturas **g-C₃N₄-MTI (g-m)** foi realizada como proposto por Kofuji e colaboradores (2017), para produzir materiais com camadas de triimidazóis melícticos (MTI) ligadas a unidades de tri-s-triazina. Nesse método, também é previsto que ocorra a condensação de moléculas de melem, gerando camadas de g-C₃N₄. Para isso, melem e MTA são calcinados sob fluxo de gás N₂, e as MTI são obtidas através da eliminação de moléculas de H₂O do sistema durante o aquecimento (Figura 19).

Inicialmente, melem e MTA foram pesados, misturados e macerados. Em seguida, as amostras foram calcinadas sob fluxo de N₂ (0,8 L min⁻¹) em um forno de pirólise a 275 °C por 4 h. Após a calcinação, os sólidos foram resfriados, macerados e armazenados. Foram preparadas duas heteroestruturas utilizando melem e MTA

como precursores: o **g-C₃N₄-MTI1**, com 1% de MTA em proporção molar (**g-m1**) e o **g-C₃N₄-MTI10**, com 10% de MTA em proporção molar (**g-m10**).

Figura 19 – Reação utilizada para a obtenção de triimidaz melíticas (MTI).



Fonte: Autor (2021).

3.3.3 Síntese do g-g-m1, g-g-m10 e g-g-m20

As heteroestruturas **g-C₃N₄-grafeno-MTI (g-g-m)** foram desenvolvidas empregando metodologia adaptada da descrita por Kofuji e colaboradores (2016) na obtenção de uma heteroestrutura com diimidaz melíticas. Esses materiais foram sintetizados em duas etapas:

- i) associação de grafeno ao melém;
- ii) condensação térmica entre o sólido obtido na primeira etapa e MTA.

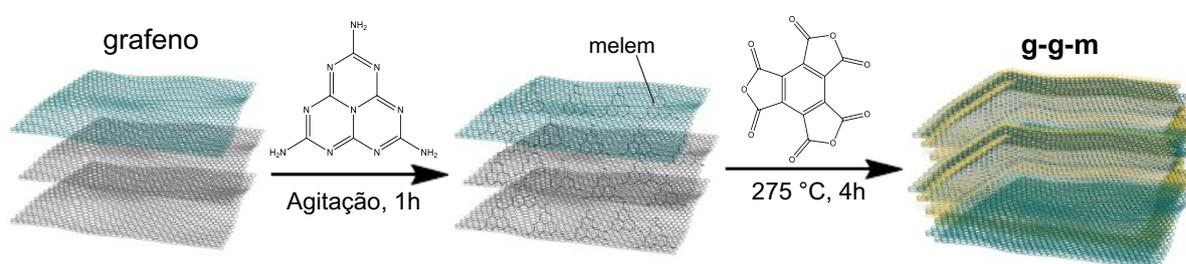
Na primeira etapa, grafeno e melém foram pesados, macerados e adicionados a um béquer com etanol (na proporção de 0,1mg mL⁻¹). A mistura foi colocada sob agitação magnética durante 1 h, resultando em um pó de cor cinza, que foi filtrado e seco em estufa a 80 °C por 4 h.

O produto obtido previamente foi misturado com MTA, macerado e calcinado sob fluxo de N₂ (0,8 L min⁻¹) em um forno de pirólise a 275 °C por 4 h. A condensação térmica realizada na segunda etapa da preparação dos materiais **g-g-m** teve como objetivo a formação de heteroestruturas derivadas de espécies de tri-s-triazina contendo MTI. Nesta metodologia também é esperado que moléculas de melém sejam condensadas durante a calcinação, gerando camadas de g-C₃N₄ (KOFUJI *et al.*, 2017, 2016). A principal diferença entre os materiais é a presença de grafeno (1% em massa) que foi inserido às heteroestruturas **g-g-m**. É esperado que a presença de grafeno neste

tipo de heteroestrutura possa auxiliar no transporte das cargas foto geradas (HAO *et al.*, 2017; KOFUJI *et al.*, 2016) e, dessa forma, conferir atividade fotocatalítica melhorada.

Foram preparados 3 materiais utilizando melém, MTA e grafeno como precursores: o **g-C₃N₄-grafeno-MTI1**, com 1% de MTA em proporção molar (**g-g-m1**), o **g-C₃N₄-grafeno-MTI10**, com 10% de MTA em proporção molar (**g-g-m10**) e o **g-C₃N₄-grafeno-MTI20**, com 20% de MTA em proporção molar (**g-g-m20**). Vale ressaltar que nenhum relato sobre materiais com essa composição estrutural foi encontrado na literatura. A representação ilustrativa da preparação das heteroestruturas **g-g-m1**, **g-g-m10** e **g-g-m20** é mostrada na Figura 20.

Figura 20 – Metodologia de preparo para obtenção das heteroestruturas **g-g-m**.



Fonte: Autor (2021).

3.4 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

As composições químicas foram avaliadas através da determinação dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) nas amostras, em um Analisador Elementar CHNOS CE Instruments, modelo EA 1110 CHNS-O, localizado na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC e em um Analisador Elementar CHN Perkin-Elmer, modelo CHN 240, da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP).

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS), foi empregada para investigar a superfície e o estado químico das espécies. As análises foram realizadas na Universidade de Málaga (UMA), Espanha, utilizando um equipamento Physical Electronics PHI 5700 com radiação monocromática Mg-K α (300 W, 15kV, e 1253,6 eV). Os espectros foram registrados tomando o carbono adventício C1s como referência (284,8 eV).

A difração de Raios X, do inglês *X ray diffraction* (XRD), foi utilizada para determinar a fase cristalina dos materiais, no difratômetro PanAlytical X'pert PRO MPD, localizado no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X (LDRX) do departamento de Física da UFSC. Foi empregado um detector modelo X' Celerator equipado com radiação CuK α ($\lambda = 0,15418$ nm), em uma faixa de 10° a 50° (2 θ), a 40 kV de tensão e 30 mA de corrente.

Os grupos funcionais dos compostos foram investigados por meio da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy* (FT-IR), em um espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer Spectrum 100, localizado no LABINC. As análises foram realizadas por reflectância total atenuada, utilizando o módulo UATR em uma faixa de 4000-600 cm^{-1} .

A microscopia eletrônica de varredura, do inglês *scanning electron microscopy* (SEM), foi realizada para examinar a morfologia dos materiais, em um equipamento JEOL JSM-6390LV *Scanning Electron Microscope* do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. Utilizou-se *stubs* com fita de carbono, revestidas com película de ouro de 40 nm de espessura. As imagens foram digitalizadas num tempo de 100 segundos e analisadas com energia de 10 keV.

A área superficial específica das heteroestruturas foi determinada utilizando medições de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ pelo método BET, no equipamento Quantachrome 2200Novae, do Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (LACFI) do Departamento de Química da UFSC.

Os espectros eletrônicos dos compostos foram obtidos por meio da técnica de espectroscopia de reflectância difusa, do inglês *diffuse reflectance spectroscopy* (DRS). As análises foram feitas em um espectrofotômetro Perkin-Elmer UV/Vis/NIR Lambda 750, localizado no LABINC, em uma faixa de 200-800 nm e empregando brometo de potássio (KBr) como padrão de referência.

A partir dos dados gerados pela técnica de DRS, foi possível estimar o *band gap* dos materiais obtidos utilizando os métodos de Kubelka-Munk e de Tauc, de acordo com a Equação 6:

$$F(R) = \frac{1 - R^2}{2R} \approx \alpha \quad (6)$$

em que R é a reflectância e F(R) a função de Kubelka-Munk, que é proporcional ao coeficiente de extinção molar (α) (KHAN, H. *et al.*, 2018). O valor de α pode ser calculado utilizando a Equação 7:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (7)$$

em que A é a constante de absorção, E_g é o *band gap*, h é a constante de Planck, ν é a frequência e n o coeficiente de transição eletrônica. O valor de n depende do tipo de transição que ocorre predominantemente no material, sendo 2 para uma transição indireta permitida, 3 para uma transição indireta proibida, 1/2 para uma transição direta permitida e 3/2 para uma transição direta proibida (LÓPEZ; GÓMEZ, 2011). Assim, o valor de α pode ser definido por meio do valor das reflectâncias obtidas, e utilizando o método de Tauc, em que plota-se um gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$, o E_g de um semicondutor pode ser estimado graficamente extrapolando a região linear da curva até o eixo x, já que quando $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$, $E_g = h\nu$ (KHAN, H. *et al.*, 2018).

A análise termogravimétrica, do inglês *thermogravimetric analysis* (TGA) foi empregada para avaliar as propriedades térmicas dos materiais, em um analisador termogravimétrico Shimadzu modelo DTG60/60H, localizado no LEMA. Os ensaios foram realizados partindo da temperatura ambiente até 1000 °C, empregando atmosfera de ar sintético (100 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹).

3.5 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A atividade fotocatalítica dos materiais foi verificada por meio da fotodegradação de azul de metileno. Este composto foi empregado para caracterizar se os materiais desenvolvidos podem ou não ser utilizados como fotocatalisadores. As fontes de luz empregadas apresentavam conjuntos de dezesseis diodos emissores de luz, dispostos em série. Os LEDs utilizados possuem emissão na região do violeta e do azul, com comprimentos de onda (λ) e potências de irradiância conhecidos (Tabela 2).

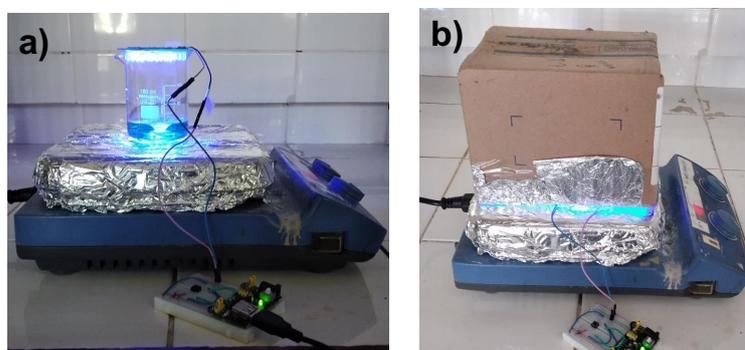
Tabela 2 – Irradiância (E_e) e comprimento de onda (λ) de emissão dos LEDs utilizados nos testes fotocatalíticos.

LED	λ (nm)	E_e (mW.cm ⁻²)
Violeta	395 ±5	3,44
Azul	450 ±10	4,47

Fonte: André L. Amorim (2020).

Os ensaios foram realizados em um béquer de 150 mL, contendo 25 mL de solução de MB (≈ 20 mg L⁻¹) com 5,0 mg de fotocatalisador, que foi mantido sob constante agitação à temperatura ambiente.

Figura 21 – Sistema experimental utilizado nos testes de fotodegradação de MB pelos fotocatalisadores a) sem e b) com a cobertura.



Fonte: Autor (2021).

O LED foi apoiado sobre o béquer, conforme mostrado na Figura 21a. O sistema foi mantido ao abrigo de luzes externas por meio de uma cobertura (Figura 21b), com

a parte interna recoberta com papel alumínio. Também foram realizados testes sem a presença de fotocatalisador, para avaliar o efeito de fotólise. Além disso, realizou-se testes no escuro para avaliar a capacidade de adsorção de MB pelos fotocatalisadores nas condições estudadas nos ensaios sob radiação.

A variação da concentração de MB nas soluções foi acompanhada por meio da técnica de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. As leituras foram feitas em um espectrofotômetro Varian (modelo Cary 50 BIO), com taxa de escaneamento de 6000 nm min^{-1} , utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm. As concentrações de azul de metileno foram encontradas por meio da lei de Lambert-Beer (Equação 8), com o valor de absorbância obtido em $\lambda = 664 \text{ nm}$. O coeficiente de absorção molar do MB foi calculado por meio da confecção de uma curva de calibração.

$$A = \epsilon bc \quad (8)$$

Onde:

A = absorbância.

ϵ = coeficiente de absorção molar.

b = caminho óptico.

c = concentração.

Os ensaios sob radiação foram realizados por 480 min, sendo 60 min no escuro e 420 min sob iluminação, enquanto os testes na ausência de luz foram realizados em 360 min. Foram retiradas alíquotas de $500 \mu\text{L}$ das soluções nos seguintes intervalos de tempo (min): 0, 60, 120, 180, 300 e 420 para os processos com irradiação e 0, 20, 40, 60, 120, 240 e 360 para a avaliação na ausência de luz. O volume total de solução retirado do sistema ao final dos ensaios foi menor que 10% do volume inicial. Antes das leituras, as amostras foram centrifugadas (750 rpm) durante 50 min para, em seguida, $400 \mu\text{L}$ da alíquota retirada inicialmente ser pipetada e levada à análise. Todos os testes conduzidos nesta etapa foram realizados em duplicata.

Com os dados gerados pela espectroscopia UV-Vis nos ensaios feitos na ausência de luz, calculou-se a capacidade de adsorção (q_t) de MB nos materiais, empregando a Equação 9.

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (9)$$

Onde:

q_t = capacidade de adsorção.

C_0 = concentração inicial do adsorvato.

C_t = concentração do adsorvato em determinado tempo.

V = volume da solução.

m = massa de adsorvente.

A atividade fotocatalítica dos materiais foi avaliada através da variação da concentração de MB, em função do tempo de irradiação de luz. A eficiência fotocatalítica nos ensaios foi verificada através da razão da quantidade de MB removida após 360 min nos testes com radiação, pela removida nos testes no escuro.

Também foi feita a avaliação do reúso dos fotocatalisadores. Os experimentos de reúso foram realizados para as heteroestruturas **g-m1** e **g-g-m10**, que ao final dos primeiros testes, foram filtrados, lavados com água deionizada e secos a 60 °C por 4 h. Após a secagem, os sólidos foram pesados e então submetidos ao segundo ensaio com nova solução de MB, obedecendo a mesma relação massa de catalisador/volume do primeiro ciclo.

3.5.1 Estudo das espécies reativas geradas pelos fotocatalisadores

A formação de espécies reativas pelas heteroestruturas sob radiação foi verificada por meio da técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, do inglês *electron paramagnetic resonance* (EPR), utilizando o método de armadilha de spin. Os experimentos de EPR foram conduzidos no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Foram empregados o N-terc-butil- α -fenilnitrona (PBN) e o 5,5-dimetil-1-pirrolina N-óxido (DMPO) como armadilhas. As análises em PBN ($\approx 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) foram realizadas em solução de água e etanol (1:1) com 5,0 mg de fotocatalisador e radiação de luz LED branca por 60 min. Em DMPO ($\approx 0,2 \text{ mol L}^{-1}$), as análises foram feitas em solução aquosa com 5,0 mg de fotocatalisador e radiação de luz LED branca por 20 min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais de caracterização e de avaliação da atividade fotocatalítica. Para melhor identificação das heteroestruturas, a Tabela 3 apresenta a descrição das amostras, designada de acordo com as espécies esperadas nas suas composições após as sínteses, além dos precursores utilizados em suas preparações.

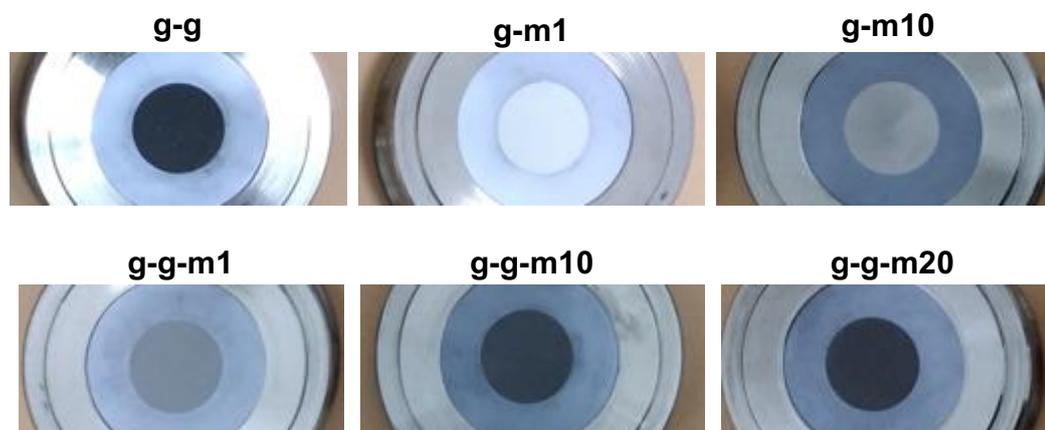
Tabela 3 – Descrição das heteroestruturas estudadas neste trabalho.

Amostra	Descrição	Precursores
g-g	g-C ₃ N ₄ -grafeno	g-C ₃ N ₄ e grafeno
g-m1	g-C ₃ N ₄ -MTI1%	melem e MTA
g-m10	g-C ₃ N ₄ -MTI10%	
g-g-m1	g-C ₃ N ₄ -grafeno-MTI1%	melem, grafeno e MTA
g-g-m10	g-C ₃ N ₄ -grafeno-MTI10%	
g-g-m20	g-C ₃ N ₄ -grafeno-MTI20%	

Fonte: Autor (2022).

Uma foto da aparência dos fotocatalisadores desenvolvidos neste trabalho é apresentada na Figura 22. Observa-se que o sólido produzido com g-C₃N₄ e grafeno (**g-g**) apresentou a coloração preta, enquanto os produzidos com melem e MTA exibiram coloração cinza, escurecendo conforme o aumento de MTA utilizado no preparo. Em geral, as heteroestruturas **g-g-m** apresentaram coloração mais escura que os **g-m** devido à presença de grafeno.

Figura 22 – Foto das heteroestruturas preparadas neste trabalho.



Fonte: Autor (2021).

4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química dos materiais desenvolvidos neste trabalho foi avaliada utilizando a análise elementar CHN. Os dados obtidos pela análise são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultado da análise elementar CHN (em % de massa) das heteroestruturas, do g-C₃N₄ e do melem.

Espécie	C (%)	H (%)	N (%)	total (%)	C:N atômica	C:N teórico
melem	32,05	3,25	58,95	94,25	0,63	0,60
g-C₃N₄	34,44	1,42	60,49	96,35	0,67	0,75
g-g	34,78	1,95	58,95	95,68	0,68	0,75
g-m1	31,80	2,95	56,89	91,64	0,65	0,60
g-g-m1	32,51	2,83	58,30	93,67	0,65	0,61
g-m10	33,63	2,80	51,63	88,06	0,76	0,64
g-g-m10	34,32	2,86	51,23	88,41	0,78	0,64
g-g-m20	36,24	2,83	43,76	82,83	0,96	0,69

Fonte: Autor (2021).

Os resultados da análise elementar CHN para o melem e para o g-C₃N₄ foram similares ao descrito na literatura (YOUSEFZADEH, 2019; PRAUS *et al.*, 2017). A proporção molar C:N obtida para o melem foi de 0,63, acima da teórica (0,60), porém também relatada em outros estudos (YOUSEFZADEH, 2019; CAUX *et al.*, 2017). Este resultado pode ser relacionado à formação de moléculas de melon e de oligômeros de melem na temperatura utilizada durante a síntese. O g-C₃N₄ apresentou proporção molar C:N de 0,67, valor maior que para o melem, indicando a maior desaminação das espécies de tri-s-triazina durante a policondensação térmica. A razão C:N encontrada é abaixo da teórica (0,75) (YOUSEFZADEH, 2019; PRAUS *et al.*, 2017), mas característica para o nitreto de carbono grafitico sintetizado a partir da melamina (IBAD *et al.*, 2017; ZOU *et al.*, 2016). A proporção molar C:N associada à porcentagem de hidrogênios encontrada para o g-C₃N₄ indica a presença de grupos amina na sua estrutura, devido à condensação incompleta da melamina (ZOU *et al.*, 2016; PAPAILIAS *et al.*, 2015). A proporção somada de carbono, nitrogênio e hidrogênio para o g-C₃N₄ é de 96,35% e para o melem de 94,25%. A diferença de 3,65% e 5,75%, respectivamente, pode ser relacionada à presença de água adsorvida na superfície, o que está de acordo com o encontrado nas análises de FT-IR e TGA, que serão discutidos nas Seção 4.2 e Seção 4.5 desta dissertação, respectivamente.

O **g-g** apresentou composição química similar ao g-C₃N₄, o que é esperado já que esse material é formado com 99% de nitreto de carbono grafitico e 1% de grafeno. O leve aumento na proporção C:N para **g-g**, quando comparado com o g-C₃N₄, pode ser atribuído ao grafeno presente no material, que contém 100% de carbono em sua composição (AMORIM, S. M., 2017).

Para os materiais **g-m** e **g-g-m**, a análise elementar CHN mostrou resultados coerentes com o esperado para suas composições químicas. Quando comparadas com o melem, as heteroestruturas apresentaram aumento na razão molar C:N e também diminuição da quantidade total de carbono, hidrogênio e nitrogênio, o que pode ser explicado pela presença de átomos de oxigênio na estrutura das MTIs. Além disso, todos os fotocatalisadores preparados com melem e MTA apresentaram razão C:N acima da calculada a partir dos seus precursores, o que pode estar relacionado com a condensação de moléculas de melem durante a calcinação para obtenção das MTIs e a formação de camadas de g-C₃N₄ (KOFUJI *et al.*, 2017, 2016).

Também é possível observar a elevação da razão C:N e a diminuição da porcentagem de nitrogênio e do teor total CHN de acordo com o aumento da proporção de MTA utilizada na preparação das heteroestruturas, indicando maior proporção de grupos imidas no **g-g-m20** e menores no **g-m1** e no **g-g-m1**. A presença de grafeno também pode ser verificada ao se comparar a porcentagem de carbono das espécies desenvolvidas com a mesma quantidade de MTA, com o **g-g-m1** e o **g-g-m10** com teores levemente maiores que o **g-m1** e o **g-m10**, respectivamente.

A partir da técnica de XPS, a composição química de superfície das amostras também foi investigada. Os espectros de XPS (Apêndice A) indicam a presença de átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio na superfície dos compostos. Conforme mostrado na Tabela 5, a porcentagem de oxigênio nas heteroestruturas com MTI aumenta de acordo com a porcentagem de MTA utilizada, coerente com as estruturas propostas. A presença de oxigênio no melem e no g-C₃N₄ pode ser relacionado à água adsorvida nesses compostos, conforme discutido na análise elementar CHN. Também é possível observar que as razões C:N obtida por XPS são superiores àquelas obtidas na análise elementar CHN, o que pode indicar alta presença de átomos de carbono superficiais nas amostras.

Tabela 5 – Composição atômica da superfície das espécies sintetizadas neste trabalho obtida pela técnica de XPS.

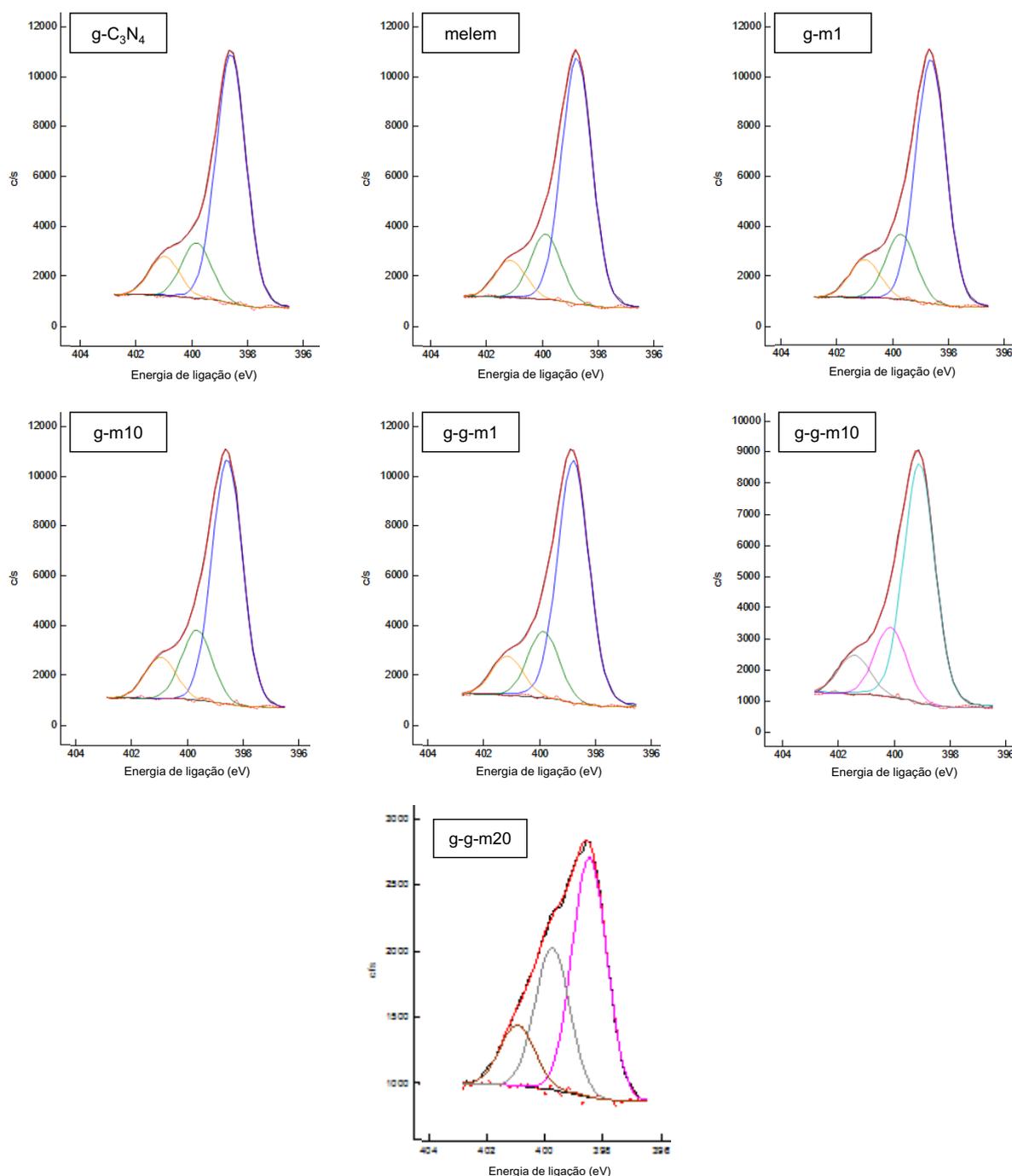
Espécie	C (%)	N (%)	O (%)	Razão atômica C:N na superfície	Razão atômica C:N obtida no CHN
g-C₃N₄	45,01	53,61	1,37	0,84	0,67
MTA	55,46	0,45	44,09	-	-
melem	45,39	52,61	2,00	0,86	0,63
g-g	48,14	49,48	2,39	0,97	0,68
g-m1	46,51	50,72	2,77	0,92	0,65
g-m10	47,63	44,59	7,78	1,07	0,76
g-g-m1	50,48	45,73	3,79	1,10	0,65
g-g-m10	53,10	39,70	7,20	1,33	0,78
g-g-m20	61,43	11,98	26,59	5,13	0,96

Fonte: Autor (2022).

4.2 CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS E ESTRUTURAIS

A técnica de XPS também forneceu informações sobre o estado químico de superfície dos materiais sintetizados. Os resultados de XPS na região do N1s são apresentados na Figura 23.

Figura 23 – Espectros XPS na região N1s.



Fonte: Autor (2022).

Os sinais N1s podem ser divididos em três picos para todas as espécies. Para o g-C₃N₄ e o melem, os picos em 398,6 eV e 398,8 eV correspondem aos átomos de

nitrogênio com hibridização sp^2 ligados a dois átomos de carbono (C–N=C), em 399,8 eV e 399,9 eV aos N ligados a três átomos de carbono sp^2 (N–[C]₃) e em 401,0 eV e 401,1 eV aos grupos amina terminais (C–N–H₂, x = 1, 2), respectivamente (HU *et al.*, 2022; LEI, R. *et al.*, 2019; YANG, Lirong *et al.*, 2018). Para os materiais híbridos, os espectros na região do N1s exibiram perfis similares ao do g-C₃N₄ e ao do melém, indicando a presença de anéis de tri-s-triazina nas heteroestruturas, conforme previsto.

De acordo com Kofuji e colaboradores (2017), o pico esperado para o nitrogênio ligado ao grupo imida das unidades de MTI aparece em 400,1 eV. A formação das unidades de MTI pode ser verificada pelo aumento da porcentagem de N nos picos obtidos na faixa de 399,4 eV a 400,1 eV para as heteroestruturas deste trabalho, em relação ao nitreto de carbono grafítico e ao melém puros. Devido à proximidade da energia de ligação dos picos que correspondem aos nitrogênios de grupos amina terminais (LEI, R. *et al.*, 2019) e de grupos imida (KOFUJI *et al.*, 2017), os sinais referentes a esses podem ter sido sobrepostos. A porcentagem de N nessa região aumenta conforme a proporção mássica de MTA utilizada no preparo das heteroestruturas é maior, indicando a formação das MTI. A Tabela 6 resume os valores de energia de ligação e percentuais das funcionalidades do nitrogênio superficial encontrados.

Tabela 6 – Energia de ligação e integração dos picos na região do N1s.

Espécie	Energia de ligação N1s (eV)		
g-C₃N₄	398,6 (73,0%)	399,8 (15,7%)	401,0 (11,3%)
melém	398,8 (71,0%)	399,9 (18,4%)	401,1 (10,6%)
g-g	398,9 (74,6%)	400,2 (14,7%)	401,3 (10,7%)
g-m1	398,6 (70,6%)	399,7 (18,5%)	401,0 (10,9%)
g-m10	398,6 (68,9%)	399,7 (19,6%)	401,0 (11,5%)
g-g-m1	398,8 (70,7%)	399,4 (18,4%)	401,1 (10,9%)
g-g-m10	399,1 (69,7%)	400,1 (19,4%)	401,4 (10,9%)
g-g-m20	398,5 (54,0%)	399,7 (32,1%)	401,0 (14,0%)

Fonte: Autor (2022).

A incorporação de unidades MTI é confirmada pelo espectro XPS na região do C1s, cujos resultados são apresentados no Apêndice B e na Tabela 7. Os espectros C1s XPS de alta resolução do melém e das heteroestruturas exibiram picos de energia de ligação semelhantes aos do nitreto de carbono grafítico. É possível observar três picos nos espectros, localizados em 288,1 eV, 286,0 eV e 284,7 eV para o g-C₃N₄, e em regiões próximas para as demais amostras. Esses picos correspondem ao carbono hibridizado sp^2 no anel de tri-s-triazina (N–C=N), ao grupo C–NH_x (x = 1, 2) nas bordas das unidades de heptazina e à ligação C–C da superfície do carbono adventício, respectivamente (HU *et al.*, 2022; ZHANG, Z. *et al.*, 2022; XU, C. *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2015).

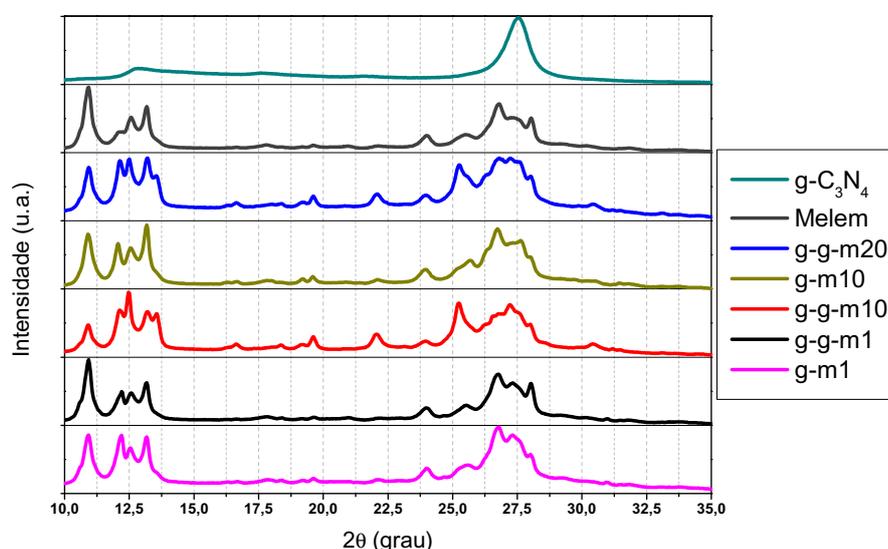
Tabela 7 – Energia de ligação e integração dos picos na região do C1s.

Espécie	Energia de ligação C1s (eV)		
g-C₃N₄	284,7 (11,1%)	286,0 (2,2%)	288,1 (86,6%)
MTA	283,6 (16,1%)	284,8 (45,3%)	288,6 (38,6%)
melem	284,9 (16,0%)	286,1 (3,5%)	288,3 (80,5%)
g-g	284,2 (11,5%)	285,4 (11,1%)	288,5 (77,5%)
g-m1	284,8 (18,6%)	286,0 (4,1%)	288,2 (77,3%)
g-m10	284,7 (21,8%)	285,6 (7,1%)	288,1 (71,1%)
g-g-m1	284,6 (22,9%)	285,6 (10,7%)	288,3 (66,4%)
g-g-m10	284,7 (27,0%)	285,8 (14,7%)	288,7 (58,3%)
g-g-m20	284,8 (64,3%)	-	288,4 (35,7%)

Fonte: Autor (2022).

O pico referente ao C aromático das unidades de MTI aparece em 284,6 eV para a heteroestrutura g-C₃N₄/MTI sintetizada com quantidades equimolares de melem e MTA (KOFUJI *et al.*, 2017), e pode ter sido sobreposto ao sinal correspondente ao carbono adventício para as amostras com MTI deste trabalho. Desta forma, o aumento da porcentagem de carbono no pico de menor energia para as heteroestruturas **g-m** e **g-g-m**, em relação ao g-C₃N₄ e ao melem, pode ser atribuído às unidades de MTI. Já o sinal referente à incorporação de grafeno no g-C₃N₄ aparece entre aproximadamente 284 e 285 eV (LI, F. *et al.*, 2020; LV *et al.*, 2016). Isso pode estar associado às maiores porcentagens de C obtidas no pico de menor energia para o **g-g** comparado com o g-C₃N₄, e para os materiais **g-g-m1**, **g-g-m10** e **g-g-m20** comparados às amostras sem a presença de grafeno, apontando a inserção do grafeno nas heteroestruturas.

A estrutura cristalina dos materiais foi estudada empregando a técnica de XRD, em que os resultados são apresentados na Figura 24.

Figura 24 – Padrões XRD do g-C₃N₄, do melem e das heteroestruturas **g-m** e **g-g-m**.

Fonte: Autor (2021).

Os padrões XRD do g-C₃N₄ e do melem foram obtidos conforme relatado na literatura (YANG, D. *et al.*, 2020; SONG *et al.*, 2018). A estrutura cristalina do nitreto de carbono grafítico é bem estudada e apresenta dois picos característicos, em 13° e 27,5° (JCPDS 87-1526). O primeiro, de baixa intensidade, é relacionado ao plano (100) e atribuído ao empacotamento estrutural planar das unidades de tri-s-triazina (YANG, D. *et al.*, 2020; WEN, Jiuqing *et al.*, 2017). O segundo, de alta intensidade, refere-se ao plano (002) e corresponde ao empilhamento intercamadas dos sistemas aromáticos (LEI, L. *et al.*, 2021; WEN, Jiuqing *et al.*, 2017).

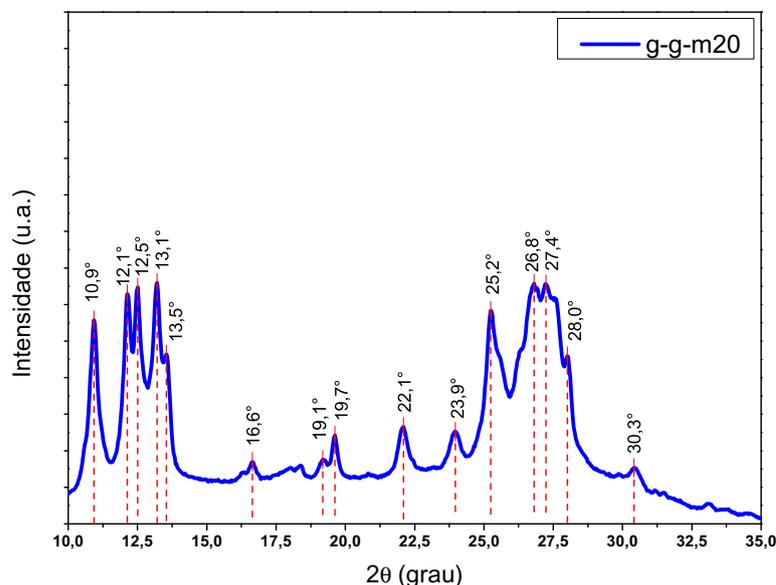
Já o melem apresenta uma série de picos de difração na faixa 2 θ entre 10,8° e 28,1°. Isto ocorre pois, diferente do nitreto de carbono grafítico, suas moléculas formam camadas com mais de uma orientação espacial possível (ZHENG, H. *et al.*, 2019; MAKOWSKI *et al.*, 2012). Os picos do difratograma do melem podem ser divididos em dois grupos. O primeiro entre 10° e 13° é causado pelo ordenamento dos núcleos aromáticos no plano, e o outro, em aproximadamente 23°-28°, está relacionado ao empilhamento intercamadas via interações π - π (LEI, L. *et al.*, 2021). Os difratogramas do MTA e do grafeno não foram obtidos experimentalmente, mas podem ser observados na literatura (KOFUJI *et al.*, 2017; AMORIM, S. M., 2017).

Os difratogramas das heteroestruturas mostram a presença de diversos picos. Os resultados revelam que os materiais obtidos possuem estrutura cristalina mais próxima do melem do que do g-C₃N₄. Contudo, os picos em 13° e 27,5° são vistos com maior intensidade em todas as heteroestruturas quando comparadas ao melem, indicando um aumento no empacotamento das espécies de tri-s-triazina (ZHENG, H. *et al.*, 2019; SONG *et al.*, 2018). Este comportamento pode ser relacionado à condensação de moléculas de melem durante a preparação dos materiais híbridos, sugerindo que as estruturas heptazínicas nos materiais estão na forma de melem e g-C₃N₄ (SONG *et al.*, 2018; LIU, S. *et al.*, 2016; PAPAILIAS *et al.*, 2015). A proporção de MTA utilizada na preparação dos materiais também mostra relação direta com a estrutura cristalina das espécies. Os materiais **g-m1** e **g-g-m1** foram os que apresentam a maior similaridade com o melem, enquanto que o **g-g-m20** foi o que apresentou as maiores diferenças.

A Figura 25 ilustra o padrão XRD do **g-g-m20**. É possível observar uma variedade de picos entre 10° e 31°. Os picos de maior intensidade podem ser associados com as conformações espaciais das espécies de tri-s-triazina no material. A presença de diferentes picos em regiões próximas dos sinais característicos para o melem e para o g-C₃N₄ pode ser relacionada à presença de outras estruturas de tri-s-triazina na sua estrutura, como por exemplo, o dimelem (SONG *et al.*, 2018; PAPAILIAS *et al.*, 2015). As difrações em 19,1° e 19,7°, assim como em 30,3° aparecem em valores de 2 θ próximos aos encontrados na literatura para heteroestruturas de nitretos de carbono grafítico e diimidazólicas piromelíticas (WANG, Xinyue *et al.*, 2018; KOFUJI *et al.*, 2016) e para a espécie MTI/g-C₃N₄ (KOFUJI *et al.*, 2017). Esses picos podem estar relacionados ao

empilhamento das unidades de MTI ($19,1^\circ$ e $19,7^\circ$) e à associação doadora-aceptora entre melem e as MTI ($30,3^\circ$).

Figura 25 – Padrão XRD do **g-g-m20** com os principais picos sinalizados.



Fonte: Autor (2021).

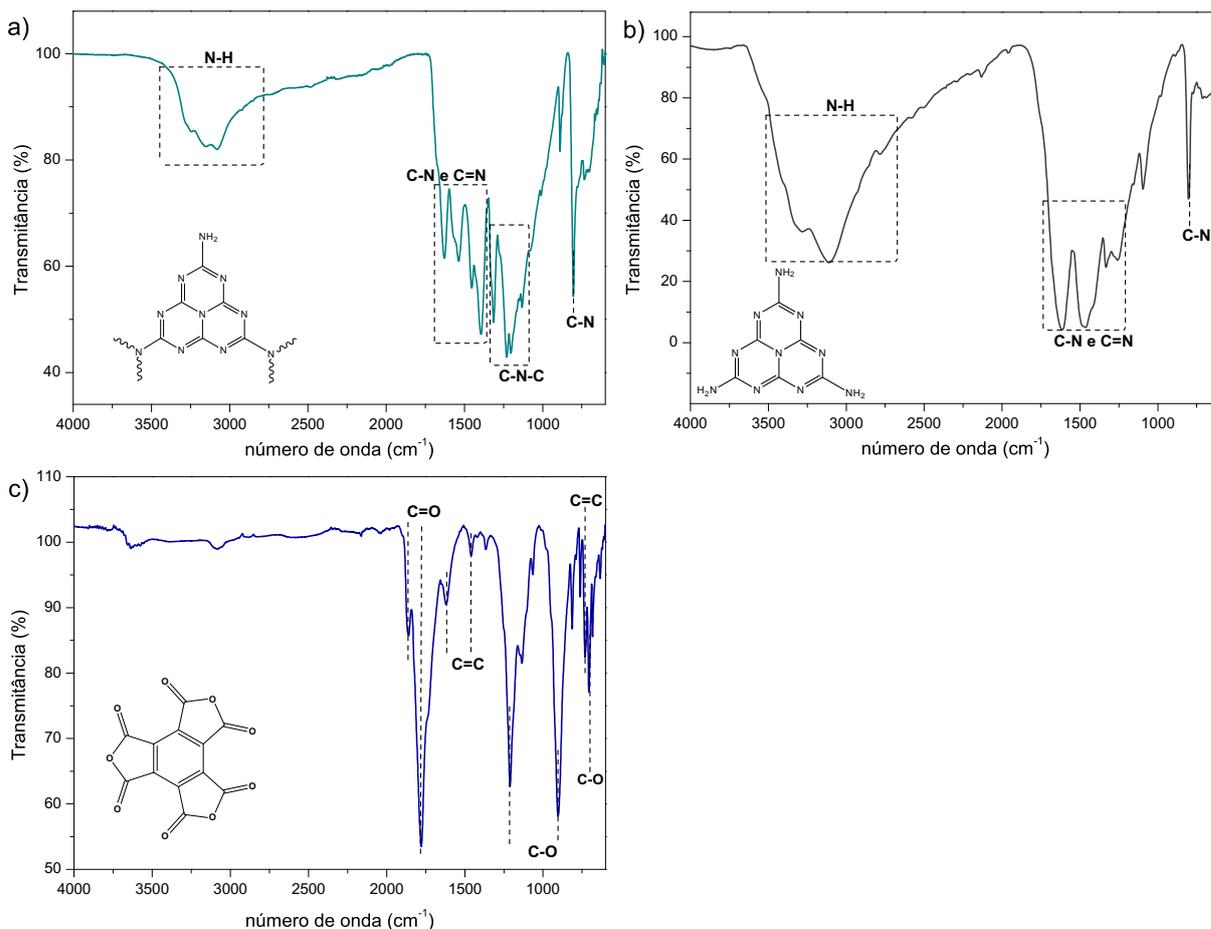
Os picos relacionados às MTI apresentam maior intensidade de acordo com o aumento na quantidade de MTA utilizada na preparação dos materiais, comportamento similar ao encontrado em estudos com diimidazóis piromelíticos (WANG, Xinyue *et al.*, 2018; SHIRAISHI *et al.*, 2014). Picos relacionados ao grafeno não foram identificados nos difratogramas dos materiais **g-g-m**. Este resultado é esperado e coerente com o encontrado na literatura para heteroestruturas compostas por derivados de $g-C_3N_4$ e de grafeno, em que a estrutura cristalina do nitreto de carbono grafítico não é alterada com a presença de grafeno nem mesmo em heteroestruturas ternárias (KOFUJI *et al.*, 2018; YU, Q. *et al.*, 2014; XIANG *et al.*, 2011).

Os grupos funcionais presentes nos materiais foram avaliados empregando a técnica de FT-IR. Os espectros obtidos para o $g-C_3N_4$, o melem e o MTA são mostrados na Figura 26 e condizentes com as estruturas propostas. O espectro FT-IR do $g-C_3N_4$ (Figura 26a), é similar ao encontrado em diversos trabalhos, sendo possível observar todas as suas bandas características quando sintetizado através da policondensação da melamina (TIAN *et al.*, 2020; KHAN, M. A. *et al.*, 2019; IBAD *et al.*, 2017). O espectro FT-IR obtido para o melem (Figura 26b) também apresenta o perfil esperado, indicando a existência de um anel C_6N_7 heptazínico e de grupos NH_2 .

O sinal referente às vibrações de flexão fora do plano dos anéis de tri-s-triazina pode ser observado, em 803 cm^{-1} para o $g-C_3N_4$ (MAEDA *et al.*, 2018; CHIDHAMBARAM; RAVICHANDRAN, 2017) e em 794 cm^{-1} para o melem (ZHENG, H. B. *et al.*, 2017; LIU, S. *et al.*, 2016). As bandas nas regiões de 1131 , 1203 , 1232 e 1312 cm^{-1}

para o nitreto de carbono gráfico, não são observadas para o melem e podem ser atribuídas aos modos vibracionais de alongamento das ligações C–N(–C)–C e C–NH–C, que unem as unidades heptazina (LINH *et al.*, 2021; MAEDA *et al.*, 2018). As bandas relacionadas às vibrações de alongamento das ligações C–N e C=N estão entre 1393 cm^{-1} e 1627 cm^{-1} para o g- C_3N_4 (LINH *et al.*, 2021; WEN, Jiuqing *et al.*, 2017) e entre 1238 cm^{-1} e 1592 cm^{-1} para o melem (ZHENG, H. B. *et al.*, 2017; LIU, S. *et al.*, 2016).

Figura 26 – Espectros FT-IR do a) g- C_3N_4 , do b) melem e do c) MTA.



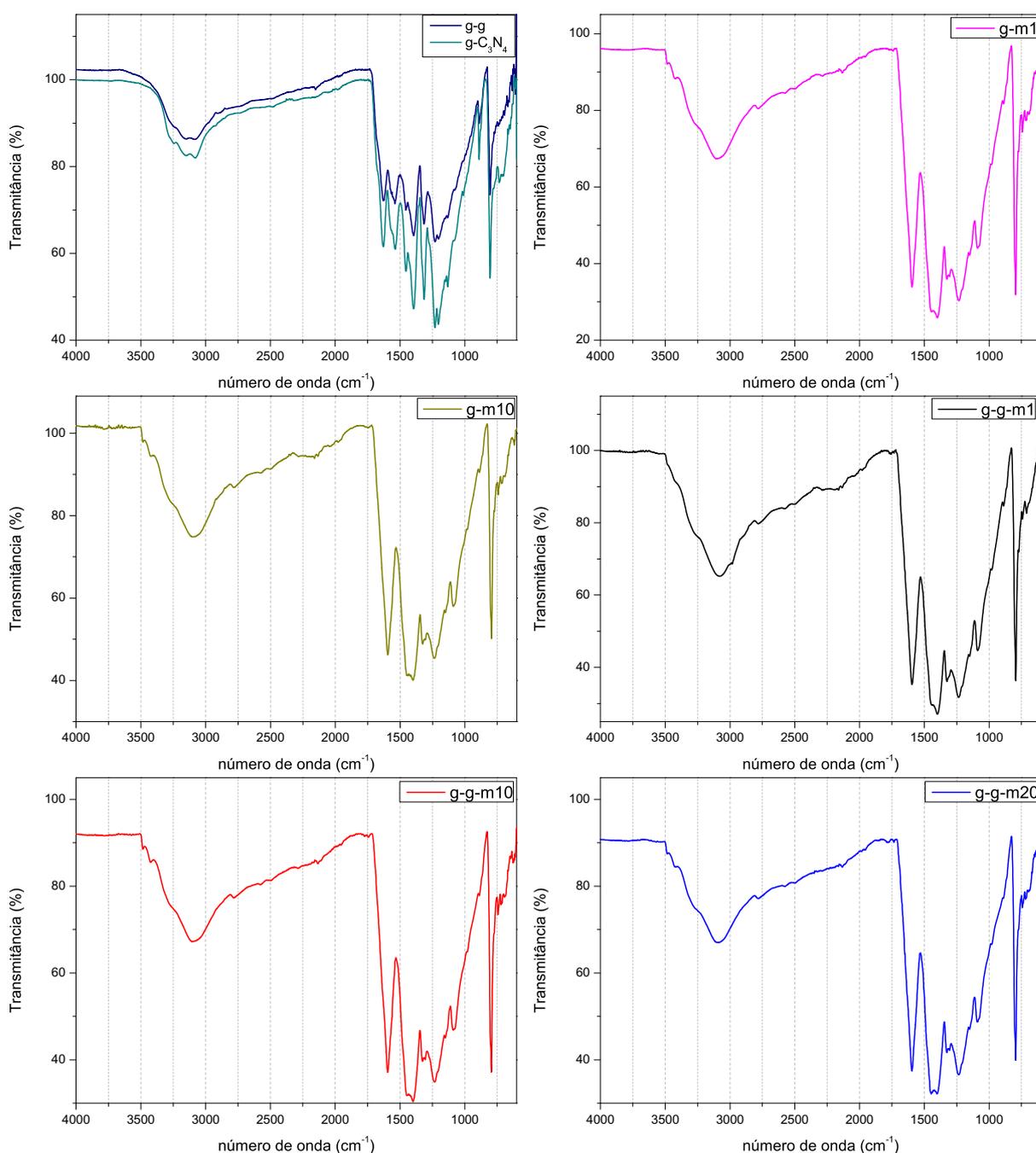
Fonte: Autor (2021).

A larga banda entre aproximadamente 2800 cm^{-1} e 3650 cm^{-1} também pode ser observada tanto para o nitreto de carbono gráfico, quanto para o melem. Esta banda pode ser atribuída aos alongamentos simétrico e assimétrico de grupos amina e à água adsorvida na superfície (ZHENG, H. B. *et al.*, 2017; WEN, Jiuqing *et al.*, 2017). As bandas mais largas e intensas observadas para o melem indicam uma grande quantidade de grupos amino quando comparado com g- C_3N_4 , o que também é condizente com as estruturas propostas.

O espectro do MTA (Figura 26c) mostrou sinais típicos referentes aos modos vibracionais deste composto (SHIN *et al.*, 2019; VELDHUIZEN *et al.*, 2019). As bandas em 1860 cm^{-1} e 1778 cm^{-1} podem ser relacionadas com os estiramentos C=O simétri-

cos e assimétricos, respectivamente (SHIN *et al.*, 2019). As vibrações de alongamento C-C são atribuídas às bandas em 1138 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} e 730 cm^{-1} (POCH *et al.*, 2014). As bandas em 1210 cm^{-1} , 903 cm^{-1} e 813 cm^{-1} são relacionadas aos modos vibracionais da ligação C-O, sendo as duas primeiras às vibrações de alongamento no plano e a última, à deformação angular (SHIN *et al.*, 2019; POCH *et al.*, 2014). Para o grafeno utilizado neste trabalho, o espectro FT-IR não foi obtido experimentalmente, mas pode ser observado na literatura (AMORIM, S. M., 2017).

Figura 27 – Espectros FT-IR das heteroestruturas preparadas neste trabalho.



Fonte: Autor (2021).

A Figura 27 apresenta os resultados gerados pela FT-IR para as heteroestruturas com MTI, além de um comparativo entre os espectros do **g-g** e do $g-C_3N_4$. O perfil do espectro FT-IR do **g-g** é idêntico ao do $g-C_3N_4$. Assim como para as heteroestruturas **g-g-m**, o **g-g** não apresenta bandas aparentes relacionadas ao grafeno. Isto pode ser relacionado à pequena quantidade desta espécie nos materiais, característica esperada e frequentemente relatada na literatura para materiais com derivados de $g-C_3N_4$ e de grafeno com composições semelhantes às utilizadas neste trabalho (LI, F. *et al.*, 2020; LI, Yuhan *et al.*, 2014).

Um resumo das bandas atribuídas para os espectros FT-IR do nitreto de carbono grafítico, do melem e do MTA é apresentado na Tabela 8, enquanto que para as heteroestruturas **g-m** e **g-g-m** na Tabela 9.

Tabela 8 – Resumo dos resultados obtidos pela FT-IR para o $g-C_3N_4$, o melem e o MTA.

Espécie	$g-C_3N_4$	melem	MTA
ν , N-H (cm^{-1})	3526-2842	3636-2818	-
ν , C=O (cm^{-1})	-	-	1860 e 1778
ν , C-C (cm^{-1})	-	-	1621 e 1459
ν , C-N e C=N (cm^{-1})	1627-1454	1592-1238	-
ν , C-O (cm^{-1})	-	-	1210 e 903
σ , C-O (cm^{-1})	-	-	813
ν , C-N-C (cm^{-1})	1312-1132	-	-
σ , C-N (cm^{-1})	803	794	-
σ , C-C (cm^{-1})	-	-	730

Fonte: Autor (2021).

Tabela 9 – Resumo dos resultados obtidos pela FT-IR para as heteroestruturas com MTI.

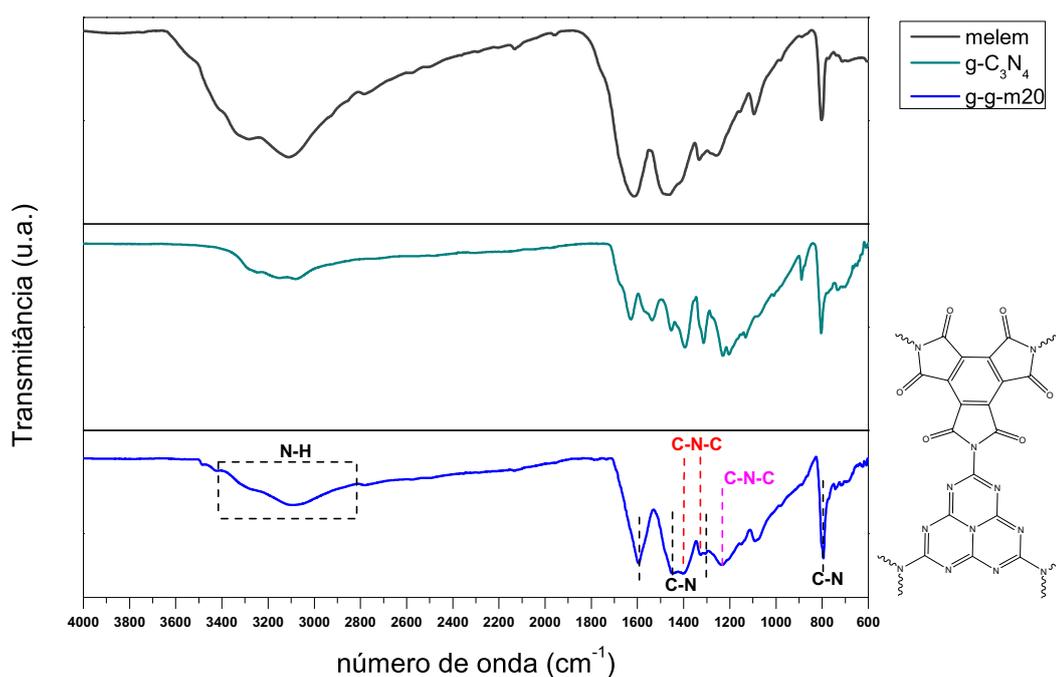
Material	g-m1	g-m10	g-g-m1	g-g-m10	g-g-m20
ν , N-H (cm^{-1})	3507-2755	3510-2756	3507-2740	3509-2766	3510-2747
ν , C=O (cm^{-1})	1770 e 1739	1770 e 1747	1768 e 1732	1773 e 1742	1771 e 1734
ν , C-N (cm^{-1})	1594, 1446 e 1305	1594, 1447 e 1305	1593, 1450 e 1303	1595, 1449 e 1306	1593, 1445 e 1302
ν , C-N-C (cm^{-1})	1400 e 1325	1398 e 1326	1396 e 1320	1395 e 1325	1400 e 1332
σ , C-N-C (cm^{-1})	1234	1234	1233	1234	1233
σ , C-N (cm^{-1})	794	795	793	790	794
σ , C=O (cm^{-1})	742	743	743	743	743

Fonte: Autor (2021).

Nos espectros dos materiais produzidos com MTA podem ser vistos perfis muito similares, indicando a presença dos mesmos grupos funcionais em todas essas heteroestruturas. As bandas mais intensas nos espectros dos materiais híbridos são características para estruturas da tri-s-triazina (SUN *et al.*, 2021; SONG *et al.*, 2018) e

semelhantes às observadas tanto para o melém quanto para o $g\text{-C}_3\text{N}_4$. A banda na região de aproximadamente $2600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, associada ao estiramento dos grupos NH_2 (LEI, L. *et al.*, 2021; YANG, D. *et al.*, 2020), apresentou menor intensidade para as heteroestruturas do que para o melém e mais semelhança com o $g\text{-C}_3\text{N}_4$. O surgimento de sinais na região de $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ para as heteroestruturas, quando comparadas ao melém, pode ser atribuído aos modos de vibração e estiramento de ligações C-N-C (HUANG, C. *et al.*, 2021; KOFUJI *et al.*, 2017; LU *et al.*, 2017), formadas durante a preparação das mesmas. Esses resultados podem estar associados à condensação de grupos amina do melém e à formação de novas espécies heptazínicas nos materiais, como as MTI, o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e oligômeros do melém (SONG *et al.*, 2018; KOFUJI *et al.*, 2017; PAPAILIAS *et al.*, 2015), conforme discutido nas análises de composição química (Seção 4.1) e XRD. Um comparativo entre os espectros do melém, do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e do **g-g-m20** é apresentado na Figura 28.

Figura 28 – Espectros FT-IR do **g-g-m20**, do melém e do $g\text{-C}_3\text{N}_4$.



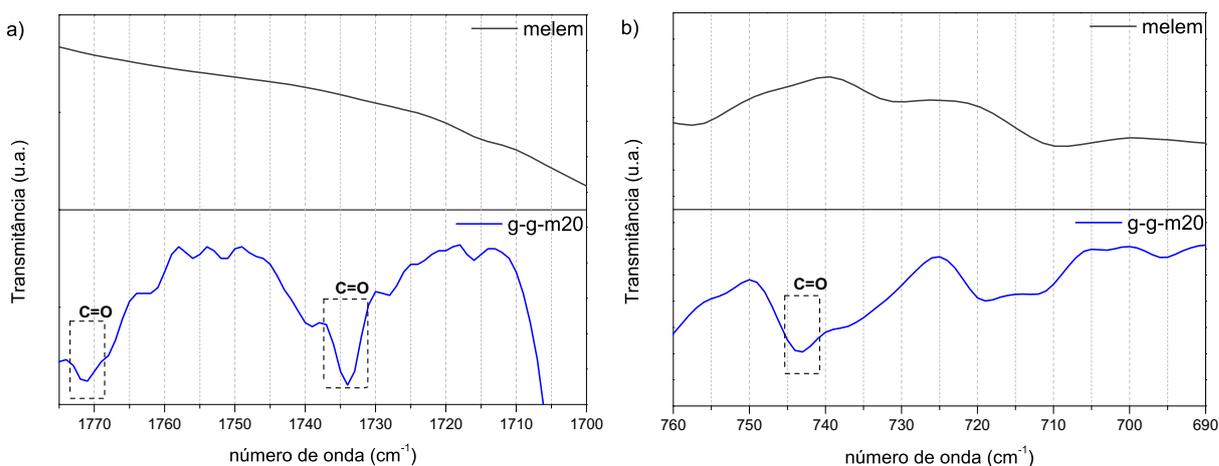
Fonte: Autor (2021).

Todas as bandas atribuídas aos materiais produzidos com MTA também são encontradas na literatura para a heteroestrutura $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MTI}$ (KOFUJI *et al.*, 2017) e estão de acordo com o encontrado para o estado químico dos átomos superficiais pela análise de XPS. A diferença na intensidade de algumas bandas pode estar associada às proporções de melém e MTA utilizadas. Para o **g-g-m20**, as bandas em 1593 cm^{-1} , 1445 cm^{-1} e 1302 cm^{-1} podem ser relacionadas aos estiramentos C-N das unidades de tri-s-triazina enquanto as bandas em 1400 cm^{-1} , 1332 cm^{-1} e 1233 cm^{-1} podem ser associadas às ligações C-N-C (YANG, D. *et al.*, 2020; LU *et al.*, 2017; KOFUJI *et al.*,

2017). A banda intensa em 794 cm^{-1} é atribuída à vibração angular fora do plano dos anéis de heptazina (HUANG, C. *et al.*, 2021; LU *et al.*, 2017; YANG, Liping *et al.*, 2017). Já a região relacionada às aminas primárias e secundárias está entre 2747 cm^{-1} e 3510 cm^{-1} (LU *et al.*, 2017; LIU, S. *et al.*, 2016) no espectro do **g-g-m20**.

As bandas associadas ao grupo funcional imida são vistas com baixa intensidade nos espectros devido à pequena proporção de MTA utilizada na preparação dos materiais. Este comportamento é relatado para heteroestruturas derivadas de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e poliimidadas na literatura (SUN *et al.*, 2021; LI, Yuanyuan *et al.*, 2019; WANG, Xinyue *et al.*, 2018). Para o **g-g-m20**, as bandas em 1771 cm^{-1} e 1734 cm^{-1} podem ser relacionadas aos estiramentos C=O assimétrico e simétrico, respectivamente (LI, Yuanyuan *et al.*, 2019; KOFUJI *et al.*, 2017). Já o modo de vibração fora do plano C=O dos anéis de cinco membros, pode ser visto em 743 cm^{-1} (LI, Yuanyuan *et al.*, 2019; KOFUJI *et al.*, 2017). Estes estiramentos não são vistos no espectro do melem, como pode ser observado na aproximação ilustrada pela Figura 29.

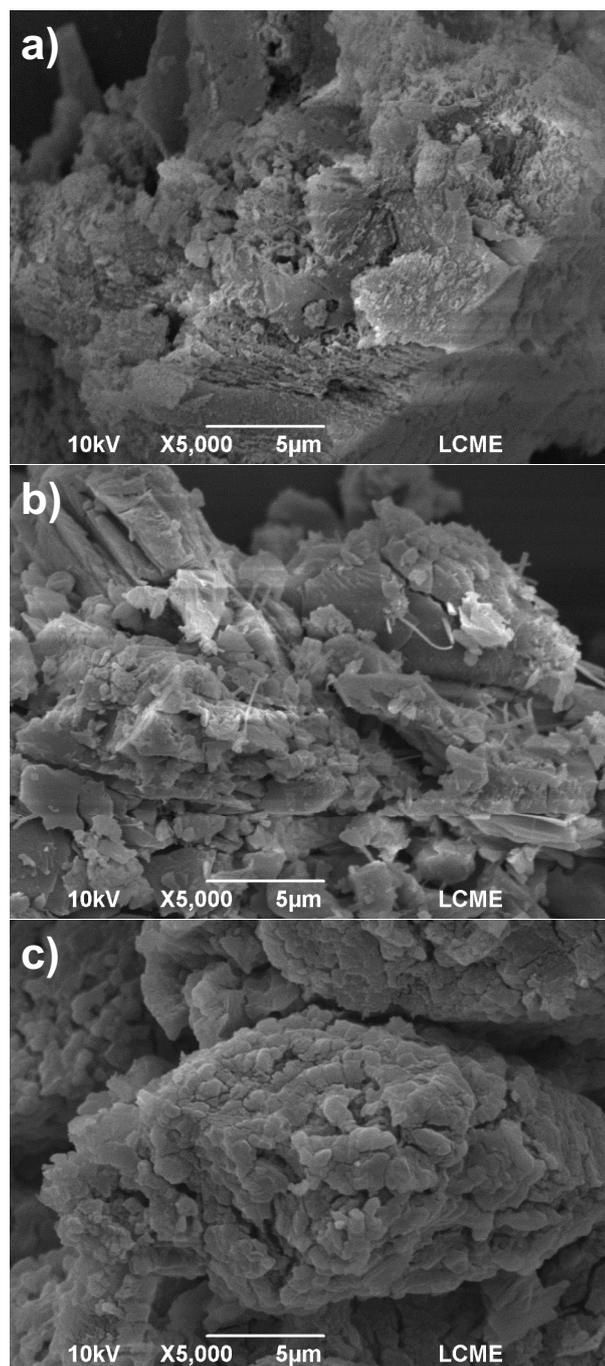
Figura 29 – Ampliação dos espectros FT-IR do melem e do **g-g-m20** em (a) $1775\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ e b) $690\text{-}760\text{ cm}^{-1}$.



Fonte: Autor (2021).

4.3 ANÁLISES MORFOLÓGICAS E TEXTURAIS

A morfologia dos materiais produzidos foi investigada através da SEM. A imagens obtidas para o $\text{g-C}_3\text{N}_4$, o melem e o MTA são mostrados na Figura 30. O $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (Figura 30a) e o melem (Figura 30b) exibiram morfologia em camadas, característica para estas espécies (PAPAILIAS *et al.*, 2015; ZHANG, Y. *et al.*, 2013), enquanto o MTA (Figura 30c) apresentou camadas com aglomerados de diferentes formatos. Observa-se que o melem possui morfologia cristalina bastante irregular quando comparado com o nitreto de carbono grafítico, esse comportamento é esperado pois o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ possui maior grau de condensação, com camadas mais compactas (ZHANG, Y. *et al.*, 2013).

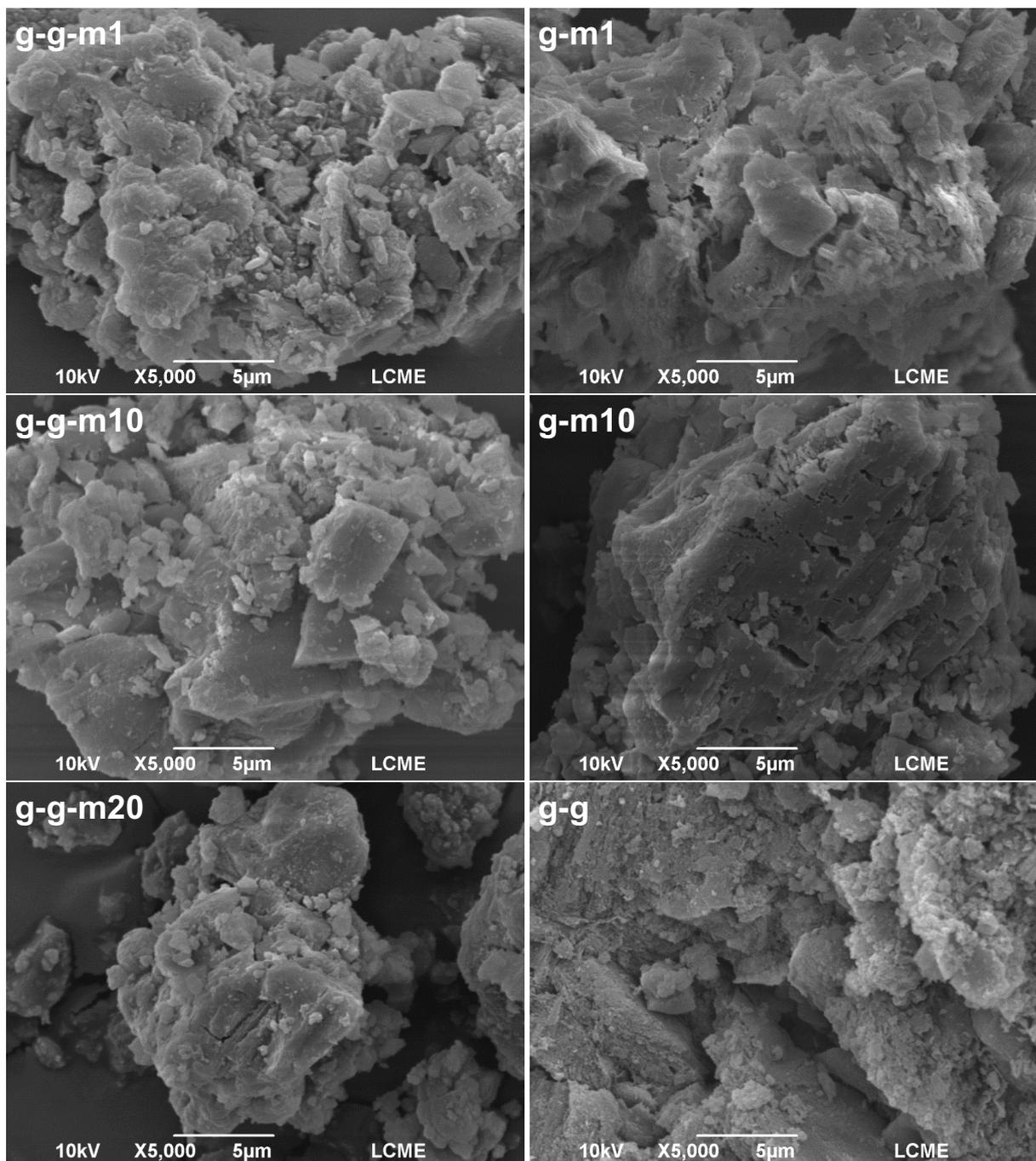
Figura 30 – Imagens obtidas pela SEM para o (a) g-C₃N₄, o (b) melem e o (c) MTA.

Fonte: Autor (2022).

As imagens geradas para os materiais **g-m**, **g-g-m** e **g-g** são exibidas na Figura 31 e no Apêndice D. De forma geral, os materiais com MTI apresentaram morfologia em camadas, formadas pelo empilhamento de estruturas irregulares. Já o **g-g** mostrou morfologia semelhante à do g-C₃N₄, com camadas mais condensadas. Nota-se que as heteroestruturas **g-m1** e **g-g-m1** possuem morfologia cristalina mais irregular que os materiais **g-m10**, **g-g-m10** e **g-m20**, indicando que o aumento da quantidade de MTA utilizada na preparação dos fotocatalisadores pode formar camadas mais

compactas, o que pode ter influenciado a variação de área superficial específica das heteroestruturas, de acordo com o apresentado na Seção 4.3. Também é possível observar a presença de alguns poros nos materiais, mais visíveis na imagem do **g-m10**. Os resultados obtidos indicam semelhança na morfologia das heteroestruturas **g-m** e **g-g-m** com diferentes materiais desenvolvidos com derivados de $g-C_3N_4$ e poliimidazóis na literatura (TANG *et al.*, 2022; LI, Yuanyuan *et al.*, 2019; KOFUJI *et al.*, 2016).

Figura 31 – Imagens obtidas pela SEM para as heteroestruturas.



Fonte: Autor (2022).

A área superficial específica dos materiais foi determinada por meio da isoterma

de adsorção/dessorção de N_2 na superfície dos sólidos, utilizando o método BET multiponto. Os dados obtidos pela análise podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados obtidos pelo método de BET para as heteroestruturas.

heteroestrutura	g-g	g-m1	g-g-m1	g-m10	g-g-m10	g-g-m20
$ase_{bet} (m^2 g^{-1})$	55,0	2,5	3,5	4,0	4,6	5,2

Fonte: Autor (2021)

Os resultados mostram que os materiais com MTI possuem áreas superficiais baixas quando comparados com o **g-g**. Os valores de área superficial específica do $g-C_3N_4$ e do melem obtidos neste trabalho não foram medidas, porém foram encontrados na literatura valores na faixa de 7,0-10,0 e 3,9-4,3 ($m^2 g^{-1}$), respectivamente, quando sintetizados através de melamina (WEN, Jing *et al.*, 2018; CHU *et al.*, 2014). O único material que apresentou área superficial maior do que a do $g-C_3N_4$ foi o **g-g**. O alto valor obtido para esse material é condizente com o relatado na literatura para heteroestruturas compostas por nitreto de carbono grafítico e derivados do grafeno, que são conhecidas por apresentarem área superficial específica significativamente maiores que o $g-C_3N_4$ puro (PATNAIK *et al.*, 2021; LI, F. *et al.*, 2020).

Os valores encontrados para materiais produzidos com melem e MTA são condizentes com os encontrados para heteroestruturas formadas através de melem e de imidas melíticas (KOFUJI *et al.*, 2017; CHU *et al.*, 2014; SHIRAISHI *et al.*, 2014). Materiais com essa composição estrutural frequentemente apresentam áreas superficiais menores do que para o $g-C_3N_4$. Além disso, uma maior proporção de imidas em materiais híbridos com $g-C_3N_4$ e diimidias piromelíticas causa um leve aumento na área superficial dos materiais (KOFUJI *et al.*, 2016; SHIRAISHI *et al.*, 2014), comportamento também observado para as heteroestruturas **g-m** e **g-g-m** deste trabalho.

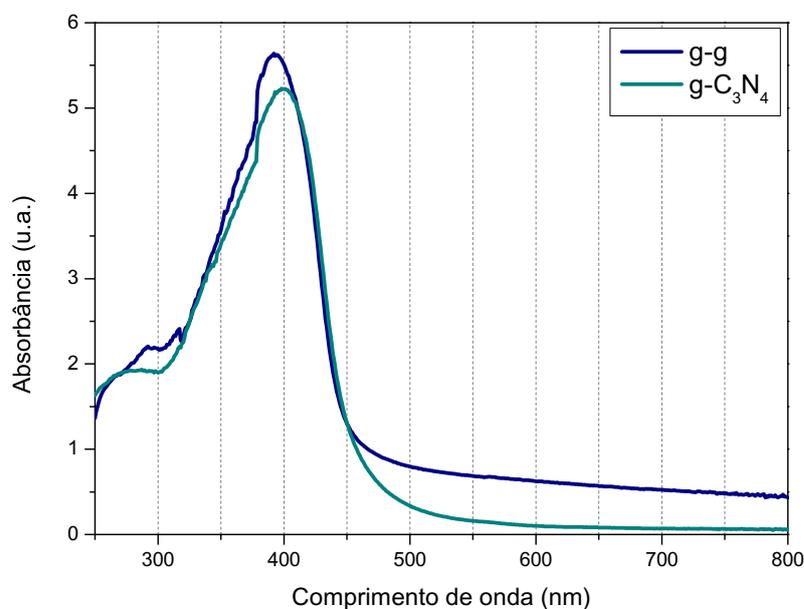
4.4 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ÓPTICAS

A técnica de DRS foi utilizada para investigar as propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais. Os espectros eletrônicos obtidos são apresentados nas Figura 32, Figura 33 e Figura 34.

O melem é conhecido por possuir menor resposta na região do visível do que o $g-C_3N_4$ (WEI *et al.*, 2015), o que pode ser observado ao se comparar os espectros dessas espécies. O nitreto de carbono grafítico exibiu absorção em até pouco mais de 450 nm, indicando que o composto pode ter resposta fotocatalítica na região do visível do espectro até o comprimento de onda referente à cor azul. No espectro do melem nota-se que a banda característica acima de 300 nm possui menor intensidade e se desloca para a região do UV, além de exibir uma faixa de absorção menor, até 410

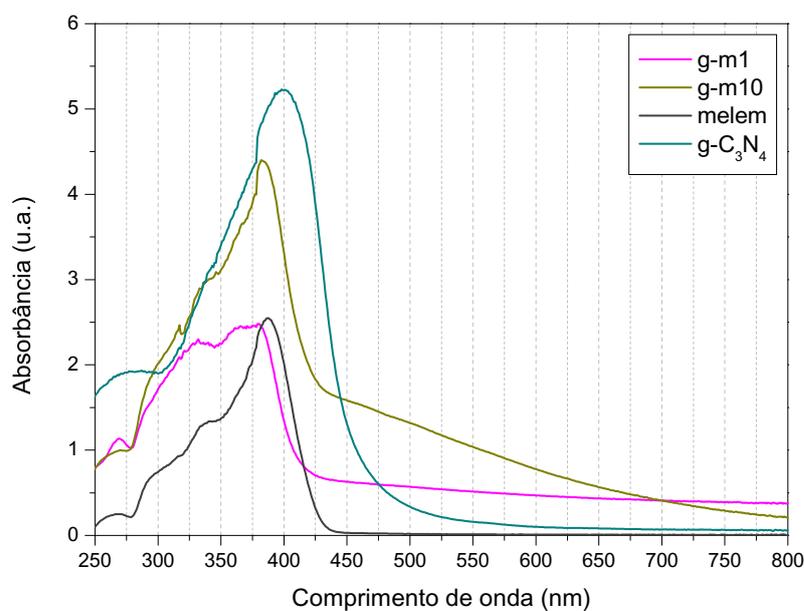
nm. A banda de alta intensidade com λ_{max} em 401 nm para o g-C₃N₄, e em 380 nm para o melem, é tipicamente vista em sistemas conjugados constituídos por derivados da triazina e da tri-s-triazina e pode ser relacionada à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos (GE *et al.*, 2021; LIU, N. *et al.*, 2020; ZHANG, G. *et al.*, 2017).

Figura 32 – Espectros eletrônicos do **g-g** e do g-C₃N₄.

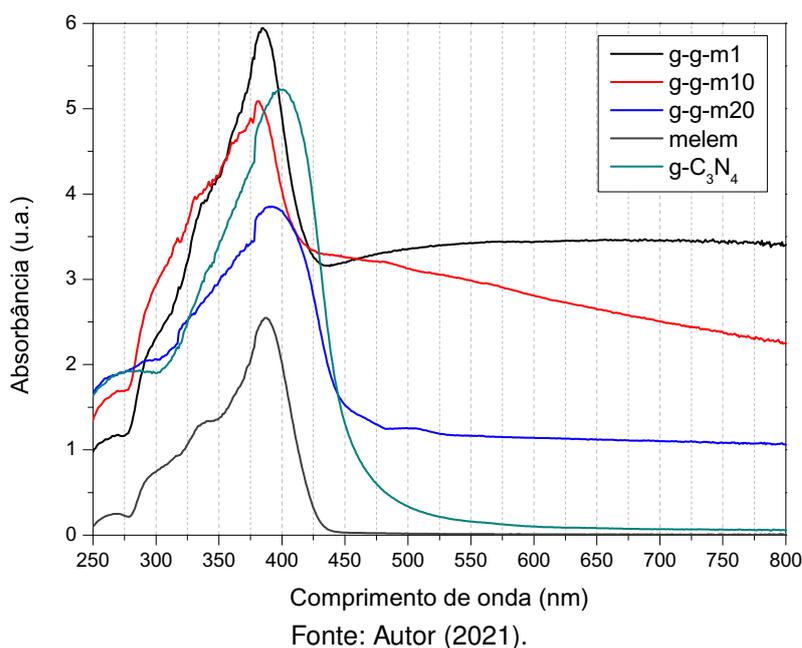


Fonte: Autor (2021).

Figura 33 – Espectros eletrônicos das heteroestruturas **g-m**, do g-C₃N₄ e do melem.



Fonte: Autor (2021).

Figura 34 – Espectros eletrônicos dos heteroestruturas **g-g-m**, do $g-C_3N_4$ e do melem.

Os resultados obtidos para os fotocatalisadores híbridos indicam que suas propriedades eletrônicas apresentam uma forte influência das espécies de tri-s-triazina presentes na heteroestrutura, com absorção na região do visível ($\lambda \geq 400$ nm). Para o **g-g**, é possível observar uma curva muito parecida com a do $g-C_3N_4$ (Figura 32), indicando que as propriedades ópticas do nitreto de carbono grafítico são predominantes nesse material. Este comportamento é esperado devido às proporções mássicas utilizadas no preparo do fotocatalisador, com 99% de $g-C_3N_4$ e 1% de grafeno.

De forma geral, nota-se que os espectros das heteroestruturas com MTI (Figura 33 e Figura 34) exibem grande similaridade com o espectro do melem, com exceção do **g-m1**, que apresenta uma banda mais alargada deslocada para a região de mais alta energia, e do **g-g-m20**, que mostra um perfil mais semelhante ao do nitreto de carbono grafítico. Os valores de λ_{max} encontrados para os materiais estão na região de 380-400 nm, faixa esta que se encontra entre os valores obtidos para o melem e para o $g-C_3N_4$. O leve aumento gradual da absorção na região do visível antes da banda característica de alta intensidade, mais pronunciado nos materiais **g-m10** e **g-g-m10**, também é visto na literatura (KOFUJI *et al.*, 2017).

Os gráficos utilizados nas estimativas das energias de *band gap* são mostrados no Apêndice C. Conforme apresentado na Seção 3.4, o valor de n empregado nos cálculos depende diretamente do tipo de transição eletrônica que ocorre no material. Como as transições eletrônicas da heteroestrutura com $g-C_3N_4$ e MTI relatada na literatura (KOFUJI *et al.*, 2017), e também de compostos com nitreto de carbono grafítico e derivados de grafeno (LI, Yuhan *et al.*, 2014), são majoritariamente do tipo direta e permitida, o valor de n assumido para as heteroestruturas foi de $\frac{1}{2}$. Já para o

g-C₃N₄ e o melem, as transições eletrônicas que ocorrem majoritariamente são do tipo indireta e permitida, portanto, o valor de *n* comumente utilizado para a determinação de *band gap* desses compostos é igual a 2 (RAHIMI; MOSHFEGH, 2021; LIU, N. *et al.*, 2020; WEI *et al.*, 2015). As energias de *band gap* encontradas por meio do método de Tauc para os materiais obtidos neste trabalho são mostradas na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores da energia de *band gap* estimados para as espécies sintetizadas neste trabalho através do método de Tauc.

Espécie	Bandgap (eV)
g-g	2,80
g-m1	2,90
g-m10	2,76
g-g-m1	2,84
g-g-m10	2,65
g-g-m20	2,54
g-C₃N₄	2,65
melem	2,86

Fonte: Autor (2021).

Os valores de *band gap* estimados pelo método de Tauc foram condizentes com o descrito na literatura para o g-C₃N₄ e para o melem, com o nitreto de carbono grafítico apresentando valor de *E_g* mais baixo (HASIJA *et al.*, 2021; LIU, N. *et al.*, 2020). Para o g-C₃N₄ o valor de *band gap* encontrado foi de 2,65 eV. Este resultado é próximo do teórico (2,7 eV) e bastante similar ao encontrado em trabalhos da literatura que empregaram a mesma metodologia de preparo (HASIJA *et al.*, 2021; DVORANOVÁ *et al.*, 2018; ZOU *et al.*, 2016). O *band gap* encontrado para o melem foi de 2,86 eV, valor já relatado na literatura para este composto (LIU, N. *et al.*, 2020).

Todas as heteroestruturas apresentaram *E_g* acima de 2,48 eV, valor relatado por Kofuji e colaboradores (2017) para a heteroestrutura g-C₃N₄/MTI (1:1 mol de melem e MTA). Isto pode estar associado à menor proporção de unidades de MTI nos materiais deste trabalho.

As heteroestruturas produzidas com 1% de MTA mostraram *E_g* mais próxima do melem, sendo o **g-m1** a espécie com o *band gap* de maior energia. Já para as heteroestruturas preparadas com 10% de MTA, as *E_g* obtidas foram mais baixas que a do melem, com o **g-g-m10** exibindo o mesmo valor que para o nitreto de carbono grafítico. O único material que exibiu *band gap* menor do que o g-C₃N₄ foi o **g-g-m20**, indicando que esse material seja ativo em comprimentos de onda maiores do que o nitreto de carbono grafítico puro.

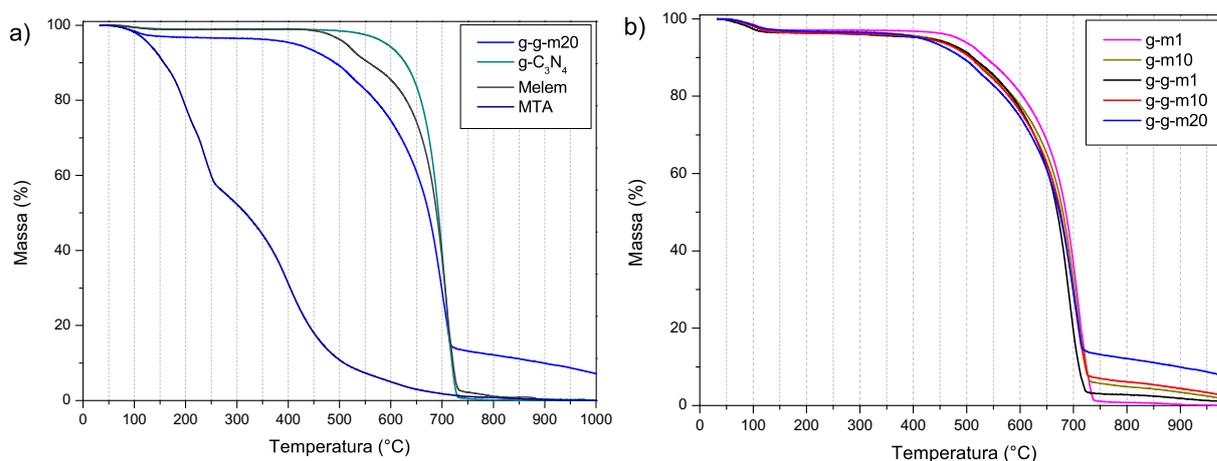
Os resultados obtidos para os fotocatalisadores híbridos produzidos com MTA e melem indicam que a energia de *band gap* diminui com o aumento da proporção de MTA utilizada na preparação das heteroestruturas. Este comportamento ocorre prova-

velmente devido às interações de van der Waals mais fortes geradas entre as camadas de triimidazinas melíticas e de nitreto de carbono grafítico (LAN *et al.*, 2017), e pode ser relacionado com a formação de camadas mais condensadas em heteroestruturas com maiores proporções de MTI, conforme observado nas análises obtidas pela SEM (Seção 4.3).

4.5 ANÁLISES TÉRMICAS

As propriedades térmicas dos materiais foram avaliadas utilizando a TGA. A Figura 35a exibe a comparação entre o **g-g-m20** com o $g-C_3N_4$, o melem e o MTA. Já a Figura 35b apresenta as curvas de TGA obtidas para todas as heteroestruturas com MTI. Os gráficos de TGA/DTG para cada uma das espécies são exibidos no Apêndice E.

Figura 35 – Curvas de TGA em ar sintético a) da heteroestrutura **g-g-m20** comparado com o $g-C_3N_4$, o melem e o MTA e b) de todas as heteroestruturas com MTI.



Fonte: Autor (2022).

Todos os materiais preparados com melem e MTA apresentaram propriedades térmicas similares. É possível observar nos gráficos de todas as heteroestruturas que não há nenhuma perda relacionada ao MTA puro. Perdas de massa com pico em aproximadamente 100 °C podem ser observadas nas curvas mostradas pela Figura 35b e representam cerca de 3,5% da massa total em todos os materiais com MTI. Estas perdas também são vistas para o melem (1,22%) e para o $g-C_3N_4$ (0,85%), e podem ser atribuídas à evaporação de água do ambiente adsorvida (SONG *et al.*, 2018; STOLZ *et al.*, 2016).

A Figura 35a evidencia o deslocamento da temperatura inicial de degradação do **g-g-m20** com o melem e o nitreto de carbono grafítico. Esse deslocamento é visto em todas as heteroestruturas **g-m** e **g-g-m**, podendo ser atribuído à decomposição térmica de unidades de triimidazinas melíticas (KOFUJI *et al.*, 2017). Essa diminuição é

menos pronunciada nos materiais **g-m1** e **g-g-m1** e mais pronunciada no **g-g-m20**, o que indica maior quantidade de MTI nas heteroestruturas produzidas com maiores proporções de MTA.

Um resumo dos resultados obtidos nas análises de TGA para o nitreto de carbono grafítico, o melem e os materiais híbridos **g-m** e **g-g-m** é apresentado na Tabela 12.

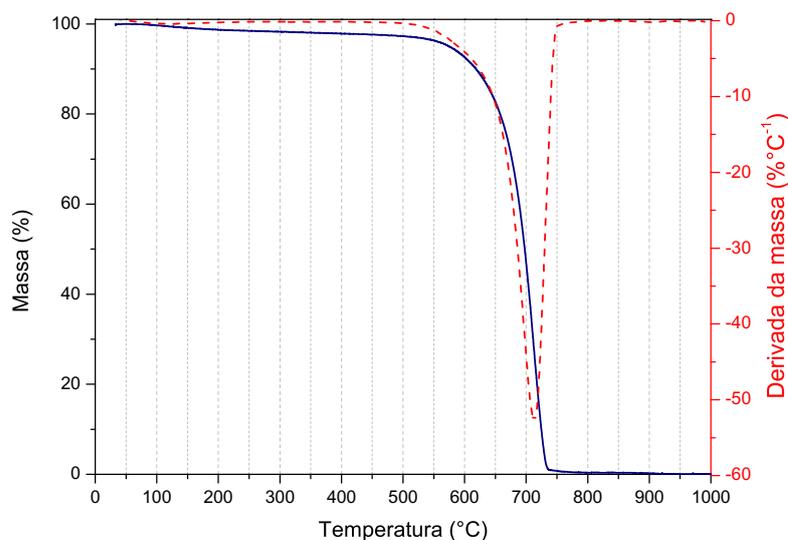
Tabela 12 – Resumo dos resultados obtidos pelas análises de TGA/DTG do $g-C_3N_4$, do melem e das heteroestruturas **g-m** e **g-g-m**.

Composto	Temperatura inicial de degradação (°C)	Temperatura final de degradação (°C)	Massa perdida (%)	Massa residual (%)	Massa perdida na primeira etapa de degradação (%)
g-C₃N₄	500	730	99,1	-	-
melem	450	735	96,4	-	3,4
g-m1	405	740	95,0	1,5	1,9
g-m10	368	730	90,5	6,0	1,6
g-g-m1	382	720	93,5	3,0	1,7
g-g-m10	365	730	89,5	7,0	1,7
g-g-m20	352	720	84,5	12,0	0,9

Fonte: Autor (2021).

Apesar das diferenças entre as temperaturas iniciais de degradação serem perceptíveis, as temperaturas finais do $g-C_3N_4$, do melem e de todas as heteroestruturas apresentaram valores próximos. Os gráficos de DTG das espécies indicam que o mecanismo de degradação ocorre em duas etapas, assim como para o melem. A perda de massa logo após a temperatura ultrapassar os 450 °C pode estar relacionada com a liberação de moléculas de amônia e geração de $g-C_3N_4$ (KOFUJI *et al.*, 2016), visto que essa é a temperatura que o melem começa a se tornar instável (LIU, N. *et al.*, 2020; MISHRA, A. *et al.*, 2019; CHU *et al.*, 2014). Contudo, a perda de massa relacionada à primeira etapa é muito maior para o melem do que para as heteroestruturas. Isto confirma que parte dos grupos NH_2 do melem foi condensado durante as sínteses das heteroestruturas, e que uma maior quantidade de MTA pode aumentar essa condensação, o que está de acordo com os resultados discutidos nas análises de composição química (Seção 4.1), FT-IR e XRD (Seção 4.2).

As curvas de TGA/DTG do **g-g** são apresentadas na Figura 36. Nota-se que o perfil obtido se assemelha muito ao do $g-C_3N_4$ puro. Este caráter é esperado pois além da baixa quantidade de grafeno presente nas heteroestruturas desenvolvidas neste trabalho, a faixa de temperatura de degradação das nanopartículas de grafeno encontrada na literatura (AMORIM, S. M., 2017) é muito similar a do nitreto de carbono grafítico.

Figura 36 – Curvas de TGA/DTG do **g-g** (em ar sintético).

Fonte: Autor (2021).

4.6 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DAS HETEROESTRUTURAS

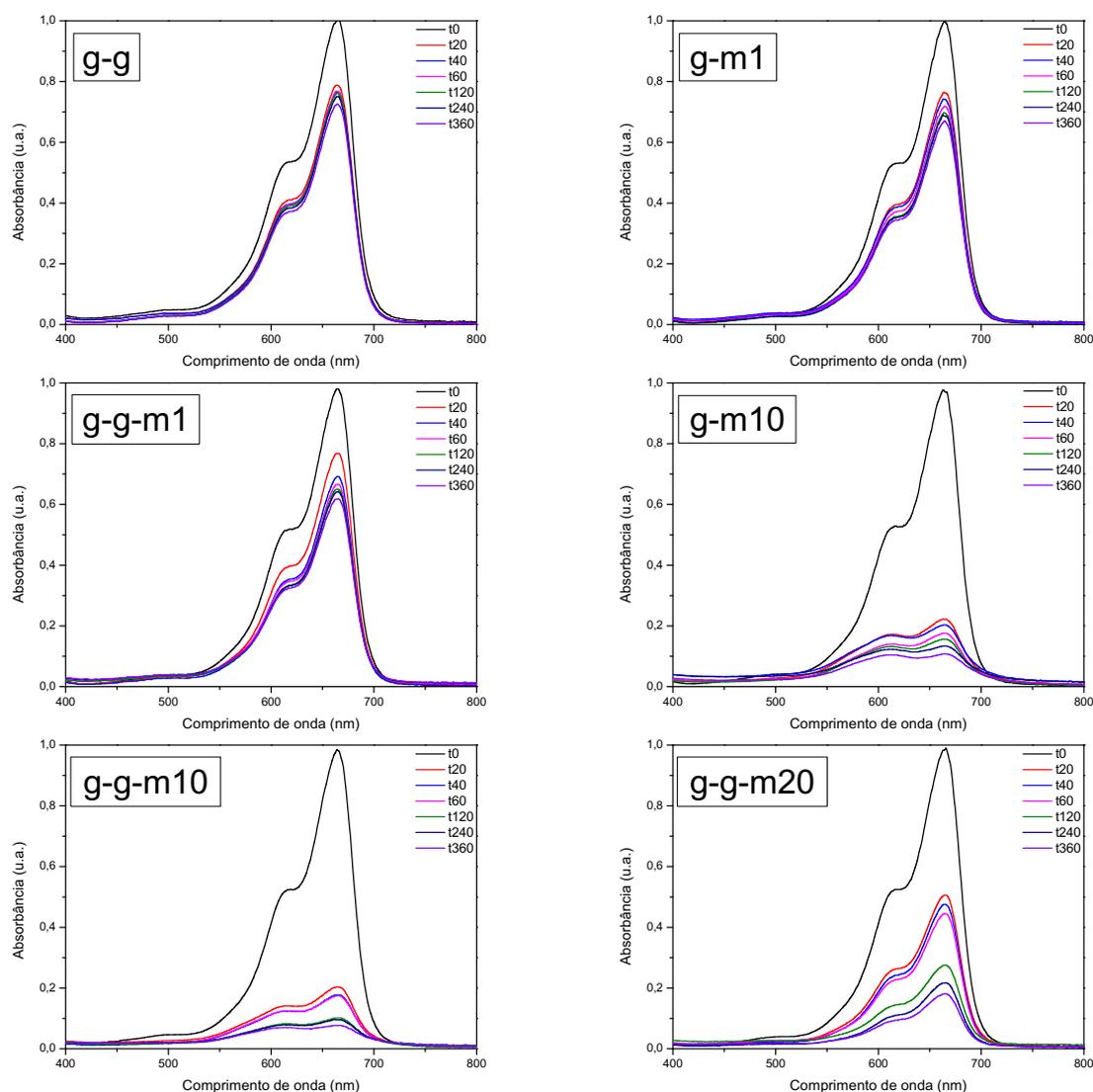
Os seis materiais híbridos produzidos neste trabalho tiveram a sua atividade fotocatalítica avaliada empregando o MB como composto modelo. A degradação fotocatalítica deste composto é amplamente estudada e tem sido utilizada para comparar atividade de diferentes materiais fotocatalíticos, tendo sido proposto na norma ISO 10.6789:2010 (ISO, 2010).

Os espectros de absorção gerados durante os testes realizados na ausência de luz são apresentados na Figura 37. Com os dados obtidos, foi possível calcular a capacidade de adsorção de MB nas heteroestruturas. A curva de calibração elaborada e utilizada no cálculo da concentração de MB nas soluções pode ser observada no Apêndice F. A q_t , em função do tempo, dos materiais são mostrados na Tabela 13 e na Figura 38. As Figuras obtidas para cada fotocatalisador com os erros estimados são apresentadas no Apêndice G.

O **g-g-m10** foi o que apresentou a maior capacidade de adsorção de MB, enquanto o **g-g** exibiu a menor. As heteroestruturas produzidas com 1% de MTA, **g-m1** e **g-g-m1**, mostraram q_t significativamente abaixo das outras estruturas com MTI. Esta diferença pode estar ligada às áreas superficiais mais baixas encontradas para as heteroestruturas com menor porcentagem de MTI (Tabela 10). Entretanto, o **g-g-m20** apresentou adsorção menor do que o **g-m10** e o **g-g-m10**, indicando que a quantidade de MTI nas espécies pode não ser a principal característica que influencia na adsorção de MB. Além disso, nota-se um aumento da adsorção com a adição de grafeno nas heteroestruturas com a mesma quantidade de MTA, que pode ser relacionado com a boa capacidade de adsorção de materiais à base de grafeno, atribuída às interações não-covalentes entre as regiões aromáticas e o corante orgânico (AMORIM, S. M.,

2017).

Figura 37 – Espectros de absorção obtidos durante os testes na ausência de luz.



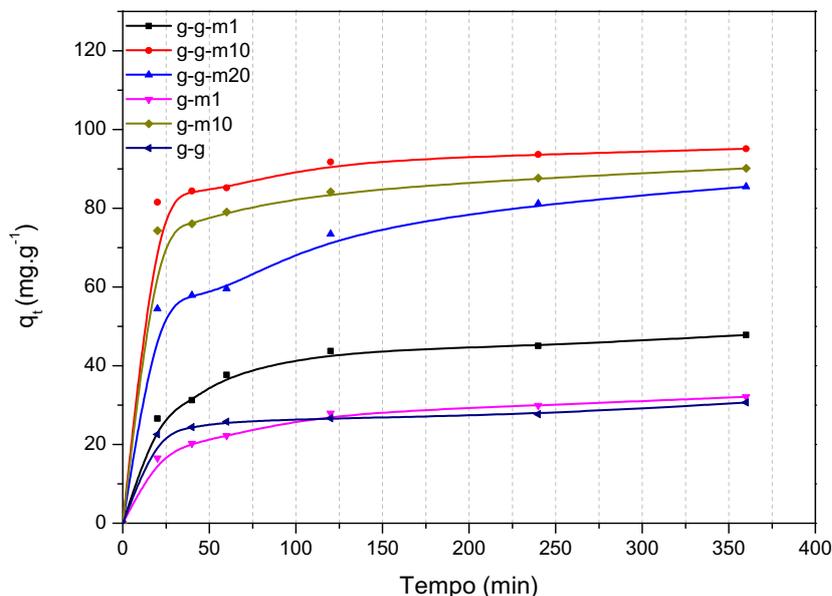
Fonte: Autor (2021).

Tabela 13 – Variação da quantidade de MB adsorvida em função do tempo de contato (mg g^{-1}) de MB pelas heteroestruturas nos tempos (min) estudados.

Tempo (min)	Heteroestrutura (mg g^{-1})					
	g-g	g-m1	g-g-m1	g-m10	g-g-m10	g-g-m20
t20	22,58	16,60	26,59	74,32	81,56	54,44
t40	24,38	20,30	31,27	76,03	84,40	57,87
t60	25,79	22,82	37,69	79,05	85,18	59,84
t120	26,62	27,95	43,69	84,18	91,79	73,43
t240	27,66	29,92	45,07	87,63	93,66	81,14
t360	30,62	32,13	47,77	90,14	95,11	85,45

Fonte: Autor (2021).

Figura 38 – Evolução da quantidade de MB adsorvida em função do tempo para todas as heteroestruturas à temperatura ambiente.



Fonte: Autor (2021).

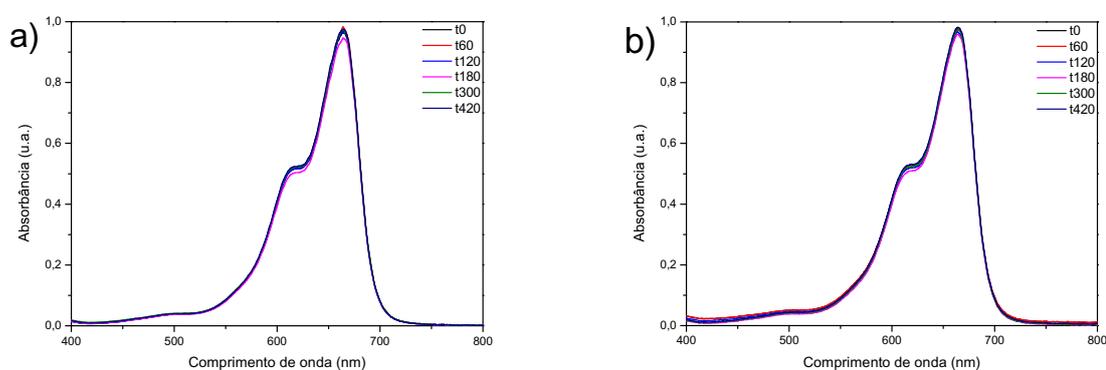
O nitreto de carbono grafítico puro, assim como materiais baseados na sua estrutura, também apresentam características que favorecem a adsorção de diferentes tipos de compostos devido à variedade de grupos funcionais presentes em sua estrutura. Em relação ao MB, o mecanismo de adsorção pode ocorrer por meio de interação eletrostática. Por ser um corante catiônico, o MB pode ser adsorvido pela carga negativa nas superfícies dos materiais com g-C₃N₄, gerada pelo empilhamento das camadas (MAJDOUB *et al.*, 2020; WEN, Jiuqing *et al.*, 2017; ZHU *et al.*, 2015).

As curvas mostradas na Figura 38 exibem perfis similares para a capacidade de adsorção de MB em todas as heteroestruturas, com a maior fração de corante adsorvido antes dos primeiros 60 min. O **g-g-m10** apresentou a adsorção mais rápida com 89,5% da capacidade total de adsorção, adsorvida em 60 min, enquanto para os materiais **g-g**, **g-g-m1**, **g-m10** essa relação foi de 84,2%, 78,8% e 87,7%, respectivamente. Os fotocatalisadores **g-m1** e **g-g-m20** apresentaram adsorção um pouco mais lenta que os demais, com 71,0% e 70,0% da q_t total adsorvida em 60 min, respectivamente. Com exceção do **g-g**, os demais materiais apresentaram capacidade de adsorção de MB por unidade de área de $17,2 \pm 3,5 \text{ mg g}^{-1}$.

A alta capacidade de adsorção de MB dos materiais **g-m10**, **g-g-m10** e **g-g-m20** quando comparados com as demais heteroestruturas e outros materiais com o g-C₃N₄ (WANG, Xunhe *et al.*, 2019; ZHANG, R. *et al.*, 2018; LIU, S. *et al.*, 2016) pode representar uma boa característica para o processo de fotocatalise heterogênea, pois aumenta a quantidade de substância a ser degradada próxima à superfície do material, o que pode melhorar a eficiência do processo oxidativo (AMORIM, S. M., 2017; RAUF; ASHRAF, 2009; GAYA; ABDULLAH, 2008).

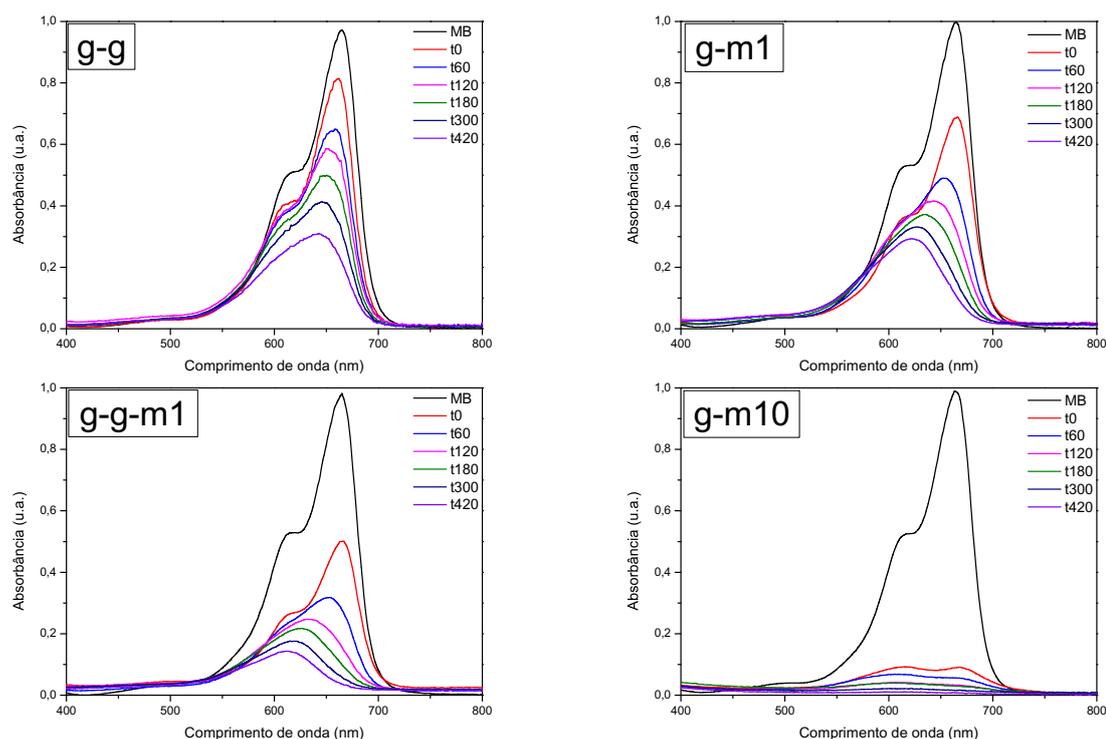
A atividade fotocatalítica dos materiais foi verificada sob irradiação de luz nas regiões do violeta ($\lambda = 395 \text{ nm}$) e do azul ($\lambda = 450 \text{ nm}$). Também foram feitos testes sem fotocatalisador para se determinar a fotólise de MB nos parâmetros experimentais empregados. Antes da irradiação, as amostras foram deixadas no escuro por 60 min, pois nesse tempo ocorre a adsorção da maior quantidade de MB pelas heteroestruturas. Os resultados obtidos pela espectroscopia UV-Vis para os testes sem fotocatalisador são mostrados nas Figura 39, enquanto os espectros gerados nos testes com radiação violeta são apresentados na Figura 40, e com a radiação azul, no Apêndice H.

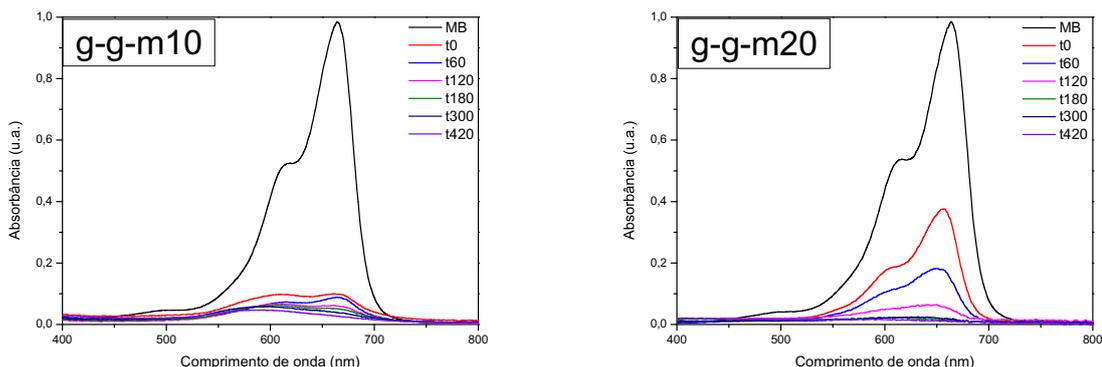
Figura 39 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos durante os testes sem fotocatalisador, no (a) violeta e no (b) azul.



Fonte: Autor (2021).

Figura 40 – Espectros de absorção obtidos durante os testes sob irradiação de luz violeta.

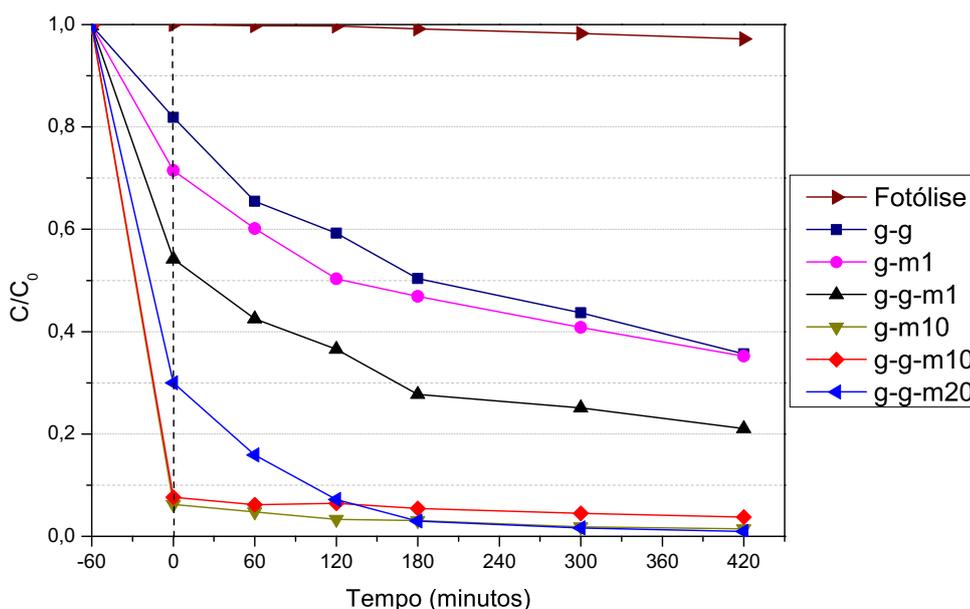




Fonte: Autor (2021).

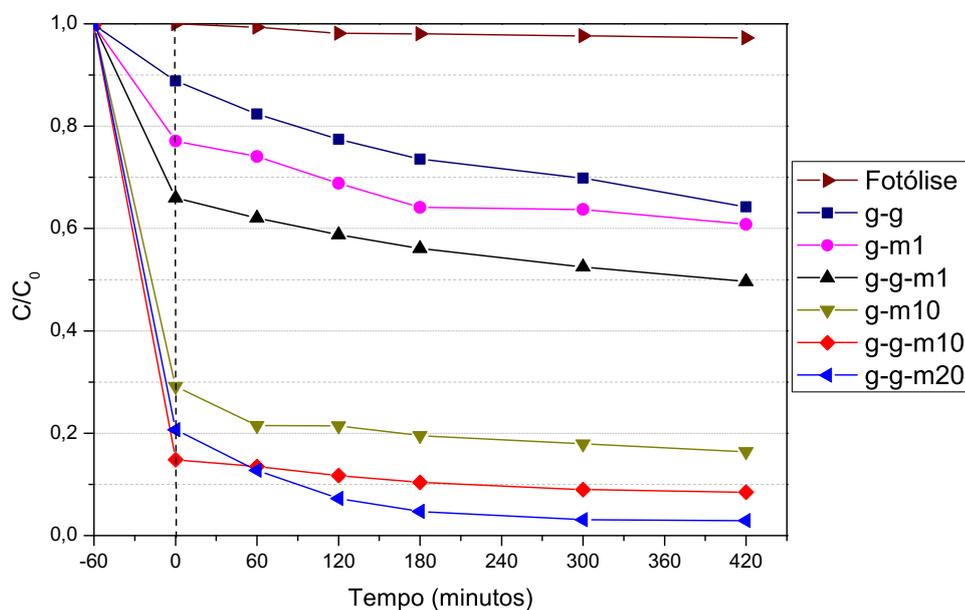
A Figura 39 revela que o MB não sofre quase nenhum efeito de fotólise nas condições utilizadas nos ensaios de fotodegradação. Já na presença dos fotocatalisadores (Figura 40), nota-se o forte decaimento da banda relacionada ao MB em todos os testes, mais acentuado para as heteroestruturas **g-m10**, **g-g-m10** e **g-g-m20**. Também é possível observar o deslocamento do λ_{max} da banda de maior intensidade após o começo da irradiação de luz, principalmente para os materiais **g-m1** e **g-g-m1**, comportamento também relatado para outros materiais de nitreto de carbono grafítico na literatura (CHANG *et al.*, 2013; LIU, Jinghai *et al.*, 2011). Utilizando os dados dos espectros UV-Vis durante os testes sob irradiação, foi determinada a taxa de remoção ($\frac{C}{C_0}$) de MB, em função do tempo.

Figura 41 – Taxa de remoção de MB em função do tempo para os testes sob radiação violeta.



Fonte: Autor (2021).

Figura 42 – Taxa de remoção de MB em função do tempo para os testes sob radiação azul.



Fonte: Autor (2021).

A Figura 41 mostra as curvas obtidas para a fotólise e para os fotocatalisadores nos ensaios sob radiação violeta, enquanto a Figura 42 ilustra as curvas para os testes sob radiação azul. As curvas individuais com os erros estimados são mostradas no Apêndice I. A Tabela 14 mostra os valores do comprimento de onda da luz necessária para emitir fótons com energia suficiente para a excitação eletrônica dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, calculados de acordo com a Equação de Planck: $h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$, onde $h\nu$ é a energia do fóton emitido, h a constante de Planck ($6,64 \times 10^{-34}$ J.s), c a velocidade da luz ($3,0 \times 10^8$ m s $^{-1}$) e λ o comprimento de onda incidente sobre a amostra.

Tabela 14 – Valores de comprimento de onda (λ) necessários para excitação eletrônica dos elétrons da VB para a CB nas heteroestruturas.

Heteroestrutura	λ (nm)
g-g	444
g-m1	429
g-m10	450
g-g-m1	438
g-g-m10	470
g-g-m20	490

Fonte: Autor (2021).

Todas as heteroestruturas mostraram a maior remoção de MB nos testes realizados sob radiação violeta, ou seja, com maior energia dos fótons. As espécies **g-m10**, **g-g-m10** e **g-g-m20** foram as que apresentaram as maiores porcentagens de

remoção, o que tem relação com a alta capacidade de adsorção de MB e também pode estar relacionado com os menores valores de *band gap* obtidos na Seção 4.4 para essas heteroestruturas. As curvas obtidas para o **g-m10** e o **g-g-m10** exibiram perfis similares em ambos os testes, com queda acentuada na concentração de MB nos primeiros 60 min (escuro), alterando pouco a porcentagem removida após esse período. Os demais fotocatalisadores apresentaram queda contínua de $\frac{C}{C_0}$ em função do tempo após o início da irradiação, tanto para a luz violeta quanto para a luz azul, com maior inclinação nos ensaios sob radiação violeta. O **g-g-m20** foi o que exibiu a maior taxa de remoção de MB nos dois ensaios, com 99,07 % sob luz violeta e 97,10% sob a luz azul. A porcentagem de MB removida no final dos testes pode ser observada na Tabela 15.

Tabela 15 – Porcentagem de MB removido do sistema após 480 min nos testes sob radiação nas regiões do violeta e do azul.

Radiação	Heteroestrutura (% de MB removido)					
	g-g	g-m1	g-g-m1	g-m10	g-g-m10	g-g-m20
Violeta	64,36	64,79	78,92	98,53	96,24	99,07
Azul	35,78	39,17	50,34	83,63	91,50	97,10

Fonte: Autor (2021).

A Tabela 15 e as Figura 41 e Figura 42 evidenciam a maior atividade fotocatalítica dos materiais sob radiação violeta, o que é coerente com os resultados obtidos por DRS referente às propriedades eletrônicas das heteroestruturas. Sob radiação de luz azul, todos os materiais apresentaram menor taxa de remoção, com a porcentagem de MB retirada do sistema pelas amostras **g-m10** e **g-g-m10** abaixo das suas capacidades de adsorção.

A quantidade de MB removida pelas amostras sob radiação violeta foi superior ao encontrado na literatura para o nitreto de carbono grafítico puro (XIN; MENG, 2013). Recentemente, diversos materiais derivados do $g-C_3N_4$ foram desenvolvidos a fim de aumentar a remoção de MB em sistemas aquosos. Comparados com os materiais encontrados com alta performance na remoção de MB, as heteroestruturas **g-m10**, **g-g-m10** e **g-g-m20** apresentaram maiores taxas de remoção nos testes sob radiação violeta, com o **g-g-m20** também exibindo melhores resultados sob radiação azul (WANG, H. *et al.*, 2018; FENG *et al.*, 2016; XIN; MENG, 2013).

As porcentagens de MB removido da solução pelas heteroestruturas após 360 min nos testes realizados no escuro, sob luz violeta e sob luz azul são observados na Tabela 16. A eficiência de fotodegradação dos materiais foi avaliada através da razão entre a quantidade de MB removida nos testes com radiação e a removida nos testes no escuro, denominadas como Razão V:E para o violeta e Razão A:E para o azul.

Tabela 16 – Valores da porcentagem de MB removido pelas heteroestruturas após 360 min, no escuro, sob radiação na região do violeta e sob radiação na região do azul, e as suas eficiências de fotodegradação (V:E e A:E).

Parâmetro	Heteroestrutura					
	g-g	g-m1	g-g-m1	g-m10	g-g-m10	g-g-m20
Escuro (E)	30,31%	31,58%	47,28%	89,22%	94,13%	84,57%
Violeta (V)	56,30%	59,19%	74,89%	98,14%	95,53%	98,38%
Azul (A)	30,32%	36,26%	47,52%	82,10%	91,03%	96,89%
Razão V:E	1,86	1,87	1,58	1,10	1,01	1,16
Razão A:E	1,00	1,15	1,01	0,92	0,97	1,15

Fonte: Autor (2021).

Os resultados indicam que o processo de adsorção e fotocatalise ocorrem combinados na remoção de MB do sistema. Todos os materiais tiveram a maior porcentagem de MB removida nos testes sob radiação violeta, sugerindo que o MB foi fotodegradado pelos materiais e que eles são ativos sob radiação na região do UV-Vis. Os fotocatalisadores que apresentaram maior eficiência de degradação foram o **g-g** e o **g-m1**, com valores mais altos do que o encontrado em outros estudos com materiais baseados no $g-C_3N_4$ (BAI *et al.*, 2020; WANG, Xunhe *et al.*, 2019).

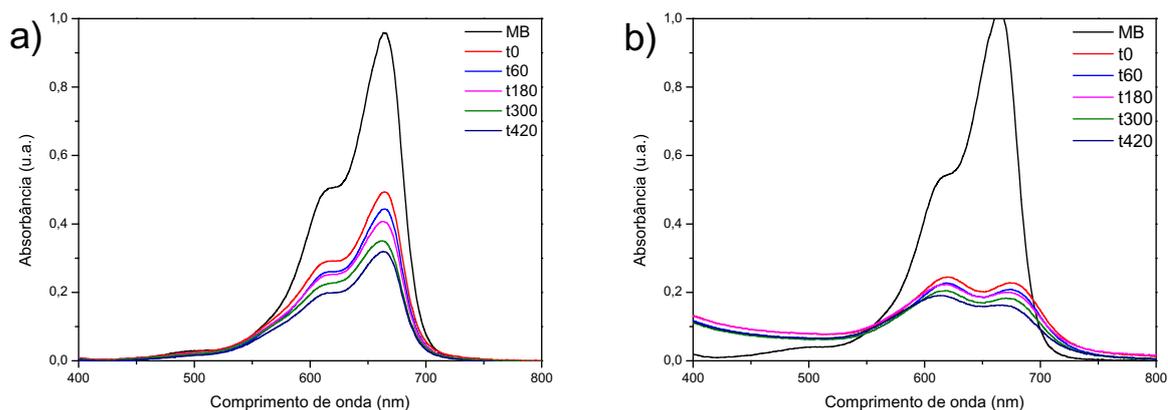
As Razões V:E mais baixas encontradas para o **g-m10**, **g-g-m10** e **g-g-m20** também estão relacionados com às suas capacidades de adsorção de MB. Apesar da alta adsorção, os materiais **g-m10** e **g-g-m20** apresentaram boas taxas de fotodegradação sob luz violeta, removendo quase que totalmente o MB da solução. Já o **g-g-m10**, exibiu Razão V:E muito baixa, impossibilitando a análise de sua capacidade de fotodegradar o MB.

Os valores de razão A:E mostram que os materiais exibiram menor atividade sob radiação azul. As espécies **g-g**, **g-m10**, **g-g-m1** e **g-g-m10** apresentaram razão A:E baixas, sugerindo que o MB removido nos testes sob radiação azul com essas amostras tenha sido adsorvido. As heteroestruturas **g-m1** e **g-g-m20** exibiram Razão A:E maior que 1,10, indicando a fotodegradação de MB. Entretanto, nota-se que para o **g-m1** a eficiência fotocatalítica diminui expressivamente, enquanto que o **g-g-m20** possui atividade fotocatalítica semelhante em ambas as radiações utilizadas. Este comportamento é coerente com os valores de *band gap* mostrados na Tabela 11. O E_g encontrado para o **g-g-m20** foi de 2,54 eV, o que indica atividade fotocatalítica em comprimentos de onda maiores que 450 nm (Tabela 14), emitido pela radiação LED azul. Já o **g-m1** exibiu E_g de 2,90 eV, se tornando ativo em comprimentos de onda menores que a radiação emitida pelo LED azul e maiores que pelo LED violeta ($\lambda = 395$ nm). Com exceção do **g-g-m10**, que possui a adsorção de MB mais alta deste trabalho, os valores de *band gap* encontrados para os demais materiais também indicaram atividade fotocatalítica em comprimentos de onda menores que 450 nm, o que pode explicar os resultados de fotoatividade obtidos.

4.6.1 Reúso dos fotocatalisadores

Também foram realizados testes de reúso dos fotocatalisadores **g-m1** e **g-g-m10** sob radiação de luz violeta para verificar se as propriedades de adsorção e fotodegradação de MB são mantidas após o primeiro ciclo de uso. Os espectros UV-Vis obtidos durante os testes de reúso são mostrados abaixo.

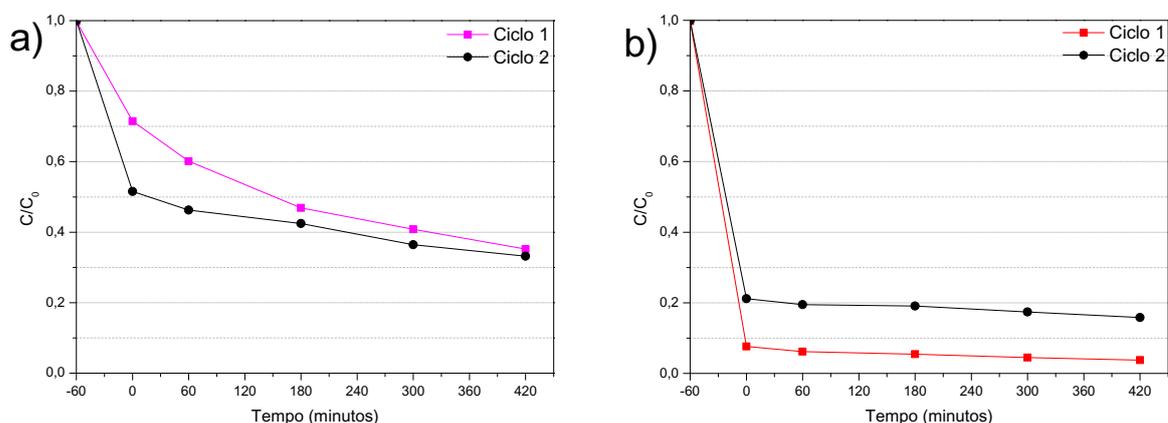
Figura 43 – Espectros de absorção obtidos durante os testes de reúso dos fotocatalisadores (a) **g-m1** e (b) **g-g-m10**.



Fonte: Autor (2021).

Nos espectros da Figura 43 também é possível observar o decaimento da banda relacionada ao MB em função do tempo para os dois fotocatalisadores. Para o **g-m1**, o decaimento ocorreu de maneira similar ao encontrado no primeiro ciclo, porém sem haver deslocamento do λ_{max} . Para o **g-g-m10** também é possível notar a semelhança com os resultados do primeiro ciclo, com absorção um pouco mais alta na região de 664 nm. Para avaliar a eficiência das heteroestruturas no segundo ciclo, a Figura 44 apresenta a taxa de remoção de MB, em função do tempo para os dois ciclos realizados sob radiação violeta para o **g-m1** e para o **g-g-m10**.

Figura 44 – Taxa de remoção de MB em função do tempo para os testes de reúso dos fotocatalisadores (a) **g-m1** e (b) **g-g-m10**.



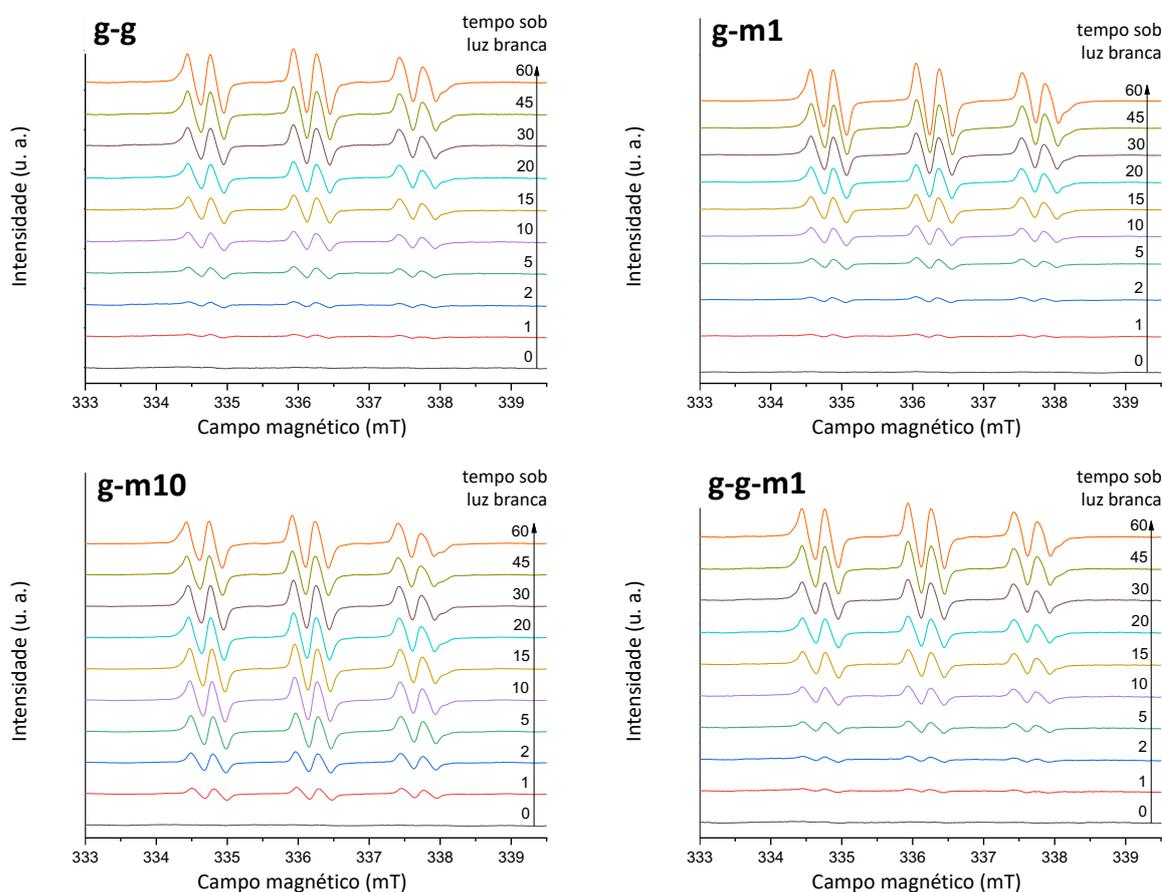
Fonte: Autor (2021).

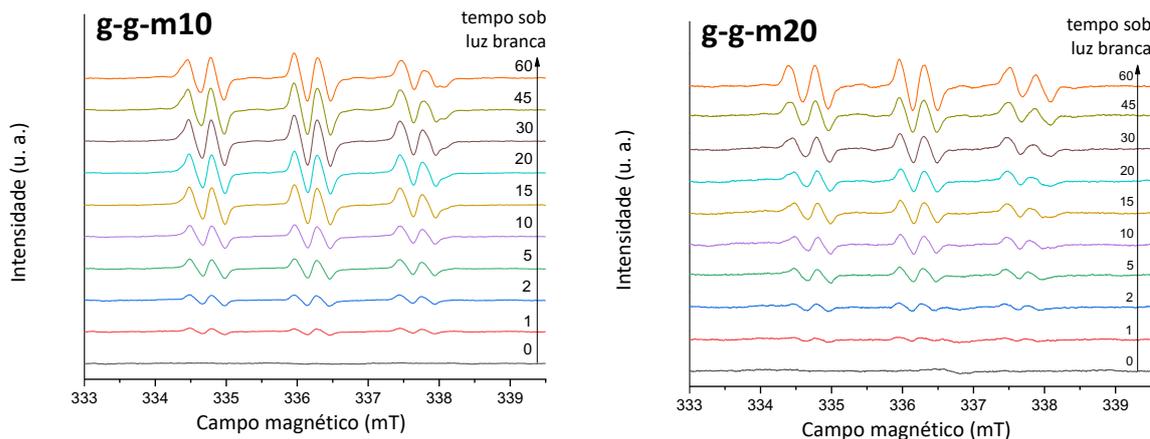
Para ambos os materiais, as curvas para o ciclo 2 possuem comportamento parecido com as obtidas no ciclo 1. Como esperado, a remoção de MB pelo **g-g-m10** também ocorre pelo processo de adsorção no segundo ciclo. A curva do ciclo 2 para **g-g-m10** apresentou o mesmo perfil que para o ciclo 1, com alta diminuição de $\frac{C}{C_0}$ no escuro e pouca variação após o início da radiação. Contudo, é possível observar uma queda de aproximadamente 15% na sua eficiência de remoção de MB, que pode estar relacionado com a presença de corante residual do primeiro ciclo. Para o **g-m1**, a quantidade total de MB removida nos ensaios foi muito próxima, o que indica a manutenção da eficiência na remoção do corante da solução após a primeira utilização.

4.7 ESTUDO DAS ESPÉCIES REATIVAS GERADAS PELAS HETEROESTRUTURAS SOB RADIAÇÃO DE LUZ BRANCA

A geração de espécies reativas ($\cdot\text{O}_2^-$ e $\cdot\text{OH}$) no processo de fotocatalise heterogênea foi estudada por meio de experimentos de armadilha de spin. A formação de radicais em função do tempo de radiação foi acompanhada pela técnica de espectroscopia de EPR. Os resultados para os testes com PBN são mostrados na Figura 45.

Figura 45 – Espectros de EPR em solução etanol/água (1:1) com PBN ($\approx 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) como capturador de radicais para todas as heteroestruturas sob radiação de luz branca LED em diferentes tempos (min).

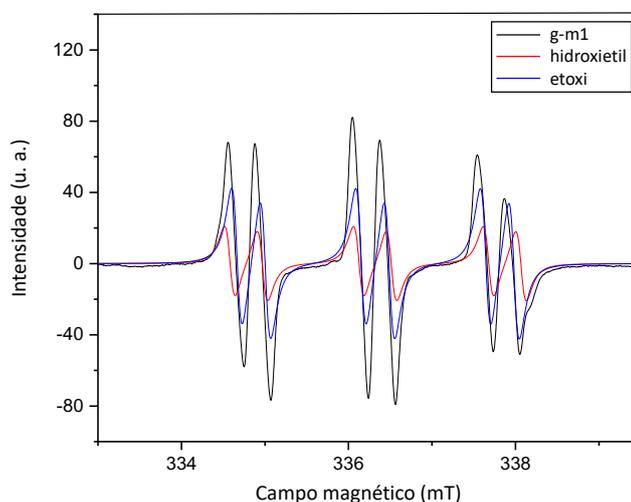




Fonte: Autor (2022).

Os espectros obtidos nos ensaios com PBN mostram que os materiais possuem comportamento semelhante na formação de radicais em função do tempo sob luz branca. Nota-se que no tempo 0 não há a aparição de sinais, indicando que nenhum radical é formado sem a incidência de radiação, e confirmando que nessas condições, a adsorção de solutos será responsável pela remoção de compostos dissolvidos em água. De forma geral, os sinais surgem nos primeiros minutos em que os fotocatalisadores são expostos à luz branca e se intensificam gradualmente com o aumento do tempo. Foram observados dois adutos de spin gerados com o PBN, sugerindo a formação de radicais $\bullet\text{OH}$ pelas heteroestruturas. Conforme apresentado na Figura 46, os adutos identificados nos espectros são relacionados aos radicais α -hidroxietil ($a_N = 1,55 \text{ mT}$, $a_H = 0,39 \text{ mT}$) e etoxi ($a_N = 1,49 \text{ mT}$, $a_H = 0,34 \text{ mT}$) (DELLA ROCCA *et al.*, 2021; FILHO *et al.*, 2021; SCHMALLEGGER; GESCHEIDT, 2018; QUINT *et al.*, 2016).

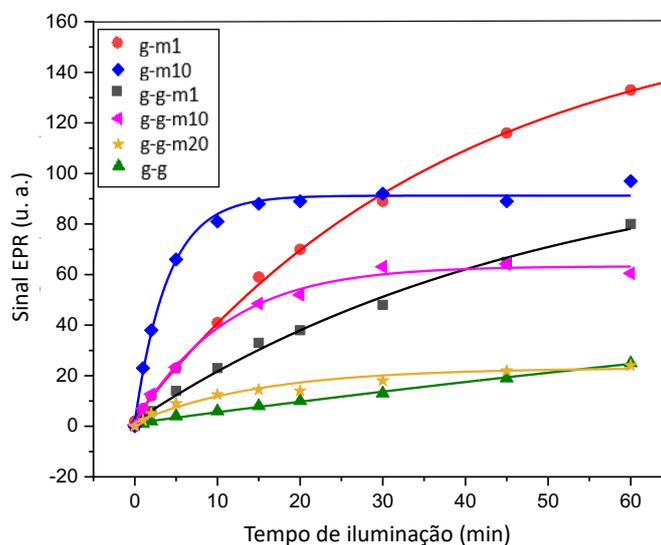
Figura 46 – Espectros de EPR com PBN ($\approx 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) como capturador de radicais para o **g-m1** após 60 min de irradiação de luz branca, e para os adutos hidroxietil e etoxi.



Fonte: Autor (2022).

A variação da intensidade dos sinais em função do tempo também foi estudada a fim de avaliar a cinética de formação dos radicais $\bullet\text{OH}$ (Figura 47).

Figura 47 – Intensidade dos sinais de EPR em função do tempo para os materiais nos experimentos com PBN ($\approx 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) como capturador de radicais.

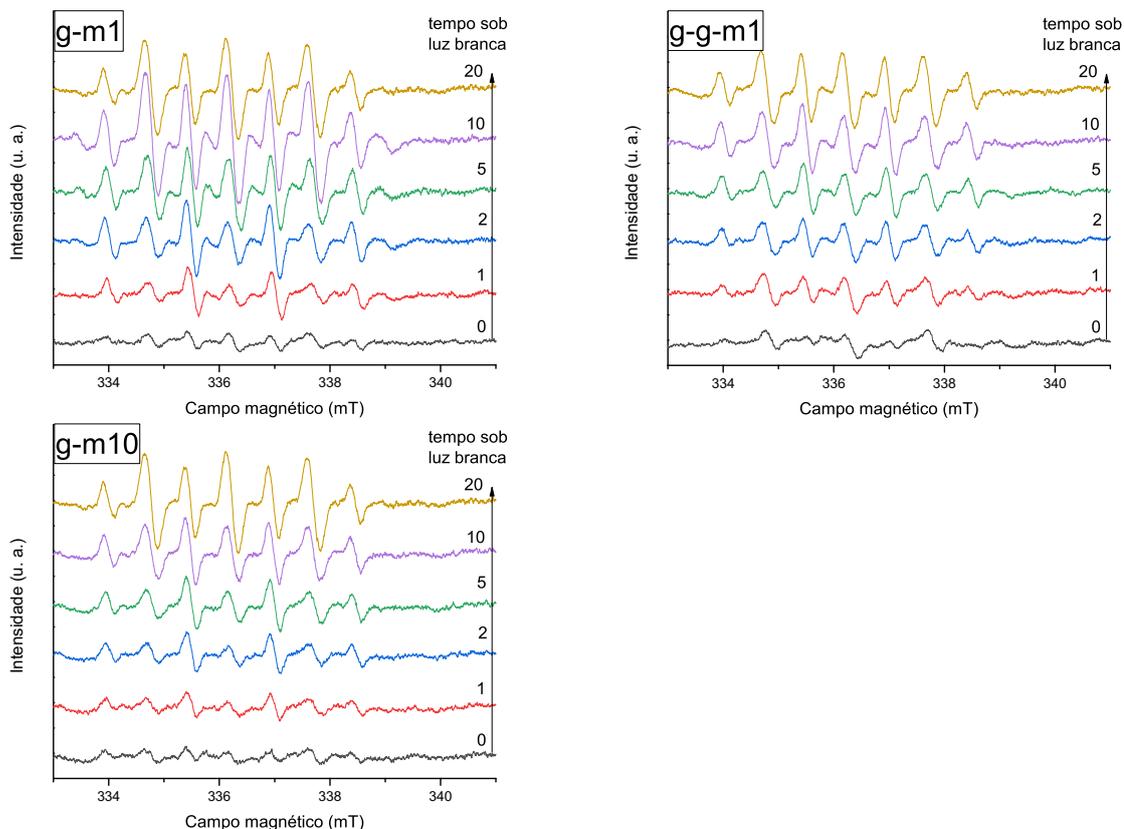


Fonte: Autor (2022).

As curvas da Figura 47 mostram dois padrões gerais na cinética de formação de radicais $\bullet\text{OH}$ sob iluminação branca para as heteroestruturas. Para o **g-m10**, o **g-g-m10** e o **g-g-m20** são observadas cinéticas similares, com rápida subida, entrando em regime de saturação na sequência. Já os fotocatalisadores **g-g**, **g-m1** e **g-g-m1** apresentam subida mais contínua, não indicando regime de saturação em 60 min. O **g-m1** foi o fotocatalisador que apresentou a melhor eficiência na formação de radicais hidroxila, o que pode ser relacionado com a maior eficiência fotocatalítica obtida para esse material nos testes com MB. Além disso, o melhor desempenho na formação de radicais $\bullet\text{OH}$ para os fotocatalisadores **g-m1** e **g-m10** indicam que a presença de grafeno nas heteroestruturas pode diminuir a capacidade de formação dessas espécies.

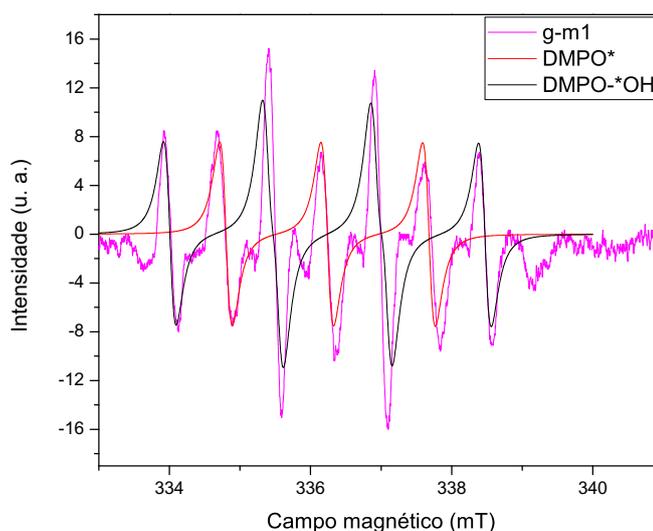
Os ensaios com DMPO foram realizados para os fotocatalisadores **g-m1**, **g-g-m1** e **g-m10**. A Figura 48 mostra que os materiais também tiveram comportamento similar com DMPO. Nota-se que no escuro (tempo 0), há a aparição de sinais de baixa intensidade, que aumentam gradualmente em função do tempo sob radiação, de forma mais rápida que com PBN. Assim como nos experimentos com PBN, foi observada a formação de dois adutos de DMPO pelos fotocatalisadores sob iluminação de luz branca. Os dois adutos foram identificados como DMPO^* e $\text{DMPO}^{\bullet\text{OH}}$ (DELLA ROCCA *et al.*, 2021; SILVA, I. F. *et al.*, 2021), conforme observado na Figura 49, dando mais um indicativo da geração de radicais $\bullet\text{OH}$ pelas heteroestruturas.

Figura 48 – Espectros de EPR em solução aquosa com DMPO ($\approx 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) sob radiação de luz branca LED em diferentes tempos (min).



Fonte: Autor (2022).

Figura 49 – Espectros de EPR com DMPO ($\approx 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) como capturador de radicais para o **g-m1** após 20 min de irradiação de luz branca e para os adutos DMPO* e DMPO-*OH.

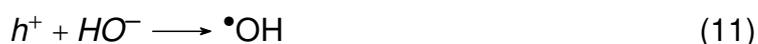
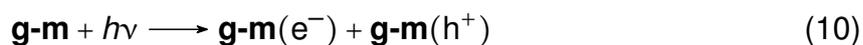


Fonte: Autor (2022).

Como não houve indícios da formação de $\text{DMPO}^-\text{O}_2^-$ nos testes, não foi possível verificar a geração radicais $^{\bullet}\text{O}_2^-$ pelos materiais. Contudo, isso pode estar relacionado

com a instabilidade de adutos DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ em água, que se transformam rapidamente em adutos de hidroxila (GONÇALVES *et al.*, 2019).

Com base nos resultados obtidos e em outros estudos com materiais de tri-s-triazina (FAN *et al.*, 2021; YU LIU; LI, J., 2021; WANG, Xunhe *et al.*, 2019), uma possível rota de fotodegradação de MB pelas heteroestruturas foi proposta. Conforme estimado na técnica de DRS, as energias de *band gap* dos fotocatalisadores apresentaram valores entre 2,54 eV e 2,90 eV, sugerindo que pares elétron-buraco são gerados quando os materiais absorvem radiação de luz visível (WANG, Xunhe *et al.*, 2019) (Equação 10). Com isso, radicais $\cdot\text{OH}$ podem ser formados (Equação 11) a partir de íons HO^- presentes na água e dos buracos acumulados na banda de valência dos fotocatalisadores (FAN *et al.*, 2021; WANG, Xunhe *et al.*, 2019). É bem conhecido que radicais hidroxila possuem atividade oxidativa consideravelmente superior a de outros radicais, como o superóxido, para degradar poluentes orgânicos em solução aquosa (FAN *et al.*, 2021; WANG, Xunhe *et al.*, 2019; XIN; MENG, 2013). Assim, a fotodegradação de MB pelos materiais deste trabalho foi atribuída a reações de oxidação entre o corante orgânico e radicais $\cdot\text{OH}$ (Equação 12).



5 CONCLUSÕES

No presente trabalho foram desenvolvidos seis fotocatalisadores baseados em espécies de tri-s-triazina com atividade em comprimentos de onda na região do visível. Os materiais foram produzidos sem a adição de metais, utilizando como precursores g-C₃N₄, melem e MTA, sintetizados previamente, além de nanopartículas de grafeno, em diferentes composições e proporções mássicas. Os resultados de caracterização das espécies precursoras mostraram que esses compostos foram obtidos com sucesso, conforme a rota sintética proposta.

A metodologia empregada para a obtenção de heteroestruturas com unidades de MTI incorporadas a espécies de tri-s-triazina se mostrou eficiente nas proporções mássicas de melem e MTA utilizadas. De acordo com os resultados, as heteroestruturas **g-C₃N₄-MTI** e **g-C₃N₄-grafeno-MTI** são formadas por camadas de MTI, de g-C₃N₄ e de outras espécies de tri-s-triazina, como o melem e seus oligômeros. A presença e a interação de grafeno nos materiais **g-C₃N₄-grafeno** e **g-C₃N₄-grafeno-MTI** também pôde ser confirmada a partir das análises realizadas.

Conforme esperado, a quantidade de unidades de MTI nas heteroestruturas está diretamente ligada a proporção de MTA utilizada nas sínteses, e influencia diretamente nas propriedades físico-químicas dos materiais. Foi observado que o aumento da proporção de MTI causa a diminuição do valor de energia de *band gap*, a formação de camadas mais condensadas e o aumento da área superficial específica, características que podem melhorar o desempenho do fotocatalisador.

A atividade fotocatalítica dos materiais foi medida através da descolorização de azul de metileno em solução aquosa. A remoção de MB foi avaliada empregando testes no escuro, para averiguar a adsorção, e sob radiação nas regiões do violeta ($\lambda = 395$ nm) e do azul ($\lambda = 450$ nm). As heteroestruturas com as maiores porcentagens de MTI (**g-m10**, **g-g-m10** e **g-g-m20**) foram as que exibiram a maior remoção em todos os ensaios, o que está associado à alta capacidade de adsorção de MB desses materiais. Por outro lado, o fotocatalisador que obteve a maior eficiência de degradação fotocatalítica sob luz visível foi o **g-C₃N₄-MTI** com a menor proporção de MTI (**g-m1**).

Todos os fotocatalisadores apresentaram a maior remoção de MB sob irradiação violeta, confirmando que os materiais são ativos sob radiação visível. Contudo, foi constatada a redução da eficiência fotocatalítica dos materiais sob radiação azul. O único fotocatalisador que exibiu resposta similar em ambas as radiações foi o **g-C₃N₄-grafeno-MTI** com a maior porcentagem de MTI (**g-g-m20**). Esta heteroestrutura apresentou a maior remoção total de MB nos testes sob as radiações azul e violeta com 97,10% e 99,07%, respectivamente. De fato, a energia de *band gap* encontrada para o **g-g-m20** (2,54 eV) foi a menor entre os compostos obtidos, o que pode explicar os comportamentos observados.

Além disso, a formação de espécies reativas pelas heteroestruturas sob radiação foi verificada por meio de experimentos de armadilha de spin, utilizando o PBN e o DMPO como capturadores de radicais. Os resultados indicaram a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) quando os materiais são irradiados por luz branca nos testes com ambos capturadores. Assim, a fotodegradação de MB pelos materiais produzidos neste trabalho foi atribuída à reações de oxidação entre o corante orgânico e radicais $\cdot\text{OH}$.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a eficiência dos materiais em um maior número de ciclos de fotodegradação.
- Caracterizar os fotocatalisadores após os ensaios de fotodegradação verificar se há presença de MB nas heteroestruturas.
- Realizar testes para outras aplicações fotocatalíticas.
- Aplicar os materiais desenvolvidos na fotodegradação de poluentes presentes em meio gasoso, como o NOx.
- Estudar a heteroestrutura **g-C₃N₄-grafeno-MTI** com maiores proporções mássicas de MTI.
- Desenvolver novas heteroestruturas com g-C₃N₄ e unidades de MTI, empregando outras espécies carbonosas.

REFERENCIAS

ABREU, Flávio J. M.; LIMA, Maria J. S.; DA SILVA, Douglas S.; DIAS, Thiago M. L.; DA SILVA, Wilson A.; DE MELO, Marcela G. M. B. M. V. C. F.; CORREIA, Juliana M.; DE MELO, Etelino J. M. V. C. F. Brazilian Journal of Development Estudo de propriedades fotocatalíticas de nanopartículas de ZnO com diferentes dopantes Study of photocatalytical properties of nanoparticles of ZnO with different dopants. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 3, p. 21574–21596, 2021. ISSN 2525-8761. DOI: 10.34117/bjdv7n3-054.

ADAMSON, George A.; REES, Charles W. Towards the total synthesis of cyclo[n]carbons and the generation of cyclo[6]carbon. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1**, The Royal Society of Chemistry, n. 13, p. 1535–1543, 1996. ISSN 1364-5463. DOI: 10.1039/P19960001535.

AHMED, Syed N.; HAIDER, Waseem. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 29, n. 34, p. 342001, 2018. ISSN 0957-4484. DOI: 10.1088/1361-6528/AAC6EA.

AMORIM, André L. **Liberção fotoinduzida de monóxido de carbono: novas perspectivas no design de compostos carbonílicos metálicos**. 2020. F. 216. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

AMORIM, Suélen M. **Desenvolvimento de tintas fotocatalíticas com estabilidade aumentada utilizando fotocatalisadores à base de microesferas de dióxido de titânio**. 2017. F. 126. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

BAI, Wending; YANG, Xiaogang; DU, Xiaolin; QIAN, Zhouqi; ZHANG, Yong; LIU, Lin; YAO, Juming. Robust and recyclable macroscopic g-C₃N₄/cellulose hybrid photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, North-Holland, v. 504, p. 144179, 2020. ISSN 0169-4332. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2019.144179.

BRASLAVSKY, Silvia E.; BRAUN, André M.; CASSANO, Alberto E.; EMELINE, Alexei V.; LITTER, Marta I.; PALMISANO, Leonardo; PARMON, Valentin N.; SERPONE, Nick. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC recommendations 2011). **Pure and Applied Chemistry**, De Gruyter, v. 83,

n. 4, p. 931–1014, 2011. ISSN 00334545. DOI:
10.1351/PAC-REC-09-09-36/MACHINEREADABLECITATION/RIS.

CAUX, Marine; FINA, Federica; IRVINE, John T. S.; IDRIS, Hicham; HOWE, Russell. Impact of the annealing temperature on Pt/g-C₃N₄ structure, activity and selectivity between photodegradation and water splitting. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 287, p. 182–188, 2017. ISSN 0920-5861. DOI: 10.1016/J.CATTOD.2016.11.007.

CHANG, Fei; XIE, Yunchao; LI, Chenlu; CHEN, Juan; LUO, Jieru; HU, Xuefeng; SHEN, Jiaowen. A facile modification of g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic activity for degradation of methylene blue. **Applied Surface Science**, North-Holland, v. 280, p. 967–974, 2013. ISSN 0169-4332. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2013.05.127.

CHEN, Zhongshan; ZHANG, Sai; LIU, Yang; ALHARBI, Njud S.; RABAH, Samar O.; WANG, Suhua; WANG, Xiangxue. Synthesis and fabrication of g-C₃N₄-based materials and their application in elimination of pollutants. **Science of The Total Environment**, Elsevier, v. 731, p. 139054, 2020. ISSN 0048-9697. DOI:
10.1016/J.SCITOTENV.2020.139054.

CHIDHAMBARAM, Natarajan; RAVICHANDRAN, Kulandaivelu. Single step transformation of urea into metal-free g-C₃N₄ nanoflakes for visible light photocatalytic applications. **Materials Letters**, North-Holland, v. 207, p. 44–48, 2017. ISSN 0167-577X. DOI: 10.1016/J.MATLET.2017.07.040.

CHU, Sheng; WANG, Cuicui; FENG, Jianyong; WANG, Ying; ZOU, Zhigang. Melem: A metal-free unit for photocatalytic hydrogen evolution. **Science Direct**, Elsevier Ltd, v. 39, n. 25, p. 13519–13526, 2014. ISSN 03603199. DOI:
10.1016/j.ijhydene.2014.02.052.

CORREIA, Evandro S.; DANTAS, Jeânderson M.; ANDRADE, José E. Considerações acerca dos conceitos de condutores, isolantes e semicondutores nos livros de Ensino Médio sob um olhar da teoria de bandas de energia Considerations on the concepts of conductors, insulators and semiconductors in High School books under a look at energy banding theory. **Scientia Plena**, v. 13, n. 1, 2017. DOI:
10.14808/sci.plena.2017.012716.

DELLA ROCCA, Daniela G.; VICTÓRIA, Henrique F. V.; MOURA-NICKEL, Camilla D.; SCARATTI, Gidiane; KRAMBROCK, Klaus; DE NONI, Agenor; VILAR, Vítor J. P.; JOSÉ, Humberto J.; MOREIRA, Regina F.P.M. Peroxidation and photo-peroxidation of

pantoprazole in aqueous solution using silver molybdate as catalyst. **Chemosphere**, Pergamon, v. 262, p. 127671, 2021. ISSN 0045-6535. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.127671.

DVORANOVÁ, Dana; MAZÚR, Milan; PAPAILIAS, Ilias; GIANNAKOPOULOU, Tatiana; TRAPALIS, Christos; BREZOVÁ, Vlasta. EPR Investigations of G-C₃N₄/TiO₂ Nanocomposites. **Catalysts**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 8, n. 2, p. 47, 2018. DOI: 10.3390/CATAL8020047.

FAN, Guang; MA, Zhanying; LI, Xiaobo; DENG, Lingjuan. Coupling of Bi₂O₃ nanoparticles with g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue. **Ceramics International**, Elsevier, v. 47, n. 4, p. 5758–5766, 2021. ISSN 0272-8842. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2020.10.162.

FENG, Jing; CHEN, Tingting; LIU, Shenna; ZHOU, Qihang; REN, Yueming; LV, Yanzhuo; FAN, Zhuangjun. Improvement of g-C₃N₄ photocatalytic properties using the Hummers method. **Journal of Colloid and Interface Science**, Academic Press, v. 479, p. 1–6, 2016. ISSN 0021-9797. DOI: 10.1016/J.JCIS.2016.06.040.

FERREIRA, Ivete V. L.; DANIEL, Luiz A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, v. 9, n. 4, p. 335–342, 2004. ISSN 1413-4152. DOI: 10.1590/S1413-41522004000400011.

FILHO, José B. G.; RIOS, Regiane D. F.; BRUZIQUESI, Carlos G. O.; FERREIRA, Daniele C.; VICTÓRIA, Henrique F. V.; KRAMBROCK, Klaus; PEREIRA, Márcio C.; OLIVEIRA, Luiz C. A. A promising approach to transform levulinic acid into γ -valerolactone using niobic acid photocatalyst and the accumulated electron transfer technique. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 285, p. 119814, 2021. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/J.APCATB.2020.119814.

FOWLER, Patrick W.; LILLINGTON, Mark. Mellitic Trianhydride, C₁₂O₉: The Aromatic Oxide of Carbon†. **Journal of Chemical Information and Modeling**, American Chemical Society, v. 47, n. 3, p. 905–908, 2007. DOI: 10.1021/CI600547N.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972. ISSN 00280836. DOI: 10.1038/238037a0.

GAYA, Umar I.; ABDULLAH, Abdul H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, Elsevier, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2008. ISSN 1389-5567. DOI:

10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2007.12.003.

GE, Feiyue; HUANG, Shuquan; YAN, Jia; JING, Liquan; CHEN, Feng; XIE, Meng; XU, Yuanguo; XU, Hui; LI, Huaming. Sulfur promoted $n-\pi^*$ electron transitions in thiophene-doped $g-C_3N_4$ for enhanced photocatalytic activity. **Chinese Journal of Catalysis**, Elsevier, v. 42, n. 3, p. 450–459, 2021. ISSN 1872-2067. DOI:

10.1016/S1872-2067(20)63674-9.

GONÇALVES, Bruno S. *et al.* Solvent effect on the structure and photocatalytic behavior of TiO_2 -RGO nanocomposites. **Journal of Materials Research**, Cambridge University Press, v. 34, n. 23, p. 3918–3930, 2019. ISSN 0884-2914. DOI:

10.1557/JMR.2019.342.

GUO, Xiaoyan; LI, Qilin; ZHANG, Man; LONG, Mingce; KONG, Lulu; ZHOU, Qixing; SHAO, Huaiqi; HU, Wanli; WEI, Tingting. Enhanced photocatalytic performance of N-nitrosodimethylamine on TiO_2 nanotube based on the role of singlet oxygen. **Chemosphere**, Pergamon, v. 120, p. 521–526, 2015. ISSN 0045-6535. DOI:

10.1016/J.CHEMOSPHERE.2014.09.002.

HAO, Qiang; HAO, Simeng; NIU, Xiuxiu; LI, Xun; CHEN, Daimei; DING, Hao. Enhanced photochemical oxidation ability of carbon nitride by $\pi-\pi$ stacking interactions with graphene. **Chinese Journal of Catalysis**, Elsevier, v. 38, n. 2, p. 278–286, 2017. ISSN 1872-2067. DOI: 10.1016/S1872-2067(16)62561-5.

HASIJA, Vasudha *et al.* Advanced activation of persulfate by polymeric $g-C_3N_4$ based photocatalysts for environmental remediation: A review. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier, v. 413, p. 125324, 2021. ISSN 0304-3894. DOI:

10.1016/J.JHAZMAT.2021.125324.

HU, Meng; SHU, Jianhua; XU, Longjun; LIU, Chenglun; FENG, Qi. A novel nonmetal intercalated high crystalline $g-C_3N_4$ photocatalyst for efficiency enhanced H_2 evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, Pergamon, 2022. ISSN 0360-3199. DOI:

10.1016/J.IJHYDENE.2022.01.227.

HUANG, Chaoning *et al.* Construction of melem/g-C₃N₄/vermiculite hybrid photocatalyst with sandwich structure. **Applied Clay Science**, Elsevier, v. 213, p. 106242, 2021. ISSN 0169-1317. DOI: 10.1016/J.CLAY.2021.106242.

HUANG, Yan; WANG, Yanjie; BI, Yiqing; JIN, Jiarui; EHSAN, Muhammad F.; FU, Min; HE, Tao. Preparation of 2D hydroxyl-rich carbon nitride nanosheets for photocatalytic reduction of CO₂. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 42, p. 33254–33261, 2015. DOI: 10.1039/C5RA04227E.

IBAD, Muhammad F.; KOSSLICK, Hendrik; TOMM, Jens W.; FRANK, Markus; SCHULZ, Axel. Impact of the crystallinity of mesoporous polymeric graphitic carbon nitride on the photocatalytic performance under UV and visible light. **Microporous and Mesoporous Materials**, Elsevier, v. 254, p. 136–145, 2017. ISSN 1387-1811. DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2017.04.052.

ISO. **10.678: Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue**. [S./]: Geneva: INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2010. P. 12. Disponible em: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:10678:ed-1:v1:en>.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8., 2007. DOI: <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

JÜRGENS, Barbara; IRRAN, Elisabeth; SENKER, Jürgen; KROLL, Peter; MÜLLER, Helen; SCHNICK, Wolfgang. Melem (2,5,8-triamino-tri-s-triazine), an important intermediate during condensation of melamine rings to graphitic carbon nitride: synthesis, structure determination by X-ray powder diffractometry, solid-state NMR, and theoretical studies. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society, v. 125, n. 34, p. 10288–10300, 2003. DOI: 10.1021/JA0357689.

KHAN, Hayat; RIGAMONTI, Marco G.; PATIENCE, Gregory S.; BOFFITO, Daria C. Spray dried TiO₂/WO₃ heterostructure for photocatalytic applications with residual activity in the dark. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 226, p. 311–323, 2018. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/J.APCATB.2017.12.049.

KHAN, Muhammad A.; MUTAHIR, Sadaf; WANG, Fengyun; LEI, Wu; XIA, Mingzhu; ZHU, Sidi. Facile one-step economical methodology of metal free g-C₃N₄ synthesis with remarkable photocatalytic performance under visible light to degrade trans-resveratrol. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier B.V., v. 367, p. 293–303, 2019. ISSN 18733336. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.12.095.

KOFUJI, Yusuke; ISOBE, Yuki; SHIRAISHI, Yasuhiro; SAKAMOTO, Hirokatsu; ICHIKAWA, Satoshi; TANAKA, Shunsuke; HIRAI, Takayuki. Hydrogen Peroxide Production on a Carbon Nitride–Boron Nitride-Reduced Graphene Oxide Hybrid Photocatalyst under Visible Light. **ChemCatChem**, John Wiley & Sons, Ltd, v. 10, n. 9, p. 2070–2077, 2018. ISSN 1867-3899. DOI: 10.1002/CCTC.201701683.

KOFUJI, Yusuke; ISOBE, Yuki; SHIRAISHI, Yasuhiro; SAKAMOTO, Hirokatsu; TANAKA, Shunsuke; ICHIKAWA, Satoshi; HIRAI, Takayuki. Carbon Nitride–Aromatic Diimide–Graphene Nanohybrids: Metal-Free Photocatalysts for Solar-to-Hydrogen Peroxide Energy Conversion with 0.2% Efficiency. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society, v. 138, n. 31, p. 10019–10025, 2016. DOI: 10.1021/JACS.6B05806.

KOFUJI, Yusuke; OHKITA, Satoshi; SHIRAISHI, Yasuhiro; SAKAMOTO, Hirokatsu; ICHIKAWA, Satoshi; TANAKA, Shunsuke; HIRAI, Takayuki. Mellitic Triimide-Doped Carbon Nitride as Sunlight-Driven Photocatalysts for Hydrogen Peroxide Production. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v. 5, n. 8, p. 6478–6485, 2017. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b00575.

KUMAR, Pawan *et al.* C₃N₅: A Low Bandgap Semiconductor Containing an Azo-Linked Carbon Nitride Framework for Photocatalytic, Photovoltaic and Adsorbent Applications. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society, v. 141, n. 13, p. 5415–5436, 2019. ISSN 15205126. DOI: doi.org/10.1021/jacs.9b00144.

LAKHI, Kripal S.; PARK, Dae-Hwan; AL-BAHILY, Khalid; CHA, Wangsoo; VISWANATHAN, Balasubramanian; CHOY, Jin-Ho; VINU, Ajayan. Mesoporous carbon nitrides: synthesis, functionalization, and applications. **Chemical Society Reviews**, The Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 1, p. 72–101, 2017. ISSN 1460-4744. DOI: 10.1039/C6CS00532B.

LAN, Huachun; LI, Lili; LIU, Huijuan; AN, Xiaoqiang; LIU, Fei; CHEN, Cuibai; QU, Jiuhui. Melem-based derivatives as metal-free photocatalysts for simultaneous

reduction of Cr(VI) and degradation of 5-Sulfosalicylic acid. **Journal of Colloid and Interface Science**, Academic Press, v. 507, p. 162–171, 2017. ISSN 0021-9797. DOI: 10.1016/J.JCIS.2017.07.099.

LEI, Lin; WANG, Weijia; SHANG, Yanyan; LI, Jin; YADAV, Arun K.; WANG, Han; LI, Qiang; FAN, Huiqing. Tailoring chemical structures and intermolecular interactions of melem intermediates for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution of g-C₃N₄. **Applied Surface Science**, North-Holland, v. 563, p. 150384, 2021. ISSN 0169-4332. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2021.150384.

LEI, Renbo *et al.* Single-crystalline melem (C₆N₁₀H₆) nanorods: a novel stable molecular crystal photocatalyst with modulated charge potentials and dynamics. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 21, p. 13234–13241, 2019. ISSN 20507496. DOI: 10.1039/C9TA02556A.

LI, Fan; TANG, Mei; LI, Tong; ZHANG, Lili; HU, Chun. Two-dimensional graphene/g-C₃N₄ in-plane hybrid heterostructure for enhanced photocatalytic activity with surface-adsorbed pollutants assistant. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 268, p. 118397, 2020. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/J.APCATB.2019.118397.

LI, Yuanyuan; FANG, Yu; CAO, Zhenlei; LI, Najun; CHEN, Dongyun; XU, Qingfeng; LU, Jianmei. Construction of g-C₃N₄/PDI@MOF heterojunctions for the highly efficient visible light-driven degradation of pharmaceutical and phenolic micropollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 250, p. 150–162, 2019. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/J.APCATB.2019.03.024.

LI, Yuhan; SUN, Yanjuan; DONG, Fan; HO, Wing K. Enhancing the photocatalytic activity of bulk g-C₃N₄ by introducing mesoporous structure and hybridizing with graphene. **Journal of Colloid and Interface Science**, Academic Press Inc., v. 436, p. 29–36, 2014. ISSN 10957103. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.09.004.

LINH, Pham H.; DO CHUNG, Pham; VAN KHIEN, Nguyen; OANH, Le T. M.; THU, Vu T.; BACH, Ta N.; HANG, Lam T.; HUNG, Nguyen M.; LAM, Vu D. A simple approach for controlling the morphology of g-C₃N₄ nanosheets with enhanced photocatalytic properties. **Diamond and Related Materials**, Elsevier, v. 111, p. 108214, 2021. ISSN 0925-9635. DOI: 10.1016/J.DIAMOND.2020.108214.

- LIU, Jing; HAN, Diandian; CHEN, Pengjing; ZHAI, Lipeng; WANG, Yanjie; CHEN, Weihua; MI, Liwei; YANG, Liping. Positive roles of Br in g-C₃N₄/PTCDI-Br heterojunction for photocatalytic degrading chlorophenols. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 418, p. 129492, 2021. ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/J.CEJ.2021.129492.
- LIU, Jinghai; ZHANG, Tiekai; WANG, Zhichao; DAWSON, Graham; CHEN, Wei. Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry**, The Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 38, p. 14398–14401, 2011. ISSN 1364-5501. DOI: 10.1039/C1JM12620B.
- LIU, Nan *et al.* From triazine to heptazine: origin of graphitic carbon nitride as a photocatalyst. **ACS Omega**, American Chemical Society, v. 5, n. 21, p. 12557–12567, 2020. DOI: 10.1021/ACSOMEGA.0C01607.
- LIU, Shizhen; SUN, Hongqi; O'DONNELL, Kane; ANG, H. M.; TADE, Moses O.; WANG, Shaobin. Metal-free melem/g-C₃N₄ hybrid photocatalysts for water treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, Academic Press, v. 464, p. 10–17, 2016. ISSN 0021-9797. DOI: 10.1016/J.JCIS.2015.11.003.
- LÓPEZ, Rosendo; GÓMEZ, Ricardo. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Springer, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2011. ISSN 1573-4846. DOI: 10.1007/S10971-011-2582-9.
- LU, Zhenzhen; LIU, Dong; ZHOU, Jianting; DONG, Fan. Lower treating temperature leading to higher air purification activity. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 314, p. 640–649, 2017. ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/J.CEJ.2016.12.026.
- LV, Hualiang; ZHANG, Haiqian; JI, Guangbin. Development of Novel Graphene/g-C₃N₄ Composite with Broad-Frequency and Light-Weight Features. **Particle & Particle Systems Characterization**, John Wiley & Sons, Ltd, v. 33, n. 9, p. 656–663, 2016. ISSN 1521-4117. DOI: 10.1002/PPSC.201600065.
- MA, Xinguo; WEI, Yang; WEI, Zhen; HE, Hua; HUANG, Chuyun; ZHU, Yongfa. Probing π - π stacking modulation of g-C₃N₄/graphene heterojunctions and corresponding role of graphene on photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**,

Academic Press, v. 508, p. 274–281, 2017. ISSN 0021-9797. DOI: 10.1016/J.JCIS.2017.08.037.

MAEDA, Kazuhiko; AN, Daehyeon; KURIKI, Ryo; LU, Daling; ISHITANI, Osamu. 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 Journal of Organic Chemistry**, Beilstein-Institut, v. 14, n. 1, p. 1806–1812, 2018. ISSN 1860-5397. DOI: 10.3762/BJOC.14.153.

MAJDOUB, Mohammed; ANFAR, Zakaria; AMEDLOUS, Abdallah. Emerging Chemical Functionalization of g-C₃N₄: Covalent/Noncovalent Modifications and Applications. **ACS Nano**, American Chemical Society, v. 14, n. 10, p. 12390–12469, 2020. DOI: 10.1021/ACSNANO.0C06116.

MAKOWSKI, Sophia J.; KÖSTLER, Pia; SCHNICK, Wolfgang. Formation of a hydrogen-bonded heptazine framework by self-assembly of melem into a hexagonal channel structure. **Chemistry – A European Journal**, John Wiley & Sons, Ltd, v. 18, n. 11, p. 3248–3257, 2012. ISSN 1521-3765. DOI: 10.1002/CHEM.201103527.

MAMBA, Gcina; MISHRA, Ajay K. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 198, p. 347–377, 2016. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/J.APCATB.2016.05.052.

MILLER, Thomas S.; JORGE, Ana B.; SUTER, Theo M.; SELLA, Andrea; CORÀ, Furio; MCMILLAN, Paul F. Carbon nitrides: synthesis and characterization of a new class of functional materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, The Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 24, p. 15613–15638, 2017. ISSN 1463-9084. DOI: 10.1039/C7CP02711G.

MISHRA, Amit; MEHTA, Akansha; BASU, Soumen; SHETTI, Nagaraj P.; REDDY, Kakarla Raghava; AMINABHAVI, Tejraj M. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based metal-free photocatalysts for water splitting: A review. **Carbon**, Pergamon, v. 149, p. 693–721, 2019. ISSN 0008-6223. DOI: 10.1016/J.CARBON.2019.04.104.

OHAMA, Y.; Gemert D. V. **Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials. State-of-the-art Report of the RILEM Technical Committee 194-TDP**. [S.l.]: Springer, 2011. P. 1. ISBN 978-94-007-1296-6.

PAPAILIAS, Ilias; GIANNAKOPOULOU, Tatiana; TODOROVA, Nadia; DEMOTIKALI, Dimitra; VAIMAKIS, Tiverios C.; TRAPALIS, Christos C. Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄. **Applied Surface Science**, North-Holland, v. 358, p. 278–286, 2015. ISSN 0169-4332. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2015.08.097.

PATNAIK, Sulagna; BEHERA, Arjun; PARIDA, Kulamani. A review on g-C₃N₄/graphene nanocomposites: multifunctional roles of graphene in the nanohybrid photocatalyst toward photocatalytic applications. **Catalysis Science & Technology**, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 18, p. 6018–6040, 2021. DOI: 10.1039/D1CY00784J.

POCH, Olivier; KACI, Sofiane; STALPORT, Fabien; SZOPA, Cyril; COLL, Patrice J. Laboratory insights into the chemical and kinetic evolution of several organic molecules under simulated Mars surface UV radiation conditions. **Icarus**, Academic Press, v. 242, p. 50–63, 2014. ISSN 0019-1035. DOI: 10.1016/J.ICARUS.2014.07.014.

PRAUS, Petr; SVOBODA, Ladislav; RITZ, Michal; TROPPOVÁ, Ivana; ŠIHOR, Marcel; KOČÍ, Kamila. Graphitic carbon nitride: Synthesis, characterization and photocatalytic decomposition of nitrous oxide. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 193, p. 438–446, 2017. ISSN 0254-0584. DOI: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2017.03.008.

QUINT, Valentin; MORLET-SAVARY, Fabrice; LOHIER, Jean François; LALEVÉE, Jacques; GAUMONT, Annie Claude; LAKHDAR, Sami. Metal-Free, Visible Light-Photocatalyzed Synthesis of Benzo[b]phosphole Oxides: Synthetic and Mechanistic Investigations. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society, v. 138, n. 23, p. 7436–7441, 2016. ISSN 15205126. DOI: 10.1021/JACS.6B04069/SUPPL_FILE/JA6B04069_SI_001.CIF.

RAHIMI, Kourosh; MOSHFEGH, Alireza Z. Band alignment tuning of heptazine-g-C₃N₄/g-ZnO vdW heterostructure as a promising water-splitting photocatalyst. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 23, n. 36, p. 20675–20685, 2021. DOI: 10.1039/D1CP02911H.

RAUF, Muhammad A.; ASHRAF, Syed S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 151, n. 1-3, p. 10–18, 2009. ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/J.CEJ.2009.02.026.

RODGERS, Glen E. **Química Inorgânica Descritiva, de Coordenação e do Estado Sólido**. [S.l.]: Cengage Learning, 2017. v. 1, p. 449–451. ISBN 978-85-221-2560-9.

SCHMALLEGGER, Max; GESCHEIDT, Georg. Antioxidant Activity of Beer: An EPR Experiment for an Undergraduate Physical-Chemistry Laboratory. **Journal of Chemical Education**, American Chemical Society, v. 95, n. 11, p. 2013–2016, 2018. ISSN 19381328. DOI: 10.1021/ACS.JCHEMED.8B00329/SUPPL_FILE/ED8B00329_SI_002.DOCX.

SCHWARZER, Anke; SAPLINOVA, Tatyana; KROKE, Edwin. Tri-s-triazines (s-heptazines)—From a “mystery molecule” to industrially relevant carbon nitride materials. **Coordination Chemistry Reviews**, Elsevier, v. 257, n. 13-14, p. 2032–2062, 2013. ISSN 0010-8545. DOI: 10.1016/J.CCR.2012.12.006.

SHIN, Sun-Hee; NOH, Hyuk-Jun; KIM, Young-Hyun; IM, Yoon-Kwang; MAHMOOD, Javeed; BAEK, Jong-Beom. Forming layered conjugated porous BBL structures. **Polymer Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 30, p. 4185–4193, 2019. DOI: 10.1039/C9PY00840C.

SHIRAISHI, Yasuhiro; KANAZAWA, Shunsuke; KOFUJI, Yusuke; SAKAMOTO, Hirokatsu; ICHIKAWA, Satoshi; TANAKA, Shunsuke; HIRAI, Takayuki. Sunlight-Driven Hydrogen Peroxide Production from Water and Molecular Oxygen by Metal-Free Photocatalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, John Wiley & Sons, Ltd, v. 53, n. 49, p. 13454–13459, 2014. ISSN 1521-3773. DOI: 10.1002/ANIE.201407938.

SILVA, Gelson T. S. T. da; CARVALHO, Kele T. G.; LOPES, Osmando F.; RIBEIRO, Caue. g-C₃N₄/Nb₂O₅ heterostructures tailored by sonochemical synthesis: Enhanced photocatalytic performance in oxidation of emerging pollutants driven by visible radiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 216, p. 70–79, 2017. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/J.APCATB.2017.05.038.

SILVA, Ingrid F. *et al.* Amoxicillin photodegradation under visible light catalyzed by metal-free carbon nitride: An investigation of the influence of the structural defects. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier, v. 401, p. 123713, 2021. ISSN 0304-3894. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2020.123713.

SIMON, Steven H. **Solid State Basics**. [S.l.]: Oxford, 2013. v. 1, p. 1699. ISBN 978-0-19-968076-4.

SONG, Xianghai; WU, Yuanfeng; PAN, Donghui; WEI, Ruiping; GAO, Lijing; ZHANG, Jin; XIAO, Guomin. Melem based multifunctional catalyst for chemical fixation of carbon dioxide into cyclic carbonate. **Journal of CO₂ Utilization**, Elsevier, v. 24, p. 287–297, 2018. ISSN 2212-9820. DOI: 10.1016/J.JCOU.2018.01.017.

STOLZ, Aude *et al.* Melamine-derived carbon sponges for oil-water separation. **Carbon**, Pergamon, v. 107, p. 198–208, 2016. ISSN 0008-6223. DOI: 10.1016/J.CARBON.2016.05.059.

SUN, Rui; YIN, Haochun; ZHANG, Ziqing; WANG, Yilin; LIANG, Teng; ZHANG, Shengyu; JING, Liqiang. Graphene-Modulated PDI/g-C₃N₄ All-Organic S-Scheme Heterojunction Photocatalysts for Efficient CO₂ Reduction under Full-Spectrum Irradiation. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society, acs.jpcc.1c07726, 2021. DOI: 10.1021/ACS.JPCC.1C07726.

TANG, Rongdi *et al.* π - π Stacked step-scheme PDI/g-C₃N₄/TiO₂@Ti₃C₂ photocatalyst with enhanced visible photocatalytic degradation towards atrazine via peroxymonosulfate activation. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 427, p. 131809, 2022. ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/J.CEJ.2021.131809.

TENG, Zhenyuan; CAI, Wenan; LIU, Sixiao; WANG, Chengyin; ZHANG, Qitao; CHENLIANG, Su; OHNO, Teruhisa. Bandgap engineering of polymetric carbon nitride copolymerized by 2,5,8-triamino-tri-s-triazine (melem) and barbituric acid for efficient nonsacrificial photocatalytic H₂O₂ production. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 271, p. 118917, 2020. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/J.APCATB.2020.118917.

TERAN, Francisco. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. **Revista Monografias Ambientais - REMOA**, Santa Maria, 2014. DOI: 10.5902/2236130813232.

TIAN, Cheng; ZHAO, Hui; SUN, Hongli; XIAO, Kemeng; WONG, Po K. Enhanced adsorption and photocatalytic activities of ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets: Kinetics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 381, p. 122760, 2020. ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/J.CEJ.2019.122760.

VELDHUIZEN, Hugo; VASILEIADIS, Alexandros; WAGEMAKER, Marnix; MAHON, Tadhg; MAINALI, Durga P.; ZONG, Lishuai; ZWAAG, Sybrand van der;

NAGAI, Atsushi. Synthesis, characterization, and CO₂ uptake of mellitic triimide-based covalent organic frameworks. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, John Wiley & Sons, Ltd, v. 57, n. 24, p. 2373–2377, 2019. ISSN 1099-0518. DOI: 10.1002/POLA.29510.

VIJAYARAGHAVAN, Thiruvencatam; ALTHAF, Raja; PRADEEPTA, Babu; PARIDA, Kulamani M.; VADIVEL, Sethumathavan; ASHOK, Anuradha M. Visible light active LaFeO₃ nano perovskite-RGO-NiO composite for efficient H₂ evolution by photocatalytic water splitting and textile dye degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Elsevier Ltd, v. 9, n. 1, p. 104675, 2021. DOI: 10.1016/J.JECE.2020.104675.

WAN, Jun; PU, Chenchen; WANG, Ruimiao; LIU, Enzhou; DU, Xiao; BAI, Xue; FAN, Jun; HU, Xiaoyun. A facile dissolution strategy facilitated by H₂SO₄ to fabricate a 2D metal-free g-C₃N₄/rGO heterojunction for efficient photocatalytic H₂ production. **International Journal of Hydrogen Energy**, Pergamon, v. 43, n. 14, p. 7007–7019, 2018. ISSN 0360-3199. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2018.02.134.

WANG, Hui; SHEN, Qianhong; YOU, Zengyu; SU, Yuxuan; YU, Yang; BABAPOUR, Abbas; ZHANG, Fang; CHENG, Di; YANG, Hui. Preparation of nanoscale-dispersed g-C₃N₄/graphene oxide composite photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Materials Letters**, North-Holland, v. 217, p. 143–145, 2018. ISSN 0167-577X. DOI: 10.1016/J.MATLET.2018.01.037.

WANG, Xinyue; MENG, Jiaqi; YANG, Xia; HU, An; YANG, Yuxin; GUO, Yihang. Fabrication of a Perylene Tetracarboxylic Diimide–Graphitic Carbon Nitride Heterojunction Photocatalyst for Efficient Degradation of Aqueous Organic Pollutants. **ACS Applied Materials & Interfaces**, American Chemical Society, v. 11, n. 1, p. 588–602, 2018. DOI: 10.1021/ACSAMI.8B15122.

WANG, Xunhe; LI, Dongqi; NAN, Zhaodong. Effect of N content in g-C₃N₄ as metal-free catalyst on H₂O₂ decomposition for MB degradation. **Separation and Purification Technology**, Elsevier, v. 224, p. 152–162, 2019. ISSN 1383-5866. DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2019.04.088.

WANG, Yanyan *et al.* Stitching Graphene Sheets with Graphitic Carbon Nitride: Constructing a Highly Thermally Conductive rGO/g-C₃N₄ Film with Excellent Heating Capability. **ACS Applied Materials & Interfaces**, American Chemical Society, v. 13, n. 5, p. 6699–6709, 2021. DOI: 10.1021/ACSAMI.0C22057.

- WEI, Xiaoqing; QIU, Yu; DUAN, Weiyuan; LIU, Zhengxin. Cathodic and anodic photocurrents generation from melem and its derivatives. **RSC Advances**, The Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 34, p. 26675–26679, 2015. ISSN 2046-2069. DOI: 10.1039/C5RA02816G.
- WEN, Jing; LI, Ruiyu; LU, Rong; YU, Anchi. Photophysics and Photocatalysis of Melem: A Spectroscopic Reinvestigation. **Chemistry – An Asian Journal**, John Wiley & Sons, Ltd, v. 13, n. 8, p. 1060–1066, 2018. ISSN 1861-471X. DOI: 10.1002/ASIA.201800186.
- WEN, Jiuqing; XIE, Jun; CHEN, Xiaobo; LI, Xin. A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. **Applied Surface Science**, North-Holland, v. 391, p. 72–123, 2017. ISSN 0169-4332. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2016.07.030.
- WEST, Anthony R. **Solid State Chemistry And Its Applications**. [S./]: John Wiley & Sons, 1984. v. 1, p. 499–503. ISBN 0-471-90874-6.
- WU, Ming; YAN, Jun-Min; ZHANG, Xue-Wei; ZHAO, Ming. Synthesis of g-C₃N₄ with heating acetic acid treated melamine and its photocatalytic activity for hydrogen evolution. **Applied Surface Science**, North-Holland, v. 354, p. 196–200, 2015. ISSN 0169-4332. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2015.01.132.
- XIA, Pengfei; CHENG, Bei; JIANG, Jizhou; TANG, Hua. Localized π -conjugated structure and EPR investigation of g-C₃N₄ photocatalyst. **Applied Surface Science**, North-Holland, v. 487, p. 335–342, 2019. ISSN 0169-4332. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2019.05.064.
- XIANG, Quanjun; YU, Jiaguo; JARONIEC, Mietek. Preparation and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂-Production Activity of Graphene/C₃N₄ Composites. **Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society, v. 115, n. 15, p. 7355–7363, 2011. ISSN 19327447. DOI: 10.1021/JP200953K.
- XIE, Yun *et al.* Enhanced reactive-oxygen-species generation and photocatalytic efficiency with internal imide structures of different ratio in metal-free perylene-g-C₃N₄ semiconductors. **Applied Surface Science**, North-Holland, v. 546, p. 149138, 2021. ISSN 0169-4332. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2021.149138.

- XIN, Gang; MENG, Yali. Pyrolysis synthesized g-C₃N₄ for photocatalytic degradation of methylene blue. **Journal of Chemistry**, 2013. ISSN 20909063. DOI: 10.1155/2013/187912.
- XU, Chenxuan; WU, Shenghao; XIONG, Guoping; GUO, Xinzheng; YANG, Huachao; YAN, Jianhua; CEN, Kefa; BO, Zheng; OSTRIKOV, Kostya (Ken). Nanoconfined fusion of g-C₃N₄ within edge-rich vertically oriented graphene hierarchical networks for high-performance photocatalytic hydrogen evolution utilizing superhydrophilic and superaerophobic responses in seawater. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 280, p. 119461, 2021. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/J.APCATB.2020.119461.
- XU, Difa; CHENG, Bei; WANG, Weikang; JIANG, Chuanjia; YU, Jiaguo. Ag₂CrO₄/g-C₃N₄/graphene oxide ternary nanocomposite Z-scheme photocatalyst with enhanced CO₂ reduction activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 231, p. 368–380, 2018. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/J.APCATB.2018.03.036.
- YAN, S. C.; LI, Z. S.; ZOU, Z. G. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine. **Langmuir**, American Chemical Society, v. 25, n. 17, p. 10397–10401, 2009. ISSN 07437463. DOI: 10.1021/1a900923z.
- YANG, Dong; LI, LeiLei; XIAO, Gao; ZHANG, Sheng. Steering charge kinetics in metal-free g-C₃N₄/melem hybrid photocatalysts for highly efficient visible-light-driven hydrogen evolution. **Applied Surface Science**, North-Holland, v. 510, p. 145345, 2020. ISSN 0169-4332. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2020.145345.
- YANG, Liping; DONG, Guohui; JACOBS, Daniel L.; WANG, Yuanhao; ZANG, Ling; WANG, Chuanyi. Two-channel photocatalytic production of H₂O₂ over g-C₃N₄ nanosheets modified with perylene imides. **Journal of Catalysis**, Academic Press, v. 352, p. 274–281, 2017. ISSN 0021-9517. DOI: 10.1016/J.JCAT.2017.05.010.
- YANG, Liping; WANG, Pengyuan; YIN, Jiao; WANG, Chuanyi; DONG, Guohui; WANG, Yuanhao; HO, Wingkei. Engineering of reduced graphene oxide on nanosheet-g-C₃N₄/perylene imide heterojunction for enhanced photocatalytic redox performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 250, p. 42–51, 2019. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/J.APCATB.2019.02.076.
- YANG, Lirong; LIU, Xiaoyu; LIU, Zhigang; WANG, Chunmei; LIU, Gang; LI, Qinglong; FENG, Xiaoxin. Enhanced photocatalytic activity of g-C₃N₄ 2D nanosheets through

thermal exfoliation using dicyandiamide as precursor. **Ceramics International**, Elsevier, v. 44, n. 17, p. 20613–20619, 2018. ISSN 0272-8842. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2018.06.105.

YOUNIS, Sherif; KIM, Ki-Hyun. Heterogeneous Photocatalysis Scalability for Environmental Remediation: Opportunities and Challenges. **Catalysts**, MDPI AG, v. 10, n. 10, p. 1109, 2020. ISSN 2073-4344. DOI: 10.3390/cata110101109.

YOUSEFZADEH, Samira. Effect of thermal condensation temperature on electrochemical capacitive properties of g-C₃N₄ supported on reduced TiO₂ nanowires/nanotubes array. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 785, p. 1–6, 2019. ISSN 0925-8388. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2019.01.152.

YU, Q.; GUO, S.; LI, X.; ZHANG, M. Template free fabrication of porous g-C₃N₄/graphene hybrid with enhanced photocatalytic capability under visible light. **Materials Technology: Advanced Performance Material**, Taylor & Francis, v. 29, n. 3, p. 172–178, 2014. DOI: 10.1179/1753555714Y.0000000126.

YU, Wang; SISI, Li; HAIYAN, Yang; JIE, Luo. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 26, p. 15328–15345, 2020. DOI: 10.1039/D0RA01068E.

YU LIU, Xiang; LI, Jin. S-scheme heterojunction ZnO/g-C₃N₄ shielding polyester fiber composites for the degradation of MB. **Semiconductor Science and Technology**, IOP Publishing, v. 36, n. 4, p. 045025, 2021. ISSN 0268-1242. DOI: 10.1088/1361-6641/ABEA6E.

ZHANG, Guigang; SAVATEEV, Aleksandr; ZHAO, Yubao; LI, Lina; ANTONIETTI, Markus. Advancing the $n \rightarrow \pi^*$ electron transition of carbon nitride nanotubes for H₂ photosynthesis. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 25, p. 12723–12728, 2017. DOI: 10.1039/C7TA03777E.

ZHANG, Menglu; YANG, Yu; AN, Xiaoqiang; HOU, Li an. A critical review of g-C₃N₄-based photocatalytic membrane for water purification. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 412, p. 128663, 2021. ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/J.CEJ.2021.128663.

ZHANG, Ruiyang; MA, Minzhi; ZHANG, Qian; DONG, Fan; ZHOU, Ying. Multifunctional g-C₃N₄/graphene oxide wrapped sponge monoliths as highly efficient

adsorbent and photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 235, p. 17–25, 2018. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/J.APCATB.2018.04.061.

ZHANG, Sai; GU, Pengcheng; MA, Ran; LUO, Chunting; WEN, Tao; ZHAO, Guixia; CHENG, Wencai; WANG, Xiangke. Recent developments in fabrication and structure regulation of visible-light-driven g-C₃N₄-based photocatalysts towards water purification: A critical review. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 335, p. 65–77, 2019. ISSN 0920-5861. DOI: 10.1016/J.CATTOD.2018.09.013.

ZHANG, Yuanhao; PAN, Qiwen; CHAI, Guanqi; LIANG, Minru; DONG, Guoping; ZHANG, Qinyuan; QIU, Jianrong. Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C₃N₄ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine. **Scientific Reports 2013 3:1**, Nature Publishing Group, v. 3, n. 1, p. 1–8, 2013. ISSN 2045-2322. DOI: 10.1038/srep01943.

ZHANG, Zheng *et al.* Synthesis of g-C₃N₄ microrods with superficial C, N dual vacancies for enhanced photocatalytic organic pollutant removal and H₂O₂ production. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 904, p. 164028, 2022. ISSN 0925-8388. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2022.164028.

ZHENG, H. B.; CHEN, W.; H. GAO; Y. WANG, Y.; Y. GUO, H.; Q. GUO, S.; L. TANG, Z.; Y. ZHANG, J. Melem: an efficient metal-free luminescent material. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 41, p. 10746–10753, 2017. DOI: 10.1039/C7TC02966G.

ZHENG, Huibin; ZHAO, Zhengui; PHAN, Jonathan B.; NING, Honglong; HUANG, Qianming; WANG, Rongming; ZHANG, Junying; CHEN, Wei. Highly Efficient Metal-Free Two-Dimensional Luminescent Melem Nanosheets for Bioimaging. **ACS Applied Materials & Interfaces**, American Chemical Society, v. 12, n. 2, p. 2145–2151, 2019. DOI: 10.1021/ACSAMI.9B19915.

ZHOU, Chengyun *et al.* Strategies for enhancing the perylene diimide photocatalytic degradation activity: method, effect factor, and mechanism. **Environmental Science: Nano**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 3, p. 602–618, 2021. ISSN 20518161. DOI: 10.1039/DOEN01245A.

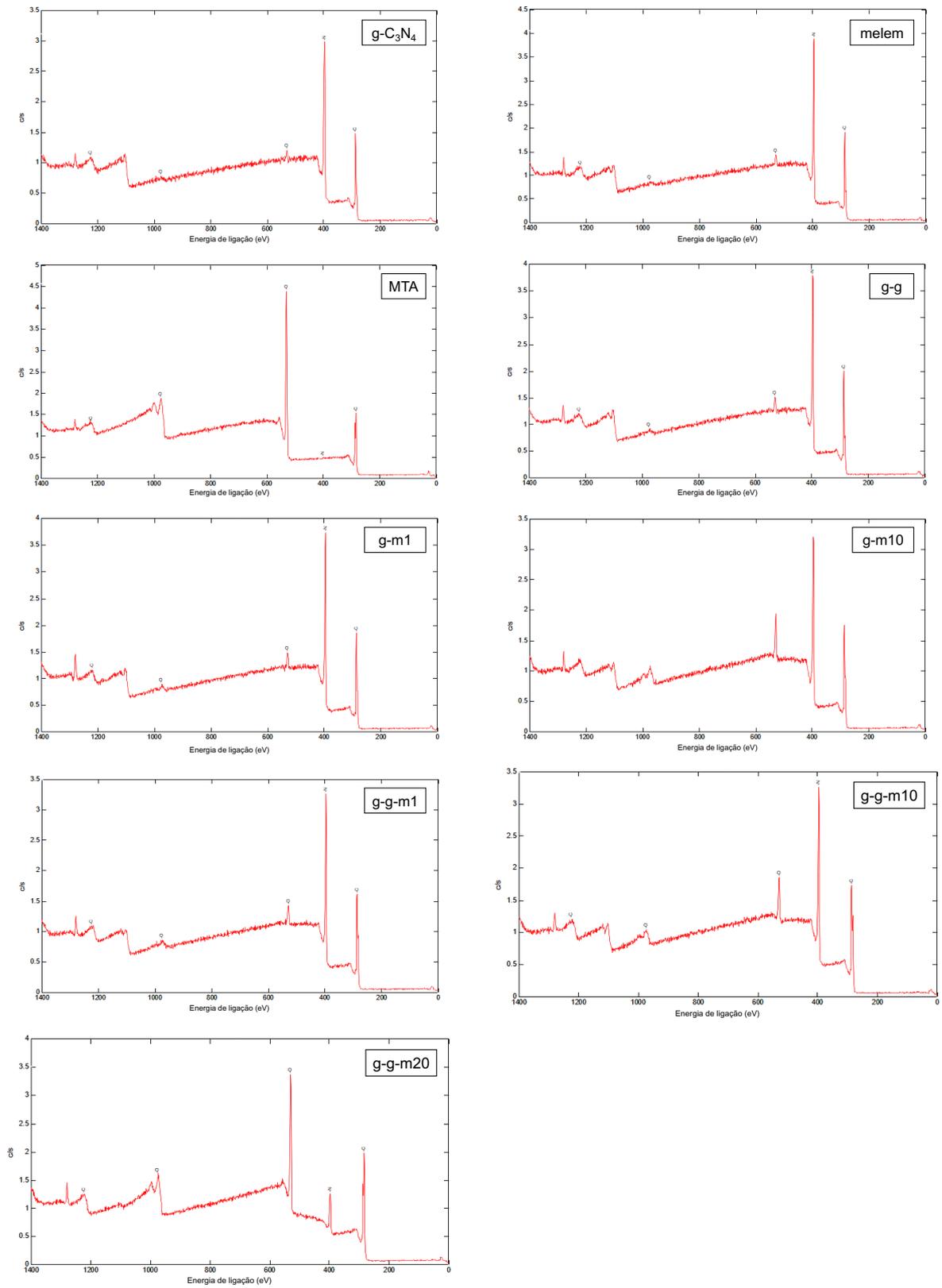
ZHOU, Ziyang; JI, Xiaohong; POURHASHEM, Sepideh; DUAN, Jizhou; HOU, Baorong. Investigating the effects of g-C₃N₄/Graphene oxide nanohybrids on corrosion resistance of waterborne epoxy coatings. **Composites Part A: Applied Science and**

Manufacturing, Elsevier, v. 149, p. 106568, 2021. ISSN 1359-835X. DOI: 10.1016/J.COMPOSITESA.2021.106568.

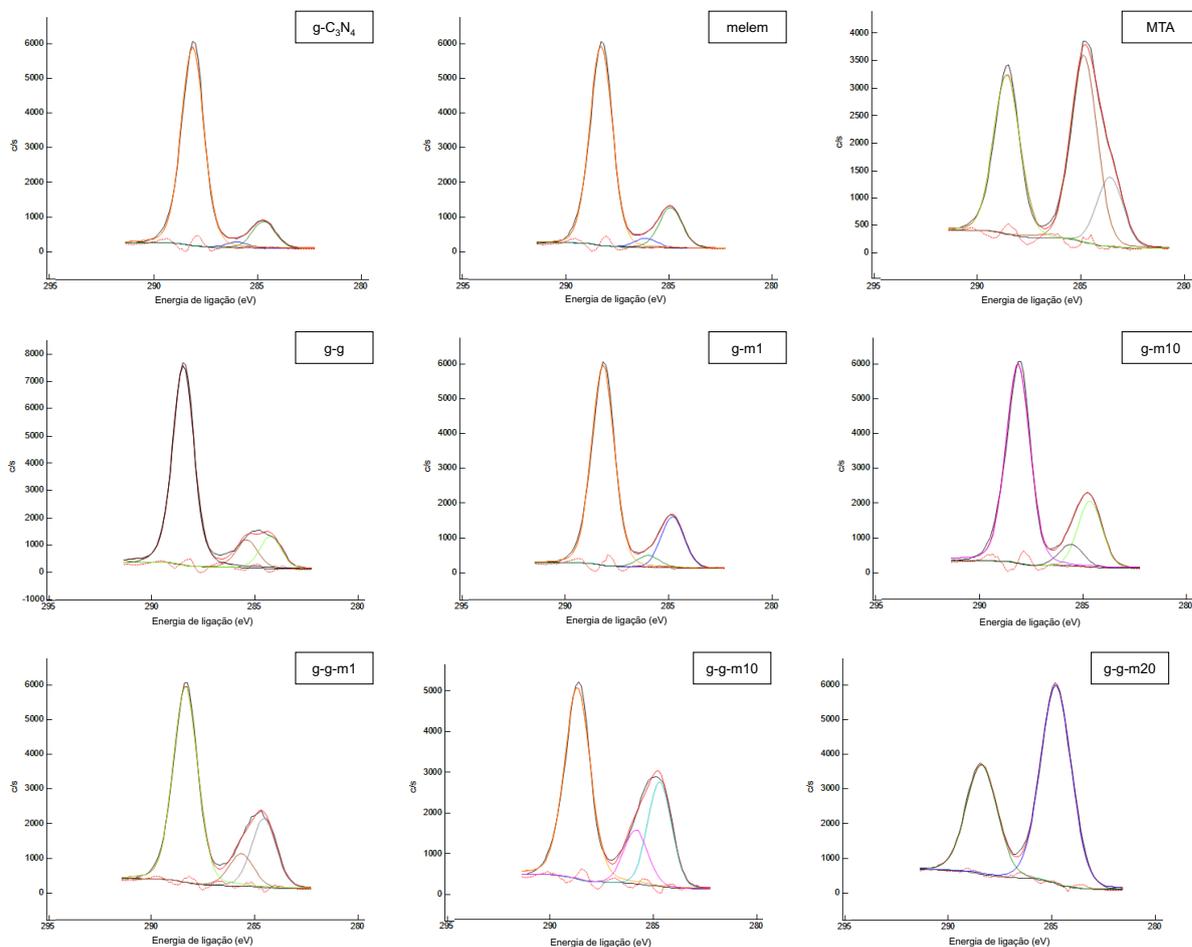
ZHU, Bicheng; XIA, Pengfei; HO, Wingkei; YU, Jiaguo. Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄. **Applied Surface Science**, North-Holland, v. 344, p. 188–195, 2015. ISSN 0169-4332. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2015.03.086.

ZOU, Jian-Ping; WANG, Lai-Chun; LUO, Jinming; NIE, Yu-Chun; XING, Qiu-Ju; LUO, Xu-Biao; DU, Hong-Mei; LUO, Sheng-Lian; SUIB, Steven L. Synthesis and efficient visible light photocatalytic H₂ evolution of a metal-free g-C₃N₄/graphene quantum dots hybrid photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 193, p. 103–109, 2016. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/J.APCATB.2016.04.017.

APÊNDICE A – ESPECTROS DE XPS

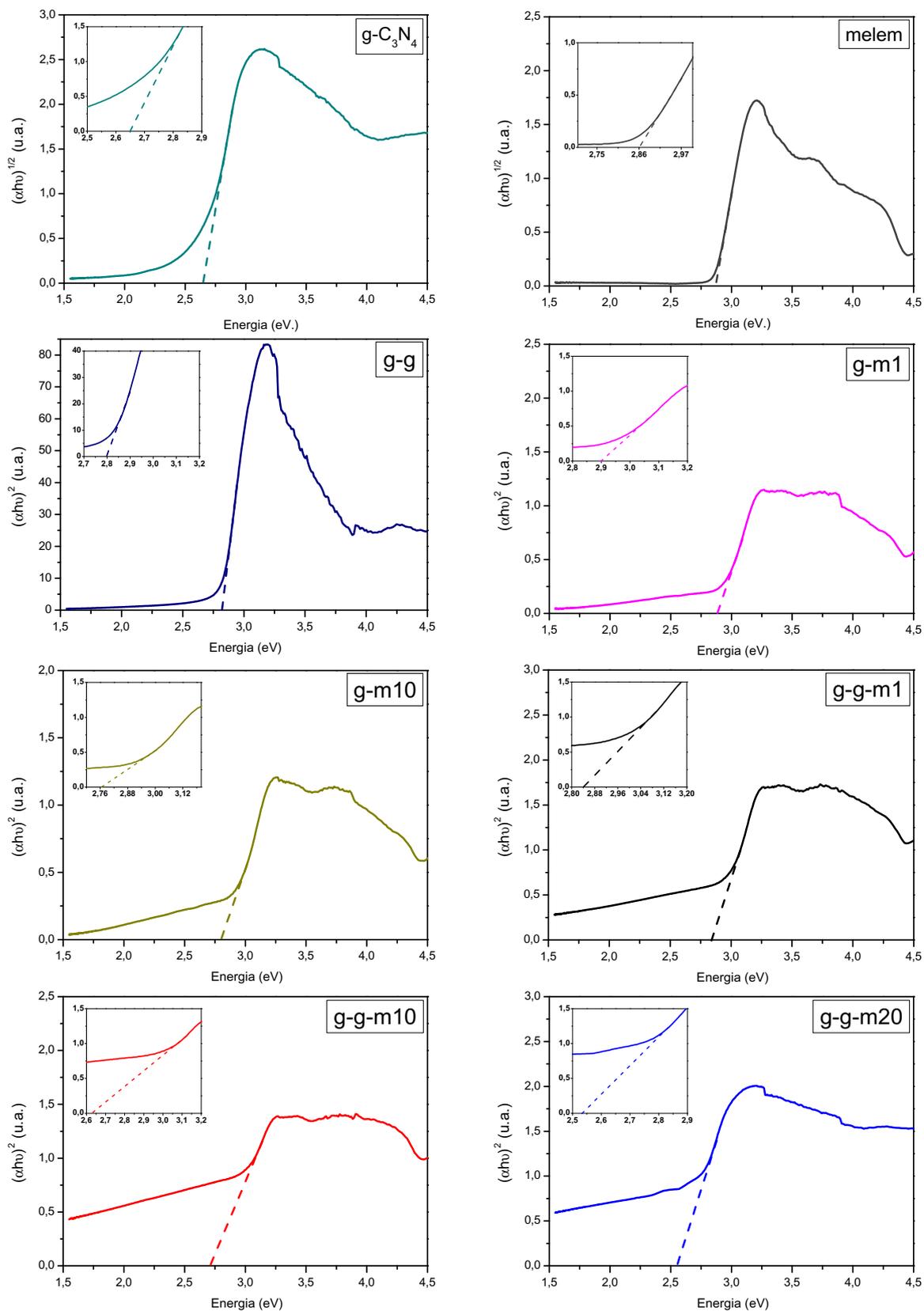


Fonte: Autor (2021).

APÊNDICE B – ESPECTROS XPS NA REGIÃO C1S.

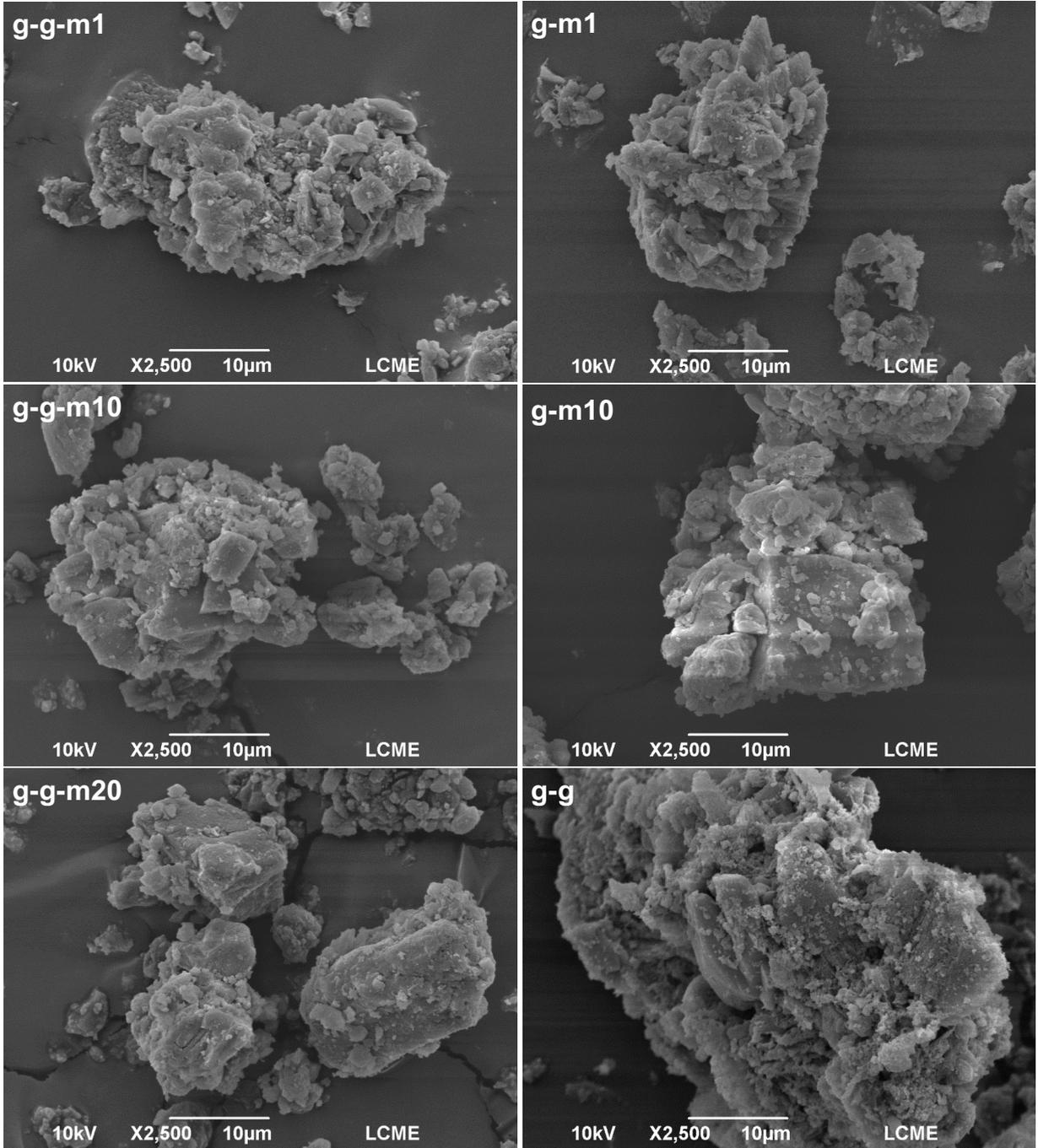
Fonte: Autor (2022).

APÊNDICE C – GRÁFICOS DA RAIZ QUADRADA DA FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK VERSUS A ENERGIA (EV)



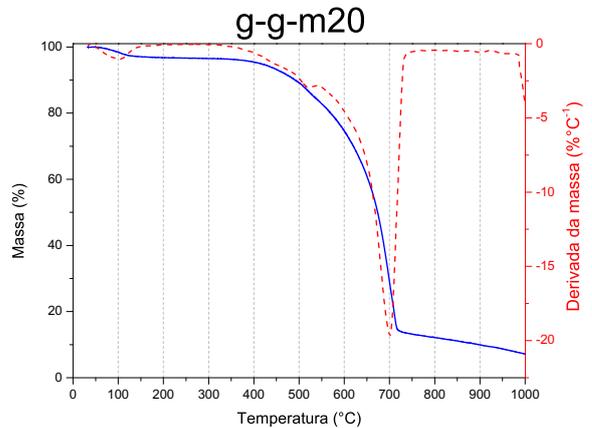
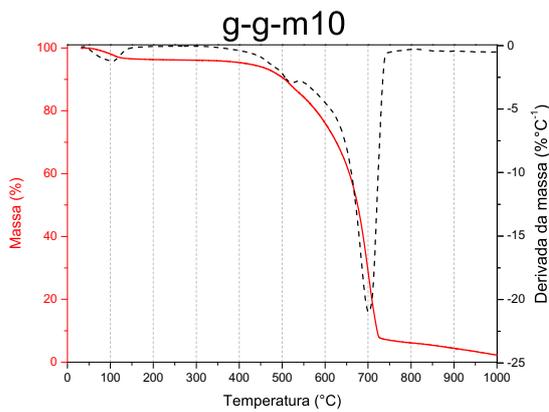
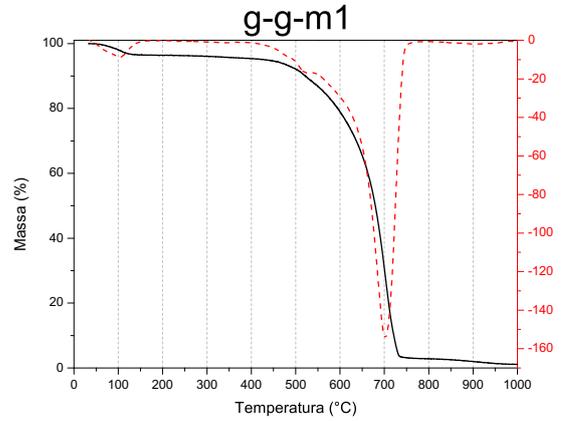
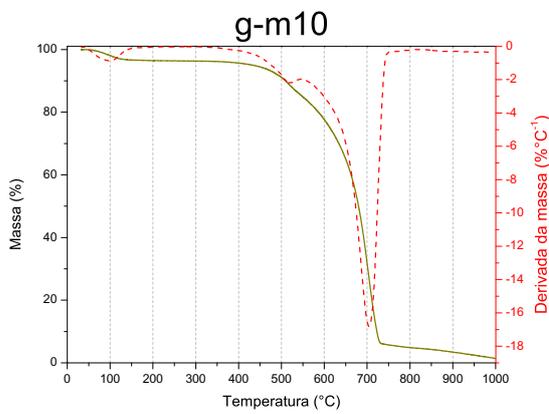
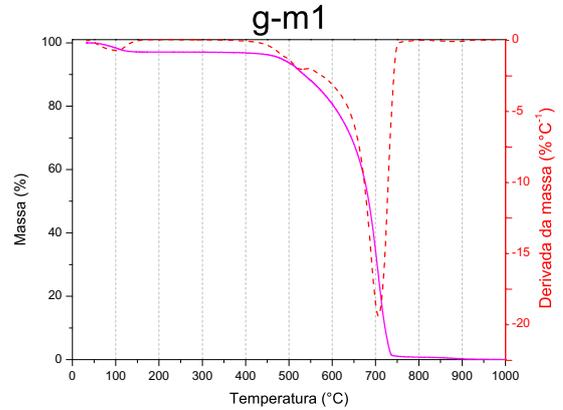
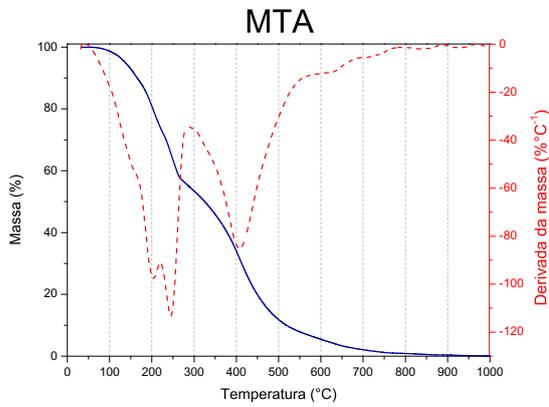
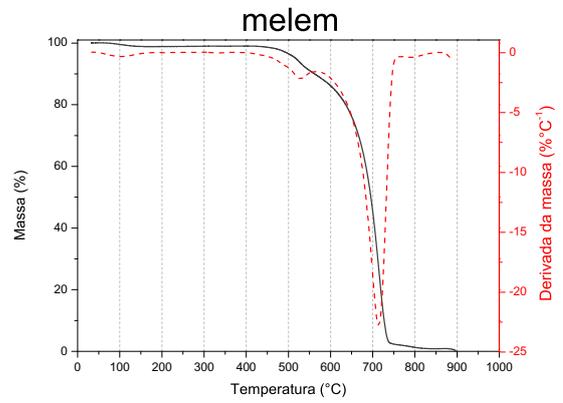
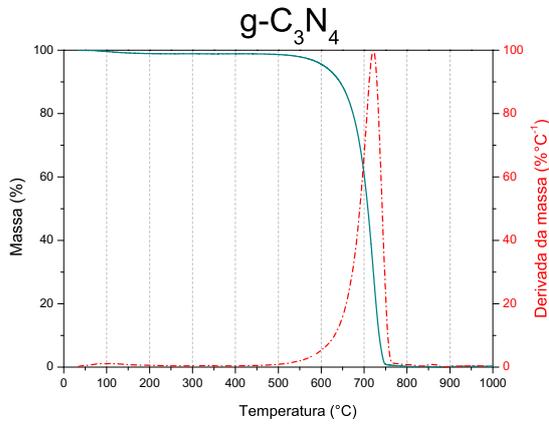
Fonte: Autor (2021).

APÊNDICE D – IMAGENS OBTIDAS PELA SEM PARA OS MATERIAIS COMPÓSITOS.

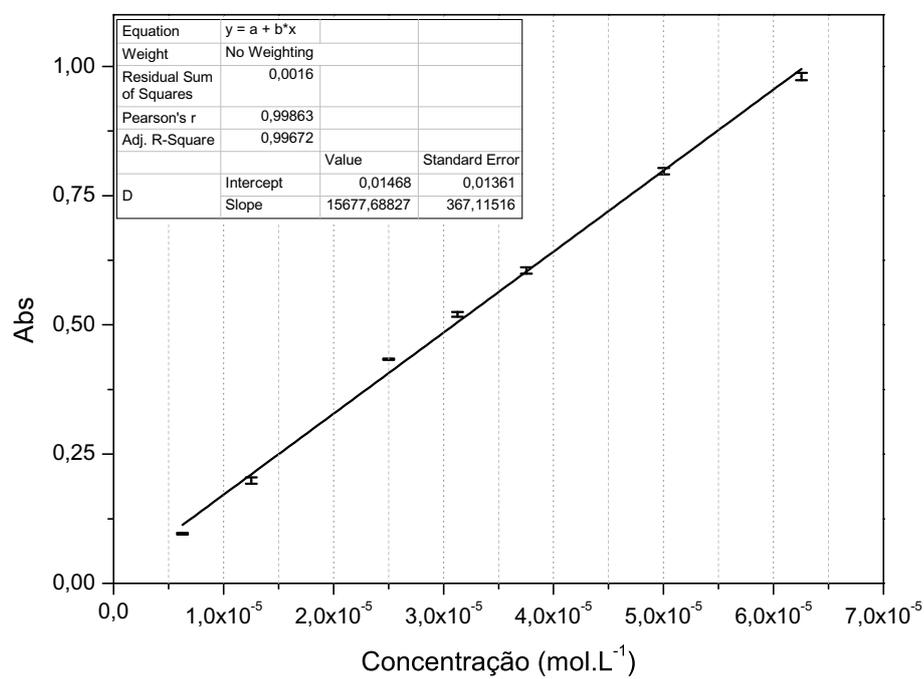


Fonte: (2022).

APÊNDICE E – CURVAS DE TGA/DTG



Fonte: Autor (2021).

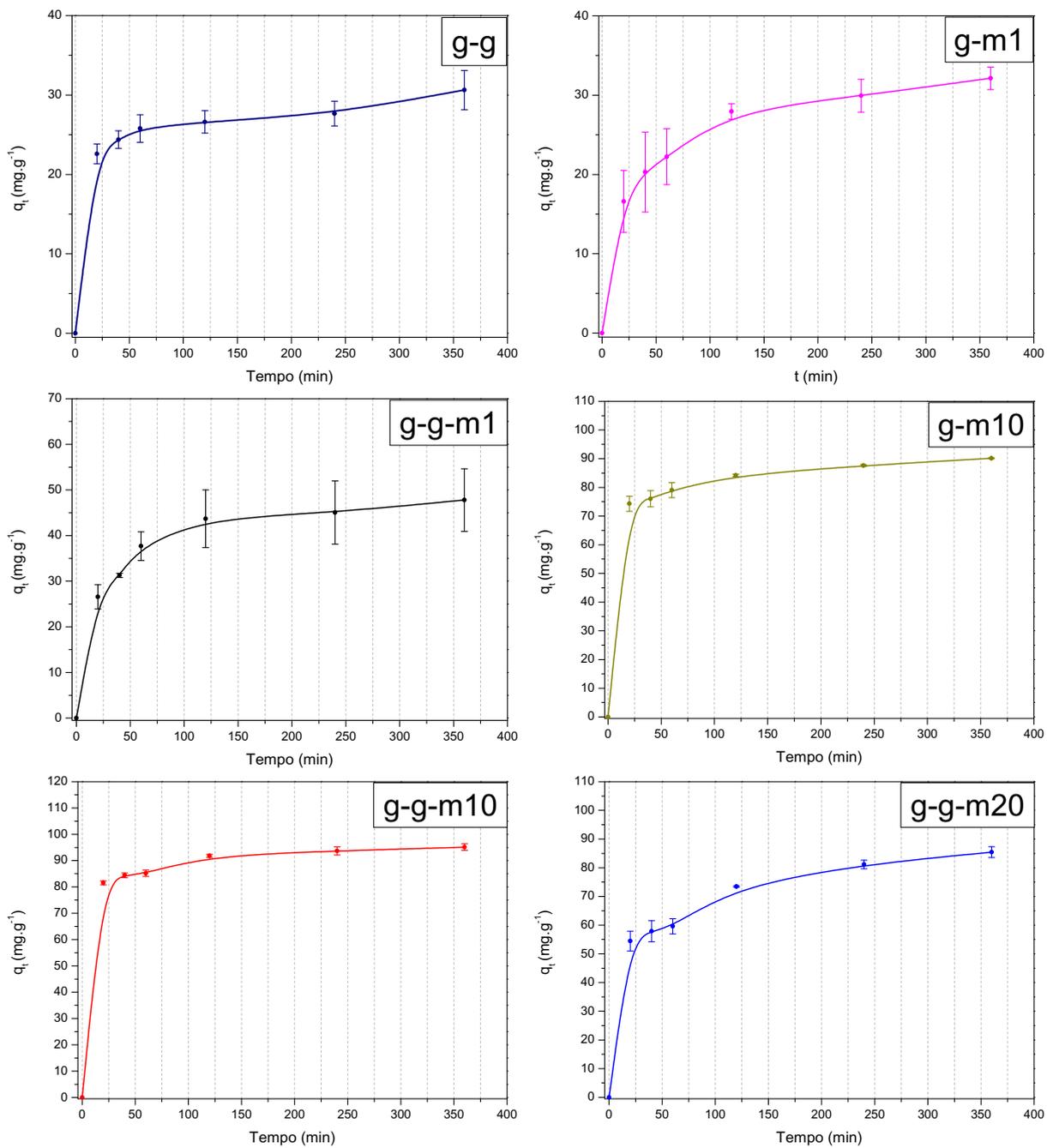
APÊNDICE F – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO AZUL DE METILENO

Fonte: Autor (2021).

$$R^2 = 0,996$$

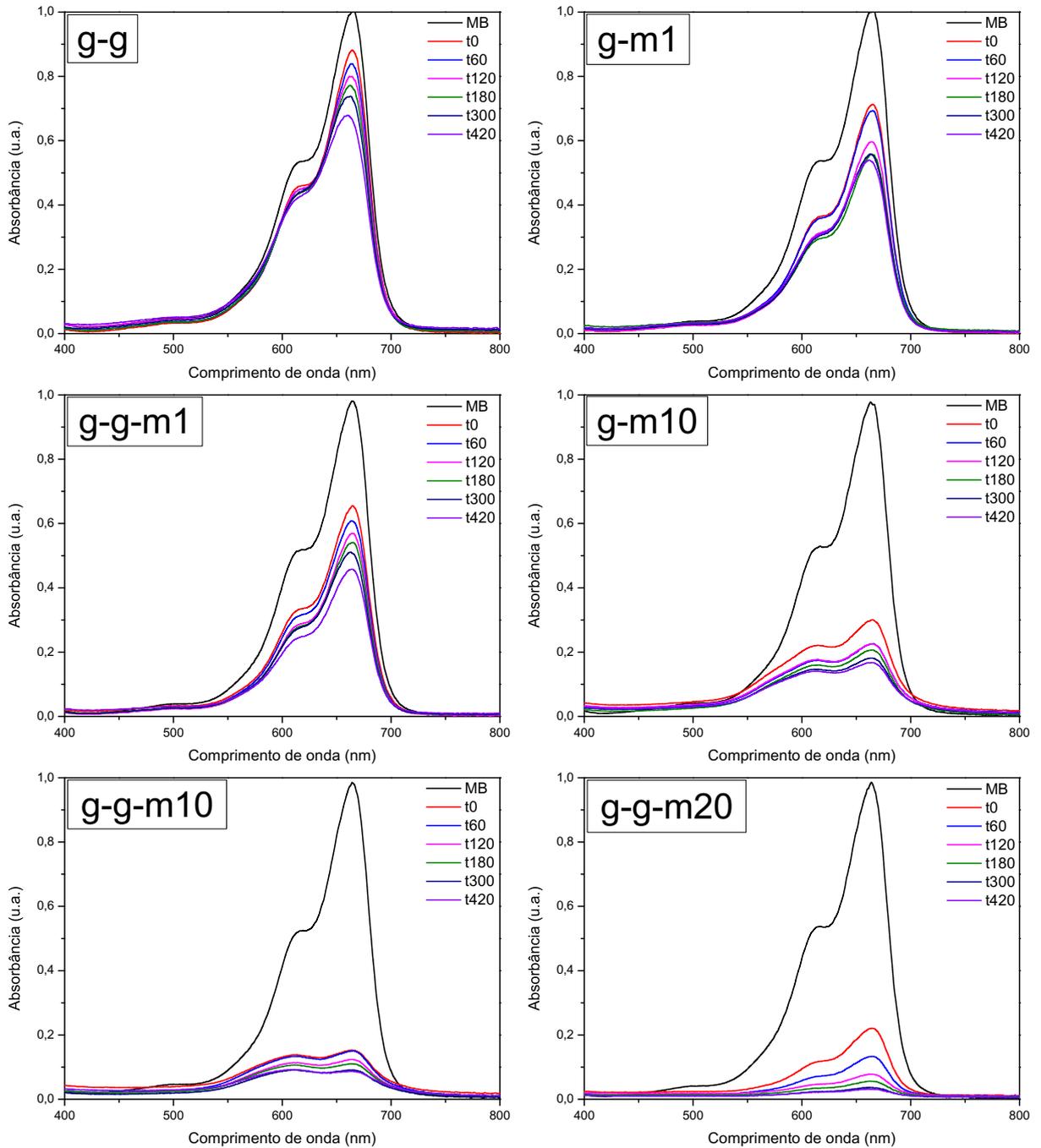
$$\epsilon_{exp} = 15677,68 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

APÊNDICE G – GRÁFICOS DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE MB EM FUNÇÃO DO TEMPO NOS MATERIAIS



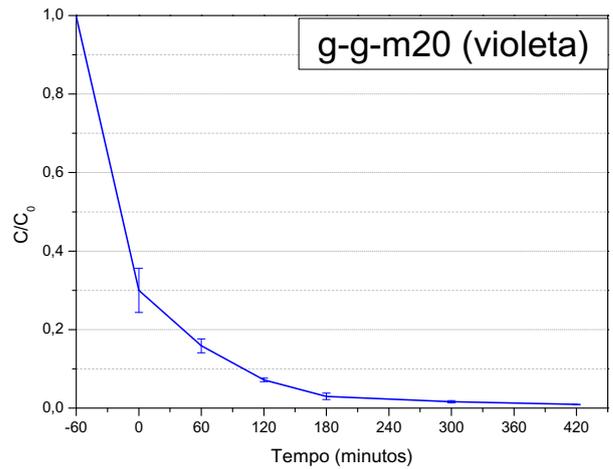
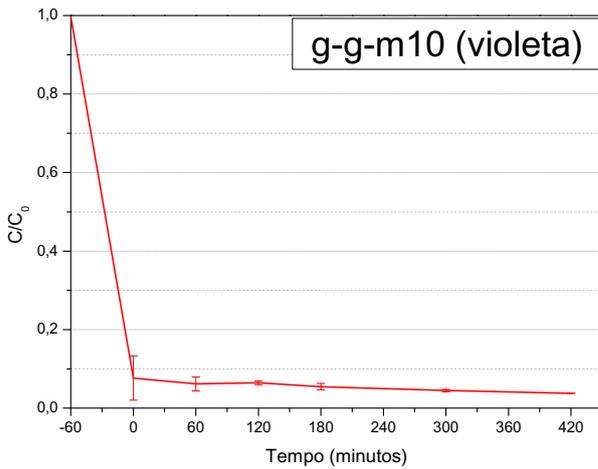
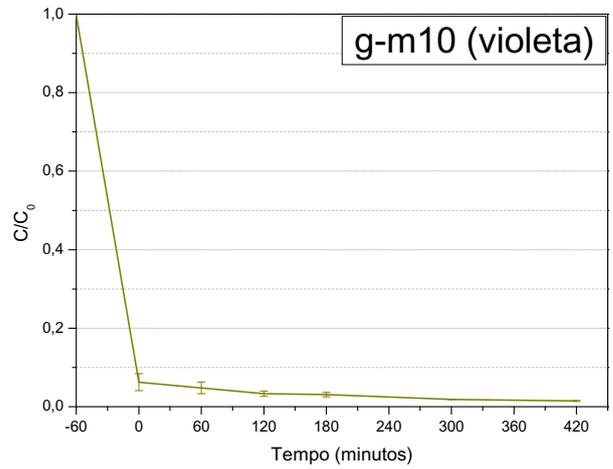
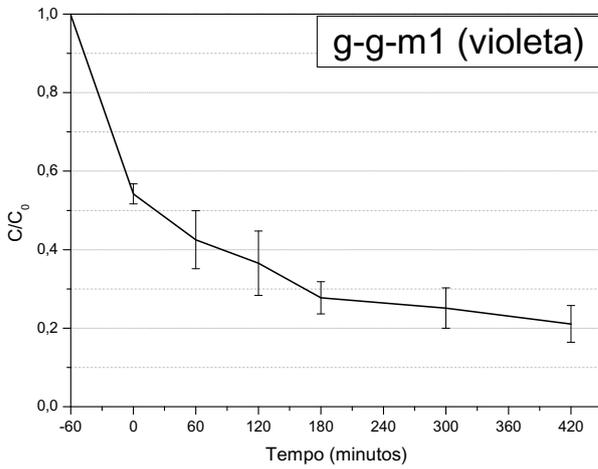
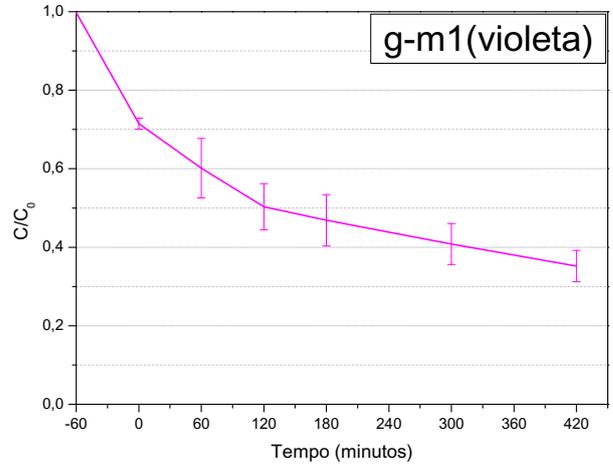
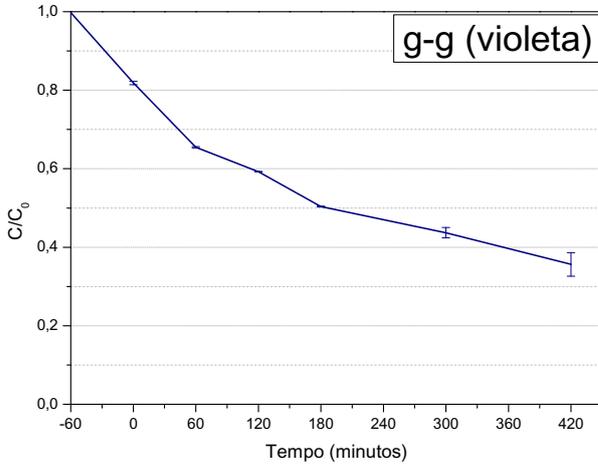
Fonte: Autor (2021).

APÊNDICE H – ESPECTROS DE ABSORÇÃO OBTIDOS DURANTE OS TESTES SOB RADIAÇÃO DE LUZ AZUL

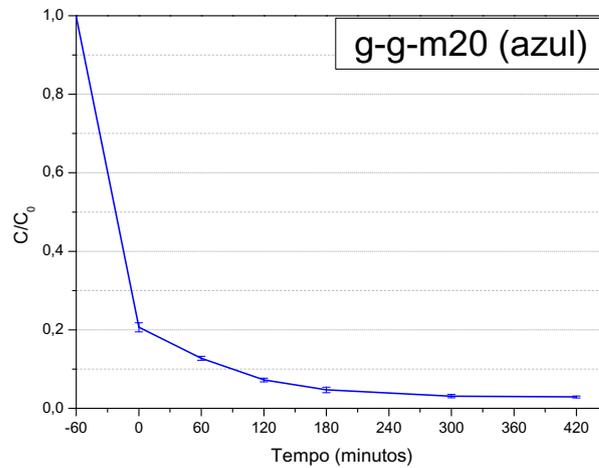
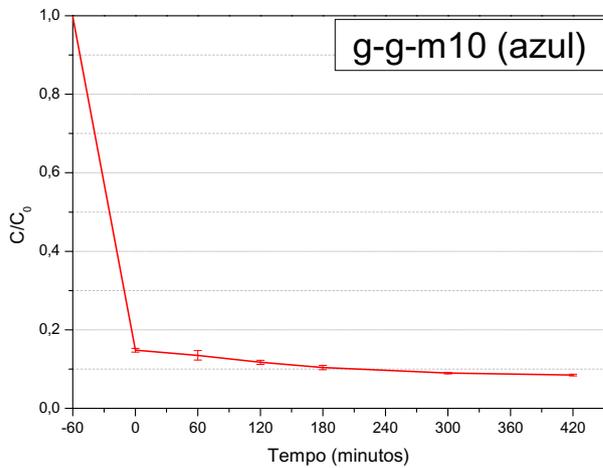
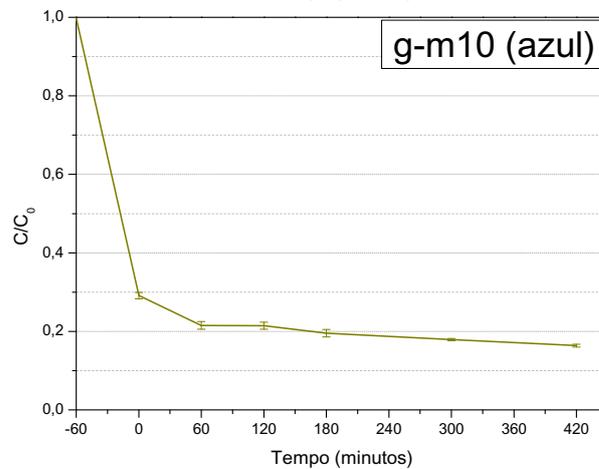
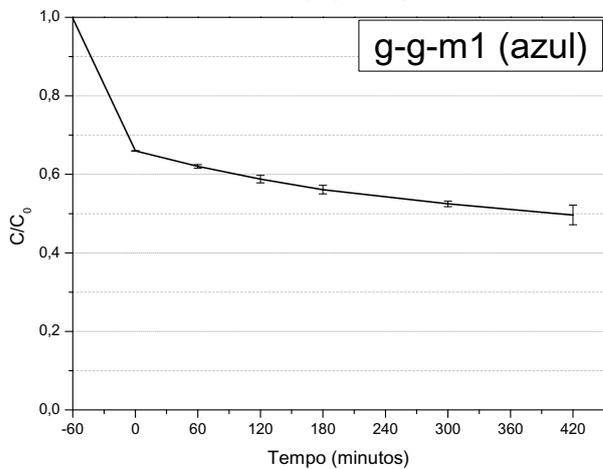
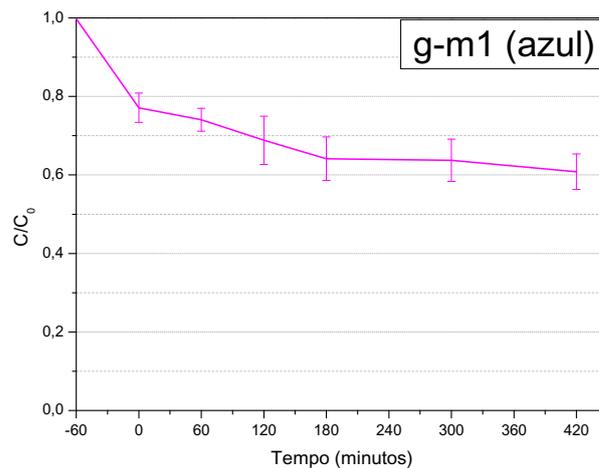
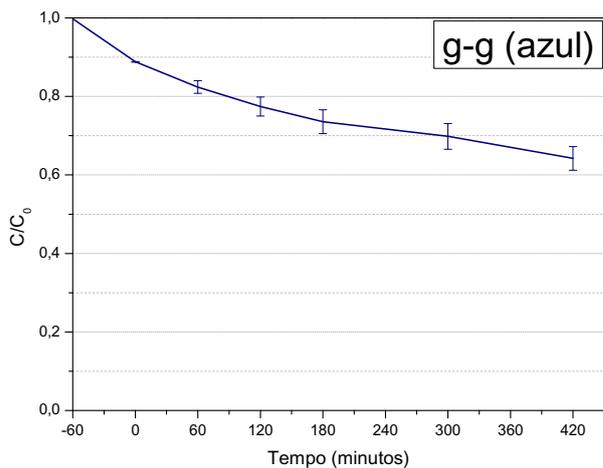


Fonte: Autor (2021).

APÊNDICE I – GRÁFICOS DA TAXA DE REMOÇÃO DE MB EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS TESTES SOB RADIAÇÃO



APÊNDICE I. Gráficos da taxa de remoção de MB em função do tempo para os testes sob radiação 1



Fonte: Autor (2021).