

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Íngrid Fernandes Silva

**Nitretos de Carbono: Diferentes Estratégias de
Modificação para Melhores Atividades Fotocatalíticas**

Belo Horizonte

2021

UFMG/ICEX/DQ. 1.464

T. 662

Íngrid Fernandes Silva

**Nitretos de Carbono: Diferentes Estratégias de
Modificação para Melhores Atividades Fotocatalíticas**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Osório Stumpf

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Paula de Carvalho Teixeira

Belo Horizonte

2021

Ficha Catalográfica

S586n Silva, Ingrid Fernandes
2021 Nitretos de Carbono [manuscrito] : diferentes
T estratégias de modificação para melhores atividades
fotocatalíticas / Ingrid Fernandes Silva. 2021.
131 f. : il.

Orientador: Humberto Osório Stumpf.
Coorientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses. 2. Nitretos - Teses.
3. Compostos de carbono - Teses. 4. Nanopartículas -
Teses. 5. Ouro - Teses. 6. Fotocatálise - Teses. I.
Stumpf, Humberto Osório, Orientador. II. Teixeira, Ana
Paula de Carvalho, Coorientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Nitretos de Carbono: Diferentes Estratégias de Modificação Para Melhores Atividades Fotocatalíticas"

Íngrid Fernandes Silva

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Humberto Osório Stumpf - Orientador
UFMG

Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira - Coorientadora
UFMG

Prof. Cauê Ribeiro de Oliveira
EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO

Profa. Melissa Gurgel Adeodato Vieira
FEQ/UNICAMP

Prof. Guilherme Ferreira de Lima
UFMG

Profa. Renata Diniz
UFMG

Belo Horizonte, 30 de julho de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Humberto Osorio Stumpf, Professor do Magistério Superior**, em 30/07/2021, às 18:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Diniz, Professora do Magistério Superior**, em 30/07/2021, às 18:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Ferreira de Lima, Professor do Magistério Superior**, em 30/07/2021, às 18:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Caue Ribeiro de Oliveira, Usuário Externo**, em 30/07/2021, às 18:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Melissa Gurgel Adeodato Vieira, Usuário Externo**, em 30/07/2021, às 18:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ana Paula de Carvalho Teixeira, Professora do Magistério Superior**, em 31/07/2021, às 10:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0854645** e o código CRC **620DFD86**.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus pela oportunidade e força para a realização e conclusão deste trabalho. Agradeço imensamente à toda a minha família por sempre me apoiarem e por entenderem todas as minhas ausências, em especial à minha mãe, à Tuane, à titia Patrícia, à minha avó Eunice (in memoriam) e ao meu avô Ailton, eternos amigos.

Agradeço ao professor Humberto, por ter me acolhido no laboratório, pela orientação, aprendizado e paciência durante todos esses dez anos. À professora Ana Paula pela orientação nesse trabalho e em vários outros, pela amizade e por todas as conversas e conselhos. Agradeço à família LQMMol e ao GRUTAM – com quem muitas vezes passei mais horas do meu dia do que com minha própria família – pelas várias discussões construtivas, pelo apoio que sempre me deram e por me fazerem feliz nas minhas horas de angústia. Agradeço em especial à Prof. Tamyris Cunha, ao Prof. Willian Xerxes, ao Prof. Wallace do Pim, ao Prof. Wdeson Pereira, ao Prof. Rochel Lago, à Dr. Regiane Débora, à Prof. Paula Sevenini, ao Dr. Fabiano de Paula, ao Dr. Luciano Lara, à Prof. Sara Silveira e à Prof. Cynthia Lopes, que sempre me ajudaram com discussões saudáveis. Meus sinceros agradecimentos ao Jorge, Marina e Ana Laura por me ensinarem um pouco sobre orientação e o quanto eu preciso melhorar ainda nesse quesito. Aproveito para agradecer aos meus colaboradores José Balena, Loudiana Mosqueira, Prof. Gustavo Morari e Prof. Klaus Krambrock pelas contribuições e discussões científicas. Ao José Balena e à Dr. Regiane Débora eu gostaria de agradecer ainda pela amizade, pelos cafés e por sonhar junto comigo com trabalhos que ainda não foram executados, mas serão.

Agradeço ao Ivo, meu eterno amigo e colaborador, que sempre esteve ao meu lado com paciência e serenidade no olhar. Obrigada por ter me ajudado e apoiado durante toda a realização deste trabalho. Agradeço ao Max Planck Institute of Colloids and Interfaces pela oportunidade de terminar o trabalho desta tese e começar alguns outros e em especial às pessoas queridas que cruzaram o meu caminho durante este período: Majid Al-Naji, Oleksandr Savatieiev, Yevheniia Markushyna, Markus Antonietti, Jessica Brandt e Katharina ten Brummelhuis.

Agradeço aos amigos que já me acompanham e vão me acompanhar por onde eu for: Breno Germano, Wellington Barros, Érico Augusto, Fernanda Gomes, Natália Vieira, Bituca, Fernanda Leomil, Tamara Lacerda, Pedro Tiago, Filipe Muniz, seu Antônio, Simone e Carlos Henrique, pois sem amizades sinceras, sobreviver se torna especialmente difícil.

Agradeço a todos os meus professores, às pessoas que trabalham e trabalharam na secretária da pós graduação, aos técnicos, aos porteiros e ao pessoal da limpeza do Departamento de Química, cuja ajuda foi essencial para realização deste trabalho. Em especial, gostaria de agradecer à Mirra por toda a ajuda com o HPLC, inclusive nos fins de semana.

Agradeço aos professores Guilherme Ferreira, Renata Diniz e Luciano Montoro por terem aceitado o convite para participarem do exame de qualificação deste trabalho e por todas as colaborações para a sua melhora. Agradeço ainda à banca examinadora deste trabalho por terem aceitado o convite para participar da sua avaliação.

Finalmente agradeço à Fapemig, CNPq, Capes e ao Max Planck Institute of Colloids and Interfaces pelo suporte financeiro.

Meu muito obrigada a todos vocês que de um jeitinho ou de outro fizeram parte da minha vida durante a realização deste trabalho!!! Peço desculpas se eu esqueci de alguém.

Lista de Abreviaturas

CNs	<i>Carbon nitrides</i> (nitretos de carbono)
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
NPs	Nanopartículas
LSPR	Ressonância plasmônica de superfície localizada
PRET	Transferência de energia de ressonância plasmônica
FRET	Transferência de energia de ressonância Förster
AMX	Amoxicilina
RdB	Rodamina B
CTAB	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
TEMP	2,2,6,6-tetrametilpiperidina
tiron	4,5-diidroxi-1,3-monoidrato de sal dissódico de ácido benzenossulfônico
AA	Absorção atômica
CHNS	Experimento de dosagem de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre
TG	Termogravimetria
DTG	Derivada da curva TG
IV	Infravermelho
UV-vis	Ultravioleta-Visível
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
TOC	Teor de carbono orgânico total
EPR	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
PL	<i>Photoluminescence</i> (fotoluminescência)
ESI-MS	Espectrometria de massas com ionização por <i>electrospray</i>

Resumo

Neste trabalho são descritas diferentes estratégias de modificações estruturais e eletrônicas de materiais à base de nitretos de carbono (CNs), a fim de investigar a influência dessas modificações nas atividades fotocatalíticas dos mesmos. Em uma primeira etapa, é descrita a síntese de três nitretos de carbono poliméricos (PCNs), a partir de proporções molares variadas de melamina e tioureia, visando controlar a quantidade de defeitos nas suas estruturas. A partir da análise elementar de CHNS, MET e DRX foi possível observar que, dentre os materiais sintetizados, o material obtido a partir da tioureia (CN-T) é o que possui um maior número de defeitos em sua estrutura e o obtido a partir da melamina (CN-M) é o que possui um menor número de defeitos. Além disso, os testes fotocatalíticos de degradação da amoxicilina, sob simulação solar, mostraram uma remoção de 100% pelo material CN-T, após 24 horas de reação. Em uma segunda etapa, é descrita a modificação do Na-PHI, o qual trata-se de um nitreto de carbono com estrutura altamente grafitica, com a funcionalização do grupo -OR do álcool benzílico no mesmo. As atividades fotocatalíticas do Na-PHI antes e após a funcionalização foram investigadas, utilizando a reação modelo de degradação da Rodamina B (RdB). A fim de otimizar ainda mais as atividades de degradações fotocatalíticas dos CNs, levando em consideração as propriedades sinérgicas que o ouro pode acrescentar aos mesmos, foram sintetizados quatro novos compósitos obtidos a partir de heteroestruturas formadas à base do Na-PHI e *nanorods* (NRs) de Au tratados termicamente em diferentes temperaturas. Foi observado que o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), agente estabilizante utilizado nas sínteses dos NRs de Au, atua como um espaçador entre os NRs de Au e as folhas de PHI, sendo que a distância ótima entre os mesmos favorece suas atividades fotocatalíticas. Dentre os compósitos sintetizados, o material PHI-Au_250 °C, que foi tratado termicamente em 250 °C, foi o que apresentou melhor desempenho fotocatalítico para a degradação da RdB, o que pode estar associado com a distância ótima entre os NRs de Au e as folhas de PHI neste material.

Palavras-chave: Nitretos de Carbono, Fotocatálise, Nanopartículas de Ouro, Funcionalização, Luz Visível.

Abstract

In this work different strategies for structural and electronic modifications of materials based on carbon nitrides (CNs) are described, in order to investigate the influence of these modifications on their photocatalytic activities. In a first step, the synthesis of three polymeric carbon nitrides (PCNs) from different molar proportions of melamine and thiourea are described, aiming to control the number of defects in their structures. From the elemental analysis of CHNS, TEM and XRD it was possible to observe that, among the synthesized materials, the material obtained from thiourea (CN-T) is the one with the highest number of defects in its structure compared to the carbon nitride obtained from melamine (CN-M), which has the lowest number of defects. In addition, the CN-T material presented 100% removal of AMX in the photocatalytic degradation tests, under solar simulation, after 24 hours of reaction. In a second step, the modification of Na-PHI is described, this material is a carbon nitride with a highly graphitic structure, and its functionalization consisted of the addition of -OR group (e.g. benzyl alcohol) to its structure. The photocatalytic activities of Na-PHI before and after functionalization were investigated, under different irradiations, using the Rhodamine B (RhB) degradation model reaction. In order to further optimize the photocatalytic degradation activities of CNs, taking into account the synergistic properties that gold can add to them, four new composites obtained from heterostructures formed by Na-PHI and Au nanorods (NRs) were synthesized by heat treated at different temperatures. It was observed that the hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), a stabilizing agent used in the synthesis of Au NRs, acts as a spacer between the gold NRs and the PHI sheets, and the optimal distance between them favors their photocatalytic activities. Among the synthesized composites, the PHI-Au_250 °C, material that was heat treated at 250 °C, showed the best photocatalytic performance for RdB photodegradation, which may be associated with the optimal distance between the Au NRs and the PHI sheets in this material.

Keywords: Carbon Nitrides, Photocatalysis, Gold Nanoparticles, Functionalization, Visible Light.

Sumário

<i>Capítulo I</i>	1
Revisão Bibliográfica	1
I.1. Relevância e Justificativa	2
I.2. Revisão Bibliográfica	2
I.2.1. Nitretos de Carbono (CNs)	2
I.2.2. Funcionalização dos CNs	5
I.2.2.1. Copolimerização dos precursores	5
I.2.2.2. Funcionalização com moléculas orgânicas	7
I.2.2.3. Heteroestruturas baseadas em CNs e nanopartículas (NPs) de ouro	9
I.2.3. Degradação fotocatalítica de poluentes ambientais	12
I.3. Objetivos	16
<i>Capítulo II</i>	1
Técnicas Experimentais	1
II.1. Reagentes	19
II.2. Técnicas de Caracterização	19
II.2.1. Análise Elementar (CHNS e AA)	19
II.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	20
II.2.3. Espectroscopia Raman	20
II.2.4. Análise Térmica (curvas TG e DTG)	20
II.2.5. Difração de Raios X por Policristais	21
II.2.6. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	21
II.2.7. Espectroscopia de Reflectância Difusa	22
II.2.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	22
II.2.9. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)	22
II.2.10. Teor de carbono orgânico total (TOC)	22
II.2.11. Espectrometria de massas com ionização por <i>electrospray</i> (ESI-MS)	23
II.2.12. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	23

II.2.13. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	23
II.2.14. Espectroscopia de fotoluminescência (PL) de estado estacionário.....	24
II.2.15. Espectroscopia de fotoluminescência (PL) resolvida no tempo	24
<i>Capítulo III</i>	25
Síntese, Caracterização e Testes Fotocatalíticos de degradação da AMX dos PCNs	25
III.1. Parte Experimental	26
III.1.1. Sínteses dos nitretos de carbono poliméricos (PCNs)	26
III.1.1.1. Síntese do material CN-1M:1T	26
III.1.1.2. Síntese do material CN-M	27
III.1.1.3. Síntese do material CN-T	27
III.1.2. Testes Fotocatalíticos para a Degradação da Amoxicilina.....	28
III.1.3. Medidas analíticas e identificação de subprodutos.....	28
III.2. Resultados e Discussão.....	29
III.2.1 Caracterizações dos PCNs.....	29
III.2.2 Testes fotocatalíticos de degradação da AMX dos PCNs	42
III.3. Conclusões Parciais	52
<i>Capítulo IV</i>	53
Síntese, Caracterização e Testes Fotocatalíticos do Na-PHI Funcionalizado com Grupos -OR	53
IV.1. Parte Experimental.....	54
IV.1.1. Síntese do Na-PHI	54
IV.1.2. Sínteses do Na-PHI funcionalizado com grupos -OR.....	55
IV.1.3. Testes fotocatalíticos de degradação da molécula modelo RdB.....	55
IV.2. Resultados e Discussão	56
IV.2.1. Caracterizações do Na-PHI e do Na-PHI_AB.....	56
IV.2.2. Testes fotocatalíticos da degradação da RdB dos materiais Na-PHI e Na-PHI_AB	70
IV.2.3. Testes da capacidade sensitizante de diferentes álcoois no Na-PHI.....	73
IV.3. Conclusões Parciais	76

<i>Capítulo V</i>	79
Síntese e Caracterização de Compósitos a Base de Na-PHI e NR-Au	79
V.1. Parte Experimental	80
V.1.1. Síntese do Na-PHI	80
V.1.2. Síntese dos NRs de Au	80
V.1.3. Síntese dos compósitos a base de Na-PHI e NR-Au.....	82
V.1.4. Testes de degradação fotocatalítica da RdB	83
V.2. Resultados e Discussão	84
V.2.1. Caracterização dos compósitos a base de Na-PHI e NR-Au.....	84
V.2.2. Testes fotocatalíticos dos compósitos de ouro sintetizados	101
V.3. Conclusões Parciais	105
<i>Capítulo VI</i>	107
Conclusões e Perspectivas.....	107
VI.1. Conclusões.....	108
VI.2. Perspectivas.....	109
<i>Capítulo VII</i>	111
Referências Bibliográficas	111
Anexos	122
Anexo A. Caracterização e aplicações fotocatalíticas dos PCNs sintetizados....	123
Anexo B. Caracterização e aplicações fotocatalíticas das heteroestruturas formadas a partir do Na-PHI e NRs de Au	127
Anexo C. Produções científicas	128
C.1. Relacionadas ao projeto de doutorado	128
C.1.1. Artigo Publicado	128
C.1.2. Resumos apresentados em congressos.....	128
C.2. Não relacionadas ao projeto de doutorado	129
C.2.1. Artigos Publicados.....	129
C.2.2. Artigos submetidos.....	130

C.2.3. Resumos apresentados em congressos.....	131
--	-----

Capítulo I

Revisão Bibliográfica

I.1. Relevância e Justificativa

Materiais baseados em nitretos de carbono (CNs) possuem excelentes propriedades óticas e eletrônicas, o que permite que os mesmos sejam aplicados em diversas reações de interesse. Algumas das aplicações desses materiais com grande potencial são as degradações fotocatalíticas de resíduos de antibióticos e corantes, por se tratarem de uma tecnologia verde e eficiente que utiliza apenas luz e oxigênio para promover as degradações desses contaminantes. No entanto, algumas dessas aplicações podem ser melhoradas e expandidas pela modificação e controle das propriedades eletrônicas e estruturais desses materiais, uma vez que a maioria dos CNs possuem espectros de absorção limitados ao início do espectro visível (< 460 nm). Dessa forma faz-se necessário o uso de estratégias de modificação desses materiais, a fim de melhorar as suas propriedades eletrônicas.

I.2. Revisão Bibliográfica

I.2.1. Nitretos de Carbono (CNs)

Os CNs são um dos mais antigos polímeros sintéticos descritos na literatura. Essa descoberta aconteceu em 1834, em uma pesquisa realizada por Berzelius e Liebig, os quais descobriram a formação dos CNs na sua forma embrionária e o nomearam como “*melon*”.¹⁻³ “Melon”, também conhecido como nitretos de carbono poliméricos (PCNs), é um polímero linear que consiste em heptazinas interconectadas *via* nitrogênios secundários (Figura I.1),^{3,4} enquanto a “poli(heptazina imida)” (PHI) constitui-se de anéis de seis unidades de heptazina que são ligados por pontes NH para formar uma rede estendida bidimensional (2D).^{5,6} Os nitretos de carbono grafiticos (g-C₃N₄), os quais são os materiais descritos na literatura como “perfeitos”, são constituídos apenas por ligações CN na forma de folhas planas 2D π -conjugadas de poli(triazina imidas) (PTI) interligadas *via* aminas terciárias, sem basicidade ativa, devido à falta de elétrons localizados no estado π .^{3,7,8}

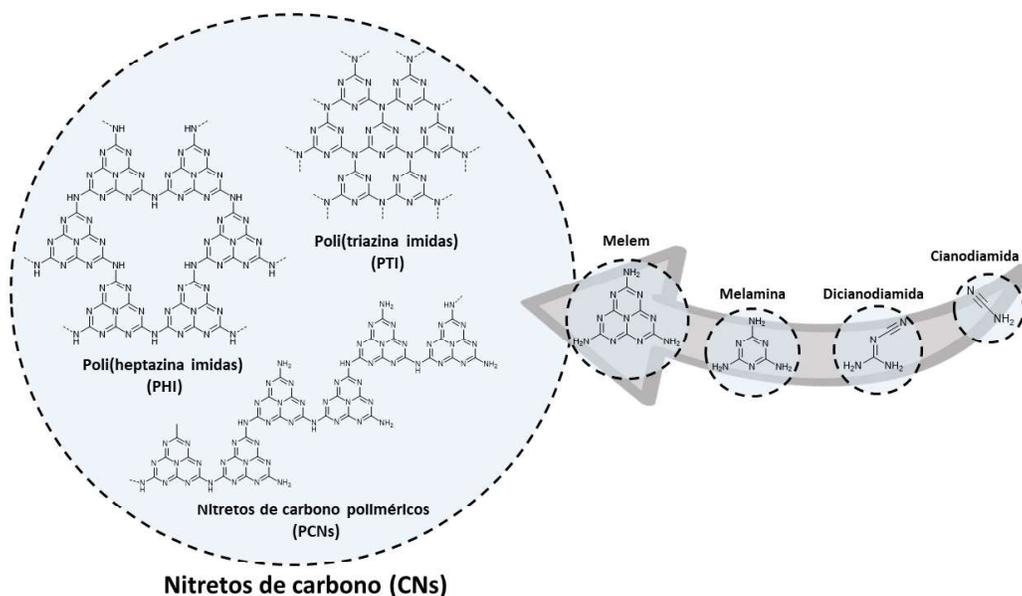


Figura I.1. Representação esquemática da síntese por policondensação dos precursores ricos em nitrogênio para a formação de materiais à base de nitretos de carbono.⁷

Em geral, as rotas de síntese dos CNs ocorrem por policondensação térmica de precursores com baixo custo e ricos em nitrogênio, tais como cianodiamida, dicianodiamida, melamina, uréia, tioureia, dentre outros.^{9,10} A maioria dessas rotas sintéticas levam à formação de PCNs com média a pouca cristalinidade, com um alto grau de defeitos em suas estruturas e com baixa área superficial específica, entretanto, esses materiais ainda mostram alta atividade fotocatalítica.^{7,9}

Recentemente, Antonietti e colaboradores descobriram um método simples e bem-sucedido de obtenção, *via* reação em estado sólido, de CNs mais organizados e com estruturas altamente grafíticas utilizando melamina ou cianodiamida e sais fundidos (NaCl, KCl ou LiCl) como meio de reação.¹¹ O método de síntese utilizado neste trabalho produziu materiais à base de PHI e PTI com cátions estabilizados em seus macrociclos, grande cristalinidade e altos rendimentos de reação (>50%). Dentre os sais utilizados, a poli(heptazina imida) de sódio (Na-PHI) exibiu atividade fotocatalítica superior, sob irradiação de luz visível, em todas as reações testadas, as quais foram: degradações de rodamina B (RdB) e 4-clorofenol, além da evolução de hidrogênio.¹¹

Os CNs são considerados materiais semicondutores, os quais possuem *bandgap* com valores moderados, em torno de 2,7 eV.^{3,7,9} Um material semicondutor é aquele que possui uma banda de condução (BC) principalmente ocupada e uma banda de valência (BV) principalmente desocupada separadas por um pequeno valor de *bandgap*, que é a separação de energia entre as BV e as BC. Neste caso, a condutividade elétrica depende da disponibilidade de energia suficiente para popular termicamente a banda superior, e segue-se que a condutividade aumenta à medida que a temperatura é elevada.¹² Ao contrário dos semicondutores mais comuns, tal como o TiO₂, o qual é ativo somente na região do UV, devido ao seu alto valor de *bandgap*, em torno de 3,2 eV, os CNs são fotocatalisadores ativos na região do UV-vis para uma série de reações, como resultado do seu valor de *bandgap*.⁹ Além disso, o valor do *bandgap* dos CNs se encontra na região ótima para realizar a fotólise da água, a qual é uma das suas principais aplicações. A fotólise da água permite a geração de H₂ a partir da água, empregando um fotocatalisador e luz solar como fonte de energia. A importância da geração de H₂ está no fato do mesmo ser considerado um combustível limpo e com alta densidade de energia.⁷

Muitas estratégias têm sido extensivamente empregadas para alterar a estrutura e as propriedades dos CNs, a fim de melhorar o seu desempenho fotocatalítico almejando uma melhor eficiência de separação/transferência de pares de elétrons-buracos foto gerados, tais como: (i) dopagem da estrutura dos CNs com enxofre,^{13,14} boro,¹⁵ oxigênio¹⁶ e fósforo;^{13,17} (ii) modificação de seu método de síntese (por exemplo, mudando e combinando diferentes precursores contendo nitrogênio,^{3,18} introduzindo mesoporos com a utilização de *templates* “duros”,^{19,20} síntese assistida por micro-ondas,²¹ síntese no estado sólido²² e síntese em líquidos iônicos);²³ (iii) realização de um pós-tratamento (por exemplo, esfoliação²⁴ e tratamento térmico);^{3,18} (iv) controle dos defeitos em suas estruturas;^{25,26} (v) e/ou combinação com outras estruturas (por exemplo, semicondutores,^{9,27} nanopartículas metálicas (NPs)^{9,28} e *metal organic frameworks* (MOFs)).^{10,29}

I.2.2. Funcionalização dos CNs

I.2.2.1. Copolimerização dos precursores

A seleção de diferentes precursores para as sínteses dos CNs combinada com o controle adequado sobre os parâmetros de reação, como o tempo e a temperatura do tratamento térmico, é uma estratégia eficaz para otimizar a quantidade de defeitos, a estrutura eletrônica e a área superficial específica dos CNs.³ Os defeitos dos CNs podem estar relacionados com a quantidade de átomos de hidrogênio presentes na sua estrutura provindos da seleção do precursor e estratégia de síntese utilizada, como consequência da policondensação incompleta dos precursores. Além disso, a inserção de defeitos pode vir também da dopagem estrutural desses materiais com a seleção de precursores apropriados para a inserção *in situ* de heteroátomos em locais projetados.^{6,8,30}

A dopagem é um processo de incorporação de impurezas externas em um semicondutor. Trata-se de um método essencial para modular a estrutura eletrônica de semicondutores para a manipulação de propriedades físico-químicas, óticas, luminescentes, magnéticas, dentre outras.³¹ Nos CNs, a adição de outros elementos, além do C e N presentes em suas estruturas, é amplamente utilizada para a manipulação do *bandgap* desses materiais, o que possibilita modular os potenciais de absorção de luz e banda redox para aplicações fotocatalíticas direcionadas.⁷ Na Figura 1.2 estão representados alguns valores de *bandgap* de materiais à base de CNs dopados com ametais e o *bandgap* do CN puro, para efeito de comparação. Foram observadas variações nos valores das BV (em azul) e das BC (em vermelho) nos materiais dopados com ametais em comparação com o CN puro, consequentemente ocorrem também variações nos valores de *bandgap* dos materiais dopados. Essa Figura também mostra o motivo da principal aplicação dos CNs ser a fotólise da água visando à geração de H₂. Isso acontece por causa das posições apropriadas das BV e BC dos CNs, uma vez que para que ocorra a fotólise da água é necessário que a banda de condução tenha o potencial de redução mais negativo do que o potencial do H⁺ e a banda de valência deve ter o potencial mais positivo do que o potencial de oxidação da água,

características as quais os CNs possuem.^{7,9} A fim de manter a propriedade livre de metais dos CNs, a dopagem com ametais atrai bastante atenção dos pesquisadores atualmente, além disso, os ametais sempre possuem grandes energias de ionização e altas eletronegatividades.^{14,32}

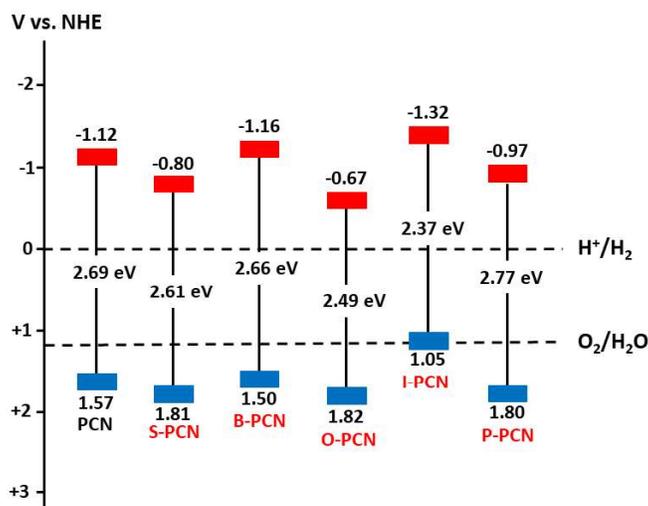


Figura I.2. Representação esquemática dos *bandgaps* dos materiais à base de CNs dopados com ametais.⁷

Muitos ânions, incluindo aqueles baseados nos elementos B, F, O, P, S e I têm sido incorporados nos CNs para a obtenção de estruturas com heteroátomos dopados *in situ*.^{6,8,30} Por exemplo, os CNs dopados com enxofre que utilizam o ácido tritiocianúrico e a tioureia, os quais são enriquecidos com enxofre, como precursores em sua síntese, *in situ via* processo de policondensação térmica, permitem a substituição estrutural de alguns átomos de nitrogênio por átomos de S, Figura I.3.^{8,33} A porcentagem de enxofre resultante das sínteses com heteroátomos dopados *in situ*, geralmente, é menor do que 1,0% em massa.³² Os materiais obtidos a partir desta técnica também mostraram deslocamentos para comprimentos de onda maiores nos espectros de absorção na região do visível quando comparados com os CNs não dopados, permitindo uma faixa de absorção de luz mais ampla, o que resulta em melhores atividades fotocatalíticas. Além disso, os polímeros conjugados com esse heteroátomo, S, tendem a ter valores de *bandgaps* menores e níveis mais baixos da banda de valência, ocasionando em uma

eficiente mobilidade dos elétrons e uma maior formação de pares de elétrons-buracos fotogerados em reações fotocatalíticas.^{8,32,33}

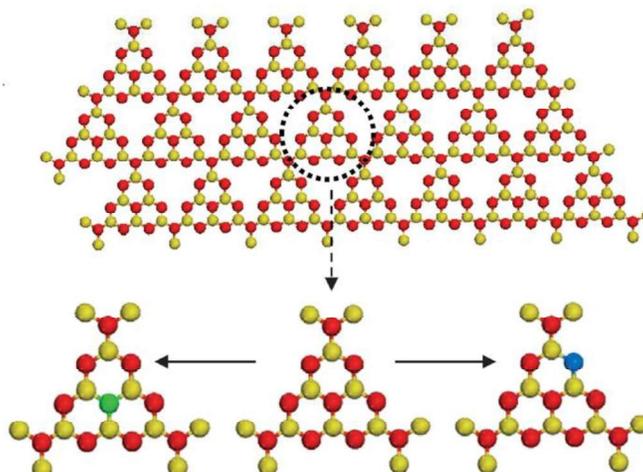


Figura I.3. Representação esquemática da estrutura de uma folha de CN com os possíveis sítios de substituição dos átomos de nitrogênio pelos de enxofre. Legenda: C (amarelo), N (vermelho), S (verde – local 1), S (azul – local 2).²

I.2.2.2. Funcionalização com moléculas orgânicas

A estratégia de modificação estrutural pela funcionalização dos CNs com moléculas orgânicas *via* ligações covalentes também tem sido investigada com o intuito de melhorar a estabilidade e as propriedades eletrônicas e óticas dos CNs.³⁴ Trata-se de uma área emergente para a manipulação do sistema eletrônico-estrutural dos CNs puros com a inserção de frações orgânicas funcionais de forma eficaz na estrutura dos mesmos. A funcionalização com moléculas orgânicas *via* ligações covalentes nas bordas dos CNs garante a estabilidade da ligação entre o CN e a fração orgânica. Além disso, foi observado que as moléculas ancoradas covalentemente melhoram a solubilidade e alteram as propriedades físicas do sistema ótico, eletrônico e fotoluminescente permitindo, assim, a combinação dessas propriedades nos CNs modificados.³⁴

A funcionalização dos CNs com moléculas orgânicas pode acontecer por meio de duas estratégias diferentes. A primeira delas é a pré-modificação do precursor, que vai ao encontro do exposto no tópico anterior com a seleção do precursor correto para a síntese e a copolimerização do mesmo para a

construção do material de interesse.³⁴ Por exemplo, Zhang e colaboradores mostraram em seu trabalho que a absorção ótica dos CNs foi estendida na região do visível até cerca de 750 nm com a utilização de ácido barbitúrico (BA) na copolimerização da dicianodiamida na síntese desse material.³⁵ A segunda estratégia utilizada é a pós-modificação do material sintetizado, que pode ser realizada nos grupos NH_2 presentes nas bordas das folhas dos CNs, a qual também resulta em um grau relativo de melhoria nas propriedades físico-químicas e no seu efeito em aplicações fotocatalíticas.³⁴

Com o uso da metodologia de funcionalização por meio da pós-modificação do material sintetizado, Lotsch e colaboradores usaram o conhecimento de que os sítios vistos como defeitos nas bordas dos CNs, por exemplo NH_2 , podem ser também sítios ativos utilizados para a funcionalização dos mesmos com outras moléculas orgânicas.³⁶ Neste trabalho os autores utilizaram o tratamento pós-sintético do PCN com KSCN para converter as aminas primárias do PCN em cianamidas aniônicas (NCN-CN_x). Esse novo material exibiu um desempenho de cerca de 12 vezes mais alto do que o PCN na reação fotocatalítica de evolução de hidrogênio. Os autores ainda atribuem que esses novos defeitos dos CNs podem: (1) atuar como locais de oxidação ou redução para a reação; (2) facilitar as interações intermoleculares por meio do aumento da afinidade entre o substrato e o catalisador e, conseqüentemente, melhorar a cinética da reação; (3) modificar os níveis de energia eletrônica dos materiais e/ou (4) facilitar a transferência de carga pela forte interação entre o catalisador e o substrato. Além disso, o fato de o grupo cianamida poder ser hidrolisado em ureia também foi explorado (Figura I.4), a fim de introduzir oxigênio na estrutura do CN, uma vez que os grupos oxo ou carboxilato também são grupos relevantes para a fotocatalise.³⁷ Uma vantagem da forma de inserção pós-sintética dos grupos oxo é a inserção de forma controlada nos locais periféricos dos grupos heptazinas, o que facilita a caracterização do material sintetizado e a elucidação da sua estrutura em relação à atividade fotocatalítica.³⁶



Figura I.4. Representação esquemática da reação de inserção pós-sintética do grupo cianamida no PCN, formando o NCN-CN_x. Seguida da hidrólise induzida por ácido para a formação da ureia-CN_x.³⁶

I.2.2.3. Heteroestruturas baseadas em CNs e nanopartículas (NPs) de ouro

Entre as estratégias utilizadas no desenvolvimento de sistemas fotocatalíticos que fazem uso dos CNs, as heteroestruturas baseadas nestes materiais também são promissoras, devido à sua viabilidade e eficácia para a separação espacial de pares de elétrons-buracos foto gerados.⁹ As heteroestruturas baseadas nos CNs são capazes de acrescentarem nos fotocatalisadores características únicas que surgem do sinergismo entre os CNs e os outros componentes.⁹ O projeto racional de heteroestruturas baseadas em CNs fornece rotas promissoras para a criação de fotocatalisadores altamente eficientes, com a utilização da luz visível, para aplicações de síntese química, remediação ambiental e energia.^{7,9}

As nanopartículas (NPs) de ouro (Au) tem recebido uma grande atenção por apresentarem excelentes propriedades óticas nas faixas do visível ou infravermelho próximo, as quais ocorrem como resultado de sua excitação pela Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada (LSPR – *Localized Surface Plasmons Resonance*).^{38,39} Essas propriedades dão origem a aplicações em áreas como espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) e fotocatalise plasmônica.⁴⁰ A LSPR refere-se às oscilações de cargas livres em uma nanopartícula metálica em relação aos núcleos estáticos em resposta a um campo elétrico oscilante proveniente de uma onda eletromagnética incidente.⁴¹ Neste caso, após a irradiação eletromagnética, o componente de

luz do campo elétrico oscilante impõe uma força sobre os elétrons de condução da nanopartícula, o que resulta na formação de um momento de dipolo induzido. A fim de contrabalançar esta excitação, a redistribuição de carga atua para fornecer uma força restauradora aos elétrons livres garantindo, assim, a essas NPs uma frequência ressonante associada a um comprimento de onda específico. A frequência da LSPR depende do tamanho, forma, composição e estrutura da nanopartícula, bem como da constante dielétrica do ambiente.⁴¹

Recentemente, foi estabelecido que a excitação pela LSPR nas NPs pode ser trabalhada no sentido de aumentar as taxas de várias transformações químicas.⁴² Esse campo, chamado de catálise plasmônica ou fotocatalise plasmônica, emergiu como uma nova fronteira no campo da nanocatálise e permite a utilização da luz visível como um insumo energético abundante e verde para impulsionar e, pelo menos em princípio, controlar reações químicas.^{39,42} É importante ressaltar que a fotocatalise plasmônica permite superar algumas das limitações intrínsecas dos fotocatalisadores baseados em semicondutores convencionais, tais como a resposta à luz de curto alcance e a baixa absorção de luz.^{39,42} A Figura I.5 mostra os três principais mecanismos de absorção de luz que ocorrem entre as NPs plasmônicas e os semicondutores, os quais acontecem pela LSPR e podem levar a melhorias nas atividades fotocatalíticas.

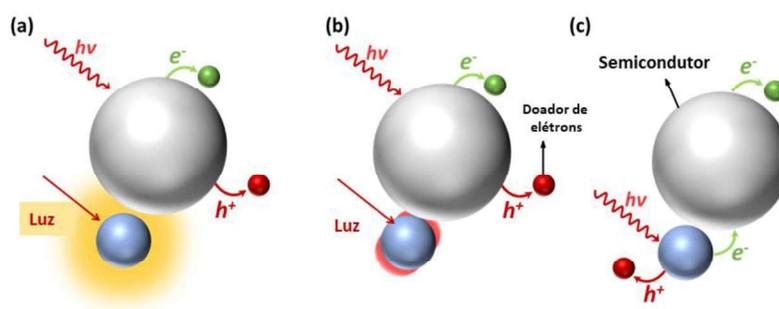


Figura I.5. (a-c) Mecanismos relacionados a LSPR em materiais híbridos compostos de NPs e materiais semicondutores. (a) o aumento da temperatura local causa o aumento da formação de elétrons excitados no semicondutor. (b) o realce óptico de campo próximo das NPs promove a transferência de fótons para o semicondutor, aumentando assim a formação de elétrons excitados. (c) elétrons e buracos são transferidos para o semicondutor, então as reações em sua superfície também podem ser ativadas pelo LSPR.⁷

Na Figura 1.5a está representado o mecanismo em que o semicondutor absorve luz normalmente resultando em pares de elétrons-buracos fotogerados, enquanto as NPs adsorvem luz e transformam essa energia em calor. Esse calor se dissipa na superfície do semicondutor e pode acelerar a reação, uma vez que muitas reações são aceleradas pelo aumento da temperatura. Na Figura 1.5b as NPs absorvem luz e transferem esses fótons para o semicondutor, aumentando assim a separação elétron-buraco. Neste caso, as NPs funcionam como se fossem “antenas”. A Figura 1.5c ilustra quando há a criação de um campo elétrico intenso na superfície das NPs capaz de separar pares de elétrons-buracos fotogerados nas mesmas, este é o fenômeno da LSPR. Neste caso, a formação de energia ressonante é tão intensa que há transferência de elétrons para o semicondutor. Esses três processos podem também ocorrer simultaneamente nos híbridos, sendo que a elucidação da contribuição mecanicista de cada efeito sobre as atividades fotocatalíticas detectadas representa um importante desafio neste campo.⁷

Quando a absorção pela LSPR da NP coincide parcialmente com a absorção ótica do fotocatalisador, o efeito da LSPR induz a transferência de energia de ressonância plasmônica (PRET) da NP para o semicondutor adjacente, excitando a transferência de elétrons na interface da NP/semicondutor.^{43,44} Assim, o efeito PRET facilita a transferência de elétrons e, por este motivo, suprime a recombinação dos pares de elétrons-buracos, reduzindo a distância de migração para a catálise de superfície.⁴⁴ O campo elétrico induzido por LSPR e o efeito PRET ficará maior quando a distância entre o semicondutor e o metal nobre for menor. Entretanto, se o semicondutor estiver localizado muito perto dos metais nobres, a transferência de energia não radiativa, transferência de energia de ressonância Förster (FRET), ocorrerá principalmente extinguindo, assim, o efeito do semicondutor fotoexcitado.⁴³ Como resultado, a otimização da distância entre um semicondutor e a NP é essencial para equilibrar os efeitos PRET e FRET. Neste sentido, Linic e colaboradores estudaram a distância ideal de equilíbrio, entre os efeitos PRET positivo e FRET negativo para a fotocatalise plasmônica, para o sistema Ag/TiO₂ e encontraram que essa distância otimizada corresponde a cerca de 5 nm.⁴⁵

As NPs de Au apresentam alta área superficial, propriedades ópticas diferenciadas e propriedades químicas versáteis, tanto do ponto de vista catalítico quanto do ponto de vista da química de coordenação, por isso possuem um grande potencial para unir propriedades químicas e ópticas no contexto da catálise plasmônica.^{46,47} Diferentes métodos para decorar a superfície dos CNs com as NPs metálicas são comumente usados, tais como fotorredução, impregnação e deposição-precipitação.⁷ Além disso, o efeito da LSPR das NPs de Au auxilia na absorção da luz visível pelo híbrido, contribuindo também para atividades fotocatalíticas superiores.⁷ Samanta e colaboradores compararam o CN puro com um outro que possuía 1% em peso de NPs de Au (Au/CN), este último apresentou densidade de fotocorrente 3000 vezes maior que o CN puro. A densidade de fotocorrente drasticamente aumentada do Au/CN foi atribuída à forte absorção de luz visível e à separação de cargas impulsionada pelo efeito da LSPR das NPs de Au.⁴⁸ Além disso, é visto que as NPs de Au desempenham um papel de dupla função como coletores de elétrons e também como cocatalisadores plasmônicos.⁴⁴

1.2.3. Degradação fotocatalítica de poluentes ambientais

A poluição ambiental é um problema recorrente enfrentado pela humanidade, o qual dificulta o desenvolvimento sustentável e representa uma ameaça à saúde e à vida humana.⁴⁴ Nesse contexto, com o objetivo de possibilitar um crescimento econômico sustentável, preservando o meio ambiente, a degradação fotocatalítica de poluentes e a remediação ambiental constituem uma preocupação importante e de grande impacto da comunidade científica.⁴⁴

A fotocatalise mediada por semicondutores é uma estratégia eficaz e econômica para lidar com os problemas ambientais causados por poluentes orgânicos.^{3,7,44,49} Devido à estrutura eletrônica e suas propriedades físico-químicas únicas, os CNs têm sido amplamente utilizados para a degradação fotocatalítica de vários contaminantes que podem ser categorizadas em dois

tipos: degradação de poluentes na fase gasosa e remoção de poluentes orgânicos e íons tóxicos na fase líquida.^{3,44} Dentre os poluentes ambientais comumente degradados pelos CNs estão: o laranja de metila (MO);^{3,50} a rodamina B (RdB);⁵⁰⁻⁵² o azul de metileno (MB);^{3,53} alguns antibióticos;⁵⁴⁻⁵⁶ a remoção do gás tóxico inorgânico NO do ar;⁵⁷ e a redução do íon de metal pesado Cr (VI).⁵² Na Figura I.6 está representado um esquema de degradação fotocatalítica de poluentes ambientais sob irradiação de luz sobre o CN. Com a incidência de luz, os elétrons e os buracos altamente reativos dos CNs iniciam reações de oxirredução na superfície desses fotocatalisadores. Os elétrons fotoinduzidos reduzem o O₂ molecular adsorvido para produzir $\cdot\text{O}_2^-$, enquanto o h⁺ foto gerado, em algumas heterojunções baseadas em CN, pode oxidar os poluentes produzindo produtos de degradação dos mesmos. Acredita-se que a reação dessas espécies ativas (h⁺ e $\cdot\text{O}_2^-$) com poluentes orgânicos resulta na mineralização (formação de CO₂ e H₂O) desses compostos.^{7,44}

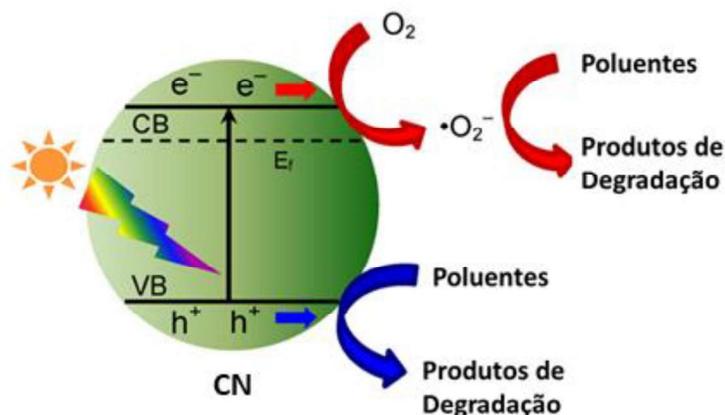


Figura I.6. Esquema da degradação fotocatalítica de poluentes ambientais sob irradiação de luz usando PCN como um fotocatalisador de referência.⁴⁴

Uma classe de poluentes ambientais comumente degradados pelos CNs é a dos antibióticos, os quais têm despertado bastante atenção, devido ao seu uso excessivo contínuo, à presença dos mesmos em águas residuais e a seus efeitos nocivos em ecossistemas vivos.^{55,56} Resíduos farmacêuticos são lançados no meio aquático através de várias fontes, como a indústria farmacêutica, efluentes hospitalares e excreção de seres humanos e animais,

causando poluição do meio ambiente.⁵⁵ Os resíduos de antibióticos são responsáveis por grande parte das contaminações farmacêuticas, porque os antibióticos têm uma alta taxa de consumo não só em humanos, mas também na aquicultura e no gado.^{55,56} Os resíduos de antibióticos em sistemas aquosos têm o potencial de induzir efeitos ambientais negativos, mesmo em baixas concentrações, incluindo resistência a antibióticos, perturbações em ecossistemas e possíveis riscos para a saúde humana através da água potável e da cadeia alimentar.⁵⁵ Diversas técnicas, como adsorção por carvão ativado, degradação microbiana e eletrólise, têm sido aplicadas para lidar com resíduos de antibióticos.⁵⁵ Além disso, a fotocatalise mediada por semicondutores tornou-se o foco de pesquisas recentes sobre o tratamento de resíduos de antibióticos, porque é uma tecnologia verde e eficiente, comparada às técnicas convencionais.

Nesse sentido, Dou e colaboradores reportaram em seu trabalho as sínteses de CNs obtidos a partir do pré-tratamento térmico da melamina com HCl, seguida pela policondensação em 500 °C e 520 °C (MCN) e o material sem o pré-tratamento com HCl (BCN). Esses materiais foram testados para a degradação fotocatalítica da amoxicilina (AMX) e cefalexina (CFX), as quais pertencem à classe dos antibióticos β -lactâmicos. Os autores observaram que as eficiências de degradação fotocatalítica do MCN para a AMX e a CFX foram 2,5 e 4 vezes maiores que a do BCN, respectivamente, o que está relacionado, principalmente, com a estrutura porosa do MCN, a qual melhorou o aproveitamento da luz. Foram ainda estudados quatro fatores de influência na degradação fotocatalítica com o MCN: a concentração inicial de antibióticos, a dosagem do catalisador, o pH da reação e a adição de ácido húmico, como matéria orgânica natural. Além disso, os autores propuseram um mecanismo de degradação para os antibióticos pelo catalisador MCN e a toxicidade dos subprodutos foi prevista.⁵⁸

Alguns estudos já foram realizados em fotocatalisadores plasmônicos induzidos por luz para a degradação de antibióticos, tais como para a tetraciclina e roxitromicina, e obtiveram resultados promissores para a degradação dessas moléculas.^{54,56} Wang *et al.* sintetizaram heteroestruturas à

base de Bi/CN visando uma maior área específica, um *bandgap* mais estreito e uma maior eficiência da formação de pares de elétrons-buracos foto gerados, que levam a maiores atividades fotocatalíticas dessas heteroestruturas quando comparadas ao CN puro. Esses materiais exibiram um excelente desempenho fotocatalítico na degradação da tetraciclina com eficiência de remoção de 94,1% em 30 minutos sob irradiação de luz visível.⁵⁶ Xu e colaboradores verificaram que a presença de antibióticos em um meio aquoso, neste caso específico a roxitromicina foi usada como molécula modelo, leva a um aumento do rendimento de H₂ em uma reação de fotólise da água, enquanto o próprio antibiótico se degrada. Esta reação de fotocatalise foi realizada com a utilização de uma heteroestrutura de Pt/CN sob luz visível e mostra-se como um método promissor que aborda as questões de escassez de energia e poluição ambiental.⁵⁴

Uma outra classe de contaminantes orgânicos ambientais comumente degradados pelos CNs é a dos corantes, a qual inclui a rodamina B (RdB). A RdB é um corante orgânico sintético da classe das fluoronas e apresenta característica de fluorescência, sendo largamente utilizada como molécula modelo em reações fotocatalíticas, por formar espécies reativas de oxigênio quando exposta à luz.⁵⁹ Dong e colaboradores sintetizaram CNs porosos a partir do pré-aquecimento da melamina com HCl e observaram que a porosidade aumenta significativamente a fotoreatividade do CN na fotooxidação da RdB, cerca de 9,4 vezes mais do que o material preparado sem poros.⁶⁰ Em um outro trabalho, Zhang *et al.* sintetizaram heterojunções 2D/2D baseadas em TiO₂ e CN e observaram que as mesmas exibiram maiores desempenhos fotocatalíticos na degradação da RdB, sob irradiação de luz solar simulada, do que o CN e o TiO₂ separados. Os autores atribuíram esse maior desempenho fotocatalítico à geração de espécies ativas predominantes de radicais superóxidos ($\cdot\text{O}_2^-$) e geração de buracos fotoinduzidos (h^+) nas heterojunções sintetizadas.⁶¹

Particularmente, foram vistos em alguns estudos que os CNs com NPs de Au suportadas mostram excelentes atividades fotocatalíticas para a degradação de poluentes ambientais, as quais são melhores do que os CNs

puros, devido à ação sinérgica da ressonância plasmônica superficial e do efeito dissipador de elétrons das NPs de Au.^{3,44,62} Cheng e colaboradores sintetizaram heteroestruturas à base de Au/CN que mostraram atividades fotocatalíticas para a decomposição do laranja de metila sob irradiação de luz visível superiores aos CNs puros. Os autores mostram que a Au/CN degrada cerca de 92,6% do laranja de metila em 2,5 horas, em contrapartida o CN puro degrada cerca de 28,7% na mesma quantidade de tempo. O melhor desempenho das heteroestruturas está atribuído à excitação de ressonância plasmônica de superfície das NPs de Au, as quais levam a uma maior formação de pares de elétrons-buracos na superfície do material.⁶² A degradação fotocatalítica de poluentes ambientais também representa uma abordagem simples para avaliar a atividade fotocatalítica de compostos baseados em CNs. Portanto, muitos estudos que se concentram na investigação mecanicista da fotoatividade de compósitos baseados em CNs empregam a degradação fotocatalítica de poluentes ambientais como uma transformação modelo.⁷

1.3. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho consiste na modificação estrutural e eletrônica dos CNs, a fim de melhorar as atividades de degradação fotocatalítica dos mesmos, sob irradiação de luz visível. Além disso, o presente trabalho visa também entender o mecanismo das atividades fotocatalíticas dos materiais sintetizados.

De maneira sucinta, as etapas desenvolvidas neste trabalho para alcançar os seus objetivos podem ser resumidas como:

- Síntese e caracterização dos CNs obtidos com diferentes proporções molares de melamina e tiourea.
- Testes das atividades dos CNs obtidos para reações de degradação fotocatalítica da AMX e caracterização dos respectivos produtos de degradação.

- Síntese e caracterização do CN mais grafitico baseado em poli(heptazina imida), Na-PHI e do mesmo funcionalizado *via* inserção pós sintética do grupo -OR do álcool benzílico (Na-PHI_AB).
- Avaliação da degradação fotocatalítica da RdB pelos materiais Na-PHI e Na-PHI_AB.
- Testes de sensitização do Na-PHI com diferentes álcoois.
- Síntese e ancoramento dos *nanorods* (NRs) de Au no Na-PHI preparado, seguido pelo tratamento térmico das heteroestruturas.
- Caracterização das heteroestruturas formadas pelo Na-PHI e NRs de Au em diferentes temperaturas.
- Avaliação das atividades fotocatalíticas dos materiais obtidos a partir do Na-PHI e NRs de Au tratados termicamente em diferentes temperaturas para reações de degradação da RdB.

Capítulo II

Técnicas Experimentais

Neste capítulo estão descritos os reagentes e todas as técnicas experimentais utilizadas para a realização das caracterizações deste trabalho.

II.1. Reagentes

Os seguintes reagentes foram utilizados sem tratamento prévio:

- ✓ Melamina, Sigma Aldrich, pureza maior ou igual a 99%.
- ✓ Tioureia, Sigma Aldrich, pureza maior ou igual a 99%.
- ✓ Cloreto de sódio, Sigma Aldrich, pureza maior ou igual a 99%.
- ✓ Acetonitrila, Merck, pureza maior ou igual a 99%.
- ✓ Álcool benzílico, Synth.
- ✓ Fenol, Vetec.
- ✓ 1-propanol, Merck.
- ✓ Isopropanol, Merck.
- ✓ Terc-butanol, Sigma Aldrich, pureza maior ou igual a 99%.
- ✓ Benzaldeído, Sigma Aldrich, pureza maior ou igual a 99%.
- ✓ Ácido tetracloroáurico (III) tri-hidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Sigma Aldrich.
- ✓ Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), Sigma Aldrich, pureza maior ou igual a 98%.
- ✓ Boro-hidreto de sódio (NaBH_4), Sigma Aldrich.
- ✓ Nitrato de prata (AgNO_3), Sigma Aldrich.
- ✓ Rodamina B (RdB), Sigma Aldrich.

II.2. Técnicas de Caracterização

II.2.1. Análise Elementar (CHNS e AA)

Os teores de Na e Au dos materiais foram determinados por espectroscopia de absorção atômica (AA), utilizando-se um espectrômetro modelo Hitachi-Z8200 acoplado a um forno de grafite Hitachi do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

As análises elementares de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre referentes ao capítulo III desta tese foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP), utilizando-se um

equipamento Perkin-Elmer PE 2400 CHN Elemental Analyser. Enquanto as demais análises elementares referentes aos capítulos IV e V desta tese foram realizadas no Instituto Max Planck de Coloides e Interfaces de Potsdam-Golm (Alemanha) em colaboração com o Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira e Prof. Dr. Markus Antonietti, utilizando-se um dispositivo Vario Micro.

II.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram realizados por ATR (Reflectância Total Atenuada) em um espectrofotômetro Nicolet 6700 FTIR com um detector MCT. As amostras foram prensadas sobre um cristal de diamante para formar um filme. Os espectros foram obtidos na região de 650 a 4000 cm^{-1} com resolução de 0,5 cm^{-1} . As análises foram realizadas no departamento de química da UFMG.

II.2.3. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram coletados utilizando-se um equipamento MultiRAM FT-Raman Bruker modelo Senterra, equipado com um detector CCD, usando lasers de comprimento de onda igual 457,9, 532 e 1064 nm. Os espectros foram coletados à temperatura ambiente utilizando-se a geometria *backscattering*. Utilizou-se uma lente objetiva de 50X para focalização da amostra, e a potência de incidência do laser na mesma foi mantida inferior a 2 mW para evitar a degradação por aquecimento local. Cada amostra foi analisada em três diferentes pontos e em cada ponto foram coletados 25 scans com tempo de integração de 15 segundos. As análises foram realizadas no Centro de Ciências Naturais e Humanas (CCNH), na Universidade Federal do ABC em colaboração com o Prof. Dr. Gustavo M. do Nascimento.

II.2.4. Análise Térmica (curvas TG e DTG)

As medidas de variação de massa em função da temperatura (TG) foram realizadas utilizando-se uma termobalança Shimadzu TGA-60H, presente no Grupo de Tecnologias Ambientais (GRUTAM), do departamento de química da UFMG. O aparelho foi operado na faixa de temperatura de aproximadamente

25 a 900 °C. Algumas análises foram realizadas utilizando-se um fluxo de 50 mL min⁻¹ de ar sintético e outras utilizando um fluxo de 50 mL min⁻¹ de nitrogênio, a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em cadinho de alumina.

II.2.5. Difração de Raios X por Policristais

As medidas de difração de raios X por policristais referentes ao Capítulo III foram realizadas utilizando-se o difratômetro Shimadzu XRD-7000 X-RAY, pertencente ao departamento de química da UFMG. As amostras foram montadas em porta amostras de vidro e realizou-se a varredura (2θ) de 10° a 40°, com tempo de amostragem de 1 s, velocidade do goniômetro (2θ) de 4° min⁻¹ à temperatura ambiente utilizando tubo de cobre como fonte de radiação ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Em contrapartida, as medidas de difração de raios X por policristais referentes aos Capítulos IV e V foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Advance equipado com um detector a cintilação com varredura de (2θ) de 5° a 50° para os materiais sintetizados no Capítulo IV e de 5° a 80° para os materiais sintetizados no Capítulo V. Essas medidas foram feitas no Instituto Max Planck de Coloides e Interfaces de Potsdam-Golm (Alemanha) em colaboração com o Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira e Prof. Dr. Markus Antonietti com tempo de amostragem de 3 s e velocidade do goniômetro (2θ) de 0,05° min⁻¹ à temperatura ambiente utilizando tubo de cobre como fonte de radiação ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

II.2.6. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Shimadzu UV 2550, presente no GRUTAM no departamento de química da UFMG. O aparelho foi operado na faixa de aproximadamente 200 a 800 nm com a utilização de uma cubeta de quartzo e água como solvente.

II.2.7. Espectroscopia de Reflectância Difusa

Os espectros eletrônicos de reflectância difusa foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Shimadzu UV 2550, operado no modo para amostras sólidas, presente no GRUTAM no departamento de química da UFMG. O aparelho foi operado na faixa de aproximadamente 200 a 800 nm com a utilização de sulfato de bário (BaSO_4) para a construção das pastilhas.

II.2.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de MET foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG. O equipamento utilizado foi da marca Tecnai G2-20 (FEI) com tensão de 200 kV. As amostras em pó foram dispersas em isopropanol, imersas em um banho ultrassônico durante 10 minutos e depositadas em grades de cobre recobertas com filme de carbono, do tipo *Holey Carbon* com 200 mesh da EMS.

II.2.9. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

As análises de HPLC foram realizadas no departamento de química da UFMG. Foi utilizado um cromatógrafo líquido com detector ultravioleta de comprimento de onda variável (UV-Vis). A análise cromatográfica foi conduzida para as preparações nas condições descritas a seguir: volume de injeção de 20 μL ; coluna C_{18} 250 x 4,6 mm, 5 μm (StarlabScientific); fase móvel composta por tampão de fosfato de potássio pH 2,5:metanol grau cromatográfico; fluxo de 1,0 mL min^{-1} ; detector UV; comprimento de onda de 272 nm; tempo total de corrida de 28 min; integração pelo parâmetro da área dos picos.

II.2.10. Teor de carbono orgânico total (TOC)

O teor de TOC foi determinado usando um analisador de carbono orgânico total TOC-L (Shimadzu) programado pelo software TOC-Control V alocado no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da UFMG.

II.2.11. Espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS)

Os produtos da degradação da AMX obtidos no capítulo III desta tese foram quantificados em um equipamento HPLC Shimadzu SIL-10AF Autosampler e identificados por espectroscopia de massa com fonte de ionização *electrospray* e um analisador do tipo *ion trap*. As análises foram realizadas no departamento de química da UFMG no modo positivo, com temperatura do capilar de 275 °C, fluxo de gás de secagem igual a 25 N₂/unidade, voltagem do spray 5 kV e voltagem do capilar de 48 V em colaboração com o Prof. Dr. Ildelfonso Binatti.

II.2.12. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

As medidas de EPR foram realizadas em soluções aquosas contendo diferentes *spin traps* e a amostra CN-T em um espectrômetro comercial MiniScope MS400 (Magnettech, Alemanha) operando na banda X (~ 9,40 GHz), alocado no Departamento de Física da UFMG em colaboração com o Prof. Dr. Klaus Krambrock. Os parâmetros experimentais usados para análises de EPR foram: potência de microondas 10 mW, amplitude de modulação de campo de 100 kHz 0,2 mT e campo central 337 mT, tempo de varredura 60 s. Os *spin traps* utilizados foram: TEMP (CAS 768-66-1/ Sigma-Aldrich, 99%), oxalato de sódio (Na₂C₂O₄, CAS 62-76-0/ Sigma-Aldrich, 99,9%) e tiron (CAS 270573-71-2/ Sigma-Aldrich, 97%).

II.2.13. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas com um Sistema Eletroquímico BAS Epsilon em uma célula convencional de três eletrodos, utilizando uma placa de Pt como contra eletrodo e um eletrodo Ag/AgCl (3 M KCl) como eletrodo de referência. 3 mg de cada amostra foi dispersa em 1 mL de água e então submetida à sonicação durante 30 min, a fim de se obter uma mistura homogênea das mesmas. Em seguida, as amostras foram espalhadas sobre um vidro de óxido de estanho dopado com F (FTO). Após a secagem ao ar, as placas de vidro foram secas a 200 °C durante 2 horas para melhorar a

adesão das amostras nas mesmas. Após este tempo, as medidas foram realizadas em uma solução de sulfato de sódio no Instituto Max Planck de Coloides e Interfaces de Potsdam-Golm (Alemanha).

II.2.14. Espectroscopia de fotoluminescência (PL) de estado estacionário

Os espectros de PL foram obtidos no espectrômetro de fluorescência Jasco FP-8300 alocado no Instituto Max Planck de Coloides e Interfaces de Potsdam-Golm (Alemanha). O comprimento de onda de excitação foi ajustado para 360 nm em todas as análises.

II.2.15. Espectroscopia de fotoluminescência (PL) resolvida no tempo

Os espectros de emissão resolvido no tempo foram obtidos com um espectrofluorômetro FS5-TCSPC de Edimburgo equipado com detector de emissão fotomultiplicador R928P. As amostras foram excitadas com um módulo de laser de picossegundo (370 nm) versátil VISUV da Picoquant. A taxa de repetição foi de 8 MHz. Os dados foram avaliados usando o programa GloTarAn baseado em TIMP.⁶³ A função de resposta do instrumento (IRF) foi modelada e levada em consideração. Todos os experimentos foram realizados sob ar no Instituto Max Planck de Coloides e Interfaces de Potsdam-Golm (Alemanha).

Capítulo III

Síntese, Caracterização e Testes
Fotocatalíticos de degradação da
AMX dos PCNs

III.1. Parte Experimental

III.1.1. Sínteses dos nitretos de carbono poliméricos (PCNs)

Foram produzidos três materiais a partir de melamina (CN-M), tioureia (CN-T) e da proporção molar de 1:1 de melamina:tioureia (CN-1M:1T), os quais foram obtidos por meio da policondensação térmica em 550 °C desses precursores. A utilização da tioureia como precursora na síntese desses materiais permite a inserção de uma maior quantidade de defeitos nas estruturas dos CNs quando comparado ao uso somente da melamina. Assim, este capítulo tem como objetivo sintetizar nitretos de carbono poliméricos (PCNs) com propriedades eletrônicas e químicas controladas modificados estruturalmente pela inserção de defeitos por meio da síntese com a tioureia. Além disso, foram avaliadas as atividades fotocatalíticas dos PCNs sintetizados, sob irradiação de luz visível e simulação de luz solar, na degradação da amoxicilina (AMX), a qual trata-se de um antibiótico amplamente utilizado e um dos tipos mais comuns de antibióticos β -lactâmicos.^{64,65}

III.1.1.1. Síntese do material CN-1M:1T

Em um reator de teflon foram adicionados 1,892 g (15 mmol) de melamina e 25 mL de água deionizada. À esta suspensão, adicionaram-se 1,142 g (15 mmol) de tioureia. Esta nova suspensão foi agitada durante 10 minutos em temperatura ambiente. Após este período, a mesma foi mantida em 90 °C, sob agitação constante, durante 4 horas. Em seguida, o recipiente da reação foi destampado para que a água presente fosse evaporada.

Em um cadinho de porcelana de 100 mL, foram colocados 2,069 g do sólido obtido acima. Em seguida, o cadinho de porcelana foi tampado, colocado em uma mufla e aquecido até 550 °C, permanecendo nesta temperatura durante 30 minutos, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Após o completo resfriamento do cadinho, o mesmo foi retirado da mufla e foi observada a formação de um sólido amarelo (CN-1M:1T). (0,693 g, rendimento: 33%).

III.1.1.2. Síntese do material CN-M

Em um reator de teflon foram adicionados 3,000 g (23,8 mmol) de melamina e 25 mL de água deionizada. Esta suspensão foi agitada durante 10 minutos em temperatura ambiente. Após este período, a mesma foi mantida em 90 °C, sob agitação constante, durante 4 horas. Em seguida, o recipiente da reação foi destampado para que a água presente fosse evaporada.

Em um cadinho de porcelana de 100 mL, foram colocados 2,960 g do sólido obtido acima. Em seguida, o cadinho de porcelana foi tampado, colocado em uma mufla e aquecido até 550 °C, permanecendo nesta temperatura durante 30 minutos, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Após o completo resfriamento do cadinho, o mesmo foi retirado da mufla e foi observada a formação de um sólido amarelo (CN-M). (1,273 g, rendimento: 43%).

III.1.1.3. Síntese do material CN-T

Em um reator de teflon foram adicionados 3,000 g (39,4 mmol) de tioureia e 25 mL de água deionizada. Esta suspensão foi agitada durante 10 minutos em temperatura ambiente. Após este período, a mesma foi mantida em 90 °C, sob agitação constante, durante 4 horas. Em seguida, o recipiente da reação foi destampado para que a água presente fosse evaporada.

Em um cadinho de porcelana de 100 mL, foram colocados 2,514 g do sólido obtido acima. Em seguida, o cadinho de porcelana foi tampado, colocado em uma mufla e aquecido até 550 °C, permanecendo nesta temperatura durante 30 minutos, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Após o completo resfriamento do cadinho, o mesmo foi retirado da mufla e foi observada a formação de um sólido amarelo (CN-T). (0,229 g, rendimento: 9%). O baixo rendimento desta síntese, em comparação com as demais, está relacionado com o fato de que a tioureia forma mais produtos gasosos do que a melamina em temperaturas elevadas.

III.1.2. Testes Fotocatalíticos para a Degradação da Amoxicilina

Os testes de degradação fotocatalítica da AMX foram realizados com 30 mg de cada catalisador adicionados em 10 mL de uma solução aquosa de 50 ppm de AMX. A concentração de 50 ppm da solução aquosa, relativamente alta, foi utilizada com o intuito de avaliar melhor a influência dos defeitos dos fotocatalisadores. Essas soluções foram mantidas sob agitação constante por 90 minutos, pH em torno de 6 e com temperatura controlada em 20 °C com a utilização de um banho termostático, no escuro, a fim de avaliar o equilíbrio de adsorção-dessorção das reações. Após esse tempo, uma alíquota de 300 µL de cada suspensão foi filtrada com um filtro de seringa de 0,45 µm e o filtrado foi analisado no HPLC.

Os testes fotocatalíticos foram realizados em seguida, sob irradiação de uma lâmpada de LED branca com potência de 150 W (16 mW cm⁻², calibrada por medidor Coherent Lasermate / D), em uma câmara escura. Essas reações foram monitoradas por 48 horas. Os mesmos testes também foram realizados com simulação de luz solar direta utilizando o instrumento SunTest CPS acoplado ao filtro óptico ATLAS com luz diurna reduzida IR. Para o simulador solar SunTest, os experimentos foram programados para uma radiação global média RG = 268 W m⁻² na faixa de emissão da lâmpada de xenônio ($\lambda = 280\text{-}800$ nm). Essas reações foram monitoradas durante 24 horas. Assim como nos testes de adsorção, alíquotas de 300 µL de cada suspensão foram filtradas com filtros de seringa e os materiais filtrados foram submetidos a medidas no HPLC.

III.1.3. Medidas analíticas e identificação de subprodutos

Os produtos da degradação das reações com a AMX foram identificados por espectrometria de massas com ionização por *eletronspray* (ESI-MS) e carbono orgânico total (TOC).

A fim de investigar o mecanismo das reações fotocatalíticas, foram realizadas medições de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) de soluções aquosas contendo diferentes *spin traps* e a amostra CN-T. Para

esses estudos, *spin traps* foram adicionados a 2 mL da suspensão aquosa contendo 10 mg de catalisador CN-T. A suspensão foi então iluminada por uma lâmpada LED branca com potência de 150 W (16 mW cm⁻², calibrada por medidor Coherent Lasermate / D), sob agitação constante. Após diferentes intervalos de tempo, alíquotas de 50 µL foram preenchidas em capilares de vidro, seladas e analisadas por EPR dentro de um tubo de quartzo (Wilmad Labglass). 75 mg de TEMP, 150 mg de tiron e 60 mg de oxalato de sódio foram usados como *spin traps* nos experimentos. Os adutos foram identificados por simulações de espectros EPR usando o software Easyspin@.⁶⁶

III.2. Resultados e Discussão

III.2.1 Caracterizações dos PCNs

Os nitretos de carbono poliméricos (PCNs) sintetizados com a utilização de melamina e tioureia como precursores foram caracterizados por análise elementar CHNS, difração de raios X de policristais, análise térmica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia Raman, espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis e microscopia eletrônica de transmissão.

Os resultados da análise elementar de C, H, N e S para os PCNs sintetizados, assim como o valor calculado para o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) se encontram na Tabela III.1.

Tabela III.1. Teores de C, H, N e S, obtidos por análise elementar para os PCNs sintetizados

Materiais	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	C/N (molar)
Valor Calculado (g-C ₃ N ₄) ³	39,00	0,00	61,00	0,00	0,75
CN-1M:1T	33,16 (± 0,04)	2,22 (± 0,04)	57,10 (± 0,08)	0,00*	0,68
CN-M	33,95 (± 0,03)	1,92 (± 0,02)	59,00 (± 0,10)	0,00*	0,67
CN-T	32,92 (± 0,01)	2,13 (± 0,07)	57,60 (± 0,20)	0,00*	0,67

* Medições abaixo do limite de detecção da análise elementar de enxofre.

É possível observar a presença de átomos de hidrogênio nos PCNs sintetizados, os quais estão diretamente relacionados com a presença de defeitos nas estruturas desses materiais, correspondentes à condensação incompleta de grupos aminas.³ A maior quantidade de átomos de hidrogênio foi observada em materiais produzidos utilizando tioureia como precursora, sugerindo que essas amostras contêm um número maior de defeitos estruturais que podem ser benéficos para o auxílio em reações fotocatalíticas.³ Curiosamente, os resultados da porcentagem de enxofre nas análises elementares ficaram abaixo do limite de detecção para esta análise, indicando que o enxofre provindo da tioureia, se presente, está em quantidades vestigiais. Consequentemente, a presença de átomos de enxofre não está relacionada aos defeitos na estrutura dos materiais.

Além disso, foi observado que todos os PCNs sintetizados obtiveram uma relação molar C/N menor do que a relação molar ideal para o g-C₃N₄. Obter um g-C₃N₄ ideal com relação molar C/N igual a 0,75, ou seja, totalmente grafitico, é muito desafiador, de acordo com a literatura.³ Em geral, todos os PCNs sintetizados obtiveram porcentagens menores de carbono e nitrogênio, quando comparados ao g-C₃N₄ ideal.

De acordo com os dados obtidos pelas análises elementares de C, H, N e S, os materiais produzidos a partir da tioureia possuem mais defeitos em suas estruturas, porém esses defeitos não estão relacionados com a presença de enxofre na estrutura desses materiais.

Os padrões de difração de raios X de policristais são geralmente usados para determinar a fase dos nitretos de carbono.^{3,67} Ao comparar os difratogramas experimentais obtidos para os PCNs (Figura III.1a) foi observado que o padrão de difração desses materiais possui picos perto de 13,0° e 27,4° que são característicos de nitretos de carbono.³ O primeiro pico, em 13,0°, corresponde ao plano de difração (100) que é característico de repetições das unidades heptazinas (C₆N₇) no plano (espaçamento de 6,91 Å). O segundo pico, em 27,4°, corresponde ao plano de difração (002) característico de materiais grafiticos e está relacionado ao empilhamento π-π dos anéis

heptazinos (espaçamento de 3,20 Å), ou seja, ao empilhamento intercamadas de sistemas aromáticos.^{3,7,67}

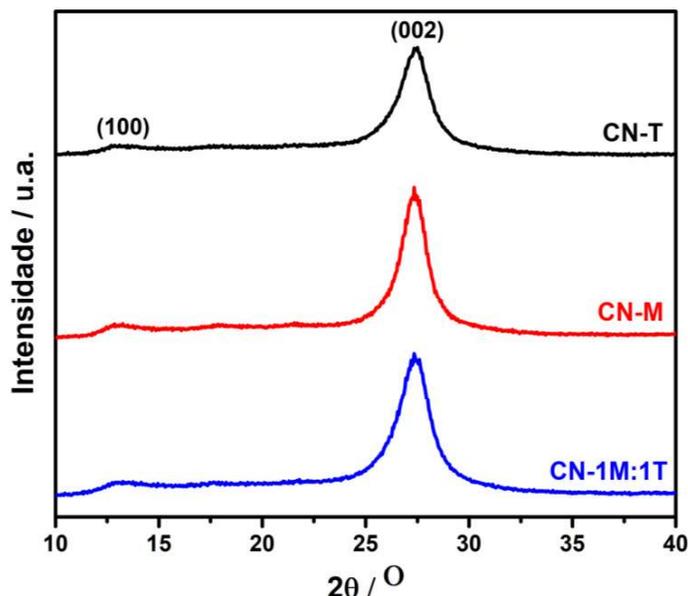


Figura III.1. Padrões de difração de policristais experimentais dos PCNs.

Ao analisar os difratogramas experimentais foi observado que alguns picos em $27,4^\circ$ estão mais largos em relação a outros, o que pode estar diretamente relacionado com a cristalinidade dos materiais. Com a utilização da equação de Scherrer (Equação III.1) é possível estimar o tamanho médio dos cristalitos (T) em um material, uma vez que é conhecido que quanto maior a largura à meia altura dos picos, menor o tamanho do cristalito.^{68,69} Esta equação é válida quando os cristais são menores do que $0,1\mu\text{m}$.⁶⁹

$$T = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação III.1})$$

onde k é a constante de proporcionalidade, a qual varia de 0,68 a 2,08. O valor utilizado nesta equação para os materiais analisados foi $k = 0,94$, pois foram considerados cristalitos esféricos com simetria cúbica. λ é o comprimento de onda dos raios X. Para este experimento foi usado um tubo de cobre com $K\alpha$ média = $1,54178 \text{ \AA}$. β é a largura à meia altura do pico (*Full Width at Half Maximum* – FWHM), a mesma é obtida pela diferença entre dois valores

extremos de uma variável independente no qual ela, a função, atinge metade de seu valor máximo. θ é o ângulo de Bragg, trata-se da metade da posição do pico no difratograma.

Os parâmetros obtidos para as variáveis da equação de Scherrer para os PCNs estão representados na Tabela III.2. A partir da equação de Scherrer foi possível estimar o tamanho médio de cristalito dos materiais obtidos, obtendo-se valores entre 4 a 6 nm, os quais estão de acordo com a literatura.⁷⁰ Observou-se que o material CN-M, o qual utiliza apenas melamina como precursora, possui a menor largura à meia altura do pico em $27,4^\circ$ dentre os materiais analisados, o que está associado com o maior tamanho de cristalito (5,63 nm) e consequentemente com a maior cristalinidade deste material. Observou-se também que os materiais CN-1M:1T e CN-T possuem o mesmo valor da largura à meia altura do pico em $27,4^\circ$, o que está associado ao menor tamanho de cristalito (4,62 nm) e, consequentemente, indicando menor cristalinidade. O fato de que os materiais sintetizados a partir da melamina têm melhor cristalinidade do que os materiais sintetizados a partir da tiourea foi relatado anteriormente por Wang *et al.*⁷¹

Tabela III.2. Parâmetros obtidos para as variáveis da equação de Scherrer para os PCNs

Material	Parâmetros da Equação de Scherrer				T / nm
	k	λ / nm	β / rad	θ / rad	
CN-1M:1T	0,94	0,154178	0,032280	0,239110	4,62
CN-M	0,94	0,154178	0,026508	0,239110	5,63
CN-T	0,94	0,154178	0,032280	0,239546	4,62

Os espectros de absorção na região do infravermelho obtidos para os PCNs estão apresentados na Figura III.2.

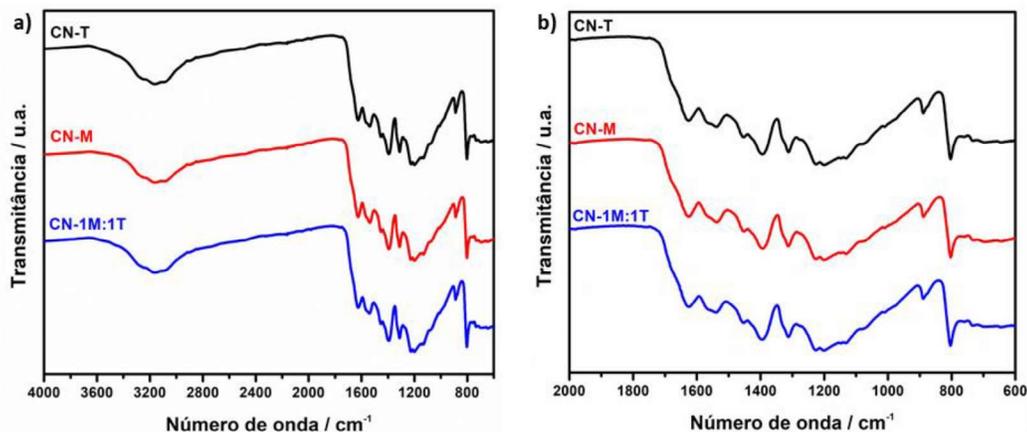


Figura III.2. a e b) Espectros na região do infravermelho dos PCNs. b) Ampliação dos espectros na região entre 2000 a 600 cm^{-1} .

A partir do espectro IV não foi possível notar nenhuma diferença significativa nas bandas dos materiais preparados. O fato de que apenas mudanças de precursores na produção dos nitretos de carbono não produzem modificações no espectro de absorção na região do infravermelho já foi observado por Yu e colaboradores anteriormente.⁷² Entretanto, todos os espectros obtidos para os materiais apresentaram bandas características de nitretos de carbono.

As bandas obtidas próximas a 3300 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento O-H de possíveis moléculas de água presentes nas estruturas dos materiais. Na faixa de absorção da região entre 3170 e 3000 cm^{-1} estão localizados os vários modos de vibração da ligação N-H, o que implica na existência de grupos amina ($=\text{NH}$ e/ou $-\text{NH}_2$), não condensados, na superfície dos materiais.^{24,72} Na região entre 1650 e 1200 cm^{-1} estão localizadas as bandas que correspondem ao estiramento dos anéis de heptazina (C-N e C=N). Bandas em aproximadamente 1630 e 1560 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C=N, enquanto as outras bandas, em aproximadamente 1450 , 1315 , 1230 e 1200 cm^{-1} , correspondem ao estiramento C-N dos heterociclos.⁷²⁻⁷⁴ Todos os espectros mostram uma banda acentuada em aproximadamente 805 cm^{-1} que corresponde ao modo respiratório característico das unidades de heterocíclicos

CN condensados de heptazina.^{24,74} A atribuição das principais bandas dos materiais sintetizados estão mostradas na Tabela III.3.

Tabela III.3. Atribuições das principais bandas dos PCNs por espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Atribuições	Número de onda / cm^{-1}		
	CN-1M:1T	CN-M	CN-T
$\nu\text{O-H}$	3279	3271	3273
$\nu\text{N-H}$	3161, 3082	3166, 3086	3164, 3091
$\nu\text{C=N}$	1628, 1564	1628, 1569	1630, 1562
$\nu\text{C-N}$	1455, 1313, 1227, 1200	1455, 1313, 1231, 1200	1457, 1315, 1226, 1199
$\delta\text{C=N}$	806	804	804

Estiramento (ν); deformação (δ)

Com base nos resultados obtidos a partir da técnica de absorção na região do IV foi possível observar que os PCNs preparados *via* policondensação térmica da melamina e da tioureia estão em boa conformidade com os materiais previamente preparados na literatura.

Os espectros FT-Raman obtidos para os PCNs sintetizados utilizando-se um laser de comprimento de onda de 1064 nm estão mostrados na Figura III.3.

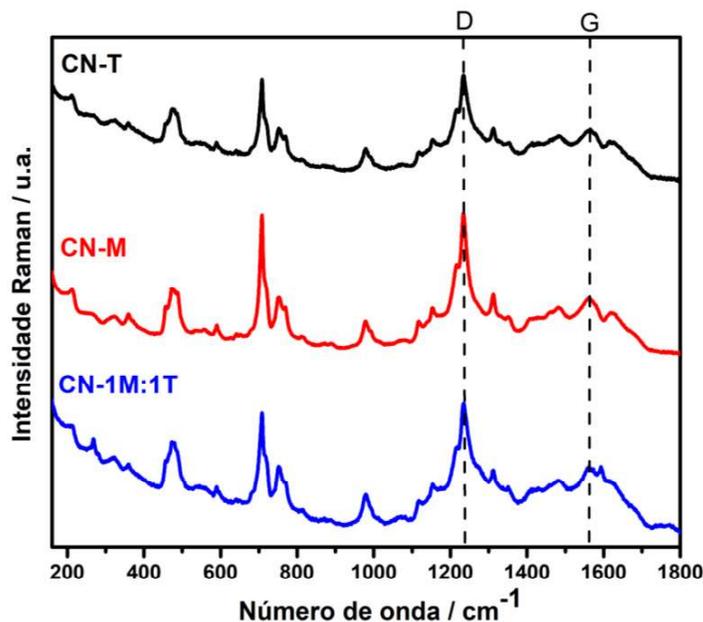


Figura III.3. Espectros FT-Raman dos PCNs obtidos utilizando-se um laser de comprimento de onda de 1064 nm.

A espectroscopia Raman é uma técnica complementar à espectroscopia de absorção na região do IV que também estuda as propriedades vibracionais de moléculas e sólidos. Porém, existem ainda poucos relatos na literatura de dados Raman para os nitretos de carbono, o que pode ser explicado pela forte fluorescência que estes materiais apresentam quando os mesmos são excitados usando lasers de luz visível com comprimento de ondas baixos (532, 633 e 724 nm).⁶⁷ Com a utilização do laser com comprimento de onda de 1064 nm é possível obter espectros Raman considerados bons e que fornecem dados complementares ao experimento de absorção na região do IV, especialmente na faixa de números de onda baixos, a qual não é acessível às técnicas de IV convencionais. Os modos vibracionais complementares obtidos a partir desta técnica devido a considerações de simetria podem ajudar a completar o processo de elucidação estrutural.^{67,75,76}

Os dados FT-Raman obtidos para os materiais exibiram uma série de bandas finas que são características de nitretos de carbono, porém a partir destes espectros também não é possível diferenciar os materiais entre si. Todos os espectros FT-Raman exibem bandas finas na região entre 1200 a

1600 cm^{-1} atribuídas como bandas “D” e “G” de materiais grafíticos.^{67,75} A banda em aproximadamente 1560 cm^{-1} (banda “G”) corresponde ao estiramento de vibração da ligação C=N, a qual está diretamente associada aos átomos de carbono com hibridação sp^2 e indica a formação de estrutura grafítica nos materiais.^{76,77} A banda “D” aparece em aproximadamente 1230 cm^{-1} e está relacionada com os defeitos e desordens locais na estrutura dos materiais.^{78,79} Foram observadas bandas relacionadas ao movimento de respiração simétrico dos anéis de heptazina próximas a 980 cm^{-1} .⁶⁷ As bandas centradas em torno de 755 e 706 cm^{-1} são atribuídas a deformações fora do plano dos heterociclos CN, essas vibrações são consideradas entre as camadas e/ou folhas dos nitretos de carbono. A vibração referente a torção no plano de heterociclos de heptazinas aparecem nas bandas próximas a 475 cm^{-1} .⁷⁶ A atribuição das principais bandas no espectro Raman dos materiais obtidos estão mostradas na Tabela III.4.

Tabela III.4. Atribuições das principais bandas do espectro FT-Raman para os PCNs

Atribuições	Número de onda / cm^{-1}		
	CN-1M:1T	CN-M	CN-T
$\nu\text{C=N}$ (banda “G”)	1564	1562	1565
$\nu\text{C=N}$ (banda “D”)	1235	1234	1234
$\nu\text{C=N}$	976	979	977
$\delta\text{C=N}$	758, 706	754, 706	756, 708
$\tau\text{C=N}$	473	473	481

Estiramento (ν); deformação (δ); torção (τ)

Embora o espalhamento Raman seja comumente usado para complementar a espectroscopia de absorção na região do IV em estudos de análise estrutural de compostos moleculares e materiais de estado sólido, para os PCNs essa técnica fornece uma interpretação mais sutil, em vez de simplesmente fornecer informações sobre a estrutura molecular. À medida que as transições vibracionais dos nitretos de carbono se tornarem conhecidas, os dados Raman nos ajudarão a desenvolver um melhor controle e otimização das

propriedades funcionais relacionadas à captação de luz, luminescência e fotocatalise desses materiais.^{67,75,76}

As análises térmicas dos materiais sintetizados foram realizadas em atmosfera de ar sintético. Na Figura III.4 estão apresentadas as curvas TG e DTG obtidas para esses materiais.

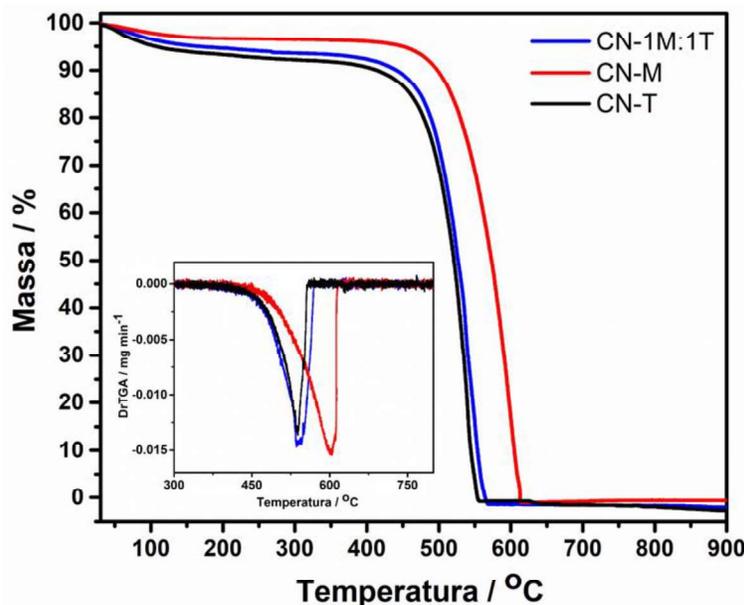


Figura III.4. Curvas TG dos materiais sintetizados realizadas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Em destaque está a curva DTG dos PCNs sintetizados.

De modo geral os materiais mostraram uma boa estabilidade, em torno de $410 \text{ }^\circ\text{C}$, o que evidencia a formação dos PCNs, uma vez que a melamina tem a temperatura de sublimação de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ e a tioureia possui a temperatura de decomposição de $182 \text{ }^\circ\text{C}$, as quais são menores do que a temperatura de termodecomposição dos materiais formados. Foi observada uma pequena perda de massa no início de todas as curvas que pode estar relacionada com a presença de umidade na estrutura dos nitretos. A maior perda, na faixa de 450 a $620 \text{ }^\circ\text{C}$, é atribuída a decomposição dos PCNs.^{3,80} Foram feitas medidas TG também em atmosfera de N_2 (Figura A.1 do Anexo A deste trabalho) e os perfis das curvas obtidos foram similares aos perfis das curvas em ar, contudo apresentando uma perda de massa em temperaturas um pouco mais elevadas.

Essa similaridade sugere que os PCNs sintetizados possuem alta estabilidade térmica e são poucos ativos ao oxigênio, corroborando com os dados previamente relatados na literatura.⁸¹

Pelas curvas TG, em ar, dos PCNs obtidos pode-se observar que o material CN-M é o mais estável, seguido pelo material CN-1M:1T e por último o material CN-T. A estabilidade desses materiais está diretamente relacionada com o precursor utilizado na síntese dos mesmos, uma vez que a melamina produz PCNs mais grafiticos e com menos defeitos, quando comparado com PCNs produzidos a partir de tioureia. Os materiais CN-T e CN-1M:1T apresentam estabilidades térmicas muito próximas, evidenciando o efeito da tioureia na formação de estruturas menos organizadas. Ong e colaboradores reportaram que materiais mais cristalinos dão origem a estruturas mais grafiticas e, conseqüentemente, com melhor estabilidade térmica do que materiais com mais defeitos em suas estruturas.⁴⁴

Os resultados obtidos a partir das curvas TG mostraram que os materiais apresentam diferenças significantes em suas estruturas, as quais corroboram com o fato de que PCNs produzidos a partir da melamina, em geral, são mais estáveis e grafiticos do que os PCNs produzidos a partir da tioureia. Os materiais obtidos a partir da tioureia apresentam uma estrutura mais defeituosa o que resulta em uma menor estabilidade. Estes resultados estão de acordo com os resultados de análise elementar CHNS e DRX.

Na Figura III.5 estão representados os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os PCNs sintetizados (Figura III.5.a) e seus respectivos valores de *bandgap* (Figura III.5.b).

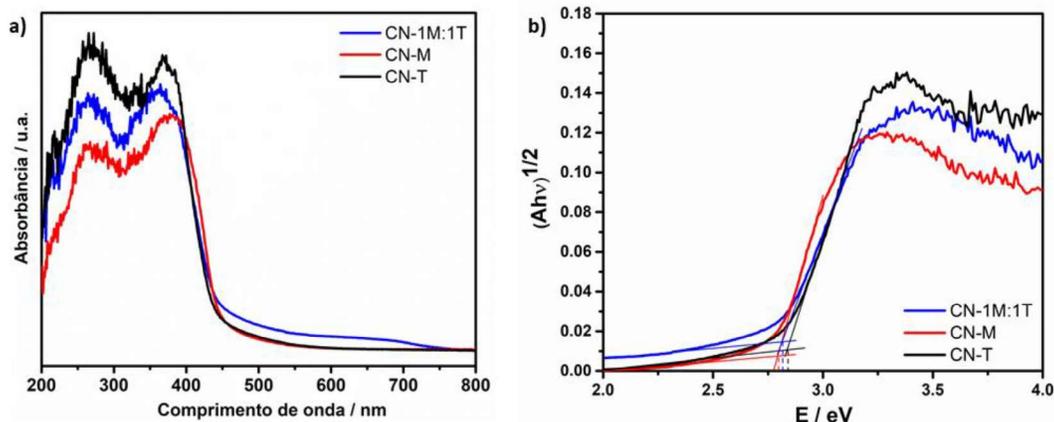


Figura III.5. a) Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis e b) *Bandgap* obtidos a partir do gráfico de $(Ah\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ dos PCNs sintetizados.

Foram observadas, nos espectros obtidos por reflectância difusa dos materiais, absorções na região do visível, próximo de 450 nm. O fato de haver uma absorção da radiação eletromagnética nessa região corrobora com a cor amarela pálida dos PCNs obtidos, uma vez que compostos com essa coloração irão absorver a radiação eletromagnética na sua cor complementar, roxa-azul, que é a região próxima de 450 nm.

Os materiais apresentaram valores máximos de absorção na região do visível de 457 nm, 454 nm e 449 nm para CN-M, CN-1M:1T e CN-T, respectivamente. Embora as diferenças entre os máximos de absorção sejam pequenas, os deslocamentos de absorção estão diretamente relacionados à cor do material obtido, com o material CN-M apresentando a cor amarela mais intensa e o material CN-T apresentando a cor amarela mais pálida. Estes dados estão de acordo com os valores de *bandgap* obtidos para estes materiais (Figura III.5.b) que foram calculados utilizando-se o método de Kubelka-Munk.⁸² Foi observado que o material CN-M possui o menor valor de *bandgap*, 2,79 eV, seguido pelo CN-1M:1T com 2,81 eV, e CN-T com 2,84 eV. Estes dados se inter-relacionam uma vez que é conhecido que quanto maior for o *redshift*, ou seja, o deslocamento da banda na região do visível para comprimentos de onda maiores, menor será o *bandgap* obtido para o material.⁸³

Acredita-se que no presente trabalho, os materiais obtidos estão de acordo com a absorção típica dos nitretos de carbono relatados na literatura, as quais são em torno de 450 nm. Além disso, os materiais apresentaram um *bandgap* característico de materiais semicondutores em torno de 2,7 eV.^{3,7} As variações das absorções na região do visível estão de acordo com as diferentes colorações obtidas para os materiais, as quais variam pelo fato de haver precursores diferentes e proporções diferentes dos mesmos nos materiais, o que indica que é possível controlar as propriedades eletrônicas dos PCNs (*bandgap*) pela proporção de melamina:tioureia utilizada nas sínteses. O fato de que a utilização de diferentes precursores nas sínteses dos PCNs produzem mudanças nos valores máximos de absorção desses materiais também está de acordo com a literatura.^{71,83} O material CN-M mostrou o menor *bandgap* entre os materiais sintetizados, o que pode ser interessante para a realização de reações fotocatalíticas com o mesmo. Em geral, os materiais sintetizados a partir da tioureia apresentaram valores de *bandgap* maiores, o que está relacionado com o aumento da absorção da luz através da formação de estados localizados entre as bandas de valência e condução desses materiais.

Os espectros de fotoluminescência (PL) resolvido no tempo dos PCNs à temperatura ambiente, estão mostrados na Figura III.6.

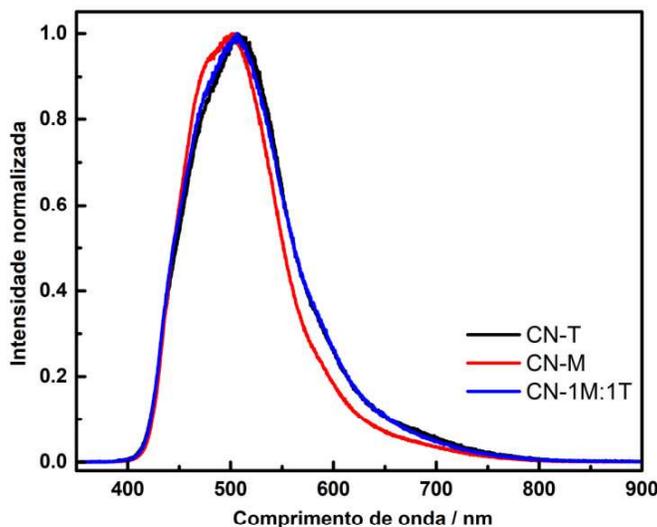


Figura III.6. Espectro de fotoluminescência resolvido no tempo dos PCNs sintetizados.

Os PCNs apresentaram espectros muito semelhantes, indicando que suas estruturas são semelhantes, independentemente do precursor inicial utilizado. Porém, a amostra CN-T apresentou a menor eficiência quântica nas análises de PL resolvida no tempo, entre os PCNs sintetizadas, em torno de 2,68% e os materiais CN-M e CN-1M:1T apresentaram eficiências quânticas de 5,78% e 3,47%, respectivamente. Esses resultados sugerem que a amostra CN-T apresenta a menor taxa de recombinação para os pares e^-/h^+ .⁷¹

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que os PCNs sintetizados, em geral, diferem quanto à morfologia de suas folhas e não são muito densos, havendo poucas folhas empilhadas (Figura III.7). Observou-se também que os materiais obtidos utilizando tiourea como precursor apresentam camadas menos organizadas (Figura III.7 – e e f). Em contrapartida, o material CN-M (Figura III.7 - c e d) apresentou a maior cristalinidade dentre os materiais sintetizados, uma vez que é possível observar alguns padrões de franjas na imagem de alta resolução do mesmo (Figura III.7 - d). O fato do material CN-M ser o mais cristalino dentre os materiais sintetizados também corrobora com as análises elementares de CHNS, DRX e análises termogravimétricas obtidas para os PCNs.

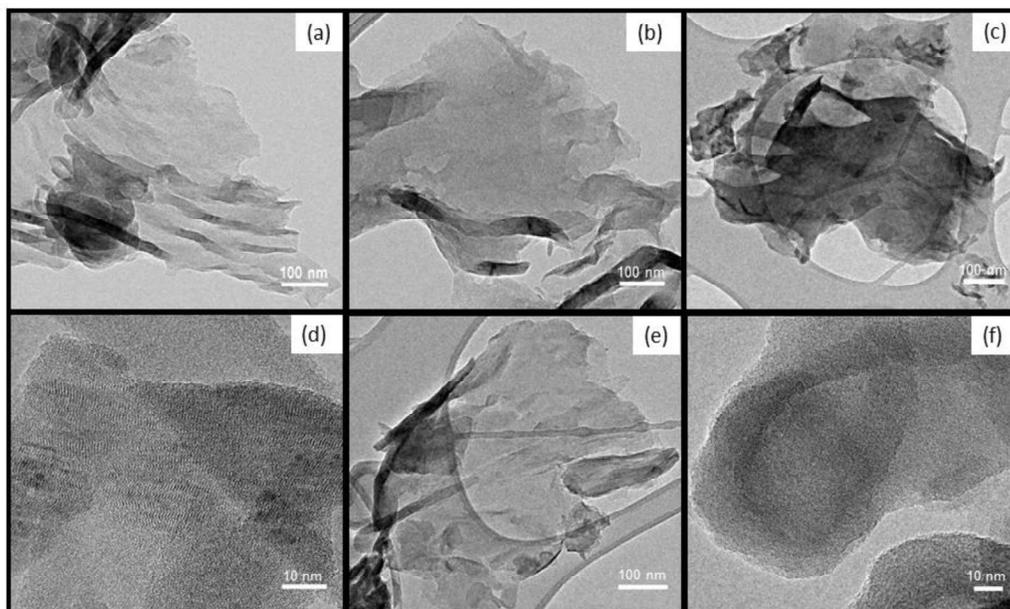


Figura III.7. Imagens de MET dos PCNs obtidos. a e b) CN-1M:1T, c e d) CN-M, e e f) CN-T.

Zhou e colaboradores sintetizaram por meio da introdução de ácido barbitúrico e ácido cianúrico durante a polimerização da melamina um nanocompósito, livre de metais, a base de nitretos de carbono (BCM-C₃N₄). Foi observado pelas imagens de MET que o nitreto puro, produzido apenas a partir da melamina, apresentou em sua estrutura folhas empilhadas e uma superfície lisa. Em contrapartida, o material BCM-C₃N₄ exibiu uma morfologia menos densa, com folhas menos empilhadas, denominadas nanofolhas.⁸⁴ Acredita-se que o presente trabalho está comparável com a literatura, uma vez que os PCNs produzidos também possuem a morfologia de folhas empilhadas com uma textura lisa.

Com o intuito de compreender melhor a respeito do empilhamento das folhas dos PCNs foram feitos mapas de espessura desses materiais (Figuras A.2 – A.5 do Anexo A deste trabalho) a partir das imagens com a intensidade total do feixe, imagens filtradas utilizando o espalhamento elástico e o mapa de espessura. De modo geral, foi observado que os materiais possuem folhas pouco densas, ou seja, mais finas e em algumas partes dos materiais existem estruturas mais densas. Foi possível observar também que as dobras das folhas são mais espessas do que as partes lisas das mesmas.

Analisando-se os resultados de caracterização obtidos conclui-se que, a partir da espectroscopia de absorção na região do IV e espectroscopia FT-Raman foi possível observar que os PCNs sintetizados possuem bandas características de nitretos de carbono. Além disso, os resultados obtidos a partir das análises elementares de C, H, N e S, da DRX e da MET mostraram que o material CN-M é o mais cristalino dentre os PCNs sintetizados por possuir somente melamina como precursora em sua síntese. À medida que se acrescenta tioureia nas sínteses dos PCNs foi observado uma maior formação de defeitos nestes materiais.

III.2.2 Testes fotocatalíticos de degradação da AMX dos PCNs

As caracterizações dos materiais sintetizados, em resumo, mostraram que os mesmos possuem diferentes graus de cristalinidade (CN-M > CN-1M:1T = CN-T), estabilidade térmica (CN-M > CN-1M:1T = CN-T), valores de *bandgap*

(CN-T > CN-1M:1T > CN-M) e taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ (CN-M > CN-1M:1T > CN-T). A fim de avaliar como as características desses materiais afetam as propriedades fotocatalíticas, os materiais foram testados quanto à degradação fotocatalítica de AMX.

As atividades fotocatalíticas dos PCNs sintetizados foram avaliadas pela degradação de AMX em suspensão aquosa sob irradiação de luz visível. Primeiramente, a adsorção de AMX foi avaliada mantendo a reação sem irradiação (no escuro) durante 90 min. Observou-se adsorções significativas entre 11 a 15% para todos os catalisadores utilizados. Em seguida, a fotodegradação da AMX foi avaliada por 48 horas sob iluminação de luz branca, conforme mostrado na Figura III.8.a. Em geral, todos os três catalisadores tiveram um perfil de curva da fotodegradação da AMX melhor do que a reação sem catalisador (branco), apenas com a solução de AMX exposta à luz visível. Além disso, foram realizados testes com os materiais sintetizados nas mesmas condições, porém, na ausência de luz (Figura A.5 do anexo A deste trabalho), para avaliar se a luz realmente influencia na decomposição da AMX. Observou-se que no escuro, após 48 horas de reação, a amostra CN-T apresentou adsorção de AMX em torno de 17%. As demais amostras, CN-1M:1T e CN-M, apresentaram remoções de apenas 6% e 5%, respectivamente. Esses dados corroboram com o fato de que a luz está efetivamente promovendo a degradação da AMX.

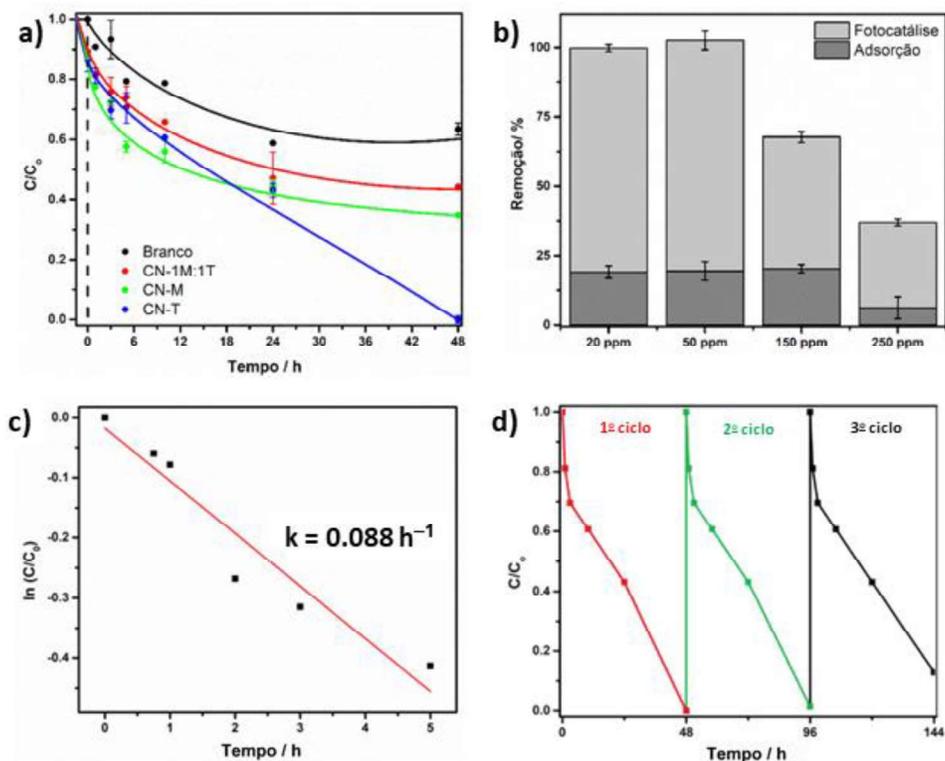


Figura III.8. a) Degradação da AMX em função do tempo de exposição sob irradiação de luz visível branca promovida pelos PCNs sintetizados, CN-1M:1T, CN-M e CN-T, utilizando uma solução de AMX de 50 ppm. b) Atividades do catalisador CN-T em reações com diferentes concentrações de AMX. c) Curva cinética de pseudo-primeira ordem de degradação da AMX pelo CN-T. d) Estudos do reuso do catalisador CN-T nas reações de degradação fotocatalítica da AMX.

Dentre os materiais utilizados como catalisadores, o mais eficiente para a fotodegradação da AMX foi o CN-T, com 100% de degradação após 48 horas de exposição, seguido pelos materiais CN-M e CN-1M:1T com aproximadamente 65% e 56%, respectivamente. Apesar da completa fotodegradação da AMX gastar 48 horas, a taxa inicial de degradação da mesma em mg durante a primeira hora por grama de catalisador ($\text{mg h}^{-1} \text{ g}^{-1}$) para o CN-T é $317 \text{ mg h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, o que é bastante competitivo em comparação com outros trabalhos reportados na literatura.^{58,85,86} Além disso, uma explicação para o longo tempo de reação é a fonte de irradiação usada nesses experimentos fotocatalíticos que foi uma lâmpada de LED branca com potência

de 150 W (16 mW cm⁻²), a qual possui um espectro mal otimizado para os nitretos de carbono.

Além disso, foram realizados testes da atividade do catalisador CN-T em diferentes concentrações de AMX para avaliar a capacidade máxima de degradação deste material. Pode-se inferir que o CN-T apresentou uma boa atividade de degradação fotocatalítica da AMX para soluções de até 50 ppm (Figura III.8.b). Para soluções com concentrações de AMX maiores a eficiência do fotocatalisador diminuiu. O modelo que melhor se adequa à cinética de degradação da AMX com o catalisador CN-T foi o modelo de pseudo-primeira ordem: $-\ln(C/C_0) = kt$, onde k (h⁻¹) é a constante da taxa de degradação de primeira ordem, C_0 e C são as concentrações inicial e final de AMX no tempo t , respectivamente. Conforme mostrado na Figura III.8.c, a constante da taxa de degradação para o catalisador CN-T é 0,088 h⁻¹.

De acordo com a caracterização dos PCNs sintetizados, a utilização de tioureia como precursora contribuiu para a formação de materiais mais defeituosos do que a melamina. Os testes fotocatalíticos para a degradação da AMX sob irradiação de luz visível mostraram que o material CN-T apresenta melhor eficiência, o que está diretamente relacionado ao maior número de defeitos presentes em sua estrutura.

A fotodecomposição envolve várias etapas, incluindo absorção de luz, formação de pares de elétron-buraco (e⁻/h⁺), adsorção de reagente, separação de carga e transferência de carga.⁴⁴ A maior eficiência do material CN-T no processo de fotodecomposição da AMX pode ser atribuída a uma melhor separação de cargas e recombinação limitada dos pares de e⁻/h⁺, o que corrobora com os resultados obtidos de PL, devido à presença de um maior número de defeitos. Alguns estudos relatados na literatura mostram que defeitos em semicondutores podem servir como sítios ativos para moléculas de reagentes e podem ajudar a retardar a recombinação de pares de elétron-buraco dos mesmos. Além disso, os defeitos podem introduzir bandas de absorção adicionais entre a BV e a BC, mudando a atividade fotocatalítica para comprimentos de onda maiores.⁸⁷⁻⁹⁰ Cui e colaboradores mostraram em seu trabalho que uma quantidade mínima de grupos amino relacionados a defeitos

na estrutura do nitreto de carbono era vantajosa para aumentar a atividade superficial do g-C₃N₄, exibindo melhores interações com as moléculas dos reagentes.⁸⁹ Em outro estudo, Tay e colaboradores relataram a síntese de novas nanofolhas de g-C₃N₄ com diferentes graus de defeitos nas suas estruturas. Os autores mostraram que o material com maior número de defeitos apresentou menor recombinação de pares de elétron-buraco e melhor separação de carga, o que resultou em maior atividade fotocatalítica, melhoria da absorção óptica na faixa espectral visível e maior área superficial.⁹⁰

Fatores importantes devem ser considerados para a aplicação prática dos fotocatalisadores, como sua reciclabilidade e estabilidade após ciclos sucessivos. Conforme mostrado na Figura III.8.d, após três ciclos sucessivos de 48 horas, houve apenas uma diminuição de 13% da atividade fotocatalítica do material CN-T, sugerindo que este material tem uma excelente estabilidade fotocatalítica. Essa perda no reaproveitamento do material pode ser associada à presença de subprodutos que permanecem adsorvidos na superfície do mesmo. No entanto, como o material é termicamente muito estável, uma forma possível de regenerá-lo seria por calcinação em altas temperaturas (por exemplo, 400 °C). Além disso, o padrão de DRX para o material após os três ciclos é essencialmente o mesmo do material antes do reuso (Figura A.6 do anexo A deste trabalho). Para a amostra CN-T antes do reuso, o valor FWHM é 1,85° e para a amostra CN-T após o reuso é 1,96°. Apesar da amostra CN-T reciclada ter a sua cristalinidade ligeiramente menor que a amostra CN-T antes do reuso, a maior parte da sua integridade estrutural se mantém, indicando que a estrutura química do CN-T possui estabilidade considerável.

Os testes de fotodegradação da AMX pelo catalisador CN-T também foram avaliados sob a simulação de luz solar direta. Como esperado, durante o tempo de adsorção no escuro (90 min), não houve adsorção significativa para esta amostra com menos de 15% de remoção da AMX (Figura III.9). Foi observado que a degradação da AMX sob a simulação de luz solar direta pelo catalisador CN-T foi mais eficiente, com 100% de remoção, na metade do tempo gasto para os testes sob irradiação de luz visível branca (16 mW cm⁻²). Uma explicação para o melhor resultado deste teste é que a irradiação utilizada

possui uma faixa de emissão na região do UV, mais efetiva na fotodecomposição de moléculas. Além disso, este resultado mostra que o catalisador CN-T, livre de metal e com baixo custo, tem grande potencial para ser utilizado em aplicações industriais usando apenas a luz solar como fonte de irradiação.

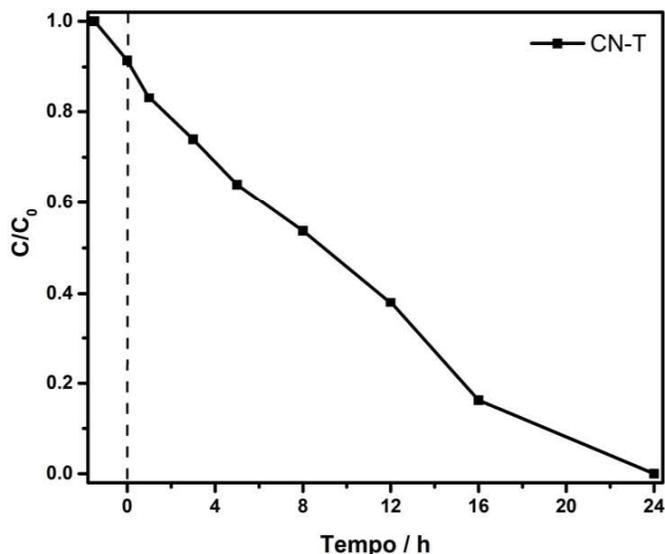


Figura III.9. Concentração de AMX em função do tempo de exposição sob simulação de luz solar direta, com radiação global $RG = 268 \text{ W m}^{-2}$ na faixa de emissão da lâmpada de xenônio ($\lambda = 280\text{-}800 \text{ nm}$), utilizando o catalisador CN-T e uma solução de 50 ppm de AMX.

Dou e colaboradores também se concentraram na fotodegradação da AMX, sob irradiação de luz visível, com o uso de nitretos de carbono mesoporosos (MCN) livres de metais. O MCN foi sintetizado usando melamina e HCl como precursores. Os autores observaram, em uma primeira parte do trabalho para esclarecer a influência do catalisador nos corpos d'água reais, que sob a irradiação de luz visível com a utilização de uma lâmpada de xenônio de 300 W, 100 mL de uma solução de 2 ppm de AMX e com o uso de 100 mg do catalisador MCN, após uma hora de reação, o MCN foi capaz de degradar 90% da solução de AMX. Testes para elucidar o efeito da degradação do catalisador MCN em diferentes concentrações iniciais de AMX foram realizados e foi observado que à medida que a concentração de AMX aumenta, a eficiência do catalisador diminui. Por exemplo, com uma solução aquosa de

AMX de 10 ppm, nas mesmas condições de reação, após uma hora, a degradação foi de 40%. Além disso, na segunda parte do trabalho, os autores usaram uma solução de 20 ppm de AMX para analisar o processo de degradação e foi observada a remoção de cerca de 60% de AMX após duas horas de reação.⁵⁸ As quantidades de AMX fotodegradadas pelos autores são 0,2 mg e 2 mg em 100 mL com uma concentração de AMX inicial na solução de 2 ppm e 20 ppm, respectivamente. Neste trabalho, foram utilizados 10 mL de uma solução com concentração inicial de AMX de 50 ppm, o que significa uma quantidade de 0,5 mg de AMX, 30 mg de nitrato de carbono livre de metal e irradiação de luz branca visível (16 mW cm^{-2}), obtendo-se um resultado de 100% de degradação da AMX após 48 horas de reação. Além disso, também foi observado que com a utilização da simulação de luz solar direta esta mesma reação tem seu tempo reduzido para 24 horas. Dou e colaboradores também avaliaram a análise de carbono orgânico total (TOC) da sua reação e o resultado mostrou 25% de mineralização de AMX, que é um resultado comparável ao obtido no presente trabalho (34%, Tabela III.5).⁵⁸

Tabela III.5. Resultados das análises de TOC da solução de AMX antes e após 48 horas de reação com a utilização do catalisador CN-T

Material	Resultado / mg L ⁻¹	Desvio Padrão
Solução inicial de AMX	4,010	0,3
Solução final de AMX após 48 h de reação	2,660	0,3

Como apenas 34% da AMX foi mineralizada, a análise de ESI-MS foi aplicada para detectar os subprodutos da reação de degradação. O espectro de ESI-MS mostrou sinais intensos em m/z 432, m/z 375, m/z 157 e m/z 99 (Figura A.7 do anexo A deste trabalho). A Figura III.10 mostra o mecanismo proposto para entender a presença desses sinais de espécies protonadas no espectro. Inicialmente, o sinal em m/z 432 pode ser obtido pela hidrólise do anel β -lactama da estrutura da AMX, seguido pela oxidação de três de seus hidrogênios aromáticos. Esta espécie gerada sofre uma descarboxilação, seguida por uma oxidação do carbono adjacente produzindo a espécie de m/z

375. A hidrólise do grupo amida da espécie de m/z 375, seguida por sua oxidação, produz um ácido carboxílico e uma amida. Após sucessivas oxidações e descarboxilações da espécie de ácido carboxílico de m/z 233, ocorre a mineralização desta estrutura. A tiazolidina de m/z 177 também sofre oxidações sucessivas, hidrólises e descarboxilações produzindo o ácido sulfônico protonado de m/z 157 e ácido sulfúrico de m/z 99.

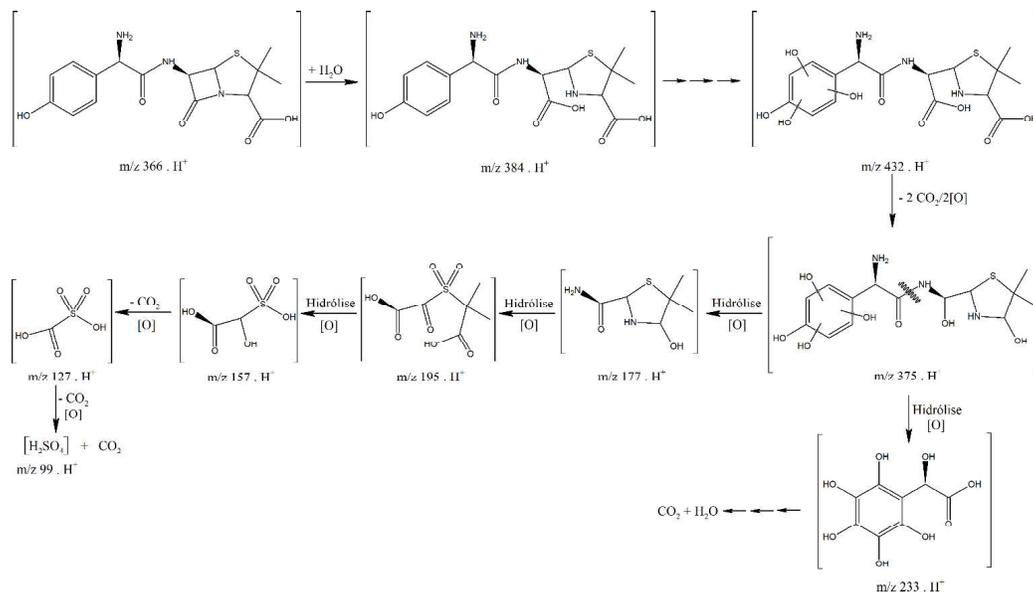


Figura III.10. Diagrama esquemático da proposta de degradação fotocatalítica da AMX sob irradiação de luz visível após 48 horas com o catalisador CN-T.

A fim de investigar melhor o mecanismo fotocatalítico envolvido na degradação da AMX, análises de EPR *in-situ* aliadas ao método de *spin trapping* foram realizadas. Para testes fotocatalíticos com a utilização de semicondutores como catalisadores seria esperado a transferência de elétrons para o oxigênio molecular com a formação de radicais superóxidos, assim foram realizados experimentos utilizando o método indireto com o *spin trap* 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMP). O TEMP é um *spin trap* que possui especificidade para o oxigênio simples, 1O_2 , que após a captura de elétrons se transforma no radical livre muito estável, o TEMPOL.⁹¹ Como o radical superóxido frequentemente decai para oxigênio simples, essa metodologia é justificada. Devido à alta estabilidade do aduto TEMP, o mesmo pode ser

quantificado com segurança por dupla integração dos espectros de EPR e pela comparação com a amostra contendo uma concentração conhecida de TEMPOL.

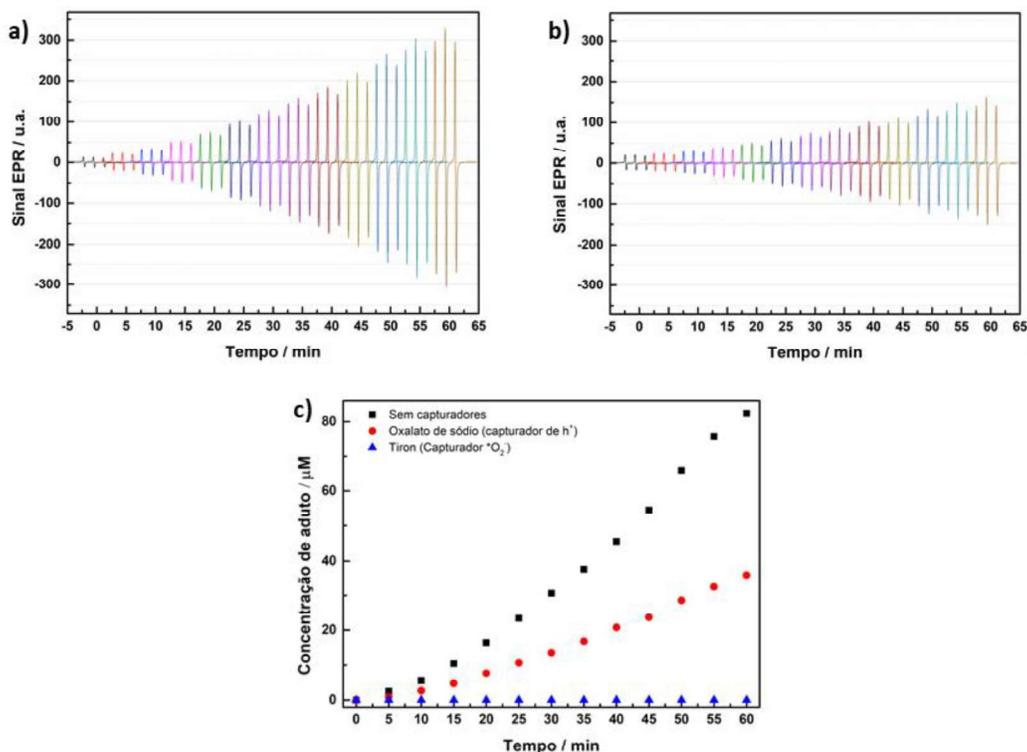


Figura III.11. a) Espectros de EPR do aduto de *spin* TEMP em função do tempo de iluminação para uma suspensão aquosa contendo 10 mg de CN-T, b) o mesmo de (a), porém na presença de oxalato de sódio e c) concentração quantificada de aduto de *spin* TEMP em função do tempo de iluminação: símbolos em preto referente aos espectros de EPR de (a), símbolos em vermelho referente aos espectros de EPR de (b) e símbolos em azul referente ao espectro obtido na presença do tiron.

A Figura III.11.a mostra a evolução com o tempo dos espectros de EPR do aduto TEMP em uma suspensão aquosa contendo o catalisador CN-T sob irradiação de luz visível branca. Por outro lado, a Figura III.11.b apresenta a mesma análise experimental na presença de oxalato de sódio, o qual trata-se de um capturador de buracos. A Figura III.11.c mostra os sinais de EPR quantificados da Figura III.11.a (preto), Figura III.11.b (vermelho) e o experimento foi feito também na presença do capturador de radicais superóxido tiron (4,5-dihidroxi-1,3-monohidrato de sal dissódico de ácido

benzenossulfônico). A cinética da reação de captura de oxigênio simpleto, evidenciada no espectro de EPR (símbolos pretos, Figura III.11.c) indica que a formação de $^1\text{O}_2$ é uma consequência de uma reação secundária além da reação de formação autocatalítica.⁹² Ao adicionar tiron, um capturador de superóxido conhecido, a formação de oxigênio simpleto foi completamente suprimida (símbolos azuis, Figura III.11.c) e na presença de oxalato de sódio, capturador de buracos (símbolos vermelhos, Figura III.11.c), a formação de oxigênio simpleto foi reduzida.

A partir desses resultados, pode-se concluir que o processo fotocatalítico dominante para o catalisador CN-T, sob irradiação de luz visível branca, acontece por meio de um mecanismo clássico de semicondutor pela transferência de pares de e^-/h^+ . Os elétrons formam radicais superóxidos pela transferência de elétrons excitados da banda de condução do semicondutor CN-T para o oxigênio molecular (Figura III.12), que parece ser o caminho mais relevante, conforme evidenciado pelos testes fotocatalíticos de EPR com *spin trapping* (Figura III.11.c). O peróxido de hidrogênio previamente formado a partir da conversão fotocatalítica de H_2O e O_2 também é um potencial receptor de elétrons, gerando radicais hidroxila.⁹³ Por outro lado, buracos excitados na banda de valência do CN-T também participam do processo fotocatalítico, provavelmente oxidando o H_2O_2 , formando radicais originados do mesmo ou oxidando diretamente a AMX e seus derivados.

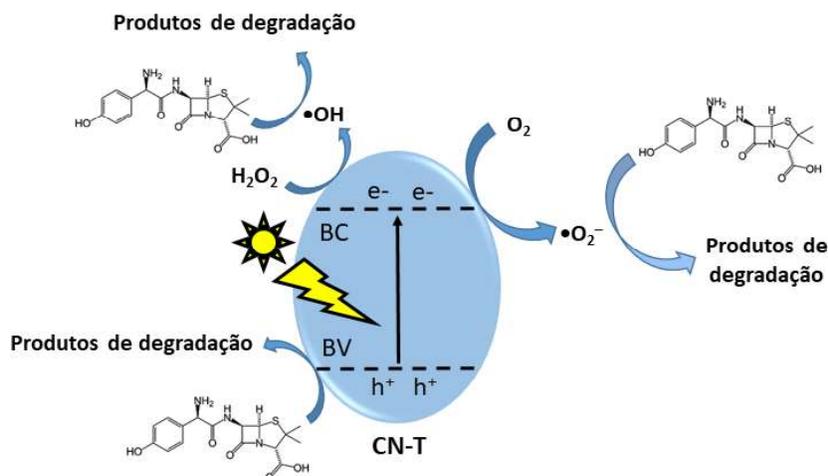


Figura III.12. Proposta de mecanismo de fotodegradação da AMX pelo CN-T sintetizado.

III.3. Conclusões Parciais

O trabalho apresentado neste capítulo traz importantes descobertas sobre o uso de PCNs como fotocatalisadores para a remediação ambiental. É amplamente relatado na literatura que a dopagem com enxofre dos PCNs melhora a sua atividade em reações de fotodegradação, no entanto, este trabalho demonstra que esta pode não ser a única influência importante do PCN sintetizado utilizando tioureia como precursora. O material CN-T sintetizado com tioureia, apesar de não mostrar evidência de dopagem com enxofre, apresentou uma atividade fotocatalítica superior. A caracterização completa deste material sugere que a sua maior atividade, em comparação com os demais PCNs sintetizados, está associada ao seu maior grau de defeitos. É importante ressaltar que o CN-T foi significativamente ativo para a fotodegradação da AMX sob irradiação de luz visível, uma vez que todos os experimentos fotocatalíticos foram realizados utilizando uma luz visível de LED branca (sem irradiação UV) e um simulador solar.

Além disso, muitas estratégias podem ser empregadas a fim de otimizar a atividade fotocatalítica do CN-T, especialmente no sentido de garantir a separação de pares de e^-/h^+ e inibir a sua recombinação, por exemplo, com a funcionalização desses materiais e com a preparação de híbridos com nanopartículas metálicas.

Capítulo IV

Síntese, Caracterização e Testes
Fotocatalíticos do Na-PHI
Funcionalizado com Grupos -OR

Neste capítulo estão descritas a síntese e caracterização do Na-PHI, o qual trata-se de um nitreto de carbono com estrutura altamente gráfica, permitindo a produção de um material mais organizado e homogêneo. Este material foi funcionalizado com o grupo -OR do álcool benzílico, Na-PHI_AB, e foi observada uma mudança de cor do Na-PHI de amarelo para laranja quando em contato com esse álcool. As atividades fotocatalíticas desses dois materiais foram investigadas, sob diferentes irradiações, utilizando a reação modelo de degradação da Rodamina B (RdB), para entender a influência da funcionalização do Na-PHI na fotodegradação. Além disso, a fim de conhecer a capacidade sensitizante de diferentes álcoois e a natureza da funcionalização promovida pelos mesmos no Na-PHI, este material foi funcionalizado com álcoois de diferentes tamanhos e ramificações, sendo possível propor um mecanismo para a mudança de cor desse material

IV.1. Parte Experimental

IV.1.1. Síntese do Na-PHI

O nitreto de carbono gráfico na forma de Na-PHI foi sintetizado utilizando o método descrito por Chen e colaboradores.⁹⁴ 10,0 g de melamina e 100,0 g de NaCl foram macerados e homogeneizados com o auxílio de um gral de Ágata. Em seguida, esse sólido foi colocado em um cadinho de porcelana de 100 mL dentro de um forno sob um fluxo de nitrogênio constante (1 L min^{-1}) e submetido a uma taxa de aquecimento de $2,3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantido nessa temperatura durante 4 horas. Foi utilizada uma taxa de resfriamento do forno de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após o total resfriamento do forno, o sólido amarelo resultante foi removido do cadinho de porcelana e suspenso em 1 L de água deionizada. Essa suspensão foi centrifugada em tubos Falcon de 50 mL durante 5 minutos com uma rotação de 9000 rpm e o sólido foi lavado com mais 1 L de água deionizada. Em seguida, o sólido amarelo foi seco durante 15 horas em uma estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob vácuo. (Rendimento: 85%).

IV.1.2. Sínteses do Na-PHI funcionalizado com grupos -OR

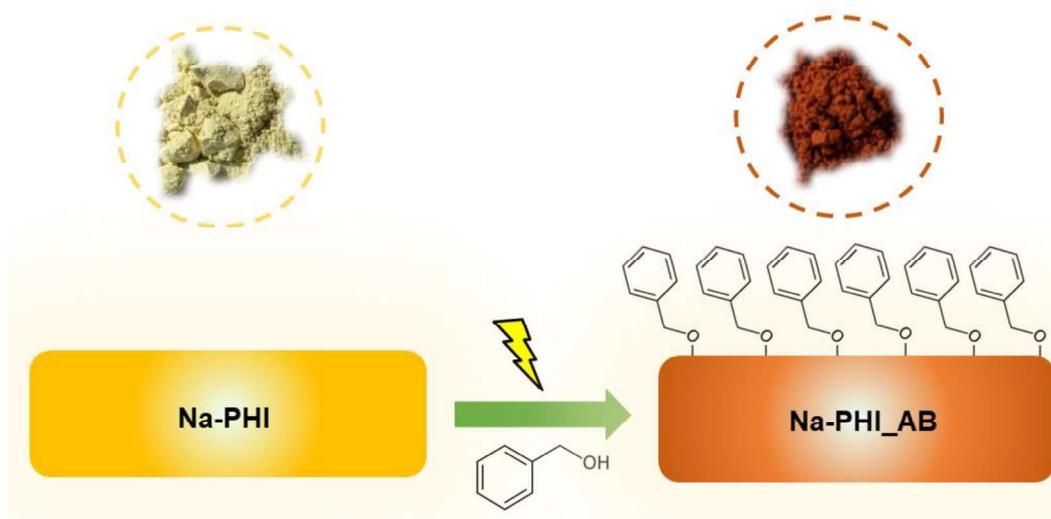


Figura IV.1. Esquema ilustrativo da síntese do material funcionalizado com grupos -OR produzido a partir da mistura do Na-PHI e do álcool benzílico.

A síntese dos materiais funcionalizados com grupos -OR foi realizada de acordo com o esquema ilustrativo da Figura IV.1. 30 mg de Na-PHI foram dispersos em 10 mL de acetonitrila. Em seguida, adicionou-se sobre esta suspensão 1 mmol das seguintes moléculas: álcool benzílico (104 μL), fenol (94,1 mg), 1-propanol (76 μL), isopropanol (76 μL), terc-butanol (95 μL) e benzaldeído (102 μL). As suspensões preparadas foram submetidas a alguns testes com e na ausência de irradiação de luz visível branca (400 – 700 nm) com potência de 10 mW cm^{-2} e na presença e na ausência de gás oxigênio. Esses testes foram acompanhados durante 24 horas.

IV.1.3. Testes fotocatalíticos de degradação da molécula modelo RdB

Os testes de degradação fotocatalítica da molécula modelo RdB foram realizados com a utilização de soluções de 20 ppm da mesma. Cerca de 5 mg de cada material foram colocados em contato com 12 mL da solução de RdB e mantidos sob agitação constante durante 1 hora, na ausência de luz, a fim de avaliar o equilíbrio de adsorção-dessorção das reações. Após este tempo, uma alíquota de 500 μL de cada suspensão foi centrifugada e o sobrenadante foi

submetido a medidas em um espectrofotômetro UV-vis na região visível na faixa de 700 – 400 nm.

Os testes fotocatalíticos foram realizados em seguida, sob irradiações de luz visível branca (400 – 700 nm, 10 mW cm⁻²), roxa (410 nm, 50 mW cm⁻²), azul (465 nm, 10 mW cm⁻²) e verde (535 nm, 10 mW cm⁻²). Assim como nos testes de adsorção, alíquotas de 500 µL de cada suspensão foram centrifugadas e o sobrenadante foi submetido a medidas em um espectrofotômetro UV-vis na região visível na faixa de 700 – 400 nm. As reações sob irradiação de luz visível roxa (410 nm, 50 mW cm⁻²) foram acompanhadas durante 3 horas e as demais irradiações durante 24 horas.

IV.2. Resultados e Discussão

IV.2.1. Caracterizações do Na-PHI e do Na-PHI_AB

A fim de se obter um fotocatalisador mais ativo na região do visível, o Na-PHI foi funcionalizado com o grupo -OR do álcool benzílico, Na-PHI_AB, e sua atividade fotocatalítica foi testada sob diferentes irradiações para a degradação da molécula modelo RdB. Esses materiais foram caracterizados por espectroscopia de absorção e reflectância difusa na região do UV-vis, espectroscopia Raman, difração de raios X de policristais, análise elementar CHNS, absorção atômica de Na, análises termogravimétricas, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de fotoluminescência (PL) de estado estacionário e resolvido no tempo e análises eletroquímicas de Mott Schottky. Além disso, tentativas de funcionalização do Na-PHI por diferentes moléculas e em diferentes condições foram realizadas, a fim de propor um mecanismo de funcionalização.

Ao acompanhar a cinética da reação entre o Na-PHI e o álcool benzílico com espectros de reflectância difusa na região do UV-vis durante 8 horas (Figura IV.2.a) observa-se que o aparecimento da banda em 568 nm acontece na primeira hora de reação, o que indica que a mudança de cor de amarelo para laranja é rápida e também acontece na primeira hora de reação. Além disso, pelo tratamento matemático de derivação das bandas em 447 nm e 568 nm, Figura IV.2.b, foi possível observar que a banda em 447 nm diminui e a

banda em 568 nm aumenta com o decorrer do tempo da reação. Essas diferenças nas transições eletrônicas do Na-PHI puro na presença do álcool benzílico em função do tempo está relacionada com a modificação da estrutura de banda promovida pela funcionalização do Na-PHI com o grupo O-R do álcool benzílico.

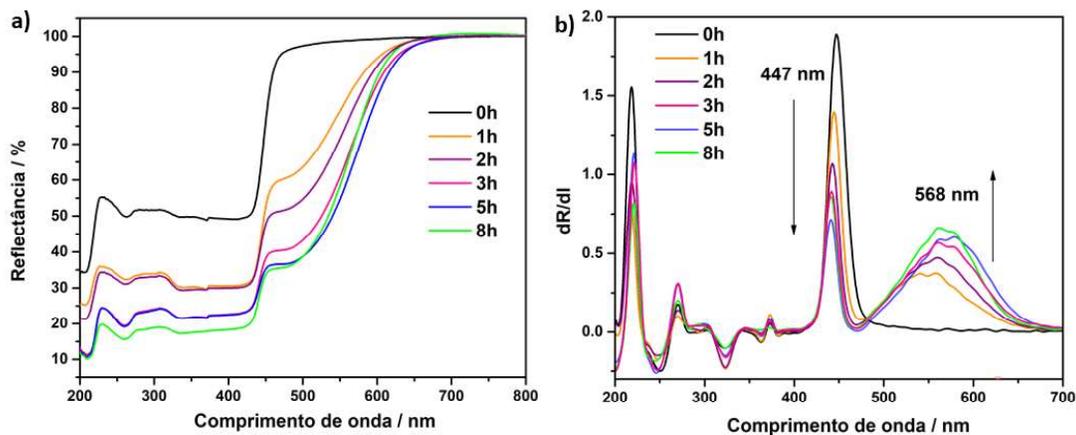


Figura IV.2. a) Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis da cinética da reação do Na-PHI com o álcool benzílico. b) Derivações dos espectros obtidos em a).

Os espectros de absorção na região do UV-Vis e os valores de *bandgap* obtidos para os materiais sintetizados Na-PHI e Na-PHI_AB (este último foi obtido após 24 horas de reação em contato com o álcool benzílico) estão apresentados na Figura IV.3.

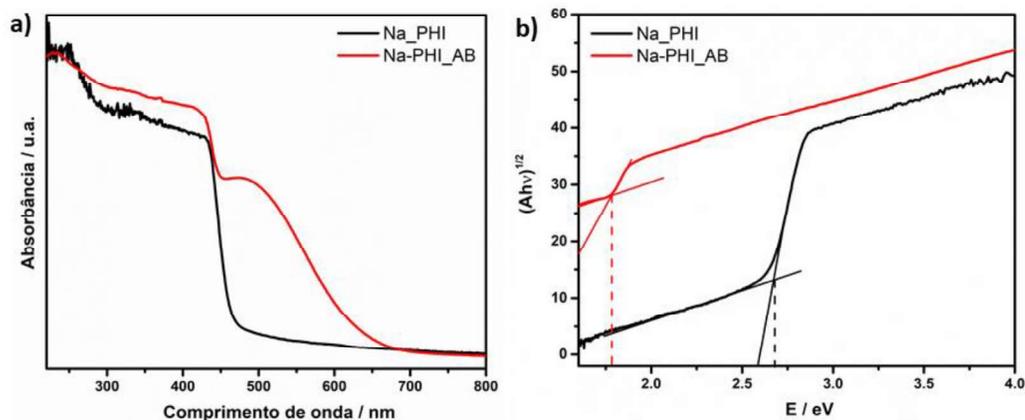


Figura IV.3. a) Espectros de absorção na região do UV-Vis e b) *bandgap* obtidos a partir do gráfico de $(Ah\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ para o Na-PHI e Na-PHI_AB.

Para ambos os materiais foram observadas absorções máximas na região do visível, Figura IV.3.a. O Na-PHI apresentou uma absorção máxima na região do visível próxima a 470 nm, o que corrobora com a sua cor amarela, uma vez que compostos com essa coloração irão absorver a radiação eletromagnética na sua cor complementar, roxa-azul, que é a região próxima de 470 nm. Além dessa banda, para o Na-PHI_AB também foi observada uma banda em torno de 650 nm, característica da sua cor laranja. Estes dados estão de acordo com os valores de *bandgap* obtidos para estes materiais (Figura IV.3.b) que foram calculados utilizando-se o método de Kubelka-Munk.⁸² Foi observado que o material Na-PHI_AB possui o menor valor de *bandgap*, 1,78 eV, em contrapartida o material Na-PHI possui o maior valor de *bandgap*, 2,61 eV. Estes dados se inter-relacionam uma vez que é conhecido que quanto maior for o *redshift*, ou seja, o deslocamento da banda na região do visível para comprimentos de onda maiores, menor será o *bandgap* obtido para o material.⁸³

Wei e colaboradores também observaram em seu trabalho que CNs dopados com oxigênio possuem deslocamentos para comprimentos de onda maiores no espectro de absorção na região do UV-vis, o que indica que a dopagem com oxigênio pode ser benéfica para estender a faixa de absorção da luz visível dos CNs. Além disso, foi observado também que os valores de *bandgap* encontrados para os materiais dopados foram menores do que para o CN puro e este valor diminui de acordo com o aumento da quantidade de oxigênio presente nesses materiais. Por exemplo, foi encontrado para o CN puro, sintetizado a partir do aquecimento da melamina até 550 °C durante 2 horas, o valor de *bandgap* de 2,73 eV. Já para os materiais dopados com oxigênio, sintetizados a partir da solvólise da 1,3,5-triclotriazina com diferentes quantidades de acetonitrila, seguida pela adição da dicianodiamida e aquecimento em uma autoclave até 200 °C por 24 horas, foram encontrados valores que variam de 2,54 a 2,09 eV de acordo com a quantidade de oxigênio presente nos materiais, sendo que o valor é menor quanto maior for a quantidade de oxigênio nos mesmos.⁹⁵

A partir dos resultados de absorção e reflectância difusa na região do UV-vis da cinética da reação do Na-PHI com o álcool benzílico foi possível confirmar uma rápida mudança de cor de amarelo para laranja com uma hora de reação do Na-PHI puro quando em contato com o álcool benzílico. O material Na-PHI mostrou um maior valor de *bandgap*, em torno de 2,61 eV, que é característico de materiais semicondutores. Além disso, o material Na-PHI_AB mostrou um menor valor de *bandgap* em relação ao Na-PHI, 1,78 eV, o que pode ser interessante para a realização de reações fotocatalíticas com o mesmo.

Os espectros Raman obtidos para os materiais Na-PHI e Na-PHI_AB utilizando-se lasers de comprimentos de onda de 457,9 nm, 532 nm e 1064 nm estão mostrados na Figura IV.4.

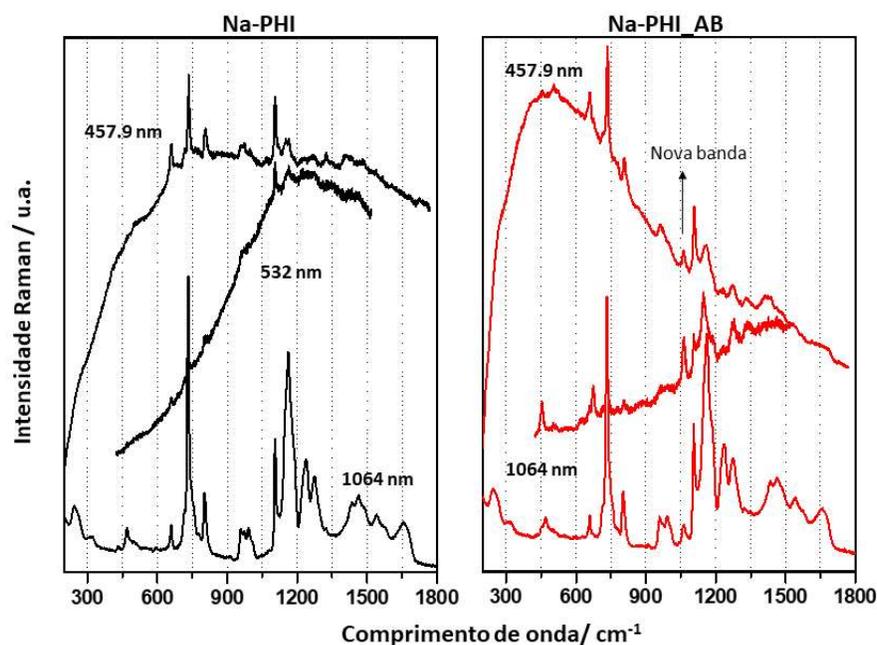


Figura IV.4 Espectros Raman dos materiais Na-PHI e Na-PHI_AB obtidos utilizando-se lasers de comprimentos de onda de 457,9 nm, 532 nm e 1064 nm.

A partir dos espectros Raman obtidos com os lasers de diferentes comprimentos de onda para os materiais Na-PHI e Na-PHI_AB foi possível observar que, em geral, os espectros são muito semelhantes entre si. Além

disso, observa-se que o material Na-PHI apresenta maior fluorescência do que o material Na-PHI_AB para as análises obtidas com o laser 532 nm.

Os espectros Raman obtidos com o laser de 1064 nm e 457,9 nm para os materiais Na-PHI e Na-PHI_AB não mostraram diferenças significantes entre suas bandas. Entretanto, os espectros Raman obtidos com o laser de 532 nm para os materiais Na-PHI e Na-PHI_AB apresentaram diferenças entre si, principalmente devido à absorção do material Na-PHI_AB nesse comprimento de onda, o que torna o seu espectro melhor resolvido e com mais bandas, devido ao efeito Raman ressonante.⁹⁶

Os dados Raman obtidos nos lasers com diferentes comprimentos de onda para os materiais exibiram uma série de bandas que são características de nitretos de carbono. A banda em aproximadamente 1560 cm^{-1} corresponde ao estiramento de vibração da ligação C=N, a qual está diretamente associada aos átomos de carbono com hibridação sp^2 e indica a formação de estrutura gráfica nos materiais.^{76,77} As bandas na região entre 1200 e 1300 cm^{-1} são associadas aos modos de vibração das ligações C=N relacionados com os defeitos e desordens locais na estrutura dos materiais.^{78,79} Foram observadas bandas relacionadas ao movimento de respiração simétrico dos anéis de heptazina próximas a 980 cm^{-1} .⁶⁷ As bandas centradas em torno de 706 e 800 cm^{-1} são atribuídas a deformações fora do plano dos heterociclos CN; essas vibrações estão compreendidas entre as camadas e/ou folhas dos nitretos de carbono. A vibração referente à torção no plano de heterociclos de heptazinas aparecem nas bandas próximas a 475 cm^{-1} .⁷⁶

Além das bandas características de nitretos de carbono encontradas nos espectros Raman obtidos para ambos os materiais, foi observado o aparecimento de uma nova banda próxima a 1061 cm^{-1} no espectro do material Na-PHI_AB que pode ser atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C-O-C presente na funcionalização do Na-PHI com o grupo -OR do álcool benzílico. Este resultado corrobora com o espectro de absorção na região do UV-vis obtido para o Na-PHI_AB, no sentido que a cor laranja deste material está relacionada com funcionalização do mesmo com o grupo metóxi do álcool.

Os difratogramas de raios X experimentais obtidos para o Na-PHI e o Na-PHI_AB são muito semelhantes entre si, exibindo os mesmos picos e estão mostrados na Figura IV.5. Foi observado que o padrão de difração desses materiais possui os picos próximos a 8° , 14° , 22° , dois picos na região entre 25 - 29° , 36° e 44° que são característicos de nitretos de carbono grafíticos com poli (heptazina imidas) em sua estrutura.^{97,98} Esses picos são atribuídos aos diferentes espaçamentos do plano de rede desses materiais.⁹⁷ O pico em 8° pode ser atribuído à periodicidade das unidades de heptazina dentro das camadas, indicando que o crescimento do cristal ao longo do plano (100) é mais favorecido. Enquanto os picos entre 25 - 29° correspondem ao empilhamento π - π interplanar das camadas.⁹⁸

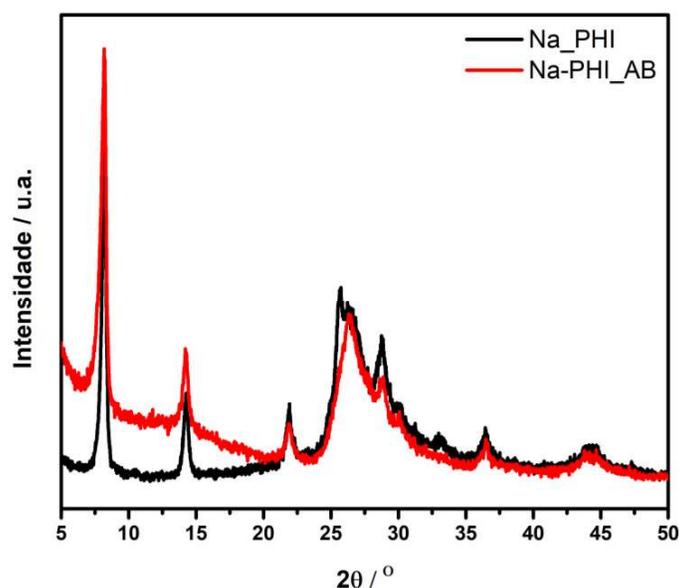


Figura IV.5. Padrões de difração de raios X de policristais experimentais dos materiais Na-PHI e Na-PHI_AB.

A partir dos padrões de difração de raios X foi possível inferir que os materiais Na-PHI e Na-PHI_AB possuem picos característicos de nitretos de carbono grafíticos. Além disso, pode-se concluir que a estrutura de poli (heptazina imidas) do material Na-PHI_AB se mantém após a funcionalização, o que pode estar relacionado com a funcionalização dos grupos -OR do álcool benzílico apenas nas bordas das folhas de PHI.

Os resultados da análise elementar de C, H, N e S e absorção atômica de Na dos materiais Na-PHI e Na-PHI_AB, assim como o valor calculado para o nitreto de carbono grafitico ($g-C_3N_4$) se encontram na Tabela IV.1.

Tabela IV.1. Teores de C, H, N, S e Na obtidos por análise elementar e absorção atômica para o Na-PHI e Na-PHI_AB

Materiais	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Na (%)
Valor Calculado ($g-C_3N_4$) ³	39,00	0,00	61,00	0,00	0,00
Na-PHI	26,57 ($\pm 0,01$)	2,42 ($\pm 0,01$)	40,25 ($\pm 0,25$)	0,06 ($\pm 0,01$)	6,90 ($\pm 0,13$)
Na-PHI_AB	27,07 ($\pm 0,06$)	2,41 ($\pm 0,01$)	40,46 ($\pm 0,14$)	0,09 ($\pm 0,02$)	6,88 ($\pm 0,11$)

Em geral, o material Na-PHI sintetizado e o Na-PHI_AB funcionalizado com álcool benzílico apresentaram porcentagens menores de carbono e nitrogênio, quando comparados ao $g-C_3N_4$ ideal. É possível observar a existência de átomos de hidrogênio nos materiais sintetizados, os quais podem estar relacionados com a presença de água nas suas estruturas e com defeitos, principalmente nas bordas desses materiais, correspondentes a condensação incompleta de grupos aminas.^{3,11} Além disso, as porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e sódio obtidas para ambos os materiais, Na-PHI e Na-PHI_AB, foram bem próximas. Entretanto, foi possível observar um pequeno aumento da porcentagem de carbono obtida para o material Na-PHI_AB, o que pode estar relacionado com a funcionalização do grupo metóxi do álcool benzílico nesse material.

Os dados obtidos a partir da análise elementar C, H, N e S e absorção atômica de Na para os materiais Na-PHI e Na-PHI_AB corroboram com os dados de difração de raios X desses materiais, uma vez que as porcentagens obtidas desses elementos para os materiais sintetizados estão bem próximas, o que indica que a estrutura de PHI se manteve estável no material funcionalizado. Foi observado também um pequeno aumento da porcentagem

de carbono no Na-PHI_AB, o que contribui com o fato que este material foi funcionalizado na presença do álcool benzílico.

As análises térmicas dos materiais Na-PHI e Na-PHI_AB foram realizadas em atmosfera de ar sintético. Na Figura IV.6 estão apresentadas as curvas TG e DTG obtidas para esses materiais.

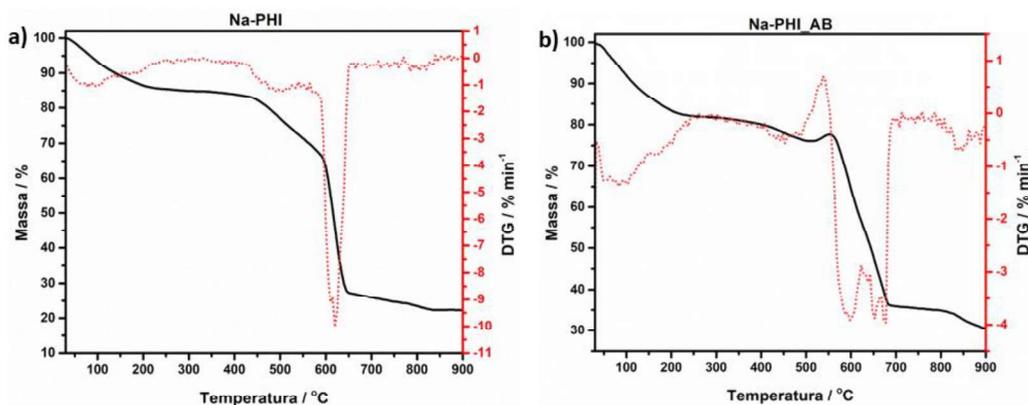


Figura IV.6. Curvas TG e DTG dos materiais a) Na-PHI e b) Na-PHI_AB realizadas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Os materiais Na-PHI e Na-PHI_AB, em geral, mostraram uma boa estabilidade térmica até aproximadamente $520 \text{ }^\circ\text{C}$. As curvas TG e DTG, em ar, do Na-PHI mostraram uma primeira perda entre $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $300 \text{ }^\circ\text{C}$ que corresponde a 15% da massa desse material, sendo relacionada à perda de moléculas de água associadas com a presença de umidade na estrutura do nitreto. A termodecomposição deste material tem início em $565 \text{ }^\circ\text{C}$ e término em $658 \text{ }^\circ\text{C}$. O resíduo de aproximadamente 21% corresponde ao Na_2O formado a partir do sódio presente na estrutura do Na-PHI e a atmosfera oxidante (cal. 15%). Ao analisar as curvas TG e DTG, em ar, do Na-PHI_AB foi possível notar uma primeira perda entre $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $268 \text{ }^\circ\text{C}$ que também está relacionada com a perda de moléculas de água associadas com a presença de umidade na estrutura deste material. Essa perda corresponde a 13% da massa desse material. Observou-se um ganho de massa de 2% em aproximadamente $500 \text{ }^\circ\text{C}$ que pode estar relacionado com a oxidação dos grupos superficiais presentes na estrutura do Na-PHI_AB e, logo em seguida, a sua

termodecomposição tem início em 550 °C e término em 820 °C. O resíduo de Na₂O corresponde a aproximadamente 30% da massa deste material. Pode-se observar pelas curvas DTG de ambos os materiais que o perfil das suas termodecomposições são diferentes, o que pode estar relacionado com o fato do Na-PHI_AB estar funcionalizado e a fragmentação da sua estrutura acontecer em mais etapas quando comparado ao Na-PHI puro.

Os resultados obtidos a partir das curvas TG e DTG, em ar, mostraram que os materiais Na-PHI e Na-PHI_AB possuem estabilidades térmicas próximas, em torno de 520 °C. No entanto, o material Na-PHI é um pouco mais estável do que o Na-PHI_AB o que pode estar relacionado com a decomposição dos grupos -OR no material Na-PHI_AB. Além disso, foi possível observar que o perfil das curvas de termodecomposição dos materiais são diferentes e ocorre em mais etapas para o material Na-PHI_AB, o que corrobora com os dados de absorção na região do UV-vis, Raman e CHNS que este material está funcionalizado com o grupo -OR do álcool benzílico.

Os espectros de absorção na região do infravermelho obtidos para os materiais Na-PHI e Na-PHI_AB estão apresentados na Figura IV.7. A partir dos espectros obtidos na região do IV não foi possível notar nenhuma diferença significativa nas bandas dos materiais preparados. Entretanto, os espectros obtidos para os materiais apresentaram bandas características de nitretos de carbono grafiticos.

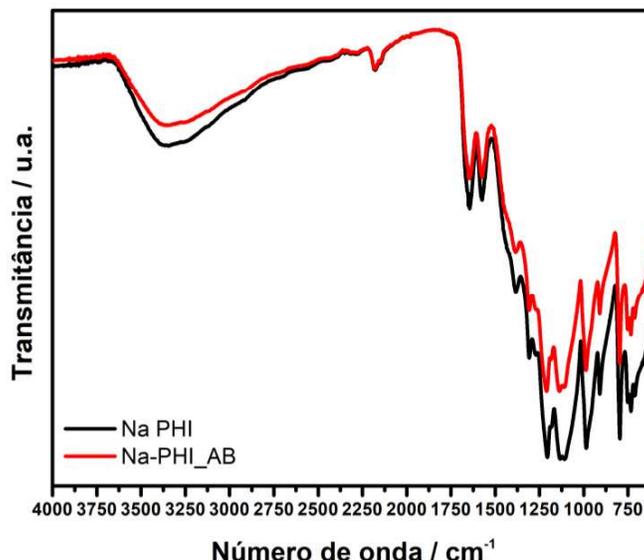


Figura IV.7. Espectros na região do infravermelho do Na-PHI e Na-PHI_AB.

Em geral, as bandas obtidas nos espectros na região do IV para o nitreto de carbono grafitico Na-PHI e o funcionalizado Na-PHI_AB são similares às bandas obtidas para os nitretos de carbono poliméricos sintetizados no capítulo III. As bandas obtidas próximas a 3300 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento O-H de possíveis moléculas de água presentes nas estruturas dos materiais. Na faixa de absorção da região entre 3170 e 3000 cm^{-1} estão localizados os vários modos de vibração da ligação N-H, o que implica na existência de grupos amina ($=\text{NH}$ e/ou $-\text{NH}_2$), não condensados, na superfície dos materiais.^{24,72} Na região entre 1650 e 1200 cm^{-1} estão localizadas as bandas que correspondem ao estiramento dos anéis de heptazina (C-N e C=N). Bandas em aproximadamente 1630 e 1560 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C=N, enquanto as outras bandas, em aproximadamente 1450 , 1315 , 1230 e 1200 cm^{-1} , correspondem ao estiramento C-N dos heterociclos.⁷²⁻⁷⁴ Os possíveis estiramentos correspondentes aos modos de vibração das ligações C-O no material Na-PHI_AB estão na mesma faixa que os estiramentos C-N dos heterociclos, entre a região de 1230 e 1200 cm^{-1} , portanto pelo espectro de absorção na região do IV desse material não é possível verificar a funcionalização da sua estrutura. Ambos os espectros mostram uma banda acentuada em aproximadamente 805 cm^{-1} que corresponde ao modo

respiratório característico das unidades de heterocíclicos CN condensados de heptazina.^{24,74} Além dessas bandas que aparecem também nos espectros obtidos na região do IV dos nitretos de carbono poliméricos, existem também duas bandas na região de 2200 e 2100 cm^{-1} para ambos os materiais, Na-PHI e Na-PHI_AB, que são atribuídas ao estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ do grupo cianamida que está em ressonância no anel heptazínico.⁹⁹

O Na-PHI sintetizado neste trabalho foi baseado no trabalho de Chen e colaboradores que também observaram, a partir da caracterização por absorção na região do IV dos CNs sintetizados em seu trabalho, a presença de uma banda de absorção ampla na faixa de 2400-3650 cm^{-1} , associada com grupos hidroxila provindos da água adsorvida na superfície desses materiais e grupos aminos terminais. Esses dados estão de acordo com os dados de análise elementar de H, O e Na obtidos para o material preparado com a utilização de NaCl em sua síntese, uma vez que foi encontrado o valor de 2,29% de H, 3,40% de O e 11,1% de Na para o mesmo. Além disso, os autores observaram os mesmos picos no espectro de raios X do material preparado a partir do NaCl que o material sintetizado neste trabalho.⁹⁴ Tendo em vista, os resultados obtidos a partir da espectroscopia de raios X, análise elementar de C, H, N, S e Na, análise TG e absorção na região do IV, foi possível observar que o Na-PHI e o Na-PHI_AB preparados estão em boa conformidade com os nitretos de carbono grafiticos previamente preparados na literatura.

Os espectros de fotoluminescência (PL) de estado estacionário e resolvido no tempo obtidos para os materiais Na-PHI e Na-PHI_AB estão representados na Figura IV.8.a e IV.8.b, respectivamente.

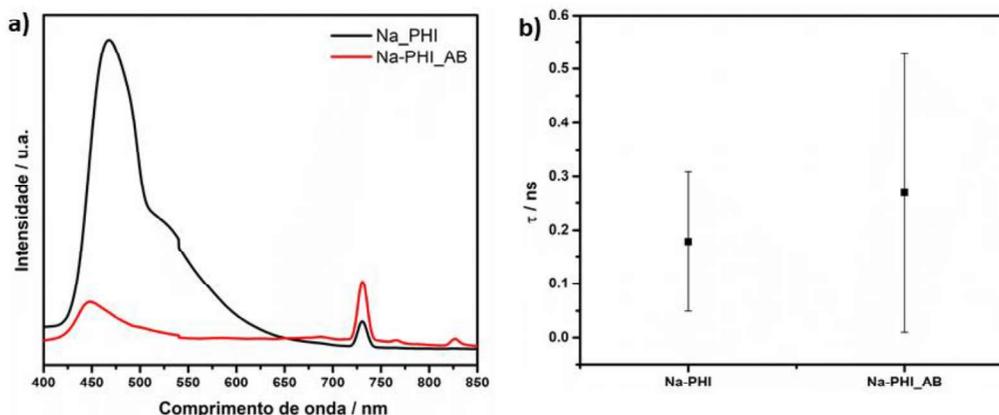


Figura IV.8. a) Espectros de emissão de fotoluminescência de estado estacionário e b) resolvido no tempo obtidos para os materiais Na-PHI e Na-PHI_AB.

Os espectros de emissão de fotoluminescência de estado estacionário do Na-PHI e Na-PHI_AB, Figura IV.8.a, foram obtidos com comprimento de onda de excitação de 370 nm e apresentaram perfis de curvas muito semelhantes, indicando que suas estruturas eletrônicas devem ser semelhantes, independentemente da funcionalização com o grupo -OR do álcool benzílico. No entanto, ao observar a banda na região entre 400 e 550 nm dos espectros dos materiais foi possível notar que o material funcionalizado, Na-PHI_AB, possui a menor intensidade dessa banda, o que indica que o mesmo é menos fluorescente do que o Na-PHI puro. Este dado corrobora com os espectros Raman obtidos com a utilização do laser com comprimento de onda de 532 nm, o qual está melhor resolvido para o Na-PHI_AB, uma vez que o mesmo possui menos fluorescência nessa região.

Ao analisar os espectros obtidos de emissão de fotoluminescência resolvido no tempo, Figura IV.8.b, foi observado que para o Na-PHI_AB o tempo de recombinação dos pares de e^-/h^+ é maior do que para o Na-PHI puro, o que sugere que o material Na-PHI_AB possui melhor eficiência quântica com a menor taxa de recombinação dos pares de e^-/h^+ . Uma menor taxa de recombinação para os pares e^-/h^+ pode ser vantajosa em reações fotocatalíticas, uma vez que o atraso da recombinação dos pares de e^-/h^+ do catalisador pode aumentar a sua atividade fotocatalítica das reações.⁷¹

Li e colaboradores sintetizaram CNs a partir da polimerização térmica direta da melamina e diferentes quantidades de glicina. A glicina, a qual possui átomos de oxigênio e nitrogênio em sua estrutura, foi utilizada como um grupo funcional na borda das folhas dos CNs, a fim de aumentar o desempenho dos fotocatalisadores nas reações de redução de CO_2 e evolução de H_2 . Os autores observaram a partir da análise de PL de estado estacionário um pico de emissão nítido em 470 nm para todos os materiais sintetizados e que a intensidade da PL é progressivamente suprimida com o aumento da quantidade de incorporação de glicina nos materiais. Este fenômeno foi associado à uma melhor separação e transferência dos pares de e^-/h^+ para os materiais sintetizados com maior quantidade de glicina na sua estrutura.¹⁰⁰ Os resultados apresentados no trabalho de Li *et al.* corroboram com os resultados deste trabalho no sentido de que a funcionalização com grupos oxigenados e nitrogenados diminui a PL dos CNs e pode melhorar a separação e transferência dos pares de e^-/h^+ .

As medidas eletroquímicas para o cálculo dos valores das bandas de condução (BC) estimadas pela análise de Mott-Schottky para os materiais Na-PHI e Na-PHI_AB também foram realizadas e estão mostradas na Figura IV.9.

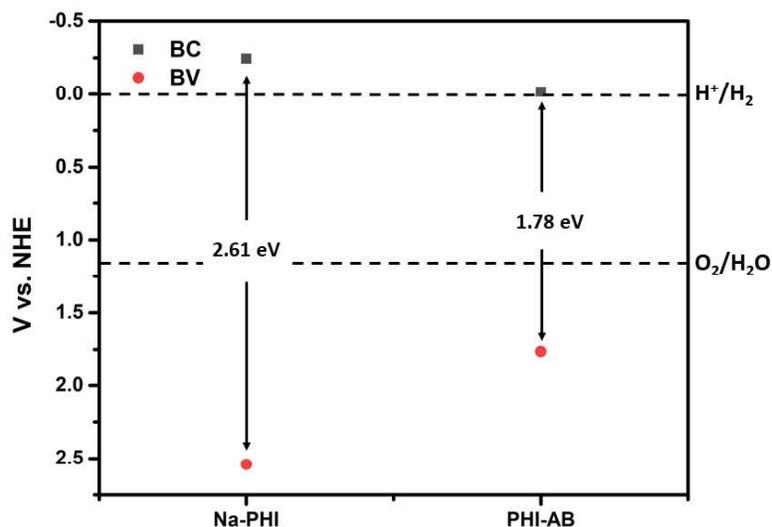


Figura IV.9. Valores das bandas de condução (BC) e bandas de valência (BV) dos materiais Na-PHI e Na-PHI_AB sintetizados estimados a partir dos experimentos de Mott-Schottky realizados para esses materiais e os valores de *bandgap* obtidos.

A partir dessa estimativa foi possível observar que o valor da BC obtido para o Na-PHI puro é mais negativo do que o valor obtido para o material Na-PHI_AB o que torna esse último menos redutor do que o Na-PHI. Além disso, a partir dos valores das BC e com a utilização dos respectivos valores de *bandgap* obtidos foi possível calcular também os valores das bandas de valência (BV) para esses materiais, Tabela IV.2. Foi observada uma grande diferença nos valores encontrados das BV, sendo que o material Na-PHI_AB possui valor bem menor quando comparado ao Na-PHI puro, o que torna o material Na-PHI_AB menos oxidante do que o Na-PHI.

Tabela IV.2. Valores das bandas de condução (BC) e bandas de valência (BV) estimados pelos experimentos de Motty-Schottky realizados para os materiais Na-PHI e Na-PHI_AB e os valores de *bandgap* obtidos para os mesmos

Materiais	BC/ V	BV/ V
Na-PHI	-0,24	2,37
Na-PHI_AB	-0,02	1,76

As caracterizações do Na-PHI e Na-PHI_AB mostraram que ambos possuem características de CNs com anéis de poli(heptazina imida) em suas estruturas. Além disso, foi observada uma nova banda no espectro Raman para o material Na-PHI_AB próxima a 1061 nm característica da ligação C-O-C que pode estar associada à funcionalização do Na-PHI com o grupo -OR do álcool benzílico. Entretanto, com a funcionalização do grupo -OR do álcool benzílico no Na-PHI foi possível observar uma rápida mudança de cor do material, de amarelo para laranja, o que leva a propriedades eletrônicas diferentes para o material antes e após a funcionalização. As diferenças entre esses materiais, principalmente na maior absorção da luz na região visível do espectro e menor valor de *bandgap* podem auxiliar na melhoria da atividade fotocatalítica sob irradiação de luz visível para esse tipo de material.

IV.2.2. Testes fotocatalíticos da degradação da RdB dos materiais Na-PHI e Na-PHI_AB

As atividades fotocatalíticas dos materiais Na-PHI e Na-PHI_AB foram avaliadas pela degradação de uma solução de 20 ppm do poluente orgânico modelo Rodamina B (RdB) sob irradiações de luz visível branca (400 – 700 nm), roxa (410 nm) e verde (535 nm), Figura IV.9. Foram feitos brancos com apenas a solução de RdB em todas as irradiações utilizadas para testar o efeito das mesmas sobre o corante sem a participação dos catalisadores. Além disso, antes das irradiações, foram realizados testes de adsorção com a ausência de luz para o alcance do equilíbrio de adsorção-dessorção da reação durante 1 hora. Foi observado que não houve uma adsorção significativa (< 1%) para as duas amostras após esse tempo de reação sem irradiação (no escuro).

Em geral, os dois materiais, Na-PHI e Na-PHI_AB tiveram um perfil de fotodegradação da RdB melhor do que o branco (amostra apenas com a solução de RdB) sob todas as irradiações testadas. Dentre as irradiações de luz visível utilizadas, os catalisadores foram mais eficientes sob luz roxa (410 nm), Figura IV.9.a, uma vez que esse é o comprimento de onda de maior energia utilizado.

Ao analisar a fotodegradação da RdB sob irradiação visível roxa (410 nm), Figura IV.9.a, foi observado um perfil de degradação rápido com a utilização de ambos os catalisadores, uma vez que os dois conseguem degradar cerca de 94% da RdB após três horas de reação em contato com a mesma. Ao comparar os dois catalisadores, foi possível notar que o Na-PHI é um pouco melhor do que o Na-PHI_AB, visto que com 30 minutos de reação o Na-PHI consegue degradar 56% da solução de RdB, enquanto o Na-PHI_AB degrada apenas 41%. Este resultado pode estar relacionado com o fato de que ambos os materiais sintetizados terem absorções próximas ao comprimento de onda de 410 nm, entretanto o material Na-PHI tem uma maior absorção nessa região do que o material Na-PHI_AB.

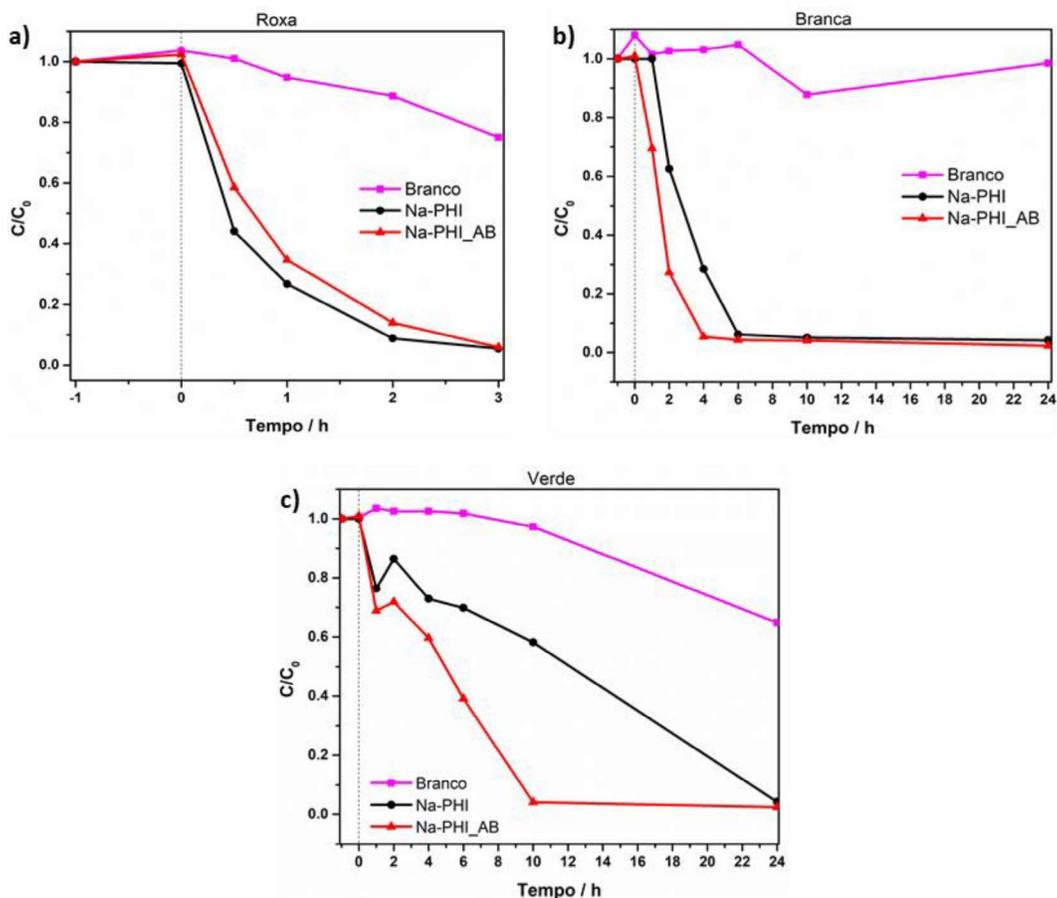


Figura IV.10. Concentração de RdB em função do tempo de exposição da mesma com a utilização dos catalisadores Na-PHI e do Na-PHI_AB e com uma solução de 20 ppm de RdB sob irradiações visível: a) roxa (410 nm), b) branca (400 – 700 nm) e c) verde (535 nm).

Sob irradiação de luz branca (400 – 700 nm), Figura IV.9.b, a degradação da RdB com os catalisadores Na-PHI e Na-PHI_AB é mais lenta quando comparada à degradação sob irradiação de luz roxa (410 nm). O que pode ser explicado pelo fato da luz roxa ser mais energética do que a luz branca. Entretanto, os perfis de degradação da RdB exibidos pelos catalisadores foram relativamente rápidos com a utilização da irradiação branca, uma vez que após seis horas de reação em contato com a RdB, os dois catalisadores conseguem degradar cerca de 94% da mesma. Ao comparar os dois catalisadores, foi possível notar uma inversão dos perfis de degradação de ambos os materiais, uma vez que o Na-PHI_AB exibiu um perfil de degradação melhor do que o Na-PHI, visto que com 2 horas de reação o Na-

PHI_AB conseguiu degradar 73% da solução de RdB, enquanto o Na-PHI degrada apenas 37%. Este resultado pode estar relacionado com o fato do material Na-PHI_AB ter uma maior absorção na faixa da irradiação da luz branca, 400 – 700 nm. Logo, como o material Na-PHI_AB absorve mais nessa faixa, o mesmo consegue degradar a solução de RdB mais eficientemente sob essa irradiação do que o material Na-PHI.

Sob irradiação de luz visível verde (535 nm) foi possível observar que a cinética de degradação da solução de RdB para ambos os catalisadores foi mais lenta quando comparada com as outras duas irradiações, Figura IV.9.c. No entanto, o material Na-PHI_AB exibiu um perfil de degradação bem melhor, sob essa irradiação, quando comparado com o Na-PHI. Após 2 horas de reação, o Na-PHI_AB conseguiu degradar 28% da solução de RdB, enquanto o Na-PHI degradou apenas 13%. Foi possível observar que após 10 horas de reação, o Na-PHI_AB conseguiu degradar 96% da solução de RdB, enquanto o Na-PHI degradou 42%. O fato de a maior diferença nos perfis de degradação dos dois catalisadores ser encontrada sob essa irradiação está relacionado com a presença de uma banda de absorção do Na-PHI_AB próxima ao comprimento de onda de 535 nm e na ausência da mesma para o Na-PHI. Assim, como o Na-PHI_AB tem uma banda de absorção próxima ao comprimento de onda da irradiação verde, a cinética de degradação da RdB para esse material será mais rápida quando comparada ao Na-PHI, confirmando assim que grupos -O-R podem atuar como sinsetizadores para nitretos de carbono, expandindo o espectro de absorção dos mesmos.

Os resultados encontrados para a fotodegradação da RdB pelos materiais Na-PHI e Na-PHI_AB, sob as irradiações de luz visível roxa (410 nm), branca (400 – 700 nm) e verde (535 nm), com a utilização de uma solução de RdB de 20 ppm, exibiram resultados coerentes com os espectros de absorção na região do UV-Vis para esses materiais, Figura IV.2. A partir da variação dessas três irradiações de luz visível na degradação da RdB com a utilização dos catalisadores, Na-PHI e Na-PHI_AB, foi possível observar o efeito das absorções desses materiais nessas reações. Sob a irradiação de luz visível roxa, o material Na-PHI exibiu uma cinética de degradação mais rápida,

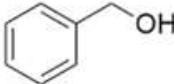
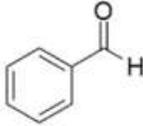
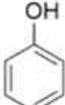
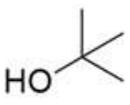
enquanto para as outras duas irradiações, branca e verde, o material Na-PHI_AB foi melhor, sendo que a maior diferença encontrada entre as cinéticas dos dois materiais foi com a utilização da irradiação de luz verde. Os resultados fotocatalíticos corroboram com os resultados de caracterização encontrados para esses materiais no sentido de que as estruturas de ambos os materiais são similares, porém a funcionalização do Na-PHI, altera suas propriedades eletrônicas, expandindo sua absorção no visível. Dessa maneira o Na-PHI funcionalizado se torna um fotocatalisador mais atraente para aplicações práticas, uma vez que a grande parte do espectro da luz do sol se encontra no espectro visível.

IV.2.3. Testes da capacidade sensitizante de diferentes álcoois no Na-PHI

A partir das caracterizações dos materiais Na-PHI e Na-PHI_AB foi possível concluir que o Na-PHI foi funcionalizado com o grupo -OR do álcool benzílico. Além disso, foi avaliado o efeito de diferentes irradiações na degradação da RdB com a utilização desses materiais e foi possível observar que para a luz visível branca o material funcionalizado foi melhor, uma vez que a modificação na sua estrutura faz com que a absorção nessa faixa de comprimento de onda (400 – 700 nm) seja mais eficaz do que o material sem funcionalização. Visando essa melhora da atividade fotocatalítica sob irradiação de luz branca e a mudança rápida de cor de amarelo para laranja do material funcionalizado, foram realizados testes para avaliar a capacidade sensitizante de diferentes álcoois no Na-PHI.

Na Tabela IV.3 estão representados os testes com a utilização de álcoois com diferentes tamanhos e ramificações: álcool benzílico, fenol, 1-propanol, isopropanol e terc-butanol, as condições de reação utilizadas e a respectiva cor dos materiais após as reações. Além disso, foi avaliado também o efeito sensitizante do Na-PHI na presença do benzaldeído, a fim de observar se a mudança de cor de amarelo para laranja acontece também na presença do grupo -CHO.

Tabela IV.3. Condições de reações e respectivas cores dos materiais após as reações com a utilização de álcoois com diferentes tamanhos e ramificações e o benzaldeído, para avaliar a capacidade sensitizante do Na-PHI

Condições de reação			
Reagente	Luz	O ₂	Cor
	✓	✓	laranja
	✗	✓	amarelo
	✓	✗	laranja
	✓	✓	amarelo
	✗	✓	amarelo
	✓	✓	laranja
	✗	✓	amarelo
	✓	✗	laranja
	✓	✓	laranja
	✗	✓	amarelo
	✓	✗	amarelo
	✓	✓	laranja
	✗	✓	amarelo
	✓	✗	amarelo
	✓	✓	laranja
	✗	✓	amarelo
	✓	✗	laranja

Ao analisar as reações do Na-PHI com os álcoois testados foi possível observar que a mudança de cor de amarelo para laranja do Na-PHI na presença de luz e O₂ ocorre para todos os álcoois. Entretanto, esse mesmo efeito não pôde ser visto para a reação com o benzaldeído, uma vez que para essa reação na presença de luz e O₂ não ocorre a mudança de cor de amarelo para laranja do Na-PHI. Esses resultados corroboram com o fato do efeito sensitizante do Na-PHI estar relacionado com a funcionalização da estrutura da PHI com os grupos -OR dos álcoois e não com a oxidação desses álcoois, uma vez que não houve mudança de cor com a presença de benzaldeído na reação.

As reações do Na-PHI com os diferentes álcoois foram avaliadas na ausência e na presença de luz e O_2 . Para as reações com o álcool benzílico, o fenol e o terc-butanol, os quais possuem os maiores tamanhos e ramificações, foi observado que a etapa limitante para a mudança de cor de amarelo para laranja do Na-PHI é a luz, uma vez que a mudança de cor ocorre somente na presença de luz. Esse efeito pode ser explicado pelo fato que a luz auxilia na separação dos pares de e^-/h^+ do Na-PHI e está exemplificado no esquema da Figura IV.10. Uma vez que essa separação ocorre, os elétrons do semiconductor reduzem o oxigênio molecular dissolvido formando o radical superóxido e os buracos oxidam os hidrogênios dos álcoois levando a formação do grupo metóxi do álcool e ao H^+ .

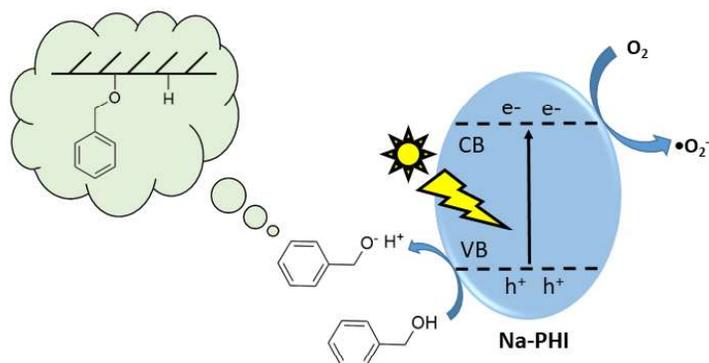


Figura IV.11. Esquema do mecanismo envolvido na sensibilização do Na-PHI com álcoois.

Ao analisar as reações com o 1-propanol e o isopropanol, os quais possuem álcoois primário e secundário, respectivamente, foi observado que a etapa limitante para a mudança de cor de amarelo para laranja do Na-PHI depende da luz e do O_2 . Este resultado pode estar relacionado com o fato de que os grupos metóxi primário e secundário formados com esses álcoois são menos estáveis, havendo assim a necessidade da presença de oxigênio no meio para auxiliar na separação do grupo metóxi do álcool e do H^+ .

Os testes da capacidade sensibilizante do Na-PHI com diferentes álcoois mostraram que esse material possui capacidade sensibilizante na presença de luz visível branca para álcoois de diferentes tamanhos e ramificações. Além disso, foi possível propor um mecanismo para a mudança de cor desse

material, a qual depende somente da luz para álcoois aromáticos e terciários e de luz e O₂ para álcoois secundários e primários.

IV.3. Conclusões Parciais

Neste capítulo foram apresentados os resultados da síntese e caracterização do Na-PHI, o qual trata-se de um tipo de nitreto de carbono com estrutura altamente grafitica, permitindo a produção de um material mais organizado e homogêneo em comparação com os PCNs, sintetizados no capítulo anterior. Além disso, também foi realizada a síntese e caracterização do Na-PHI funcionalizado com o grupo -OR do álcool benzílico, Na-PHI_AB, e foi observada uma mudança de cor do Na-PHI de amarelo para laranja, quando em contato com esse álcool. As caracterizações dos materiais Na-PHI e Na-PHI_AB mostraram que ambos os materiais possuem características de CNs, porém a funcionalização do Na-PHI, altera suas propriedades eletrônicas, expandindo a sua absorção na região da luz visível. Nesse sentido, o Na-PHI funcionalizado, Na-PHI_AB, se torna um fotocatalisador mais atraente para aplicações sob irradiação de luz visível.

As atividades fotocatalíticas desses dois materiais foram investigadas, sob diferentes irradiações de luz visível, utilizando a reação modelo de degradação da RdB, para entender a influência da funcionalização do Na-PHI na fotodegradação. A partir destes testes foi possível observar o efeito das absorções desses materiais nessas reações. Sob a irradiação de luz visível roxa, o material Na-PHI exibiu uma cinética de degradação mais rápida, enquanto para as outras duas irradiações, branca e verde, o material Na-PHI_AB foi melhor, sendo que a maior diferença encontrada entre as cinéticas dos dois materiais foi com a utilização da irradiação de luz verde.

Além disso, a fim de conhecer a capacidade do Na-PHI como sensibilizador, uma vez que a sua funcionalização modifica as suas propriedades eletrônicas, este material foi funcionalizado com diferentes álcoois. Estes testes realizados sob irradiação de luz visível branca mostraram que o Na-PHI possui capacidade sensibilizante para álcoois de diferentes tamanhos e ramificações.

Assim, foi possível propor um mecanismo para a mudança de cor desse material, a qual depende somente da luz para álcoois aromáticos e terciários e de luz e O₂ para álcoois secundários e primários.

Capítulo V

Síntese e Caracterização
de Compósitos a Base de
Na-PHI e NR-Au

Neste capítulo estão descritas as sínteses de 4 compósitos produzidos a partir de Na-PHI e *nanorods* (NRs) de Au tratados em diferentes temperaturas. Para as sínteses das heteroestruturas com Au foi utilizado o material Na-PHI por sua estrutura ser altamente gráfica, permitindo a produção de um material mais organizado e homogêneo para um melhor estudo da influência do ouro nessas sínteses. Os compósitos sintetizados visam aumentar a eficiência das reações fotocatalíticas do Na-PHI puro, a partir da combinação das propriedades superiores de absorção de luz dos NRs de Au, por causa do seu efeito de LSPR. Além disso, tem como objetivo investigar a influência do contato entre os NRs de Au e as folhas de nitreto de carbono em reações fotocatalíticas, uma vez que o desempenho catalítico desses materiais irá depender desse fator. Na Tabela V.1 estão mostradas as nomenclaturas utilizadas para os compósitos sintetizados.

Tabela V.1. Nomenclatura dos compósitos sintetizados

Temperatura de tratamento	Nomenclatura dos compósitos
rt	PHI-Au_rt
200 °C	PHI-Au_200 °C
250 °C	PHI-Au_250 °C
300 °C	PHI-Au_300 °C

V.1. Parte Experimental

V.1.1. Síntese do Na-PHI

O nitreto de carbono gráfico na forma de Na-PHI foi sintetizado de acordo com a síntese descrita na seção IV.1.1 do capítulo IV.

V.1.2. Síntese dos NRs de Au

A síntese dos *nanorods* (NRs) de ouro foi realizada utilizando o método mediado por semente, descrito por Nikoobakht e El-Sayed.¹⁰¹ O método

consiste na adição de uma solução semente, contendo nanoesferas de ouro de 3 nm de diâmetro, em uma solução de crescimento contendo íons Au^+ . A solução semente foi preparada adicionando 25 μL de ácido tetracloroáurico (III) tri-hidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) a 25 mL de uma solução do surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) ($0,031 \text{ mol L}^{-1}$) a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação constante (solução 1). Foram adicionados 500 μL do redutor forte boro-hidreto de sódio (NaBH_4) ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) em 10 mL da solução 1 sob agitação constante (solução 2). Após a adição do NaBH_4 houve a formação de uma solução amarronzada contendo nanoesferas de ouro de 3 nm. A solução 2 foi mantida a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h.

A solução de crescimento foi preparada adicionando-se 195 μL de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($0,1 \text{ M}$) a 25 mL de uma solução de CTAB ($0,255 \text{ M}$) a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação constante (solução 3). Adicionou-se 1 mL de nitrato de prata (AgNO_3) ($0,0007 \text{ M}$), a qual atua como um direcionador para o crescimento dos NRs em uma direção, em 8 mL da solução 3, seguida da adição gota a gota do redutor fraco ácido ascórbico ($0,1 \text{ M}$) até a completa transparência da solução (solução 4). A solução fica transparente, pois o Au^{3+} é reduzido para Au^+ . Em seguida, 500 μL da solução semente (solução 2) foi adicionada à solução de crescimento (solução 4) e mantida a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. Após esse tempo foi observada a formação dos nanobastões de ouro, os quais podem ser confirmados pela presença de uma banda em 804 nm no espectro UV-Vis relacionado ao efeito LSPR no eixo longitudinal dos bastões (Figura C2 do anexo C desta tese).

V.1.3. Síntese dos compósitos a base de Na-PHI e NR-Au

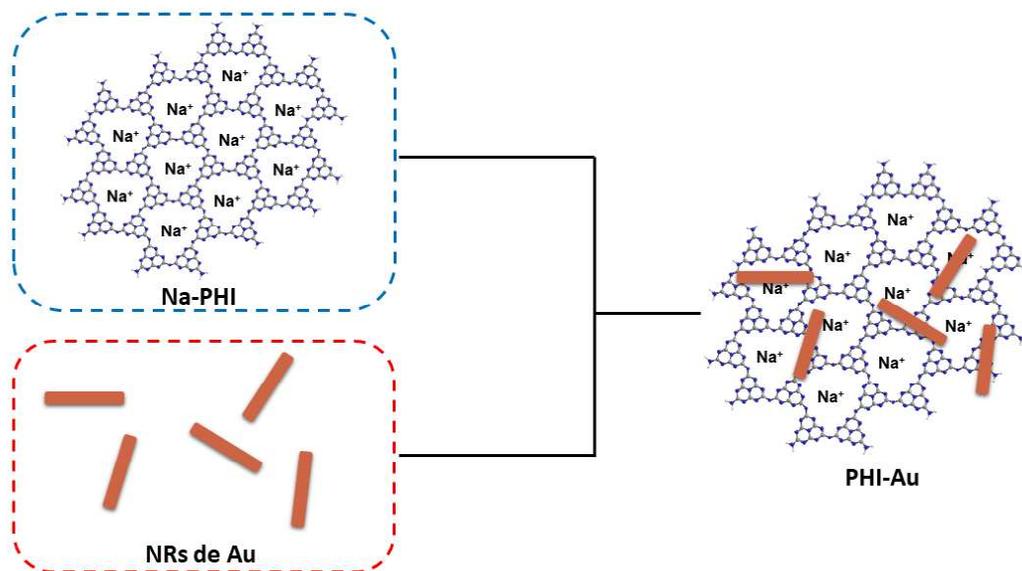


Figura V.1. Esquema ilustrativo da síntese dos compósitos de ouro produzidos a partir da mistura do Na-PHI e NRs de ouro.

✓ PHI-Au_{rt}

Os compósitos de ouro foram preparados com a adição de 20 mL da solução dos NRs de Au em 100 mg de Na-PHI. Esta suspensão foi mantida em um banho ultrassônico durante 90 minutos. Após este período, a suspensão foi centrifugada durante 4 minutos com rotação de 9000 rpm e o sólido foi lavado duas vezes com água deionizada e em seguida, seco durante 15 horas em uma estufa a 60 °C sob vácuo.

✓ PHI-Au_{200 °C}

100 mg de PHI-Au_{rt} foram colocados em um cadinho de porcelana de 30 mL dentro de um forno. A amostra foi então aquecida até 200 °C com uma taxa de aquecimento de 10,0 °C min⁻¹ e mantida nesta temperatura durante 2 horas. Após este tempo, o sólido foi resfriado até a temperatura ambiente e acondicionado em local apropriado para futuras análises.

✓ PHI-Au_250 °C

100 mg de PHI-Au_{rt} foram colocados em um cadinho de porcelana de 30 mL dentro de um forno. A amostra foi então aquecida até 250 °C com uma taxa de aquecimento de 10,0 °C min⁻¹ e mantida nesta temperatura durante 2 horas. Após este tempo, o sólido foi resfriado até a temperatura ambiente e acondicionado em local apropriado para futuras análises.

✓ PHI-Au_300 °C

100 mg de PHI-Au_{rt} foram colocados em um cadinho de porcelana de 30 mL dentro de um forno. A amostra foi então aquecida até 300 °C com uma taxa de aquecimento de 10,0 °C min⁻¹ e mantida nesta temperatura durante 2 horas. Após este tempo, o sólido foi resfriado até a temperatura ambiente e acondicionado em local apropriado para futuras análises.

V.1.4. Testes de degradação fotocatalítica da RdB

Os testes de degradação fotocatalítica da molécula modelo Rodamina B (RdB) foram realizados com a utilização de soluções de 20 ppm da mesma. Cerca de 5 mg de cada material foram colocados em contato com 12 mL da solução de RdB e mantidos sob agitação constante durante 1 hora, na ausência de luz, a fim de avaliar o equilíbrio de adsorção-dessorção das reações. Após este tempo, uma alíquota de 500 µL de cada suspensão foi centrifugada e o sobrenadante foi submetido a medidas em um espectrofotômetro UV-vis na região visível na faixa de 700 – 400 nm.

Os testes fotocatalíticos foram realizados em seguida, sob irradiações de luz visível branca (400 – 700 nm, 10 mW cm⁻²), roxa (410 nm, 50 mW cm⁻²), azul (465 nm, 10 mW cm⁻²) e verde (535 nm, 10 mW cm⁻²). Assim como para os testes de adsorção, alíquotas de 500 µL de cada suspensão foram centrifugadas e o sobrenadante foi submetido a medidas em um espectrofotômetro UV-vis na região visível na faixa de 700 – 400 nm. As

reações sob irradiação de luz roxa (410 nm) foram acompanhadas durante 3 horas e sob as demais irradiações durante 24 horas.

V.2. Resultados e Discussão

V.2.1. Caracterização dos compósitos a base de Na-PHI e NR-Au

A fim de se obter fotocatalisadores mais ativos a partir da combinação das propriedades superiores de captura de luz das nanopartículas de ouro, devido ao seu efeito de ressonância plasmônica, e as eficientes propriedades fotocatalíticas dos nitretos de carbono grafíticos, foram obtidos nitretos de carbono decorados com *nanorods* de Au tratados em diferentes temperaturas. Esses compósitos foram caracterizados por absorção atômica dos elementos Na e Au, difração de raios X de policristais, análise térmica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise elementar CHNS, espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis, fotoluminescência de estado estacionário e resolvida no tempo, além de análises eletroquímicas de Mott Schottky.

Os resultados da análise de espectrofotometria de absorção atômica dos metais Na e Au para o Na-PHI e os compósitos sintetizados se encontram na Tabela V.2.

Tabela V.2. Teores de Na e Au obtidos por análise de absorção atômica para os compósitos sintetizados

Materiais	Na (%)	Au (%)
Na-PHI	6,90 ($\pm 0,13$)	-
PHI-Au_rt	3,54 ($\pm 0,48$)	0,58 ($\pm 0,12$)
PHI-Au_200 °C	3,68 ($\pm 0,74$)	0,73 ($\pm 0,09$)
PHI-Au_250 °C	4,47 ($\pm 0,13$)	0,64 ($\pm 0,05$)
PHI-Au_300 °C	4,16 ($\pm 0,11$)	0,54 ($\pm 0,06$)

Os resultados da espectrofotometria de absorção atômica mostraram que, em geral, os compósitos sintetizados com ouro possuem porcentagens de

Na menores do que o material Na-PHI puro. Foi encontrado 6,9% de Na no Na-PHI puro, enquanto os materiais sintetizados com ouro possuem cerca de 4% de Na nas suas estruturas, o que pode ser explicado pela possível alteração do balanço de carga das folhas de PHI, levando à perda de cátions de Na⁺ para a solução.⁹⁷ As porcentagens de ouro encontradas para as heteroestruturas sintetizadas foram em torno de 0,6%.

Samanta e colaboradores sintetizaram compósitos baseados em CNs com diferentes porcentagens em massa de ouro, 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0%, e os mesmos foram testados em reações fotocatalíticas para a produção de hidrogênio sob irradiação de luz visível. Os autores observaram que inicialmente a produção de gás hidrogênio aumenta suavemente com o aumento da concentração das NPs de Au, mas após um certo valor, a produção de gás hidrogênio começa a diminuir com o aumento da concentração das NPs de Au. Além disso, foi observado que para a reação de produção de hidrogênio fotocatalítico, a quantidade ótima das NPs de Au nos CNs foi de 1% em massa, uma vez que dentre todas as amostras, essa foi a que desenvolveu a maior quantidade de geração de gás hidrogênio sob irradiação de luz visível, a qual foi cerca de 23 vezes maior do que o CN puro.⁴⁸

Tendo em vista a porcentagem ótima de Au nos CNs, os cálculos para as sínteses dos compósitos sintetizados foram de 1% em massa de Au e os resultados encontrados foram próximos desse objetivo. Uma explicação do erro obtido para essas sínteses é que os cálculos foram feitos para as partículas dispersas em solução, sendo difícil o controle das mesmas.

Na Figura V.2 estão representados os difratogramas obtidos para o Na-PHI puro e o mesmo dopado com NRs de ouro tratados em diferentes temperaturas.

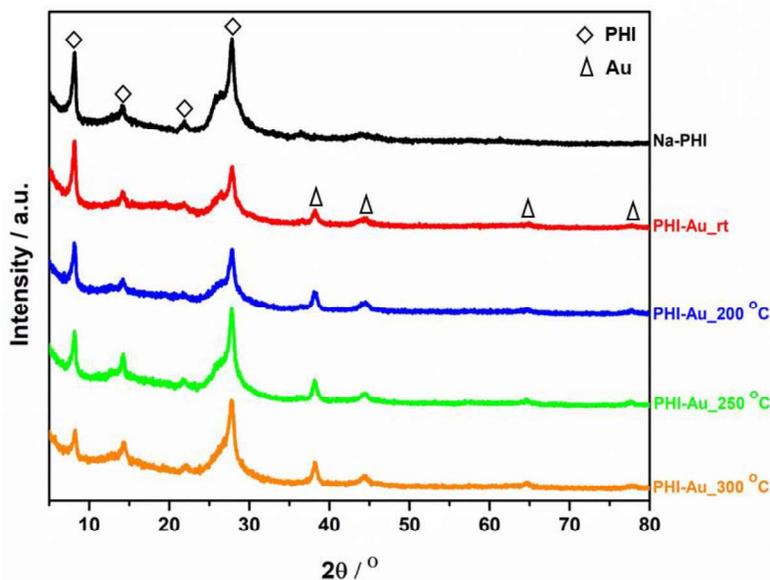


Figura V.2. Padrões de difração de policristais experimentais da amostra Na-PHI pura e a mesma dopada com NRs de ouro tratados em diferentes temperaturas.

Ao comparar os difratogramas experimentais obtidos para o Na-PHI puro e os compósitos de ouro produzidos foi observado que o padrão de difração desses materiais possui os picos próximos a 8°, 14°, 22° e dois picos na região entre 25-29° (representados por \diamond na Figura V.2) que são característicos de nitretos de carbono grafiticos com poli (heptazina imidas) em sua estrutura.^{97,98} Esses picos são atribuídos aos diferentes espaçamentos do plano de rede desses materiais.⁹⁷ O pico em 8° pode ser atribuído à periodicidade das unidades de heptazina dentro das camadas, indicando que o crescimento do cristal ao longo do plano (100) é mais favorecido. Enquanto os picos entre 25-29° correspondem ao empilhamento π - π interplanar das camadas.⁹⁸

Os padrões de difração para os compósitos de ouro mostraram modificações significativas em relação ao Na-PHI puro. Além dos picos característicos de nitretos de carbono grafiticos, os compósitos produzidos com ouro possuem picos em 38,1°, 44,3°, 64,5° e 77,6° (representados por Δ na Figura V.2) que correspondem às reflexões da estrutura cúbica centrada nos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, do ouro (Au⁰).^{102,103} Foi observado que o pico correspondente ao plano (111) é o mais intenso dentre os picos existentes de ouro nos difratogramas, o que indica que este é o plano

predominante. Em geral, os picos correspondentes ao ouro são largos e fracos, sugerindo a presença de partículas de ouro em escala nano nos compósitos.¹⁰³ A ausência de picos intensos em ângulos mais elevados também confirma que não houve a formação de grandes partículas na superfície do Na-PHI.¹⁰³ Estes resultados revelam que a síntese dos compósitos de Au-PHI foram satisfatórias, uma vez que foi observado tanto picos característicos de nitretos de carbono gráficos quanto de ouro nos difratogramas dos materiais.

As análises térmicas dos compósitos de ouro sintetizados com o material Na-PHI foram realizadas em atmosfera de ar sintético. Na Figura V.3 estão apresentadas as curvas TG e DTG obtidas para esses materiais.

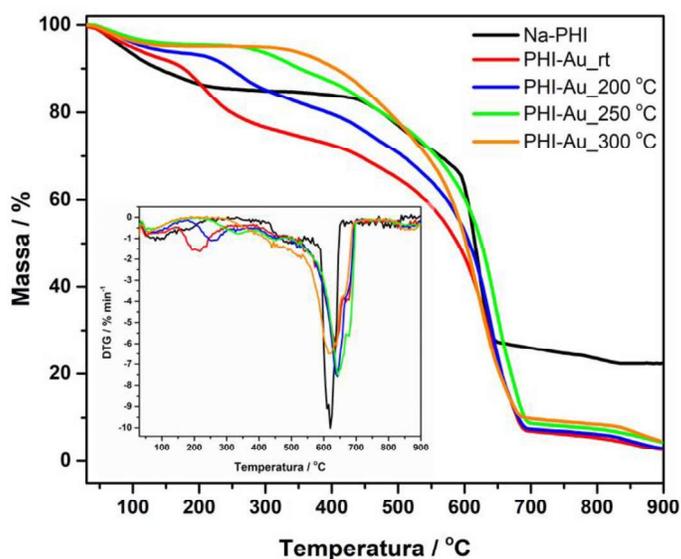


Figura V.3. Curvas TG dos compósitos de ouro sintetizados realizadas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Em destaque está a curva DTG dos materiais sintetizados.

As curvas TG e DTG, em ar, do Na-PHI mostraram uma primeira perda entre $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $300 \text{ }^\circ\text{C}$ que corresponde a 15% da massa desse material, sendo associada à perda de moléculas de água relacionada com a presença de umidade na estrutura do nitreto. A termodecomposição da estrutura da PHI tem início em $565 \text{ }^\circ\text{C}$ e término em $658 \text{ }^\circ\text{C}$. O resíduo de aproximadamente 21% corresponde ao Na_2O formado a partir do sódio presente na estrutura do Na-PHI e a atmosfera oxidante.

Pelas curvas TG, em ar, dos compósitos de ouro sintetizados pode-se observar uma pequena perda de massa no início de todas as quatro curvas que pode estar relacionada com a presença de umidade na estrutura dos materiais. Para os compósitos PHI-Au_rt, PHI-Au_200 °C e PHI-Au_250 °C foi possível observar perdas em 150 °C, 181 °C e 229 °C, respectivamente, que correspondem à termod decomposição do CTAB, surfactante utilizado na síntese dos NRs de ouro. A perda relacionada ao CTAB não foi observada para o compósito PHI-Au_300 °C, o que indica que na temperatura de tratamento de 300 °C o CTAB foi totalmente decomposto. De modo geral os compósitos de ouro mostraram uma boa estabilidade até em torno de 530 °C e a partir desta temperatura os materiais começam a se decompor. Foi observado um resíduo em torno de 4% em todos os compósitos sintetizados que pode ser atribuído ao ouro e sódio remanescentes nas amostras.

Os resultados obtidos a partir das curvas TG e DTG, em ar, mostraram que os compósitos de ouro apresentam diferenças significantes em suas estruturas, associadas à presença ou ausência do CTAB, o que está diretamente relacionado com a temperatura de tratamento das sínteses desses materiais. Dentre os compósitos sintetizados, o PHI-Au_300 °C é o único que não apresenta CTAB na sua estrutura, uma vez que a temperatura de tratamento em 300 °C desse material é capaz de eliminar por completo todo o CTAB da sua estrutura.

Os espectros de absorção na região do infravermelho obtidos para os compósitos de ouro e o material Na-PHI estão apresentados na Figura V.4.

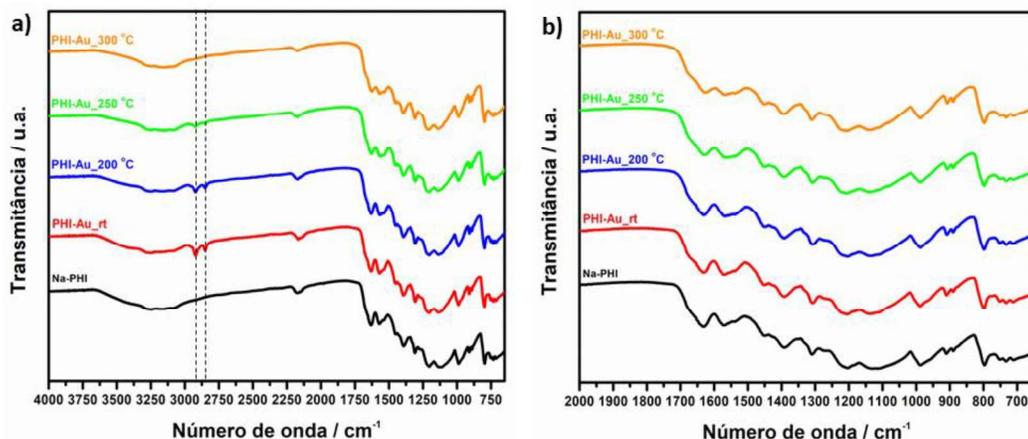


Figura V.4. a) Espectros na região do infravermelho dos compósitos de ouro obtidos e o material Na-PHI. b) Ampliação dos espectros na região entre 2000 a 650 cm^{-1} .

A partir dos espectros de absorção na região do IV não foi possível observar nenhuma diferença significativa nas bandas dos compósitos de ouro preparados relacionada à estrutura das folhas de PHI. Entretanto, todos os espectros obtidos para os materiais apresentaram bandas características de nitretos de carbono grafítico.

As bandas obtidas próximas a 3300 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento O-H de moléculas de água presentes nas estruturas dos materiais. Na faixa de absorção da região entre 3170 e 3000 cm^{-1} estão localizados os vários modos de vibração da ligação N-H, o que implica na existência de grupos amina ($=\text{NH}$ e/ou $-\text{NH}_2$), não condensados, na superfície dos materiais, relacionados à defeitos de bordas na estrutura dos mesmos.^{24,72} Na região entre 1650 e 1200 cm^{-1} estão localizadas as bandas que correspondem ao estiramento dos anéis de heptazina (C-N e C=N). Bandas em aproximadamente 1630 e 1560 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C=N, enquanto as outras bandas, em aproximadamente 1450 , 1315 , 1230 e 1200 cm^{-1} , correspondem ao estiramento C-N dos heterociclos.⁷²⁻⁷⁴ Todos os espectros mostram uma banda acentuada em aproximadamente 805 cm^{-1} que corresponde ao modo respiratório característico das unidades de heterocíclicos condensados de heptazina.^{24,74} Além dessas bandas que aparecem também nos espectros obtidos na região do IV para os PCNs, existem duas bandas na região de 2200

e 2100 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ do grupo cianamida que está em ressonância no anel heptazínico.⁹⁹

Os compósitos de ouro preparados apresentaram bandas em 2926 e 2851 cm^{-1} (em destaque na Figura V.4), além das bandas características da estrutura de PHI. Essas duas bandas estão relacionadas com o $\nu\text{C-H}$ do surfactante CTAB (a estrutura do mesmo está representada na Figura C.1 do anexo deste trabalho para melhor visualização) presente na síntese dos NRs de Au e conseqüentemente nos compósitos sintetizados. É possível observar que a intensidade dessa banda diminui com o aumento da temperatura de tratamento dos compósitos até o seu completo desaparecimento no compósito preparado com a temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$, o que corrobora com o fato de que o material PHI-Au_300 $^\circ\text{C}$ não apresenta CTAB na sua estrutura.

Ao analisar os espectros de absorção na região do IV para os compósitos de ouro foi possível observar que todos os materiais possuem as bandas características de nitretos de carbono. Além disso, foi possível concluir que a temperatura de tratamento térmico dos compósitos está relacionada com a presença de CTAB na estrutura dos mesmos, uma vez que a intensidade das bandas em 2926 e 2851 cm^{-1} indica que a quantidade de CTAB nos materiais diminui com o aumento da temperatura de tratamento das sínteses dos mesmos até a completa ausência de CTAB no material tratado a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Estes resultados estão de acordo com os dados de análise termogravimétrica obtidos para esses materiais.

Os resultados da análise elementar de C, H, N e S para o Na-PHI e os compósitos de ouro sintetizados, assim como o valor calculado para o nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) se encontram na Tabela V.3.

Tabela V.3. Teores de C, H, N e S, obtidos por análise elementar para o Na-PHI e os compósitos de ouro sintetizados

Materiais	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	C/N (molar)
Valor Calculado (g-C₃N₄)³	39,00	0,00	61,00	0,00	0,75
Na-PHI	26,57 (±0,01)	2,42 (±0,01)	40,25 (±0,25)	0,06 (±0,01)	0,77
PHI-Au_rt	38,75 (±0,03)	4,34 (±0,02)	39,32 (±0,12)	0,05 (±0,01)	1,15
PHI-Au_200 °C	37,27 (±0,43)	3,51 (±0,04)	41,65 (±0,37)	0,05 (±0,01)	1,04
PHI-Au_250 °C	35,79 (±0,22)	2,62 (±0,01)	44,37 (±0,25)	0,05 (±0,01)	0,94
PHI-Au_300 °C	33,76 (±0,01)	2,07 (±0,01)	45,44 (±0,22)	0,03 (±0,01)	0,87

É possível observar a presença de átomos de hidrogênios no Na-PHI e nos compósitos de ouro, os quais podem estar relacionados com a presença de água na estrutura desses materiais, além da presença de CTAB nos compósitos sintetizados. A porcentagem de hidrogênio é maior para os compósitos de ouro do que para o Na-PHI puro, exceto para o material PHI-Au_300 °C, uma vez que o tratamento nesta temperatura consegue eliminar todo o CTAB da estrutura e uma parte da água também. Em geral, à medida que a temperatura de tratamento dos compósitos sintetizados aumenta, a porcentagem de carbono e hidrogênio diminui, o que está relacionado com a presença, diminuição e ausência de CTAB nesses materiais. A razão C/N molar dos compósitos de ouro sintetizados foram maiores do que a encontrada para o Na-PHI puro, o que também está relacionado com a presença do CTAB nesses compósitos. Observa-se que com o aumento da temperatura de tratamento dos compósitos a razão C/N molar diminui, o que condiz com a perda de CTAB das estruturas desses materiais.

Os resultados de análise elementar de C, H, N e S corroboram com os demais resultados de análises termogravimétricas e espectros na região do IV obtidos para esses materiais, uma vez que à medida que se aumenta a temperatura de tratamento dos compósitos de ouro, a concentração de CTAB diminui até a sua completa ausência no material PHI-Au_300 °C.

Na Figura V.5 estão representados os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis, os valores de *bandgap* calculados utilizando-se o método de Kubelka-Munk e as cores do Na-PHI e dos compósitos de ouro preparados a partir do mesmo.

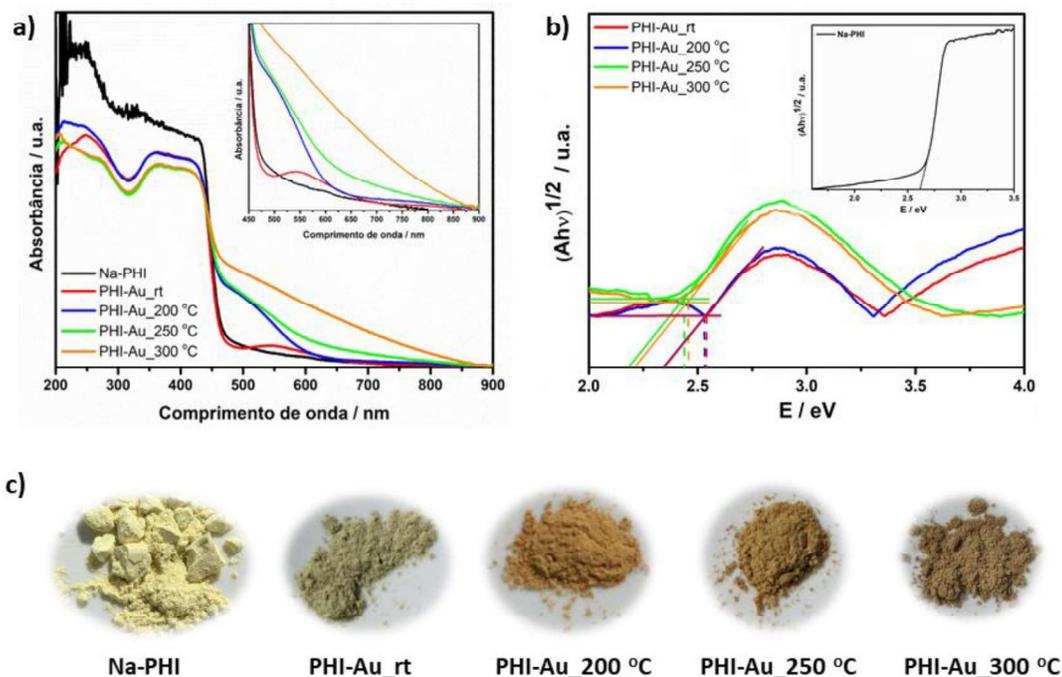


Figura V.5. a) Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis dos compósitos de ouro preparados a partir do Na-PHI. Em destaque está a ampliação dos espectros na região do visível entre 450 a 900 nm. b) *Bandgap* obtidos a partir do gráfico de $(Ah\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ para o Na-PHI (em destaque) e os compósitos de ouro preparados a partir do mesmo. c) Cores finais do Na-PHI e dos compósitos de ouro antes e após os tratamentos térmicos.

Foi observada uma absorção máxima característica do Na-PHI nos espectros dos compósitos obtidos de ouro, a qual apresenta absorção na região do visível próxima a 470 nm, relacionada com a cor amarela do Na-PHI (Figura V.5.a). Além dessa banda, também foram observadas outras bandas na região do visível correspondentes à impregnação dos NRs de ouro nos compósitos obtidos, as quais corroboram com o fato de haver uma mudança de cor nos materiais preparados com o aumento da temperatura (Figura V.5.c). Foi possível observar pelos espectros de absorção na região do UV-vis da solução dos NRs (Figura B.2 do Anexo B deste trabalho) que os mesmos,

possuem absorção máxima em 520 nm e 805 nm, respectivamente. As absorções máximas obtidas para os NRs sintetizados estão de acordo com o trabalho de Nikoobakht e colaboradores, as quais variam em função da quantidade de solução semente adicionadas na síntese.¹⁰¹ A primeira banda em 520 nm está relacionada com a oscilação transversal dos NRs de ouro, enquanto a segunda banda em 805 nm está relacionada com a oscilação longitudinal dos mesmos.¹⁰¹

Ao comparar os compósitos de ouro obtidos observa-se que o material PHI-Au_rt possui as duas bandas referentes as oscilações transversal e longitudinal características dos NRs de Au, centradas em 551 nm e 793 nm, respectivamente. Para o material PHI-Au_200 °C foi observado a mesma banda em 793 nm referente à oscilação longitudinal dos NRs de Au e uma outra absorção em 627 nm associada à oscilação transversal dos NRs de Au. O perfil dessa última banda mudou em relação ao compósito de ouro preparado sem tratamento térmico, possivelmente essa mudança está relacionada com a maior interação entre as folhas de Na-PHI e os NRs de Au com a diminuição da distância entre os mesmos com o aumento da temperatura de tratamento. Esse mesmo efeito pode ser visto para os demais materiais tratados termicamente. O material tratado em 250 °C, PHI-Au_250 °C, apresentou apenas uma banda em 650 nm e o material tratado em 300 °C, PHI-Au_300 °C, apresentou uma banda em 844 nm. Observa-se que com o aumento da temperatura de tratamento dos compósitos preparados ocorre uma diferença nos perfis das curvas de absorção UV-vis desses materiais, que pode estar relacionada com a diminuição até o completo desaparecimento do CTAB, o qual permite uma maior interação entre os NRs de Au e as folhas de PHI. As bandas de absorções dos compósitos preparados estão de acordo com as cores obtidas para os mesmos, uma vez que as cores encontradas foram: verde, laranja, marrom claro e marrom escuro para os materiais PHI-Au_rt, PHI-Au_200 °C, PHI-Au_250 °C e PHI-Au_300 °C, respectivamente (Figura V.5.c).

Ding e colaboradores sintetizaram nitretos de carbono a partir da dicianodiamida modificados com a presença de metais de transição em sua

estrutura (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) e observaram que a absorção dos materiais obtidos na região do visível apresentaram um *redshift* quando comparados ao nitreto de carbono puro. Os diferentes metais de transição contidos nos materiais fazem com que a cor do nitreto de carbono mude e, conseqüentemente, a absorção na região do visível também se desloca, neste caso, para regiões com comprimento de onda mais alto (*redshift*). Foi observado que as cores variam de amarelo pálido, para o g-C₃N₄ puro, amarelo, para o Mn-g-C₃N₄, marrom, para o Fe-g-C₃N₄, o Ni-g-C₃N₄ e o Cu-g-C₃N₄, e cinza, para o Co-g-C₃N₄. Em particular, o Cu-g-C₃N₄ é o material que possui um maior pronunciamento do efeito *redshift*, estendendo a sua banda até 750 nm. Os autores verificaram também que o g-C₃N₄ puro apresenta um padrão de absorção típico de semicondutor com *bandgap* de 2,7 eV.¹⁰⁴

Os valores de *bandgap* para esses materiais foram calculados utilizando-se o método de Kubelka-Munk, Figura V.5.b.⁸² Em geral, os compósitos de ouro apresentam valores menores de *bandgap* quando comparado ao Na-PHI puro (Tabela V.4). Essa redução de energia nos valores de *bandgap* dos compósitos de ouro em comparação com o Na-PHI puro é atribuída ao efeito plasmônico entre os NRs de Au e as folhas de PHI.⁴⁸

Tabela V.4. Valores de *bandgap* obtidos para os compósitos de ouro preparados a partir do Na-PHI

Materiais	E / eV
Na-PHI	2,61
PHI-Au_rt	2,54
PHI-Au_200 °C	2,53
PHI-Au_250 °C	2,46
PHI-Au_300 °C	2,44

Ao observar os valores de *bandgap* obtidos para os compósitos de ouro preparados é possível notar que esses valores são muito próximos e talvez o material PHI-Au_300 °C seja o melhor catalisador para reações fotocatalíticas,

uma vez que o seu valor de *bandgap* é o menor dentre os compósitos sintetizados. Entretanto, como os valores obtidos de *bandgap* são muito próximos, o resultado das reações fotocatalíticas pode estar relacionado também com a distância entre os NRs de Au e as folhas de PHI, uma vez que existe uma distância ótima entre o semicondutor e o metal plasmônico, em que o campo elétrico induzido pela LSPR e o efeito de transferência de energia de ressonância plasmônica (PRET) ficará maior e a energia não radiativa, transferência de energia de ressonância Förster (FRET), deverá ficar menor.⁴² Portanto, se torna difícil prever qual será o melhor fotocatalisador híbrido apenas observando os valores dos *bandgap* obtidos sem alguns testes preliminares.

No caso dos compósitos de ouro sintetizados, o FRET se torna um efeito relevante fortemente dependente da distância entre as folhas de PHI e os NRs de ouro. O FRET pode acontecer entre dois fluoróforos que estão próximos em espaço (normalmente <10 nm). Um dos fluoróforos atua como doador e o outro atua como receptor de fótons. Uma condição necessária para o FRET é que o espectro de emissão do doador de elétrons, deve se sobrepor significativamente com o espectro de excitação do receptor de elétrons (como mostrado na Figura V.6.a).¹⁰⁵ Este efeito pode ser visto para os compósitos de ouro sintetizados neste trabalho, uma vez que a utilização do ouro faz com que os materiais tenham uma ampla faixa de absorção de luz na região do visível (Figura V.5.a), a qual se sobrepõe ao espectro de emissão desses materiais (Figura V.7.a). Quando o doador de elétrons é seletivamente excitado por um fóton, uma transferência de energia sem radiação pode ocorrer (relaxação para o estado excitado mais baixo e não uma emissão de fóton doador e absorção pelo receptor). Como consequência, o receptor de fótons vai para o estado excitado (Figura V.7.b). O receptor em seguida, emite energia em seu comprimento de onda de emissão de fluorescência. Se o grupo receptor não estiver muito longe, a energia liberada quando o elétron retorna ao estado fundamental (S_0) pode excitar simultaneamente o grupo doador. Este processo não radiativo é conhecido como “ressonância”. Após a excitação, o receptor excitado emite um fóton e retorna ao estado fundamental, se os outros estados de extinção não existirem. A quantidade de energia transferida (a eficiência do

FRET é uma medida disso) é fortemente dependente da distância entre os dois fluoróforos e, portanto, pode ser usado como uma medida dessa distância. A relação entre a eficiência do FRET e a distância entre os fluoróforos (R) pode ser escrita da seguinte forma:

$$E = \frac{1}{\left\{1 + \left(\frac{R}{R_0}\right)^6\right\}}, \quad \text{Equação V.1}$$

onde R, é a distância entre os fluoróforos em que a eficiência FRET é de 50%. R₀ é dependente das características espectrais do par doador-receptor de fótons e da orientação entre os dois fluoróforos.¹⁰⁵

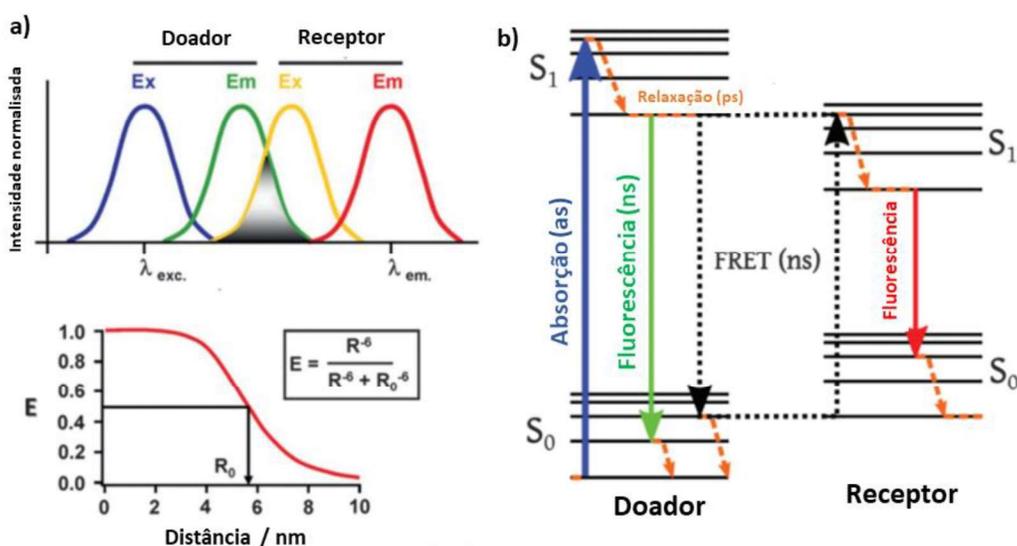


Figura V.6. a) Superior: Espectro típico de excitação e emissão de um par doador-receptor com o efeito FRET. Inferior: Eficiência FRET versus distância entre o doador-receptor. b) Diagrama do nível de energia do efeito FRET.¹⁰⁵

A partir dos espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compósitos de ouro foi possível observar que ocorreram *redshifts* para todos os compósitos preparados em relação ao Na-PHI puro, o que está relacionado com as cores dos novos híbridos. Além disso, os valores de *bandgap* para os compósitos diminuíram em relação ao Na-PHI puro, o que está relacionado com o fato dos NRs de ouro aumentarem as atividades fotocatalíticas dos

materiais e conferirem aos fotocatalisadores híbridos uma ampla faixa de absorção de luz na região do visível.

Os espectros de fotoluminescência (PL) de estado estacionário e resolvido no tempo obtidos para os compósitos de ouro sintetizados estão representados na Figura V.7.a e Figura V.7.b, respectivamente.

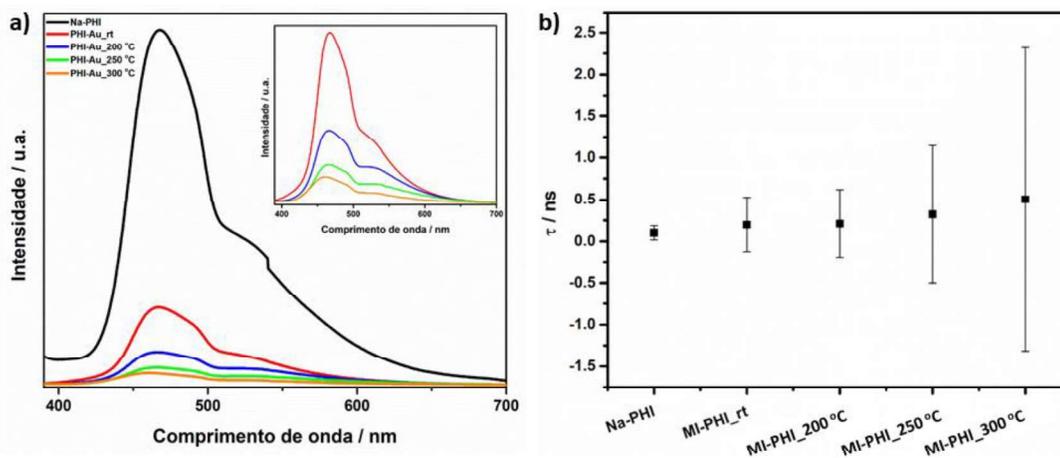


Figura V.7. a) Espectros de emissão de fotoluminescência de estado estacionário e b) resolvido no tempo obtidos para os compósitos de ouro sintetizados a partir do Na-PHI.

A emissão de PL é derivada da recombinação de elétrons foto gerados e buracos e, portanto, a análise de PL é útil para revelar a eficiência da transferência de elétrons e separação dos pares de e^-/h^+ , bem como para investigar a vida útil da separação dos pares de e^-/h^+ nas amostras por meio da análise de PL resolvido no tempo.⁷¹ Os espectros de fotoluminescência de estado estacionário, Figura V.7.a, foram obtidos com comprimento de onda de excitação de 370 nm. Os compósitos sintetizados apresentam perfis de curvas muito semelhantes entre si e com o Na-PHI puro, indicando que suas estruturas eletrônicas devem ser similares, independentemente da temperatura de tratamento utilizada para a preparação dos materiais. Foi observado que o material Na-PHI puro é mais fluorescente do que os compósitos de ouro, o que pode ser relacionado com a maior intensidade do espectro obtido para esse material, Figura V.7.a. Dentre os compósitos de ouro sintetizados à medida que aumenta-se a temperatura de tratamento dos mesmos, a fluorescência diminui, logo o material PHI-Au_rt apresentou a maior fluorescência e o material PHI-Au_300 °C a menor. O fato de compósitos de ouro apresentarem menores

fluorescências do que os CNs puros foi relatado no trabalho de Samanta e colaboradores.⁴⁸ Os autores relacionam a menor fluorescência com a menor recombinação dos pares de e^-/h^+ pela incorporação do ouro no material preparado, levando a uma atividade fotocatalítica aprimorada.⁴⁸

Ao analisar os espectros obtidos de emissão resolvido no tempo, Figura V.7.b, foi observado que com o aumento da temperatura de tratamento dos compósitos, o tempo para que ocorra a recombinação dos pares de e^-/h^+ também aumenta, o que sugere que o material PHI-Au_300 °C possui a melhor eficiência quântica com a menor taxa de recombinação dos pares de e^-/h^+ . No entanto, à medida que a temperatura de tratamento dos compósitos de ouro aumenta observa-se também um aumento do desvio da análise, o que pode estar associado a menor quantidade de fótons que chega ao detector devido ao maior efeito FRET com o aumento da temperatura de tratamento dos materiais. A amostra PHI-Au_rt apresentou o menor tempo médio de recombinação, enquanto a amostra PHI-Au_300 °C apresentou o maior. Esses resultados sugerem que a amostra PHI-Au_rt apresenta a maior taxa de recombinação para os pares e^-/h^+ , seguida pelas amostras PHI-Au_200 °C, PHI-Au_250 °C e PHI-Au_300 °C. Uma menor taxa de recombinação para os pares e^-/h^+ pode ser vantajosa em reações fotocatalíticas, uma vez que o atraso da recombinação dos pares de e^-/h^+ do catalisador pode aumentar a sua atividade fotocatalítica das reações.⁷¹

As medidas eletroquímicas para o cálculo dos valores das bandas de condução (BC) estimadas pela análise de Mott-Schottky para os compósitos de ouro também foram realizadas, Figura V.8. A partir dessa estimativa foi possível observar que os valores da BC obtidos para os compósitos de ouro são bem parecidos com o valor encontrado para o Na-PHI puro. Além disso, a partir dos valores das BC dos compósitos de ouro e a utilização dos respectivos valores de *bandgap* obtidos foi possível calcular também os valores das bandas de valência (BV) para esses materiais, Tabela V.5, os quais também foram similares ao valor encontrado para o Na-PHI puro. A proximidade nos valores das BC e BV dos materiais sintetizados indica que as propriedades eletrônicas desses materiais são similares e a principal diferença

entre os compósitos de ouro sintetizados e o Na-PHI puro está no espectro de absorção UV-visível dos mesmos, pois com a LSPR do ouro, os compósitos absorvem em uma ampla região do visível, diferente do Na-PHI puro. Ademais, observa-se que as posições das BC e BV dos compósitos de ouro ainda são apropriadas para a principal aplicação dos CNs, a fotólise da água visando a geração de H₂. Para que ocorra a fotólise da água é necessário que a BC tenha o potencial de redução mais negativo do que o potencial do H⁺ e a BV deve ter o potencial mais positivo do que o potencial de oxidação da água, características as quais os compósitos de ouro apresentam.^{7,9}

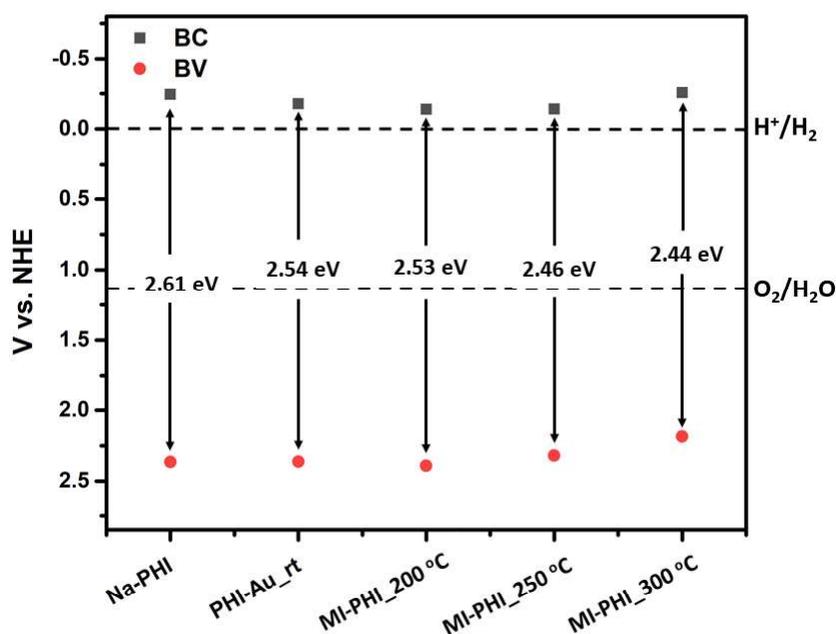


Figura V.8. Valores das bandas de condução (BC) e bandas de valência (BV) dos compósitos de ouro sintetizados estimados a partir dos experimentos de Motty-Schottky realizados para esses materiais e os valores de *bandgap* obtidos.

Tabela V.5. Valores das bandas de condução (BC) e bandas de valência (BV) estimados pelos experimentos de Mott-Schottky realizados para os compósitos de ouro e os valores de *bandgap* obtidos para os mesmos

Materiais	BC/ V	BV/ V
Na-PHI	-0,24	2,37
PHI-Au_rt	-0,18	2,37
PHI-Au_200 °C	-0,14	2,39
PHI-Au_250 °C	-0,14	2,32
PHI-Au_300 °C	-0,26	2,18

Os NRs de Au depositados na superfície das folhas de PHI auxiliaram no aumento da absorção na região do visível do semicondutor, por meio do efeito da LSPR. Quando a luz é irradiada no semicondutor ocorre a separação dos pares de elétrons-buraco, os elétrons são gerados na BC e os buracos na BV, resultando em uma junção Mott-Schottky na interface entre os NRs de Au e o semicondutor. O nível de Fermi do metal nobre está entre a BC e a BV do semicondutor, levando à formação de fotocatalisadores plasmônicos. Os elétrons excitados da BC do semicondutor são prontamente transferidos para os NRs de Au, resultando no aumento da densidade eletrônica no mesmo. A transição eletrônica da BC do semicondutor para as superfícies dos NRs de Au tem grande efeito sobre a atividade do fotocatalisador sintetizado. Além disso, a transição eletrônica da PHI para a superfície dos NRs de Au reduziu a energia dos *bandgap* dos compósitos preparados. Essa redução dos valores de *bandgap* melhorou a propriedade de absorção de luz visível dos compósitos sintetizados e pode melhorar drasticamente a atividade fotocatalítica sob irradiação de luz visível dos mesmos.

V.2.2. Testes fotocatalíticos dos compósitos de ouro sintetizados

As atividades fotocatalíticas dos compósitos de ouro sintetizados a partir do Na-PHI foram avaliadas pela degradação do poluente orgânico modelo RdB sob irradiações de luz visível branca (400 – 700 nm), roxa (410 nm), azul (465 nm) e verde (535 nm). Foram realizados brancos com apenas a solução de RdB em todas as irradiações utilizadas para testar o efeito das irradiações sobre o corante sem a participação dos catalisadores. Além disso, também foram realizados experimentos na ausência de luz durante 24 horas com uma solução de RdB de 20 ppm para todos os compósitos sintetizados, a fim de verificar a influência da luz nas reações (Figura B.3 do anexo B deste trabalho). Foi observado que com a ausência de luz ocorre a adsorção de cerca de 5% da solução de RdB após 24 horas de reação e na presença do Na-PHI ocorre cerca de 10% de adsorção da solução de RdB. Já para os compósitos de ouro sintetizados foi observada a adsorção de cerca de 25% da solução de RdB após 24 horas de reação. Esses resultados mostram que os compósitos de ouro são mais eficientes na adsorção de RdB do que o Na-PHI puro, mas não são capazes de adsorver todo o corante na ausência de luz.

Os perfis das curvas de fotodegradação da RdB para os compósitos de ouro sintetizados sob irradiações de luz visível roxa (410 nm), branca (400 – 700 nm), azul (465 nm) e verde (535 nm) com uma solução de 20 ppm de RdB estão mostrados na Figura V.9.

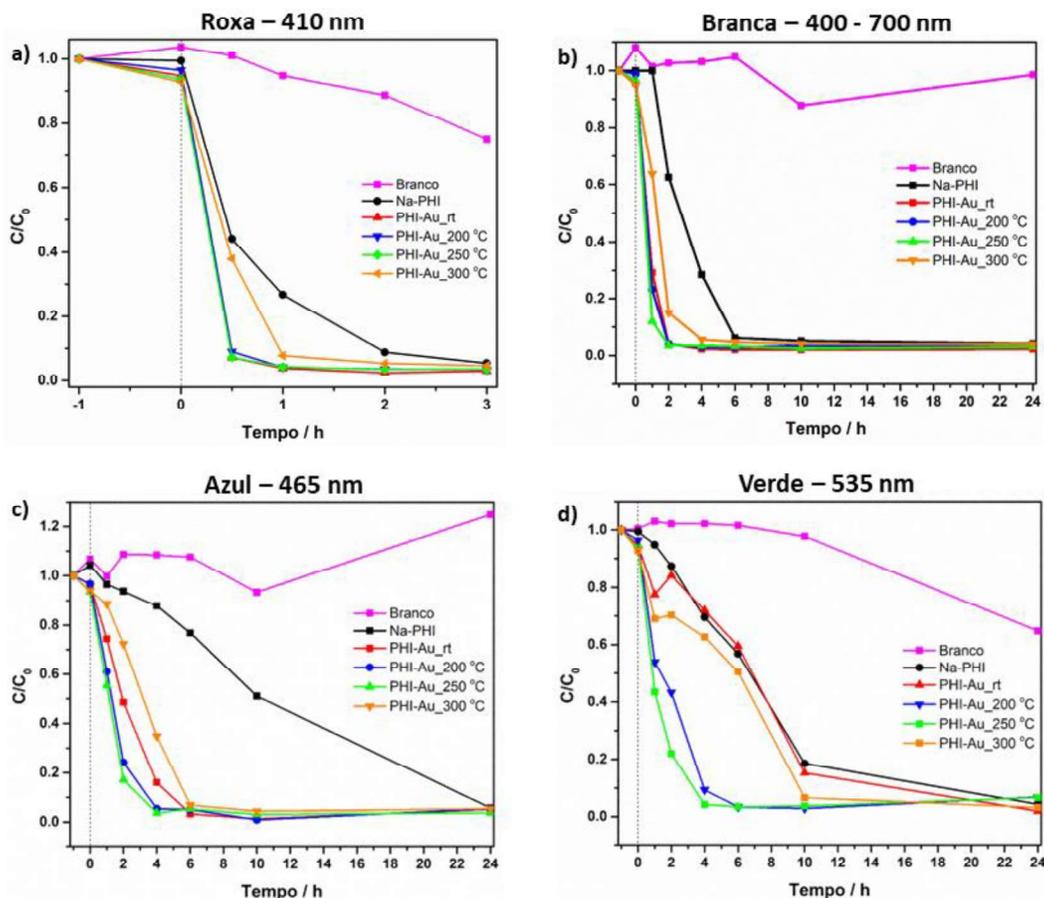


Figura V.9. Concentração de RdB em função do tempo de exposição da mesma com a utilização do Na-PHI e dos compósitos de ouro sintetizados e uma solução de 20 ppm de RdB sob irradiações visível: a) roxa (410 nm), b) branca (400 – 700 nm), c) azul (465 nm) e d) verde (535 nm).

Antes do início de todas as irradiações, foram realizados testes de adsorção com a ausência de luz para o alcance do equilíbrio de adsorção-desorção da reação. Foi observado que não houve uma adsorção significativa (< 10%) para todas as amostras após 1 hora de reação sem irradiação (no escuro). Em geral, o Na-PHI e os quatro compósitos de ouro sintetizados tiveram um perfil de fotodegradação da RdB melhor do que o branco (reação sem catalisador). Dentre as irradiações de luz visível utilizadas, os catalisadores foram mais eficientes sob luz roxa (410 nm), Figura V.9.a, uma vez que esse é o comprimento de onda de maior energia utilizado.

Ao analisar a fotodegradação da RdB sob irradiação visível roxa (410 nm), Figura V.9.a, foi observado que os compósitos de ouro sintetizados apresentaram perfis de degradação melhores do que o Na-PHI puro (56% de degradação da solução de RdB após 30 minutos de reação). Os catalisadores PHI-Au_{rt}, PHI-Au_{200 °C} e PHI-Au_{250 °C} exibiram perfis de degradação similares, degradando cerca de 91% da solução de RdB após 30 minutos de reação. Dentre os compósitos de ouro sintetizados, o material PHI-Au_{300 °C} mostrou o pior perfil com cerca de 62% de degradação da solução de RdB após 30 minutos de reação. Este resultado pode estar relacionado com o fato dos NRs de Au e as folhas de PHI estarem muito próximos, uma vez que foi visto pelas caracterizações, principalmente por análise termogravimétrica, análise elementar CHNS e espectroscopia de absorção na região do IV, que esse material não possui mais o CTAB na sua estrutura, havendo assim o aumento do efeito de transferência de energia de ressonância Förster (FRET), o qual piora o desempenho fotocatalítico deste material.

Linic e colaboradores reportaram em seu trabalho o estudo da distância entre o semicondutor, TiO₂, e NPs de Ag controlada pela aplicação do polímero não condutor, polietilenoglicol, com diferentes espessuras.⁴⁵ Os materiais foram testados em reações de evolução de oxigênio sob irradiação de luz UV (365 nm) e os melhores resultados encontrados foram para os materiais com a distância de separação de ~ 2-6 nm entre o semicondutor e as NPs de Ag. Os autores propuseram que o aumento na taxa de formação de portadores de carga em um semicondutor pode ser descrito em termos do aumento do campo elétrico induzido pelo efeito plasmônico das NPs, o qual diminui exponencialmente com a distância de separação das superfícies em ~ 20-30 nm e linearmente com distâncias maiores. No entanto, a eficiência da dissipação de energia não radiativa estimulada pelo metal, que é o principal canal para a perda de portadores de carga energética no semicondutor devido à presença da superfície do metal, pode ser aproximada pelo FRET. Entre o metal plasmônico e o semicondutor, o aumento do campo local é pequeno e a taxa de formação de portadores de carga é baixa (o aumento é apenas resultado do mecanismo de espalhamento). No entanto, no limite de uma separação muito pequena, a eficiência de perda por FRET é muito alta e a

maioria dos portadores de carga são perdidos no processo FRET de dissipação de energia não radioativa. A distância ótima é obtida em um balanço entre esses dois extremos, que em geral é alcançado com a distância de alguns nanômetros (normalmente <10 nm) entre o semicondutor e as NPs.⁴⁵

Sob irradiação de luz branca (400 – 700 nm), Figura V.9.b, os compósitos de ouro sintetizados também apresentaram perfis de degradação da solução de RdB melhores do que o Na-PHI puro (0% de degradação da solução de RdB após 1 hora de reação). O material PHI-Au_250 °C exibiu o melhor resultado de degradação com 88% após 1 hora de reação, seguido pelos materiais PHI-Au_200 °C (77%), PHI-Au_rt (71%) e PHI-Au_300 °C (36%). Este resultado indica que dentre as temperaturas testadas, a temperatura de tratamento de 250 °C foi a melhor, em que o material sintetizado possivelmente possui uma distância ótima entre os NRs de Au e as folhas de PHI, na qual o efeito da LSPR maximiza o efeito PRET enquanto o efeito FRET é minimizado, o que melhora o desempenho fotocatalítico do material.

A fotodegradação da solução de RdB sob irradiação visível azul (465 nm), Figura V.9.c, mostrou a mesma tendência de degradação exibida pela luz visível branca, porém com perfis de degradação mais lentos, uma vez que essa irradiação possui um menor fluxo de fótons do que a luz branca. Após 1 hora de reação, o material PHI-Au_250 °C exibiu o melhor resultado com aproximadamente 45% de degradação da solução de RdB, seguido pelos materiais PHI-Au_200 °C (39%), PHI-Au_rt (26%), PHI-Au_300 °C (11%) e Na-PHI (3%). Este resultado corrobora com o resultado anterior de que o material tratado em 250 °C possui uma distância ótima entre os NRs de Au e as folhas de PHI, a qual permite que a LSPR maximize o efeito PRET e minimize o efeito FRET.

Ao analisar a fotodegradação da RdB sob irradiação visível verde (535 nm), Figura V.9.d, foi possível observar que a tendência de degradação pelos materiais não é a mesma observada para as irradiações branca e azul. Ocorreu uma inversão entre os materiais PHI-Au_rt e PHI-Au_300 °C, em que o material PHI-Au_300 °C tem um perfil de degradação melhor do que o material PHI-

Au_rt. Além disso, o perfil de degradação do material PHI-Au_rt se assemelha muito ao perfil do Na-PHI puro. Após 1 hora de reação, o material PHI-Au_250 °C exibiu o melhor resultado com aproximadamente 56% de degradação da solução de RdB, seguido pelos materiais PHI-Au_200 °C (46%), PHI-Au_300 °C (31%), PHI-Au_rt (22%) e Na-PHI (5%). O fato do material tratado em 250 °C ter exibido o melhor resultado de degradação da solução de RdB para a irradiação de luz visível verde contribui com os demais resultados obtidos nas demais irradiações de que este material possui uma distância ótima entre os NRs de Au e as folhas de PHI.

Os resultados encontrados para a fotodegradação da RdB pelos compósitos de ouro, sob irradiações de luz visível com diferentes comprimentos de onda com a utilização de uma solução de RdB de 20 ppm, exibiram valores superiores quando comparados aos resultados encontrados com a utilização do Na-PHI puro. Além disso, esses resultados mostraram que, em geral, o material PHI-Au_250 °C exibiu melhor resultado para a degradação da solução de RdB do que os demais compósitos de ouro sintetizados. Este fato pode estar associado com a distância ótima entre os NRs de Au e as folhas de PHI neste material, situação em que o efeito da LSPR maximiza o efeito PRET enquanto o efeito FRET é minimizado, o que melhora o desempenho fotocatalítico do material.

V.3. Conclusões Parciais

Neste capítulo foram apresentados os resultados das sínteses e caracterizações de quatro novos compósitos formados a partir do Na-PHI, obtido no capítulo anterior, e NRs de ouro. A partir das caracterizações desses materiais foi possível comprovar a presença de ouro nas amostras com teores de cerca de 0,6% em massa desse metal. As análises termogravimétricas, espectroscopias de absorção na região do IV e análises elementar de CHNS corroboram com o fato de que o aumento da temperatura de tratamento desses materiais leva à diminuição da concentração de CTAB nos mesmos. O CTAB foi utilizado nas sínteses dos NRs de ouro e está presente nas estruturas dos

compósitos sintetizados, sendo totalmente eliminado no material tratado em 300 °C, PHI-Au_300 °C.

A partir dos espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compósitos de ouro foi possível observar que ocorreram *redshifts* para todos os compósitos preparados em relação ao Na-PHI puro. Além disso, os valores de *bandgap* para os compósitos diminuiu em relação ao Na-PHI puro, o que está relacionado com o fato dos NRs de ouro aumentarem as atividades fotocatalíticas dos materiais e conferirem aos fotocatalisadores híbridos uma ampla faixa de absorção de luz. Foi visto também, pela análise de PL resolvida no tempo, que quanto maior a temperatura de tratamento dos compósitos sintetizados maior o desvio padrão da análise e, conseqüentemente, maior o efeito FRET de dissipação de energia não radioativa, o que está relacionado com a distância entre as folhas de PHI e os NRs de Au, associada com a presença e/ou ausência de CTAB nos compósitos.

Testes fotocatalíticos dos compósitos de ouro para a degradação de uma solução de 20 ppm de RdB também foram realizados com a utilização de irradiações de luz visível com diferentes comprimentos de onda. Foi observado que o CTAB atua como um espaçador entre os NRs de ouro e as folhas de PHI, sendo que a distância ótima entre os mesmos favorece as reações fotocatalíticas. Dentre os compósitos sintetizados, o material PHI-Au_250 °C foi o que apresentou melhor desempenho fotocatalítico, o que pode estar associado com o fato do efeito da LSPR maximizar o efeito FRET enquanto o efeito FRET é minimizado, o que melhora o desempenho fotocatalítico do material.

Capítulo VI

Conclusões e Perspectivas

VI.1. Conclusões

Neste trabalho foram sintetizados novos CNs modificados estruturalmente e eletronicamente por diferentes estratégias com o intuito de melhorar suas aplicações fotocatalíticas. Primeiramente, foram obtidos três novos PCNs sintetizados a partir de melamina (CN-M), tioureia (CN-T) e da proporção molar de 1:1 de melamina:tioureia (CN-1M:1T), por meio da policondensação térmica em 550 °C desses precursores. O material CN-T sintetizado com tioureia, apesar de não evidenciar dopagem com enxofre, apresentou uma atividade fotocatalítica superior. A caracterização completa deste material sugere que a sua maior atividade, em comparação com os demais PCNs sintetizados, está associada ao seu maior grau de defeitos. É importante ressaltar que o CN-T foi significativamente ativo para a fotodegradação da AMX sob irradiação de luz visível.

Além disso, foram apresentados os resultados da síntese e caracterização do Na-PHI e do mesmo funcionalizado com o grupo -OR do álcool benzílico, Na-PHI_AB. Foi observada uma mudança de cor do Na-PHI de amarelo para laranja, quando em contato com esse álcool. As caracterizações dos materiais Na-PHI e Na-PHI_AB mostraram que ambos os materiais possuem características de CNs, porém a funcionalização do Na-PHI, altera suas propriedades eletrônicas, expandindo a sua absorção na região da luz visível. Nesse sentido, o Na-PHI funcionalizado, Na-PHI_AB, se torna um fotocatalisador mais atraente para aplicações sob irradiação de luz visível. Sob a irradiação de luz visível roxa, o material Na-PHI exibiu uma cinética de degradação mais rápida para o corante RdB, enquanto para as outras duas irradiações, branca e verde, o material Na-PHI_AB foi melhor, sendo que a maior diferença encontrada entre as cinéticas dos dois materiais foi com a utilização da irradiação de luz verde. Além disso, a fim de conhecer a capacidade dos álcoois como sensibilizadores, uma vez que a funcionalização do Na-PHI modifica as suas propriedades eletrônicas, este material foi funcionalizado com diferentes álcoois, sendo possível propor um mecanismo para a mudança de cor desse material.

Por fim, foram apresentados os resultados das sínteses e caracterizações de quatro novos compósitos formados a partir do Na-PHI e NRs de ouro. A partir das caracterizações desses materiais foi possível comprovar a presença de ouro nas amostras. As análises termogravimétricas, espectroscopias de absorção na região do IV e análises elementar de CHNS corroboram com o fato de que o aumento da temperatura de tratamento desses materiais leva à diminuição da concentração de CTAB nos mesmos. Os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os compósitos de ouro mostraram *redshifts* para todos os compósitos preparados e, conseqüentemente, menores valores de *bandgap* em relação ao Na-PHI puro, o que está relacionado com o fato dos NRs de ouro aumentarem as atividades fotocatalíticas dos materiais e conferirem aos fotocatalisadores híbridos uma ampla faixa de absorção de luz. Foi visto também, pela análise de PL resolvida no tempo, que quanto maior a temperatura de tratamento dos compósitos sintetizados, maior o desvio padrão da análise e, conseqüentemente, maior o efeito FRET de dissipação de energia não radioativa, o que está relacionado com a distância entre as folhas de PHI e os NRs de Au, associada com a presença e/ou ausência de CTAB nos compósitos.

Os testes fotocatalíticos dos compósitos de ouro para a degradação de uma solução de RdB também foram realizados. Foi observado que o CTAB atua como um espaçador entre os NRs de ouro e as folhas de PHI, sendo que a distância ótima entre os mesmos favorece as reações fotocatalíticas. Dentre os compósitos sintetizados, o material PHI-Au_250 °C foi o que apresentou melhor desempenho fotocatalítico, o que pode estar associado com o fato do efeito da LSPR maximizar o efeito FRET enquanto o efeito FRET é minimizado, o que melhora o desempenho fotocatalítico do material.

VI.2. Perspectivas

A fim de completar os trabalhos dos capítulos IV e V e prepará-los para publicações alguns pontos precisam ser estudados mais profundamente. Por exemplo, o trabalho desenvolvido no capítulo IV pode ser melhorado por meio de mais caracterizações que comprovem a funcionalização do grupo -OR do álcool benzílico no Na-PHI, tais como a espectroscopia de fotoelétrons de raios

X (XPS) para os elementos C, Na, N e, principalmente, O. Esta técnica irá permitir o estudo da composição das amostras e estados químicos dos elementos da superfície desses materiais. Além disso, a realização da composição elementar de O por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para esses dois materiais, pode ajudar também na elucidação da estrutura dos mesmos. Para o trabalho desenvolvido no capítulo V ser melhorado pode-se realizar experimentos de microscopia eletrônica de transmissão (MET) com aquecimento da amostra PHI-Au_{rt} in situ para analisar a variação da distância entre os NRs de Au e as folhas de PHI com o aumento da temperatura.

O conhecimento adquirido, em ambos os trabalhos, pode ainda ser aplicado para a obtenção de materiais mais ativos em testes de evolução de hidrogênio, uma vez que a absorção na região do espectro visível foi expandida e foram observadas mudanças nas BV e BC tanto para o material Na-PHI_{AB} e os compósitos de Au tratados em diferentes temperaturas em relação ao Na-PHI puro.

Capítulo VII

Referências Bibliográficas

1. Thomas, A. *et al.* Graphitic carbon nitride materials: Variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *J. Mater. Chem.* **18**, 4893–4908 (2008).
2. Wang, Y., Wang, X. & Antonietti, M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 68–89 (2012).
3. Cao, S., Low, J., Yu, J. & Jaroniec, M. Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride. *Adv. Mater.* **27**, 2150–2176 (2015).
4. Lotsch, B. V. *et al.* Unmasking melon by a complementary approach employing electron diffraction, solid-state NMR spectroscopy, and theoretical calculations - Structural characterization of a carbon nitride polymer. *Chem. - A Eur. J.* **13**, 4969–4980 (2007).
5. Döblinger, M. *et al.* Structure elucidation of polyheptazine imide by electron diffraction - A templated 2D carbon nitride network. *Chem. Commun.* 1541–1543 (2009).
6. Kessler, F. K. *et al.* Functional carbon nitride materials-design strategies for electrochemical devices. *Nat. Rev. Mater.* **2**, 1–17 (2017).
7. Teixeira, I. F., Barbosa, E. C. M., Tsang, S. C. E. & Camargo, P. H. C. Carbon nitrides and metal nanoparticles: from controlled synthesis to design principles for improved photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 7783–7817 (2018).
8. Zheng, Y., Liu, J., Liang, J., Jaroniec, M. & Qiao, S. Z. Graphitic carbon nitride materials: Controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis. *Energy Environ. Sci.* **5**, 6717–6731 (2012).
9. Fu, J., Yu, J., Jiang, C. & Cheng, B. g-C₃N₄-Based Heterostructured Photocatalysts. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1–31 (2018).
10. Shi, L., Liang, L., Wang, F., Ma, J. & Sun, J. Polycondensation of guanidine hydrochloride into a graphitic carbon nitride semiconductor with a large surface area as a visible light photocatalyst. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 3235–3243 (2014).
11. Chen, Z. *et al.* ‘The Easier the Better’ Preparation of Efficient Photocatalysts - Metastable Poly(heptazine imide) Salts. *Adv. Mater.* **29**, 1700555 (2017).

12. Housecroft, C. E. & Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*. (Pearson Education Limited, 2005).
13. Ma, X. *et al.* A strategy of enhancing the photoactivity of g-C₃N₄ via doping of nonmetal elements: A first-principles study. *J. Phys. Chem. C* **116**, 23485–23493 (2012).
14. Liu, G. *et al.* Unique Electronic Structure Induced High Photoreactivity of Sulfur-Doped Graphitic C₃N₄. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 11642–11648 (2010).
15. Wang, Y., Li, H., Yao, J., Wang, X. & Antonietti, M. Synthesis of boron doped polymeric carbon nitride solids and their use as metal-free catalysts for aliphatic C–H bond oxidation. *Chem. Sci.* **2**, 446–450 (2011).
16. Li, J. *et al.* A facile approach to synthesize novel oxygen-doped g-C₃N₄ with superior visible-light photoreactivity. *Chem. Commun.* **48**, 12017–12019 (2012).
17. Zhang, Y., Mori, T., Ye, J. & Antonietti, M. Phosphorus-Doped Carbon Nitride Solid: Enhanced Electrical Conductivity and Photocurrent Generation. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6294–6295 (2010).
18. Dong, F., Ni, Z., Li, P. & Wu, Z. A general method for type I and type II g-C₃N₄/g-C₃N₄ metal-free isotype heterostructures with enhanced visible light photocatalysis. *New J. Chem.* **39**, 4737–4744 (2015).
19. Goettmann, F., Fischer, A., Antonietti, M. & Thomas, A. Chemical synthesis of mesoporous carbon nitrides using hard templates and their use as a metal-free catalyst for Friedel-Crafts reaction of benzene. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **45**, 4467–4471 (2006).
20. Su, F. *et al.* mpg-C₃N₄-Catalyzed selective oxidation of alcohols using O₂ and visible light. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 16299–16301 (2010).
21. Yuan, Y. P. *et al.* Microwave-assisted heating synthesis: A general and rapid strategy for large-scale production of highly crystalline g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic H₂ production. *Green Chem.* **16**, 4663–4668 (2014).
22. Bojdys, M. J., Müller, J. O., Antonietti, M. & Thomas, A. Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride. *Chem. - A Eur. J.* **14**, 8177–8182 (2008).

23. Xu, L. *et al.* Reactable ionic liquid assisted solvothermal synthesis of graphite-like C_3N_4 hybridized $\alpha-Fe_2O_3$ hollow microspheres with enhanced supercapacitive performance. *J. Power Sources* **245**, 866–874 (2014).
24. Xia, P., Zhu, B., Yu, J., Cao, S. & Jaroniec, M. Ultra-thin nanosheet assemblies of graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic CO_2 reduction. *J. Mater. Chem. A* **5**, 3230–3238 (2017).
25. Dong, G., Zhao, K. & Zhang, L. Carbon self-doping induced high electronic conductivity and photoreactivity of g- C_3N_4 . *Chem. Commun.* **48**, 6178–6180 (2012).
26. Lau, V. W. H. *et al.* Rational design of carbon nitride photocatalysts by identification of cyanamide defects as catalytically relevant sites. *Nat. Commun.* **7**, 12165 (2016).
27. Li, M. *et al.* Mesostructured $CeO_2/g-C_3N_4$ nanocomposites: Remarkably enhanced photocatalytic activity for CO_2 reduction by mutual component activations. *Nano Energy* **19**, 145–155 (2016).
28. Bai, X. *et al.* Enhancement of visible photocatalytic activity via $Ag@C_3N_4$ core-shell plasmonic composite. *Appl. Catal. B Environ.* **147**, 82–91 (2014).
29. He, F. *et al.* ZIF-8 derived carbon (C-ZIF) as a bifunctional electron acceptor and HER cocatalyst for g- C_3N_4 : Construction of a metal-free, all carbon-based photocatalytic system for efficient hydrogen evolution. *J. Mater. Chem. A* **4**, 3822–3827 (2016).
30. Zheng, Y., Lin, L., Wang, B. & Wang, X. Graphitic Carbon Nitride Polymers toward Sustainable Photoredox Catalysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 12868–12884 (2015).
31. Erwin, S. C. *et al.* Doping semiconductor nanocrystals. *Nature* **436**, 91–94 (2005).
32. Jiang, L. *et al.* Doping of graphitic carbon nitride for photocatalysis: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* **217**, 388–406 (2017).
33. Zhang, J. *et al.* Sulfur-mediated synthesis of carbon nitride: Band-gap engineering and improved functions for photocatalysis. *Energy Environ. Sci.* **4**, 675–678 (2011).

34. Chauhan, D. K., Jain, S., Battula, V. R. & Kailasam, K. Organic motifs functionalization via covalent linkage in carbon nitride: An exemplification in photocatalysis. *Carbon N. Y.* **152**, 40–58 (2019).
35. Zhang, J. *et al.* Synthesis of a carbon nitride structure for visible-light catalysis by copolymerization. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 441–444 (2010).
36. Lau, V. W. *et al.* Urea-Modified Carbon Nitrides: Enhancing Photocatalytic Hydrogen Evolution by Rational Defect Engineering. *Adv. Energy Mater.* **7**, (2017).
37. Lau, V. W. *et al.* Rational design of carbon nitride photocatalysts by identification of cyanamide defects as catalytically relevant sites. *Nat. Commun.* **7**, 12165 (2016).
38. Wang, J., Ando, R. A. & Camargo, P. H. C. Controlling the Selectivity of the Surface Plasmon Resonance Mediated Oxidation of *p*-Aminothiophenol on Au Nanoparticles by Charge Transfer from UV-excited TiO₂. *Angew. Chemie* **127**, 7013–7016 (2015).
39. Hou, W. & Cronin, S. B. A Review of Surface Plasmon Resonance-Enhanced Photocatalysis. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 1612–1619 (2013).
40. Linic, S., Christopher, P. & Ingram, D. B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nat. Mater.* **10**, 911–921 (2011).
41. Murray, W. A. & Barnes, W. L. Plasmonic Materials. *Adv. Mater.* **19**, 3771–3782 (2007).
42. Linic, S., Aslam, U., Boerigter, C. & Morabito, M. Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles. *Nat. Mater.* **14**, 567–576 (2015).
43. Li, J. *et al.* Plasmon-induced resonance energy transfer for solar energy conversion. *Nat. Photonics* **9**, 601–608 (2015).
44. Ong, W. J., Tan, L. L., Ng, Y. H., Yong, S. T. & Chai, S. P. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability? *Chem. Rev.* **116**, 7159–7329 (2016).
45. Linic, S., Christopher, P. & Ingram, D. B. Plasmonic-metal nanostructures for

- efficient conversion of solar to chemical energy. *Nature Materials* **10**, 911–921 (2011).
46. Caires, A. J., Alves, D. C. B., Fantini, C., Ferlauto, A. S. & Ladeira, L. O. One-pot in situ photochemical synthesis of graphene oxide/gold nanorod nanocomposites for surface-enhanced Raman spectroscopy. *RSC Adv.* **5**, 46552–46557 (2015).
 47. Caires, A. J., Vaz, R. P., Fantini, C. & Ladeira, L. O. Highly sensitive and simple SERS substrate based on photochemically generated carbon nanotubes-gold nanorods hybrids. *J. Colloid Interface Sci.* **455**, 78–82 (2015).
 48. Samanta, S., Martha, S. & Parida, K. Facile synthesis of Au/g-C₃N₄ nanocomposites: An inorganic/organic hybrid plasmonic photocatalyst with enhanced hydrogen gas evolution under visible-light irradiation. *ChemCatChem* **6**, 1453–1462 (2014).
 49. Zheng, Q. *et al.* Visible-Light-Responsive Graphitic Carbon Nitride: Rational Design and Photocatalytic Applications for Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 12938–12948 (2016).
 50. Yang, Y. *et al.* Fabrication of Z-scheme plasmonic photocatalyst Ag@AgBr/g-C₃N₄ with enhanced visible-light photocatalytic activity. *J. Hazard. Mater.* **271**, 150–159 (2014).
 51. Kumar, S. *et al.* Cost-effective and eco-friendly synthesis of novel and stable N-doped ZnO/g-C₃N₄ core-shell nanoplates with excellent visible-light responsive photocatalysis. *Nanoscale* **6**, 4830–4842 (2014).
 52. Zheng, Y. *et al.* Sulfur-doped carbon nitride polymers for photocatalytic degradation of organic pollutant and reduction of Cr(VI). *Molecules* **22**, 572 (2017).
 53. Lu, P. *et al.* One-step preparation of a novel SrCO₃/g-C₃N₄ nano-composite and its application in selective adsorption of crystal violet. *RSC Adv.* **8**, 6315–6325 (2018).
 54. Xu, Z. *et al.* Waste-to-Energy Conversion on Graphitic Carbon Nitride: Utilizing the Transformation of Macrolide Antibiotics to Enhance Photoinduced Hydrogen Production. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 9667–9672 (2017).
 55. Xue, J., Ma, S., Zhou, Y., Zhang, Z. & He, M. Facile photochemical synthesis of

- Au/Pt/g-C₃N₄ with plasmon-enhanced photocatalytic activity for antibiotic degradation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 9630–9637 (2015).
56. Wang, M. *et al.* The effects of bismuth (III) doping and ultrathin nanosheets construction on the photocatalytic performance of graphitic carbon nitride for antibiotic degradation. *J. Colloid Interface Sci.* **533**, 513–525 (2019).
57. Ma, J., Wang, C. & He, H. Enhanced photocatalytic oxidation of NO over g-C₃N₄-TiO₂ under UV and visible light. *Appl. Catal. B Environ.* **184**, 28–34 (2016).
58. Dou, M., Wang, J., Gao, B., Xu, C. & Yang, F. Photocatalytic difference of amoxicillin and cefotaxime under visible light by mesoporous g-C₃N₄: Mechanism, degradation pathway and DFT calculation. *Chem. Eng. J.* **383**, 1–12 (2020).
59. Rono, N., Kibet, J. K., Martincigh, B. S. & Nyamori, V. O. A comparative study between thermal etching and liquid exfoliation of bulk graphitic carbon nitride to nanosheets for the photocatalytic degradation of a model environmental pollutant, Rhodamine B. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **32**, 687–706 (2021).
60. Dong, G. & Zhang, L. Porous structure dependent photoreactivity of graphitic carbon nitride under visible light. *J. Mater. Chem.* **22**, 1160–1166 (2012).
61. Zhang, X. *et al.* TiO₂/Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B under Simulated Sunlight. *ACS Appl. Nano Mater.* **2**, 7255–7265 (2019).
62. Cheng, N. *et al.* Au-nanoparticle-loaded graphitic carbon nitride nanosheets: Green photocatalytic synthesis and application toward the degradation of organic pollutants. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 6815–6819 (2013).
63. Snellenburg, J. J., Laptinok, S., Seger, R., Mullen, K. M. & van Stokkum, I. H. M. Glotaran: A Java-based graphical user interface for the R package TIMP. *J. Stat. Softw.* **49**, 1–22 (2012).
64. Abazari, R. *et al.* Ni-Ti Layered Double Hydroxide@Graphitic Carbon Nitride Nanosheet: A Novel Nanocomposite with High and Ultrafast Sonophotocatalytic Performance for Degradation of Antibiotics. *Inorg. Chem.* **58**, 1834–1849 (2019).
65. Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F. & Yerushalmi, L. Magnetic fluorinated mesoporous g-C₃N₄ for photocatalytic degradation of amoxicillin: Transformation

- mechanism and toxicity assessment. *Appl. Catal. B Environ.* **242**, 337–348 (2019).
66. Stoll, S. & Schweiger, A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *J. Magn. Reson.* **178**, 42–55 (2006).
67. Miller, T. S. *et al.* Carbon nitrides: Synthesis and characterization of a new class of functional materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 15613–15638 (2017).
68. Kalinke, A. H. & Zarkin, A. J. G. Nanocompósitos entre Nanotubos de Carbono e Nanopartículas de Platina: Preparação, Caracterização e Aplicação em Eletro-Oxidação de Álcoois. *Quim. Nov.* **XY**, 1–8 (2014).
69. Monshi, A., Foroughi, M. R. & Monshi, M. R. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World J. Nano Sci. Eng.* **2**, 154–160 (2012).
70. Svoboda, L. *et al.* Graphitic carbon nitride nanosheets as highly efficient photocatalysts for phenol degradation under high-power visible LED irradiation. *Mater. Res. Bull.* **100**, 322–332 (2018).
71. Wang, K. *et al.* Sulfur-doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic CO₂-reduction performance. *Appl. Catal. B Environ.* **176–177**, 44–52 (2015).
72. Zhu, B., Xia, P., Ho, W. & Yu, J. Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄. *Appl. Surf. Sci.* **344**, 188–195 (2015).
73. Su, Y. *et al.* Novel ternary component Ag-SrTa₂O₆/g-C₃N₄ photocatalyst: Synthesis, optical properties and visible light photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* **358**, 213–222 (2015).
74. Xu, J., Zhang, L., Shi, R. & Zhu, Y. Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis. *J. Mater. Chem. A* **1**, 14766 (2013).
75. Yousaf, A. Bin *et al.* Carbon nitride embedded MnO₂nanospheres decorated with low-content Pt nanoparticles as highly efficient and durable electrode material for solid state supercapacitors. *J. Electroanal. Chem.* **801**, 84–91 (2017).
76. Jiang, J. *et al.* Dependence of electronic structure of g-C₃N₄ on the layer number

- of its nanosheets: A study by Raman spectroscopy coupled with first-principles calculations. *Carbon N. Y.* **80**, 213–221 (2014).
77. Tuinstra, F. & Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* **53**, 1126–1130 (1970).
78. Graf, D., Molitor, F., Ensslin, K. & Stampfer, C. Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Lett.* **7**, 238–42 (2007).
79. Stankovich, S. *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.* **45**, 1558–1565 (2007).
80. Su, Q. *et al.* Urea-derived graphitic carbon nitride as an efficient heterogeneous catalyst for CO₂ conversion into cyclic carbonates. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 1556 (2014).
81. Zhu, J., Xiao, P., Li, H. & Carabineiro, S. A. C. Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 16449–16465 (2014).
82. Yang, L. & Miklavcic, S. J. Revised Kubelka–Munk theory III A general theory of light propagation in scattering and absorptive media. *J. Opt. Soc. Am. A* **22**, 1866 (2005).
83. Li, L. *et al.* Photocatalytic cyanation of carbon nitride scaffolds: Tuning band structure and enhancing the performance in green light driven C–S bond formation. *Appl. Catal. B Environ.* **229**, 249–253 (2018).
84. Zhou, C. *et al.* Highly porous carbon nitride by supramolecular preassembly of monomers for photocatalytic removal of sulfamethazine under visible light driven. *Appl. Catal. B Environ.* **220**, 202–210 (2018).
85. Wang, X., Wang, A. & Ma, J. Visible-light-driven photocatalytic removal of antibiotics by newly designed C₃N₄@MnFe₂O₄-graphene nanocomposites. *J. Hazard. Mater.* **336**, 81–92 (2017).
86. Gao, B., Wang, J., Dou, M., Xu, C. & Huang, X. Enhanced photocatalytic removal of amoxicillin with Ag/TiO₂/mesoporous g-C₃N₄ under visible light: property and mechanistic studies. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **27**, 7025–7039 (2020).

87. Chen, X., Liu, L., Yu, P. Y. & Mao, S. S. Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. *Science*. **331**, 746–750 (2011).
88. Lau, V. W. H. *et al.* Low-Molecular-Weight Carbon Nitrides for Solar Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 1064–1072 (2015).
89. Cui, Y., Zhang, G., Lin, Z. & Wang, X. Condensed and low-defected graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **181**, 413–419 (2016).
90. Tay, Q. *et al.* Defect Engineered g-C₃N₄ for Efficient Visible Light Photocatalytic Hydrogen Production. *Chem. Mater.* **27**, 4930–4933 (2015).
91. Koppenol, W. H. & Butler, J. Mechanism of reactions involving singlet oxygen and the superoxide anion. *FEBS Lett.* **83**, 1–6 (1977).
92. Plasson, R., Brandenburg, A., Jullien, L. & Bersini, H. Autocatalyses. *J. Phys. Chem. A* **115**, 8073–8085 (2011).
93. Cai, J. *et al.* Crafting Mussel-Inspired Metal Nanoparticle-Decorated Ultrathin Graphitic Carbon Nitride for the Degradation of Chemical Pollutants and Production of Chemical Resources. *Adv. Mater.* **31**, 1–11 (2019).
94. Chen, Z. *et al.* “The Easier the Better” Preparation of Efficient Photocatalysts—Metastable Poly(heptazine imide) Salts. *Adv. Mater.* **29**, (2017).
95. Wei, F. *et al.* Oxygen self-doped g-C₃N₄ with tunable electronic band structure for unprecedentedly enhanced photocatalytic performance. *Nanoscale* **10**, 4515–4522 (2018).
96. Quirico, E. *et al.* New experimental constraints on the composition and structure of tholins. *Icarus* **198**, 218–231 (2008).
97. Colombari, F. M. *et al.* Graphitic Carbon Nitrides as Platforms for Single-Atom Photocatalysis. *Faraday Discuss* **227**, 306–320 (2021).
98. Ye, M. Y. *et al.* Cobalt-Exchanged Poly(Heptazine Imides) as Transition Metal–N_x Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Adv. Mater.* **32**, (2020).
99. Kröger, J. *et al.* Morphology Control in 2D Carbon Nitrides: Impact of Particle Size on Optoelectronic Properties and Photocatalysis. *ChemRxiv* 1–21

Capítulo VII – Referencias Bibliográficas

100. Li, Y. *et al.* Atomic carbon chains-mediated carriers transfer over polymeric carbon nitride for efficient photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* **259**, 118027 (2019).
101. Nikoobakht, B. & El-Sayed, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chem. Mater.* **15**, 1957–1962 (2003).
102. Bhowmik, T., Kundu, M. K. & Barman, S. Ultra small gold nanoparticles–graphitic carbon nitride composite: an efficient catalyst for ultrafast reduction of 4-nitrophenol and removal of organic dyes from water. *RSC Adv.* **5**, 38760–38773 (2015).
103. Datta, K. K. R., Reddy, B. V. S., Ariga, K. & Vinu, A. Gold Nanoparticles Embedded in a Mesoporous Carbon Nitride Stabilizer for Highly Efficient Three-Component Coupling Reaction. *Angew. Chemie Int. Ed.* **49**, 5961–5965 (2010).
104. Ding, Z., Chen, X., Antonietti, M. & Wang, X. Synthesis of transition metal-modified carbon nitride polymers for selective hydrocarbon oxidation. *ChemSusChem* **4**, 274–281 (2011).
105. Roy, S. & Kundu, T. K. *Chemical Biology of the Genome*. (Elsevier and Book Aid International, 2021).

Anexos

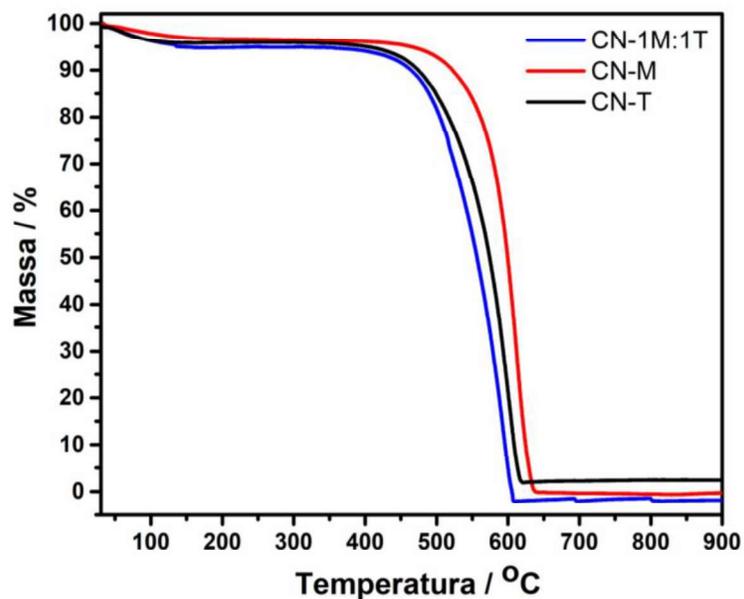
Anexo A. Caracterização e aplicações fotocatalíticas dos PCNs sintetizados

Figura A.1. Curvas TG dos materiais sintetizados realizadas em atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Em destaque está a curva DTG dos materiais sintetizados.

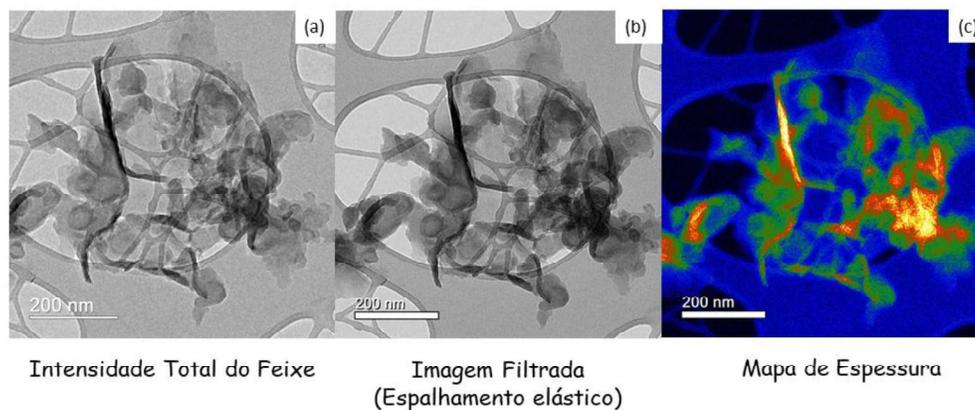


Figura A.2. Imagens de MET para o material CN-1M:1T. a) Imagem com intensidade total do feixe, b) Imagem filtrada e c) Mapa de espessura. As espessuras dos materiais analisados aumentam à medida que as cores passam do azul para o vermelho.

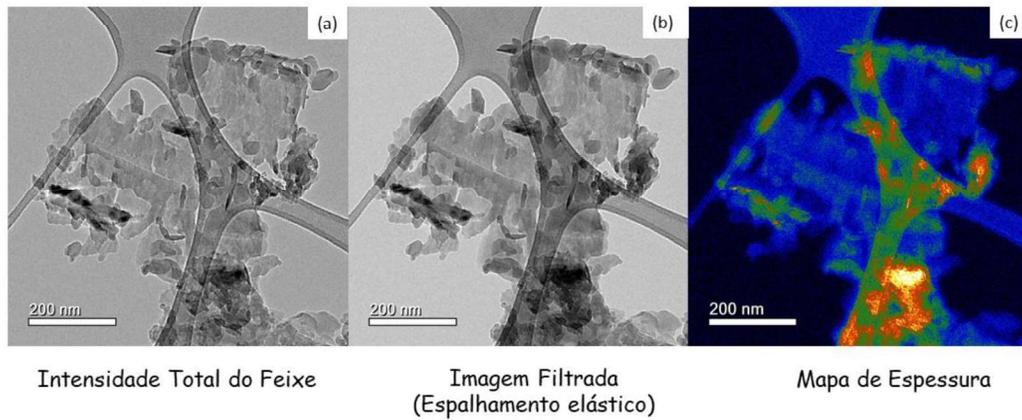


Figura A.3. Imagens de MET para o material CN-M. a) Imagem com intensidade total do feixe, b) Imagem filtrada e c) Mapa de espessura. As espessuras dos materiais analisados aumentam à medida que as cores passam do azul para o vermelho.

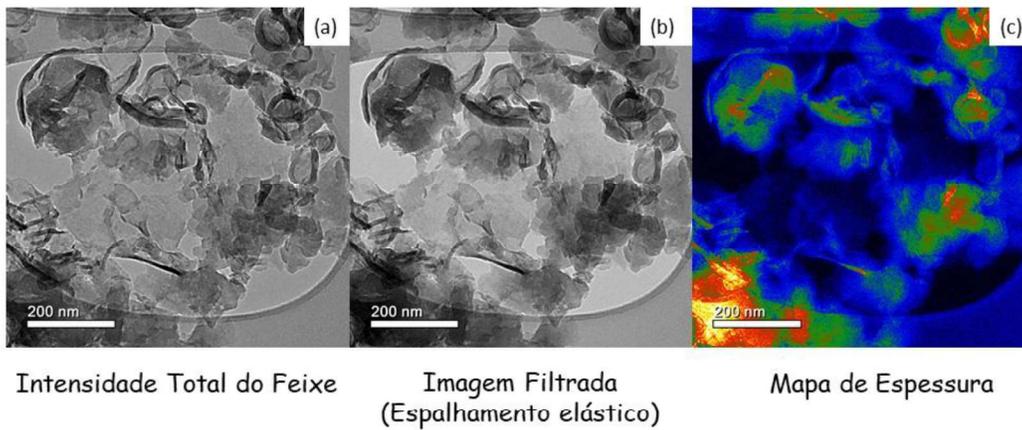


Figura A.4. Imagens de MET para o material CN-T. a) Imagem com intensidade total do feixe, b) Imagem filtrada e c) Mapa de espessura. As espessuras dos materiais analisados aumentam à medida que as cores passam do azul para o vermelho.

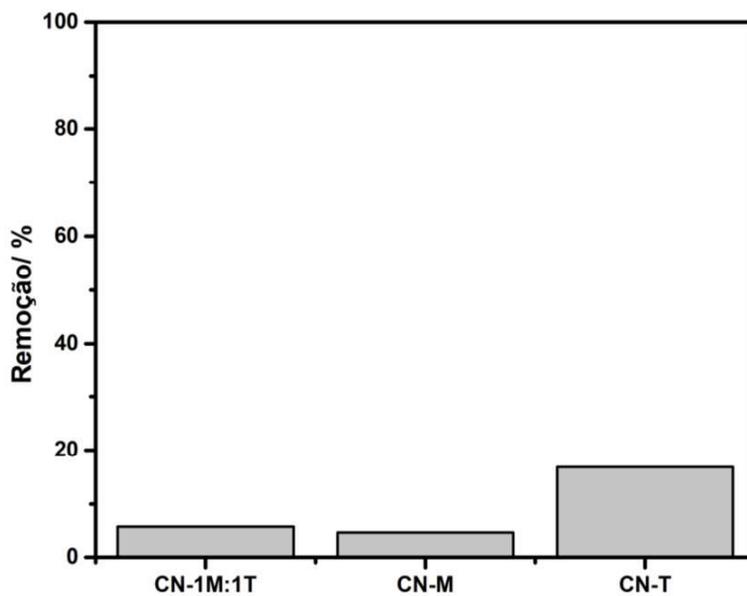


Figura A.5. Degradação da AMX sem luz (no escuro) promovida pelos catalisadores CN-1M:1T, CN-M e CN-T usando uma solução de AMX de 50 ppm.

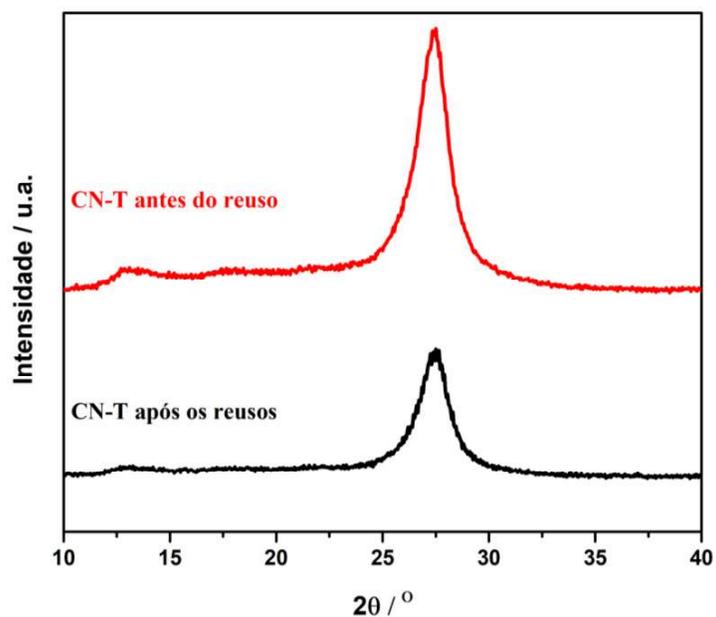


Figura A.6. Padrões de DRX de policristais do CN-T antes e depois dos reusos.

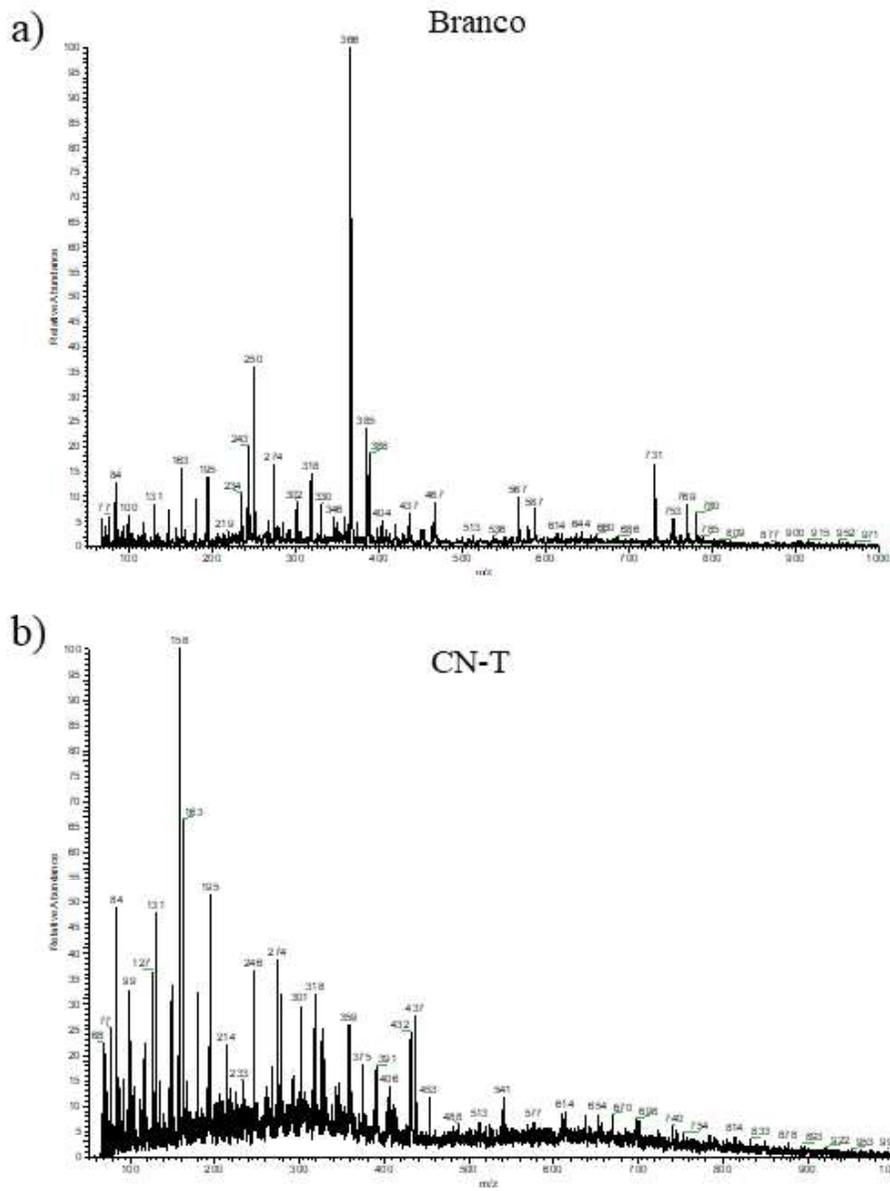


Figura A.7. Espectro ESI-MS após 48 horas de degradação fotocatalítica da AMX sob irradiação de luz visível branca para a) solução de AMX sem catalisador e b) solução de AMX com catalisador CN-T.

Anexo B. Caracterização e aplicações fotocatalíticas das heteroestruturas formadas a partir do Na-PHI e NRs de Au

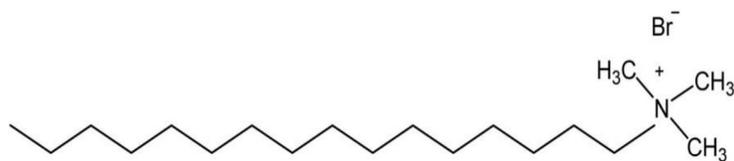


Figura B.1. Estrutura do brometo de cetrimônio (CTAB).

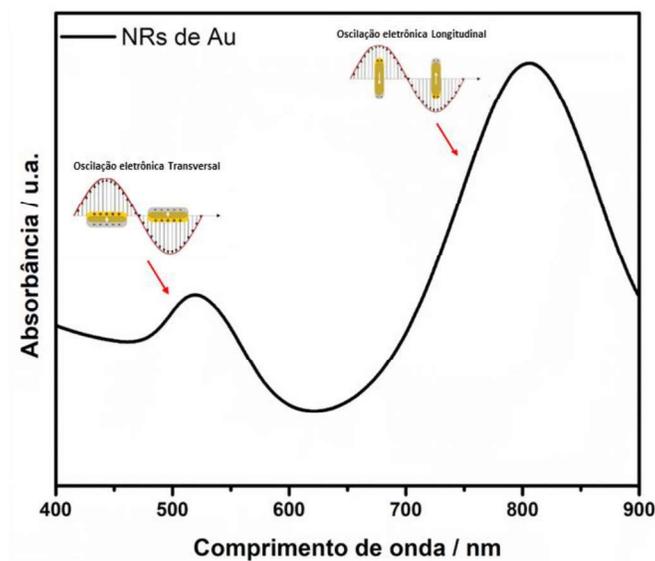


Figura B.2. Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução em água dos NRs de ouro utilizados para a preparação dos compósitos com o Na-PHI.

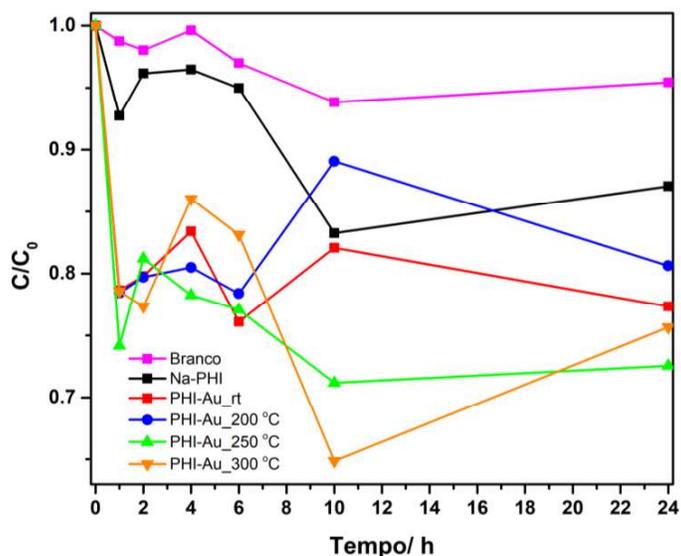


Figura B.3. Concentração de RdB em função do tempo de exposição da mesma com a utilização do Na-PHI e dos compósitos de ouro sintetizados e uma solução de 20 ppm de RdB na ausência de irradiação (no escuro).

Anexo C. Produções científicas

C.1. Relacionadas ao projeto de doutorado

C.1.1. Artigo Publicado

1. **Ingrid F. Silva**, Ivo F. Teixeira, Regiane D. F. Rios, Gustavo M. do Nascimento, Ildefonso Binatti, Henrique F. V. Victória, Klaus Krambrock, Luiz A. Cury, Ana Paula C. Teixeira* and Humberto O. Stumpf*. "Amoxicillin photodegradation under visible light catalyzed by metal-free carbon nitride: An investigation of the influence of the structural defects". *Journal of Hazardous Materials*, 401, 123713, 2021.

C.1.2. Resumos apresentados em congressos

1. **42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Eixos mobilizadores em química – Joinville, SC – 2019**

Ingrid F. Silva; Ivo F. Teixeira; Ana Paula C. Teixeira; Humberto O. Stumpf. *Synthesis and Characterization of Polymeric Carbon Nitrides (PCNs) Doped with Sulfur*. Apresentação oral.

2. 43ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Ciência e ensino para todos – online – 2020

Ingrid F. Silva; Ivo F. Teixeira; Ana Paula C. Teixeira; Humberto O. Stumpf. *Synthesis and Characterization of Heterostructures Based on Sulphur Doped Polymeric Carbon Nitride (PCN) and Gold Nanoparticles (NPs)*.

C.2. Não relacionadas ao projeto de doutorado

C.2.1. Artigos Publicados

1. Mariany R. Ribeiro, Yuri M. Guimarães, **Ingrid F. Silva**, Cristiane A. Almeida, Mayara S. V. Silva, Mayra A. Nascimento, Ueveton P. da Silva, Eduardo V. Varejão, Natália S. Renato, Ana Paula C. Teixeira, Renata P. Lopes*. "Synthesis of value-added materials from the sewage sludge of cosmetics industry effluent treatment plant". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105367, 2021.
2. Fernanda G. Mendonça*, Izadora R.S. Menezes, **Ingrid F. Silva**, Rochel M. Lago. "Multifunctional glycerol/citric acid crosslinked polymer hydrophilic gel with absorptive and reducing properties". *New Journal of Chemistry*, 45, 2410-2416, 2021.
3. Mauricio S. Homsí, Rafael S. Geonmonond, Guilherme F. S. R. Rocha, Yung-Kang Peng, **Ingrid F. Silva**, Jhon Quiroz, Ivo F. Teixeira* and Pedro H. C. Camargo*. "Hot electrons, hot holes, or both? Tandem synthesis of imines driven by the plasmonic excitation in Au/CeO₂ nanorods". *Nanomaterials*, 10(8), 1530, 2020.

4. Felipe M. Colombari, Marcos A. R. da Silva, Mauricio S. Homsy, Beatriz R. L. de Souza, Milenny Araujo, Juliana L. Francisco, Gelson T. S. T. da Silva, **Ingrid F. Silva**, André F. de Moura*, Ivo F. Teixeira*. "Graphitic Carbon Nitrides as Platforms for Single-Atoms Photocatalysis". *Faraday Discussions*, 227, 306-320, 2019.
5. **Ingrid F. Silva**, Ivo F. Teixeira*, Wdeson P. Barros, Carlos B. Pinheiro, José D. Ardisson, Gustavo M. do Nascimento, Noriberto A. Pradie, Ana Paula C. Teixeira and Humberto O. Stumpf*. "Fe^{III} dinuclear metallacycle complex as a size-selective adsorbent to nitrogenous compounds and potentially an effective ammonia storage". *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 15225-15232, 2019.
6. Tamyris T. da Cunha, **Ingrid F. Silva**, Wallace D. do Pim, Ildefonso Binatti, Gustavo M. do Nascimento, Humberto O. Stumpf, Gilcinéa C. Santana, Luiz C. A. Oliveira and Cynthia L. M. Pereira*. "Multifunctional Nb–Cu nanostructured materials as potential adsorbents and oxidation catalysts for real wastewater decontamination". *New Journal of Chemistry*, 43, 9134-9144, 2019.

C.2.2. Artigos submetidos

1. Wallace D. do Pim, **Ingrid F. Silva**, Eufrânio N. da Silva Júnior, Humberto O. Stumpf, Willian X. C. Oliveira, Emerson F. Pedroso, Carlos B. Pinheiro, Yves Journaux, Felipe Fantuzzi, Ivo Kruppenacher, Holger Braunschweig, Bernd Engels, Joan Cano, Miguel Julve, and Cynthia L. M. Pereira*. "Shedding Lights on the Magneto-Structural Correlations of an Oxamate-Based {Co^{II}₆Cu^{II}₆} Nanowheel. Submetido para a revista: *Chemical Science*, no dia 07/07/2021 – aguardando revisão dos referees.
2. Ivo F. Teixeira*, Nadezda V. Tarakina, **Ingrid F. Silva**, Aleksandr Savateev and Markus Antonietti. "Alkali Cation Effect on Carbon Nitride-Based Materials Photoactivity: A New Strategy to Overcome Efficiency Bottlenecks for HER". Submetido para a revista: *Chemical Science*, no dia 02/06/2021 – aguardando revisão dos referees.

3. Yuri Dezotti, Manoel V. F. Barrionuevo, **Ingrid F. Silva**, Marcos A. Ribeiro, Rafael Añez, Humberto O. Stumpf, Miguel A. San-Miguel* and Wdeson P. Barros*. "Experimental and Theoretical Studies of a Pyridylvinyl(benzoate) Based Coordination Polymer Structure". Submetido para a revista: **CrystEngComm**, no dia 07/05/2021 – aguardando revisão dos referees.

C.2.3. Resumos apresentados em congressos

1. 19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise – Ouro Preto, MG – 2017

Tamyris T. da Cunha; **Ingrid F. Silva**; Wallace D. do Pim; Ildefonso Binatti; Gustavo M. do Nascimento; Humberto O. Stumpf; Gilcinea C. Santana; Luiz Carlos A. Oliveira. *Materiais híbridos de Nb^V-Cu^{II} para descontaminação de efluentes industriais.*

2. 41ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Construindo o Amanhã – Foz do Iguaçu, PR – 2018

Ingrid F. Silva; Ivo F. Teixeira; Wdeson P. Barros; Carlos B. Pinheiro; Ana Paula C. Teixeira; Humberto O. Stumpf. *Iron (III) dinuclear metallacycle cavity as an effective ammonia storage system.* Apresentação oral.

3. XXXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Juiz de Fora, MG – 2018

Jorge F.S. Santos; **Ingrid F. Silva**; Tamyris T. da Cunha; Cynthia L. M. Pereira; Humberto O. Stumpf. *Síntese e caracterização de um complexo de cobre (II) com ligante p-nitrofeniloxamato.*



Amoxicillin photodegradation under visible light catalyzed by metal-free carbon nitride: An investigation of the influence of the structural defects

Ingrid F. Silva^a, Ivo F. Teixeira^b, Regiane D.F. Rios^a, Gustavo M. do Nascimento^c,
 Ildefonso Binatti^d, Henrique F.V. Victória^e, Klaus Krambrock^e, Luiz A. Cury^e,
 Ana Paula C. Teixeira^{a,*}, Humberto O. Stumpf^{a,*}

^a Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil

^b Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 13565-905, Brazil

^c Centro de Ciências Naturais e Humanas (CCNH), Universidade Federal do ABC, Santo André, SP, 09210-580, Brazil

^d Departamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 30421-169, Belo Horizonte, MG, Brazil

^e Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil

ARTICLE INFO

Editor: L. Eder

Keywords:

Carbon nitrides
 Metal-free
 Amoxicillin
 Visible region
 Photocatalysis

ABSTRACT

Herein, the structural defects of metal-free polymeric carbon nitrides were controlled by making use of different precursors in their syntheses, i.e. melamine (CN-M) and thiourea (CN-T), as well as a 1:1 mixture of them (CN-1M:1 T). By controlling the structural defects, the electronic, morphological and chemical properties were modified. Additionally, the activities of synthesized PCNs were evaluated for amoxicillin photodegradation under visible light irradiation (16 mW cm⁻²). The results of photocatalytic tests showed that CN-T material has better efficiency (100 % removal within 48 h), which is directly related to the greater number of defects present in its structure with consequent improvement of electron-hole pairs separation efficiency. The CN-T material showed excellent stability with only 13 % decrease in its photocatalytic activity after the third cycle. A mechanism for amoxicillin degradation by CN-T was proposed based on the ESI-MS and the *in situ* EPR allied with spin trapping method investigations.

1. Introduction

Environmental pollution is a recurring problem facing humankind, which hinders sustainable development and represents a threat to human health and life (Ong et al., 2016). Contaminants of emerging concerns (CECs) are a class of pollutants that are not removed or eliminated by conventional water treatment for human consumption and are not regulated by current environmental laws (Sauvé and Desrosiers, 2014). CECs are considered “emergent” since there is little information in literature about the possible problems that they could cause to human health and the environment. Examples of CECs are pesticides, nanoparticles, pharmaceuticals, synthetic hormones, flame retardants, plasticizers, and others (Sauvé and Desrosiers, 2014). Among the commonly encountered CECs, antibiotics have attracted considerable attention due to their continued overuse in humans, livestock and aquaculture, their presence in wastewater and their harmful effects on living ecosystems (Xue et al., 2015). These drugs are released into the aquatic environment

through various sources, such as the pharmaceutical industry, hospital effluents, excretion of humans and animals, inadequate drug disposal in landfills and sewage networks causing environmental pollution (Xue et al., 2015; Pinto et al., 2019). Antibiotic residues in aqueous systems have the potential to induce negative environmental effects, even at low concentrations, including antibiotic resistance, ecosystem disturbances and possible risks to human health through potable water and the food chain (Xue et al., 2015; Moura et al., 2018).

In this context, with the objective to enable sustainable economic growth, preserving the environment, photocatalytic degradation of pollutants and environmental remediation are important concerns (Ong et al., 2016; Lin et al., 2020; Lin et al., 2019a; Lin et al., 2019b; Lin et al., 2018; Colombari et al., 2020). Semiconductor-mediated photocatalysis has become the focus of recent research on antibiotic waste treatment because it is a green and efficient technology compared to conventional techniques (Ong et al., 2016; Cao et al., 2015; Teixeira et al., 2018). Due to their electronic structure and unique physicochemical properties,

* Corresponding authors.

E-mail address: stumpf@ufmg.br (H.O. Stumpf).

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123713>

Received 19 May 2020; Received in revised form 10 August 2020; Accepted 11 August 2020

Available online 19 August 2020

0304-3894/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

polymeric carbon nitrides (PCNs) have been widely used for photocatalytic degradation of various organic pollutants, including amoxicillin (AMX), which is a widely used antibiotic and one of the most common type of β -lactam antibiotics (Abazari et al., 2019; Mirzaei et al., 2019). PCNs are one of the oldest synthetic polymers described in literature, being discovered in 1834 in a survey by Berzelius and Liebig, who discovered PCNs in their embryonic form and named it “melon” (Cao et al., 2015; Teixeira et al., 2018). PCNs are considered semiconductor materials, which have a moderate bandgap, around 2.7 eV (Cao et al., 2015; Teixeira et al., 2018). Unlike most common semiconductors, such as TiO_2 , which is active only in the near UV region due to its high bandgap value, 3.2 eV and 3.0 eV, for anatase and rutile, respectively, PCNs are active photocatalysts in the UV–vis region for a series of reactions as a result of its bandgap value (Ong et al., 2016; Teixeira et al., 2018).

Some studies previously reported the AMX degradation with the use of carbon nitrides, for example, Abazari and collaborators built heterojunctions combining Ni-Ti layered doubled hydroxide (LDH) nanoparticles and PCNs, for AMX degradation (Abazari et al., 2019). Mirzaei and collaborators fluorinated carbon nitrides (GF) synthesized from urea and grew *in situ* Fe_3O_4 nanoparticles, giving magnetic properties to the resulting heterostructured catalyst ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GF}$), for AMX photodegradation (Mirzaei et al., 2019). Gao and collaborators showed the AMX removal with $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{mesoporous } g\text{-C}_3\text{N}_4$ and in another study, Wang and collaborators evaluated the AMX photodegradation by the composite $\text{C}_3\text{N}_4/\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-G}$ (1:2) (Gao et al., 2020; Wang et al., 2017). In the works mentioned above, the authors focused on the approach of the AMX degradation under visible light irradiation with the use of hybrid catalysts based on carbon nitrides with metals in their structures. A very important work was published by Dou and collaborators that were the first to investigate AMX degradation using catalysts based on metal-free mesoporous carbon nitrides (MCN) (Dou et al., 2020).

In this work, a series of PCNs with controlled electronic and chemical properties, including the degree of defects, were prepared by using different precursors, melamine and thiourea, as well as a 1:1 mixture of these precursors. The PCN synthesized from thiourea presented 100 % of AMX removal in aqueous suspension using visible light. We assigned the higher photoactivity to the greater number of defects present in its structure with consequent improvement of electron-hole pairs separation efficiency.

2. Experimental section

2.1. Synthesis of photocatalysts

The materials CN-T, CN-M and CN-1M:1 T were synthesized in a Teflon reactor by heating of thiourea, melamine and 1:1 M ratio of thiourea:melamine, respectively, in 25 mL of deionized water. These suspensions were stirred for 10 min at room temperature and held at 90 °C under constant stirring for 4 h. Then, the reaction vessel was opened for evaporation of the water. The obtained solids were placed in a porcelain crucible, covered by a lid, placed in a muffle furnace and heated to 550 °C for 30 min with a rate of 10 °C min^{-1} . After complete cooling, the formation of light yellow solids was observed. (CN-T, yield: 9 %; CN-M, yield: 43 %; CN-1M:1 T; yield: 33 %).

2.2. Characterization of photocatalysts

Details of the characterization techniques of photocatalysts are shown in Supporting Information.

2.3. Photocatalytic experiments

Photocatalytic degradation tests of AMX were carried out with 30 mg of each catalyst added in 10 mL of a 50 mg/L AMX aqueous solution. It was used the AMX concentration of 50 mg/L to better analyze the AMX

photodegradation process and better evaluate the influence of the photocatalyst's defects. These solutions were kept under constant stirring for 90 min, pH about 6 and at a temperature-controlled thermostatic bath (20 °C) in the dark, in order to assure adsorption-desorption equilibrium. The choose of 90 min to the adsorption was used based in previous works of the literature (Abazari et al., 2019; Mirzaei et al., 2019; Gao et al., 2020; Wang et al., 2017). After this time, a 300 μL aliquot of each suspension was filtered with a 0.45 μm syringe filter and the filtrate was analyzed by high-performance liquid chromatography (HPLC). After, photocatalytic tests were performed under white LED lamp irradiation with a power of 150 W (16 mW cm^{-2} , calibrated by a Coherent Lasermate/D power meter) in a dark box. The reactions were monitored for 48 h.

The same tests were also carried out with simulation of direct sunlight using the SunTest CPS instrument coupled with Daylight reduced IR, ATLAS optical filter. For the SunTest solar simulator, the experiments programmed to an average global radiation $R_G = 268 \text{ W m}^{-2}$ in the xenon lamp emission range ($\lambda = 280\text{--}800 \text{ nm}$).

2.4. Analytical measurements and by-products identification

The products of the AMX degradation were quantified in a Shimadzu SIL-10AF Autosampler HPLC and identified with Electron Spray Ionization Mass Spectroscopy (ESI-MS) and Total Organic Carbon (TOC) analyzes.

In order to investigate the mechanism of photocatalytic reactions, Electron Paramagnetic Resonance (EPR) measurements of aqueous solutions containing different spin traps and CN-T sample were done. For the photocatalytic studies, spin traps were added to 2 mL of the aqueous suspension containing 10 mg of CN-T catalyst. The suspension was then illuminated by a white LED lamp (16 mW cm^{-2} , calibrated by a Coherent Lasermate/D power meter) under constant stirring. After different time intervals, 50 μL aliquots were filled into glass capillaries, sealed and analyzed by EPR inside a quartz tube (Wilmad Labglass). 10 mg of DMPO, TEMP (75 mg, 1 M), 150 mg of tiron and 60 mg of sodium oxalate were used in the experiments. The adducts were identified by EPR spectra simulations using the Easyspin[®] software (Stoll and Schweiger, 2006).

The detailed technical conditions of this part are shown in Supporting Information.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the synthesized nanostructures

The synthesized PCNs were characterized by elemental analysis (CHN). The obtained results, as well as the theoretical content value for graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) are shown in Table 1. From the values the presence of hydrogen is noticed in the synthesized PCNs, which are directly related to the presence of defects in the structures of these materials, corresponding to incomplete condensation of amine groups

Table 1
C, H, N and S contents obtained by elemental analyses for synthesized PCNs.

Materials	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	C/N (molar)
Theoretical value ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) (Cao et al., 2015)	39.00	0.00	61.00	0.00	0.75
CN-1M:1T	33.16 (\pm 0.04)	2.22 (\pm 0.04)	57.10 (\pm 0.08)	0.00 ^a	0.68
CN-M	33.95 (\pm 0.03)	1.92 (\pm 0.02)	59.00 (\pm 0.10)	0.00 ^a	0.67
CN-T	32.92 (\pm 0.01)	2.13 (\pm 0.07)	57.60 (\pm 0.20)	0.00 ^a	0.67

^a Measurements below the detection limit in the elemental analysis for sulfur.

(Cao et al., 2015). The greatest amount of hydrogen atoms was observed in materials produced using thiourea as the precursor, suggesting that these samples contain a larger number of structural defects that may be beneficial to the photocatalytic activity (Cao et al., 2015). Interestingly, the results for sulfur in the elemental analyses were below the detection limit for this analysis, indicating that, if present, sulfur is in trace amounts. Consequently, sulfur is not related to the defects in the structure of materials. It was observed that all synthesized PCNs have a C/N molar ratio lower than the ideal molar ratio for $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Obtaining ideal $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with C/N molar ratio 0.75, completely graphitic form, is not trivial (Cao et al., 2015). In general, all synthesized PCNs had lower percentages of carbon and nitrogen when compared to the ideal $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Powder X-ray diffraction pattern is generally used to determine the phase of carbon nitrides (Cao et al., 2015; Miller et al., 2017). Comparing the experimental diffractograms obtained for the PCNs (Fig. 1a) it was observed that the diffraction patterns of these materials have peaks at 13.0° and 27.4° , which are characteristic of polymeric carbon nitrides (Cao et al., 2015). The first peak, at 13.0° , corresponds to the (100) diffraction plane, which is characteristic of the heptazine units (C_6N_7) extended in the plane (spacing 6.91 Å). The second peak, at 27.4° , corresponds to the (002) diffraction plane characteristic of graphite materials and is related to the π - π stacking of the heptazine rings (3.20 Å spacing), that is, the interlayer stacking of aromatic systems (Cao et al., 2015; Teixeira et al., 2018; Miller et al., 2017).

The peak at 27.4° was used to estimate the average crystallite size of the synthesized materials, by Scherrer equation (Eq. S1). The parameters used and the obtained values are shown in Table S1. It was observed that the CN-M material has the smallest Full Width at Half Maximum (FWHM) among the synthesized materials, which is associated with the larger size of crystallite (5.63 nm) and consequently with the higher crystallinity of this material. It was also observed that CN-1M:1T and the CN-T materials have the same FWHM of the peak at 27.4° , which is associated with the smaller crystallite size (4.62 nm) and consequently indicating lower crystallinity. The fact that materials synthesized from

melamine have better crystallinity than materials synthesized from thiourea was previously reported by (Wang et al. (2015)) In addition, the average crystallite size values obtained for all materials are between 4 and 6 nm, which is in agreement with literature (Svoboda et al., 2018).

All Fourier-transform infrared (FTIR) spectra (Fig. 1b) for PCNs show the same pattern characteristic of carbon nitrides, observed in literature (Table S2) (Xia et al., 2017; Xu et al., 2013). The bands obtained close to 3300 cm^{-1} are attributed to the O—H stretch of water molecules present in the material structures. In the absorption range of region between 3170 and 3000 cm^{-1} the various modes of vibration of the N—H bond are located, which implies the existence of non-condensed amino groups ($=\text{NH}$ and/or $-\text{NH}_2$) on the surface of the materials (Xia et al., 2017; Zhu et al., 2015). In the region between 1650 and 1200 cm^{-1} are located the bands corresponding to the heptazine ring stretching (C—N and $\text{CN}=\text{N}$). Bands at approximately 1630 and 1560 cm^{-1} are attributed to the $\text{C}=\text{N}$ stretch, while the other bands at approximately 1450 , 1315 , 1230 and 1200 cm^{-1} correspond to the C—N heterocycle stretch (Xu et al., 2013; Zhu et al., 2015; Su et al., 2015). All spectra show a sharp and strong band at 804 cm^{-1} that corresponds to the characteristic breathing mode of the triazine ring of condensed CN heterocyclic units (Xia et al., 2017; Xu et al., 2013). From the FTIR spectra, it was not possible to verify any significant difference in the bands of the prepared materials. The fact that different precursors for carbon nitride preparation have no significant influence on the infrared spectrum was also reported by Yu et al. (Zhu et al., 2015).

Raman spectroscopy has been widely employed in the studies of graphite and graphite-like materials. Fig. 1c exhibits the spectra of PCNs obtained with 1064.0 nm laser line. The spectra of the different samples are very similar, however, some small differences can be observed for broad bands located higher than 1400 cm^{-1} . For comparison purposes, the FTIR spectra are presented (Fig. S1). All strong bands observed in the IR spectra present smaller intensity in the Raman spectra and the other way around is true. This strongly confirms that PCN structures have regular s-triazine rings and the D_{3h} symmetry is mostly conserved.

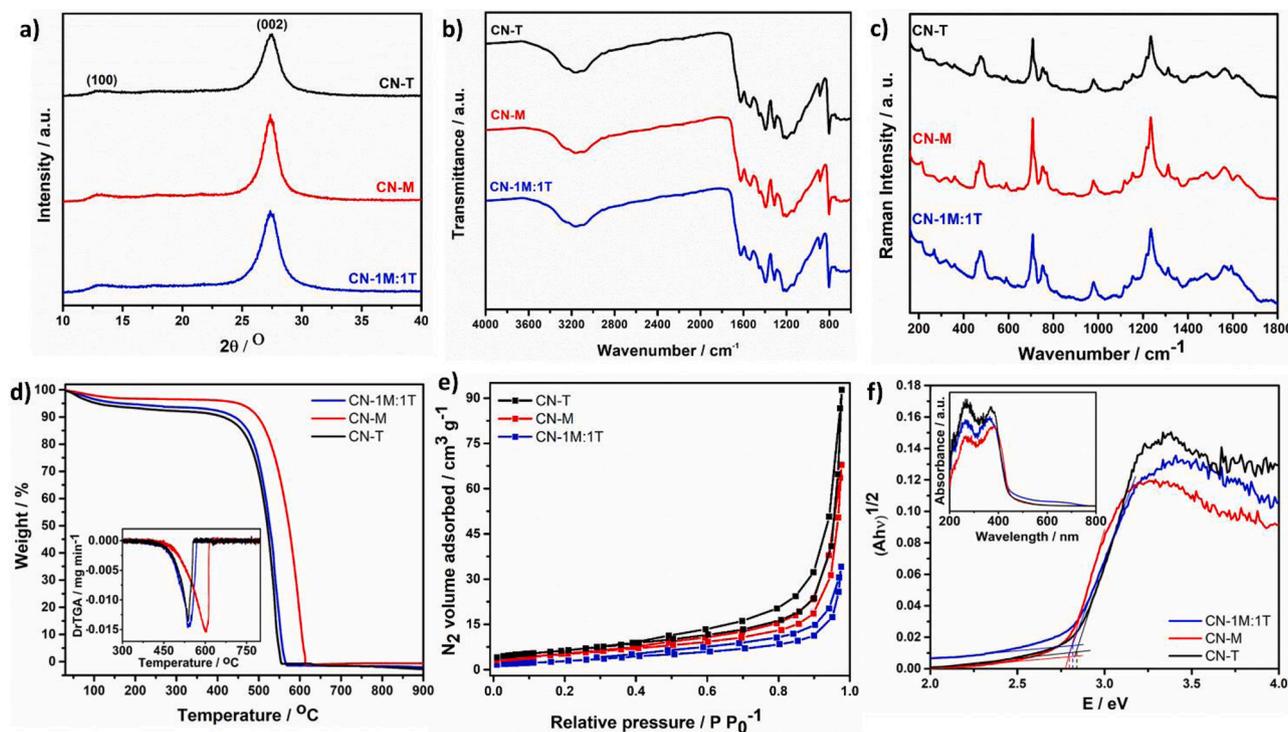


Fig. 1. a) XRD patterns, b) Infrared spectra and c) FT-Raman spectra of the synthesized PCNs. d) TG curves of the synthesized materials performed in dynamic synthetic air atmosphere (50 mL min^{-1}) in alumina crucible with $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ heating ratio. Highlighted are the DTG curves of the synthesized materials. e) Nitrogen adsorption-desorption isotherms for the CN-1M:1T, CN-M and CN-T synthesized samples. f) Bandgap obtained from the graph of $(A h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$. Inset: Diffuse reflectance spectra in the UV–vis region of synthesized PCNs.

Table S2 compares the data obtained in this work and those reported in literature. The bands at 707 and 980 cm^{-1} obtained in the Raman spectra with 1064 nm excitation can be assigned to triazine breathing modes according to literature (Quirico et al., 2008). By comparison, the Raman data of PCNs show the resonance Raman effect. For excitation using ultraviolet laser lines, the broad bands related to D and G-like bands of graphite are enhanced, as can be seen in Table S2. However, for excitation at 514.5 and 1064 nm the spectra are very similar and sharper bands dominate the spectra. Probably in this condition, they are in resonance (or off-resonance of graphitic structures) with triazine rings. Considering this point, we propose to assign some bands observed with 1064 nm excitation to $\nu\text{C}=\text{N}$ and $\nu\text{C}-\text{N}$ modes. Another interesting point is the shift of bands related to triazine ring breathing mode as a function of the laser line wavelength. Probably this behavior is associated to resonance of triazine rings with different conjugation lengths, this phenomenon is known as Raman dispersion (do Nascimento et al., 2007; do Nascimento and Pradie, 2016). Evidently, more studies will be necessary to understand all the vibrational bands of PCNs; the main difficulty is to circumvent the strong fluorescence in Raman spectra obtained with laser lines in the visible spectral range.

Fig. 1d shows the TG and DTG curves obtained for the synthesized materials carried out in synthetic air atmosphere. Overall, the materials showed good thermal stability up to $\sim 410^\circ\text{C}$, which is characteristic of PCNs. A small mass loss was observed at the beginning of all curves that are related to the presence of moisture in the PCNs structure. The greatest weight loss, in the range from 450 to 620 $^\circ\text{C}$, is attributed to the decomposition of the PCNs (Cao et al., 2015; Su et al., 2014). TG measurements were also made in N_2 atmosphere (Fig. S2) and the curve profiles obtained were similar to the curve profiles in air, however, showing a loss of mass at slightly higher temperatures. This similarity suggests that synthesized PCNs have good thermal stability and are low oxygen actives, corroborating with the data previously reported in literature (Zhu et al., 2014).

The results obtained from the TG curves showed that the materials present significant differences in their structures, which corroborate with the fact that PCNs produced from melamine are generally more thermally stable and graphitic than PCNs produced from thiourea. On the other hand, the materials obtained from thiourea have a more defective structure, which results in less thermal stability. The materials CN-T and CN-1M:1T have very close thermal stabilities, showing the effect of thiourea on the formation of less organized structures. These results are consistent with the XRD and elemental analysis. Ong and collaborators reported that more crystalline materials gave rise to more graphitized structures and, consequently, better thermal stability than materials with more defects in their structures (Ong et al., 2016).

The BET surface area of the CN-T sample was the largest among the synthesized samples with 22.9 m^2g^{-1} (Fig. 1e and Table S3). For the samples CN-M and CN-1M:1T the BET surface areas were 18.6 m^2g^{-1} and 10.9 m^2g^{-1} , respectively. All the samples display BET surface areas in the same range. The corresponding pore size distribution measure by BJH distribution (Table S3) showed that the samples pore size is very similar to a value around 35 Å, which indicates the presence of mesoporous structure in the synthesized samples. The shape of the isotherm is a function of the porous-type structure. For the synthesized materials, the isotherms are of type IV, characteristic of mesoporous materials, with hysteresis presenting H3-type loop (Wang et al., 2015).

In the UV-vis diffuse reflection spectra (Fig. 1f - insert), it was observed an absorption in the visible region close to 450 nm. The PCNs present maximum absorption values in the visible region of 457 nm, 454 nm and 449 nm for CN-M, CN-1M:1T and CN-T, respectively. Although the differences among the absorption maximums are small, the absorption shifts are directly related to the color of the material obtained, with the CN-M material showing the most intense yellow color and the CN-T material presenting the palest yellow color. These data are in agreement with the bandgap values obtained for these materials (Fig. 1f) which were calculated using the Kubelka-Munk function (Yang and

Miklavcic, 2005). It was observed that CN-M material has the lowest bandgap value, 2.79 eV, followed by CN-1M:1T with 2.81 eV, and CN-T with 2.84 eV, this latter presenting the highest bandgap value of the synthesized materials. The bandgap values obtained for the synthesized materials are typical of carbon nitride, around 2.7 eV (Cao et al., 2015; Teixeira et al., 2018). The fact that different precursors produce changes in the maximum absorption values of carbon nitrides are in agreement with the literature (Wang et al., 2015; Li et al., 2018).

The normalized PL spectra of the powders at room temperature, as shown in Fig. S3, present very similar aspects, indicating that their final molecular structures must have similar conformation characters, independently of the initial precursor compound. However, the CN-T sample showed the lower quantum efficiency in the PL analyses, among the synthesized samples, around 2.68 % and the materials CN-M and CN-1M:1T showed quantum efficiencies of 5.78 % and 3.47 %, respectively. These results suggest that the CN-T sample presents the lowest recombination rate for the e^-/h^+ pairs, in which the irradiation light generated the electrons that are trapped in the material defects (Wang et al., 2015).

TEM images showed that the synthesized PCNs, in general, differ in the 2D morphology and are not very bulky, with few layers stacked (Fig. 2). It was also observed that the materials made from thiourea as a precursor present less organized layers (Fig. 2e and f). The CN-M material (Fig. 2c and d) presented the highest crystallinity of the synthesized materials and it is possible to observe some fringe patterns in the high-resolution image (Fig. 2d). These results are in according to the elementary CHN, XRD and thermogravimetric analyses obtained from these materials. In order to understand the layers stacking characteristics of the obtained PCNs, thickness maps of these materials were made (Figs. S4, S5 and S6). Images were taken with the full beam intensity, filtered images using elastic scattering and the thickness map. In general, the materials present few layers. It was also observed that the edges and folds of the layers are thicker than the smooth parts of them.

3.2. Photocatalytic performance

The characterizations of the synthesized materials, in summary, shown that they have different degree of crystallinity (CN-M > CN-1M:1T = CN-T), thermal stability (CN-M > CN-1M:1T = CN-T), specific surface area (CN-T > CN-M > CN-1M:1T), bandgap values (CN-T > CN-1M:1T > CN-M) and recombination rate of the e^-/h^+ pairs (CN-M > CN-1M:1T > CN-T). In order to evaluate how the characteristics of these materials affect the photocatalytic properties, the materials were tested for photocatalytic AMX degradation.

The photocatalytic activities of synthesized PCNs were evaluated by AMX degradation in aqueous suspension under visible light irradiation. First, the AMX adsorption was evaluated keeping the reaction without irradiation (in the dark) during 90 min. For all the different catalyst materials, it was observed that there was some significant adsorption, ranging from 11 to 15%. All the samples display adsorption capacities in the same range, which was expected once they have similar BET surface areas. After that, the AMX photodegradation was evaluated for 48 h under white light illumination, as shown in Fig. 3a. In general, all three catalyst materials had a better AMX photodegradation profile than the blank reaction (sample with only AMX solution exposed to visible light). In addition, tests were performed with the materials synthesized under the same conditions, however, in the absence of light (Fig. S7), in order to assess whether the light actually influences the AMX decomposition. It was observed that in the dark, after 48 h of the reaction, the sample CN-T exhibit AMX removal around 17 %. The other samples, CN-1M:1T and CN-M, showed removal of only 6 % and 5 %, respectively. These data corroborate the fact that light is effectively promoting the AMX degradation.

Among the materials used as catalysts, the most efficient for AMX photodegradation was CN-T, with 100 % degradation after 48 h of exposure, followed by CN-M and CN-1M:1T materials with

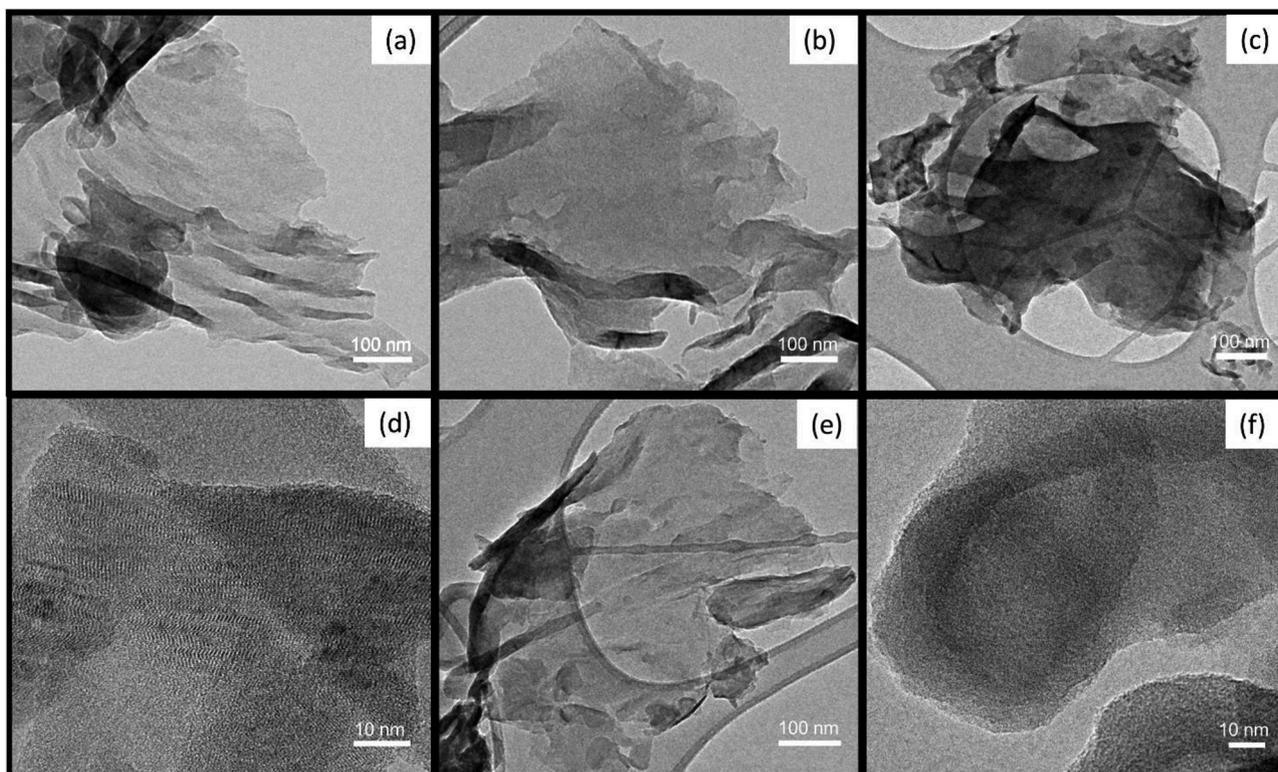


Fig. 2. TEM images for the PCNs. a and b) CN-1M:1T, c and d) CN-M, e and f) CN-T.

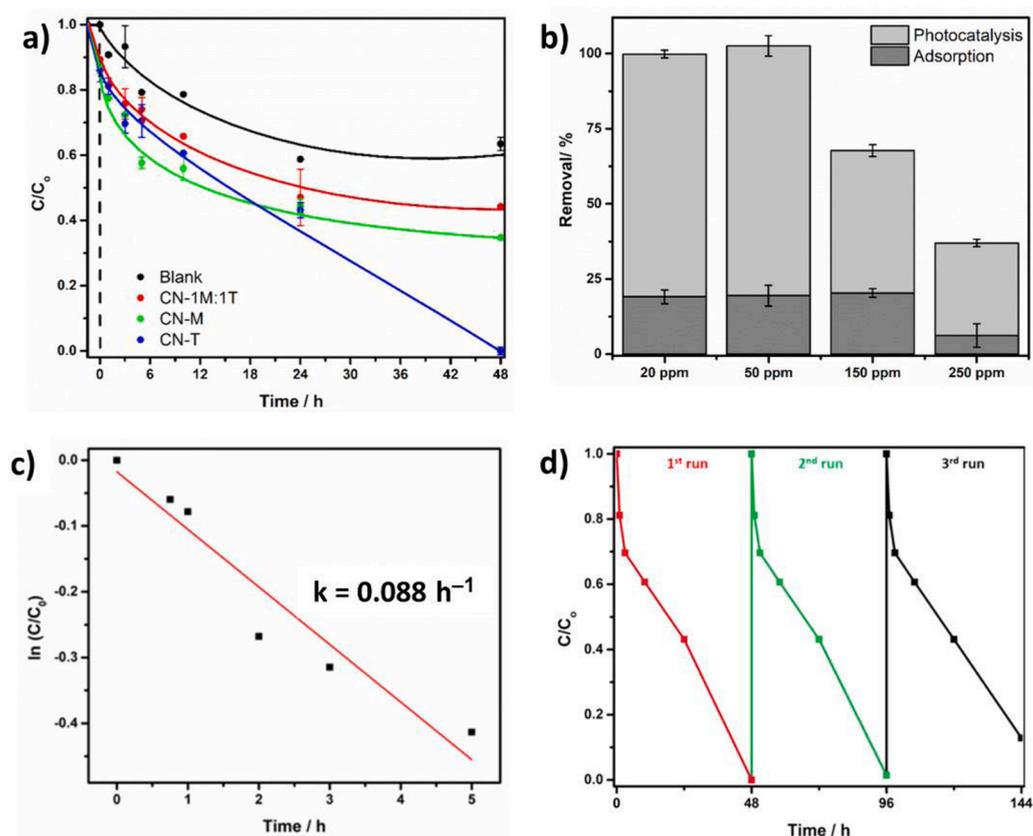


Fig. 3. a) AMX degradation as a function of exposure time under white LED lamp irradiation promoted by the CN-1M:1T, CN-M and CN-T synthesized samples using a 50 mg/L AMX solution. b) Activities of the CN-T catalyst at different AMX concentrations. c) Pseudo-first-order kinetics curves of AMX degradation by CN-T. d) Stability studies on photocatalytic degradation of AMX solution by the CN-T sample.

approximately 65 % and 56 %, respectively. Despite the complete AMX photodegradation spent 48 h (half-time period for the degradation is 18 h), the initial rate of AMX degradation in mg for the first one hour per gram of catalyst ($\text{mg h}^{-1} \text{g}^{-1}$) for CN-T is $317 \text{ mg h}^{-1} \text{g}^{-1}$, which is quite competitive comparing to others reported in literature (Gao et al., 2020; Wang et al., 2017; Dou et al., 2020). Furthermore, an explanation for the long reaction time is the irradiation source used in photocatalytic experiments that was a white LED lamp with a power of 150 W (16 mW cm^{-2}), which possesses a spectrum poorly optimized for carbon nitride.

In addition, the activity of the CN-T catalyst at different AMX concentrations was realized to evaluate the maximum adsorption capacity of this material and it was found that it shows better AMX degradation activity for solutions up to 50 mg/L (Fig. 3b). The model that best suits for the kinetics of AMX degradation with CN-T catalyst was the pseudo-first-order model: $-\ln(C/C_0) = kt$, where k (h^{-1}) is the first-order degradation rate constant, C_0 and C are the initial and remaining AMX concentration at time t . As shown in Fig. 3c, the degradation rate constant for the CN-T catalyst is 0.088 h^{-1} .

According to the characterization of the synthesized materials, thiourea source contributed to the formation of more defective materials than melamine. The photocatalytic tests for the amoxicillin degradation under visible light irradiation showed that CN-T material has better efficiency, which is directly related to the greater number of defects present in its structure.

The photodecomposition involves several steps, including light absorption, electron-hole pair (e^-/h^+) formation, reagent adsorption, charge separation and charge transfer (Ong et al., 2016). We attribute the higher efficiency of CN-T material in AMX photodecomposition process to a better charge separation and limited e^-/h^+ pair recombination, in agreement with PL measurements, due to the presence of a higher number of defects. Some studies previously reported in literature show that defects in semiconductors can serve as active sites for reagent molecules and can help delay the recombination of electron-hole pairs. In addition, defects can introduce additional absorption bands in between the valence band (VB) and conduction band (CB) shifting photocatalytic activity to longer wavelengths (Chen et al., 2011; Lau et al., 2015; Cui et al., 2016; Tay et al., 2015). On the other hand, extreme defects can injure the transport and separation of the charge resulting in low photocatalytic activity (Ong et al., 2016). Cui and collaborators showed in their work that a minimum amount of amino groups related to defects in the carbon nitride structure was advantageous to increase the surface activity of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, exhibiting better interactions with the molecules of reagents (Cui et al., 2016). In another study, Tay and collaborators reported the synthesis of novel defect engineered $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets. The authors showed that the material with the highest number of defects in its structure presented lower electron-hole pairs recombination and better charge separation. This resulted in higher photocatalytic activity, improvement of optical absorption in the visible spectral range, and higher surface area (Tay et al., 2015).

Important factors must be considered for the practical application of photocatalysts such as their recyclability and stability after successive cycles. As shown in Fig. 3d, after three successive cycles of 48 h there was only a 13 % decrease in the photocatalytic activity of CN-T material, suggesting that this material has excellent photocatalytic stability. This loss on the reuse of material can be caused by the presence of by-products that remain adsorbed on the surface. However, the material is thermally very stable and a possible way to regenerate it would be by calcination at high temperatures (e.g. 400°C). In addition, the XRD pattern for the material after cycles is essentially the same as the material before reuse (Fig. S9). For the fresh CN-T sample, before reuse, the FWHM value is 1.85° and for recycle CN-T sample, after reuse, it is 1.96° . Despite that the recycle CN-T sample has its crystallinity slightly lower than the fresh CN-T sample, it keeps most of its structural integrity, indicating that the CN-T chemical structure has considerable stability.

AMX degradation tests were also evaluated under simulated sunlight

promoted by the CN-T catalyst. As expected during the adsorption time in the dark less than 15 % of the AMX was removed (Fig. S10) and it was observed that there was no significant adsorption for this sample after 90 min without irradiation (in the dark). AMX degradation under simulated sunlight by the CN-T catalyst was more efficient, with 100 % removal, in half the time spent for tests under visible LED light irradiation (16 mW cm^{-2}), as shown in Fig. S10. An explanation for the best result of this test is that it has an emission range in the UV region, which is more effective in the photodecomposition of molecules. Furthermore, this result shows that low-cost, metal-free PCN catalyst has great potential to be applied in industrial applications using only solar light as the irradiation source.

Dou and collaborators also focused on AMX photodegradation, under visible light with the use of metal-free mesoporous carbon nitrides (MCN). MCN was synthesized using melamine and HCl as precursors. The authors observed in a first part of the work to enlighten the influence of the catalyst in the real water bodies that with a visible light source of 300 W xenon lamp, 100 mL an AMX solution concentration of 2 mg/L and with the use of 100 mg of MCN, after one hour of reaction, the MCN was able to degrade 90 % of AMX. Tests to elucidate the effect of MCN degradation at different initial AMX concentrations have been carried out and it has been observed that as the AMX concentration increases the catalyst efficiency decreases. For example, with a 10 mg/L AMX aqueous solution under the same conditions of reaction, after one hour, the degradation is 40 %. In addition, in the second part of the work they used a 20 mg/L AMX solution to analyze the degradation process, there was an AMX degradation rate of about 60 % after two hours (Dou et al., 2020). The amounts of AMX photodegraded by the authors are 0.2 mg and 2 mg in 100 mL of an initial AMX solution concentration of 2 mg/L and 20 mg/L, respectively. In our work, 10 mL of 50 mg/L initial AMX solution, that means an amount of 0.5 mg of AMX, 30 mg of metal-free carbon nitride and a white visible light source (16 mW cm^{-2}) were used and we obtained a result of 100 % AMX degradation after 48 h of reaction. Furthermore, it was also observed that with a simulation of sunlight this same reaction has its time reduced to 24 h. Dou and collaborators also evaluated the TOC analysis of their reaction and the result showed 25 % of AMX mineralization, which is a comparable result to that obtained in the present work (34 %, Table S4) (Dou et al., 2020).

Since 34 % of AMX was mineralized, ESI-MS analysis was applied to detect degradation subproducts. The ESI-MS spectrum showed intense signals at m/z 432, m/z 375, m/z 157 and m/z 99 (Fig. S11). Fig. 4 and Eq. S2 show our proposed mechanism route to understand the presence of signals from protonated species in the spectrum. Initially, the signal at m/z 432 can be obtained by hydrolysis of the beta-lactam ring in AMX structure, followed by the oxidation of three of its aromatic hydrogens. This generated species undergoes a decarboxylation followed by an oxidation of the adjacent carbon yielding the species at m/z 375. The hydrolysis of the amide group of specie at m/z 375, followed by oxidation produces a carboxylic acid and an amide, corresponding to the aromatic and the thiazolidine ring portion, respectively. The carboxylic acid species at m/z 233 after successive oxidations and decarboxylation results in the mineralization of this portion. The thiazolidine portion at m/z 177 undergoes successive oxidations, hydrolyzes and decarboxylations producing the protonated sulfonic acid at m/z 157 and sulfuric acid at m/z 99.

In order to further investigate the photocatalytic mechanism involved in AMX degradation, *in-situ* EPR analyses allied with the spin trapping method were carried on. The spin trap 5,5-dimethyl-1-pyrroline *n*-oxide (DMPO) was used to identify reactive oxygen species (ROS) generated during white light illumination. The EPR spectrum shown in Fig. S12 presents the signals of two different DMPO spin adducts: $\text{DMPO}^*/\text{O}^-\text{H}$ and DMPO^* . The EPR spectrum of the first adduct (blue, Fig. S12) is characterized by the hyperfine (hf) interaction of the electronic spin $S = 1/2$ with the nuclear spin $I = 1$ of ^{14}N and one more with the nuclear spin $I = 1/2$ of ^1H with the same interaction ($a_{\text{N}} = a_{\text{H}(\beta)} = 14.9 \text{ G}$) (Zhao et al., 2001). The EPR spectrum of the second DMPO adduct (magenta, Fig. S12) is due to the deprotonated form of DMPO

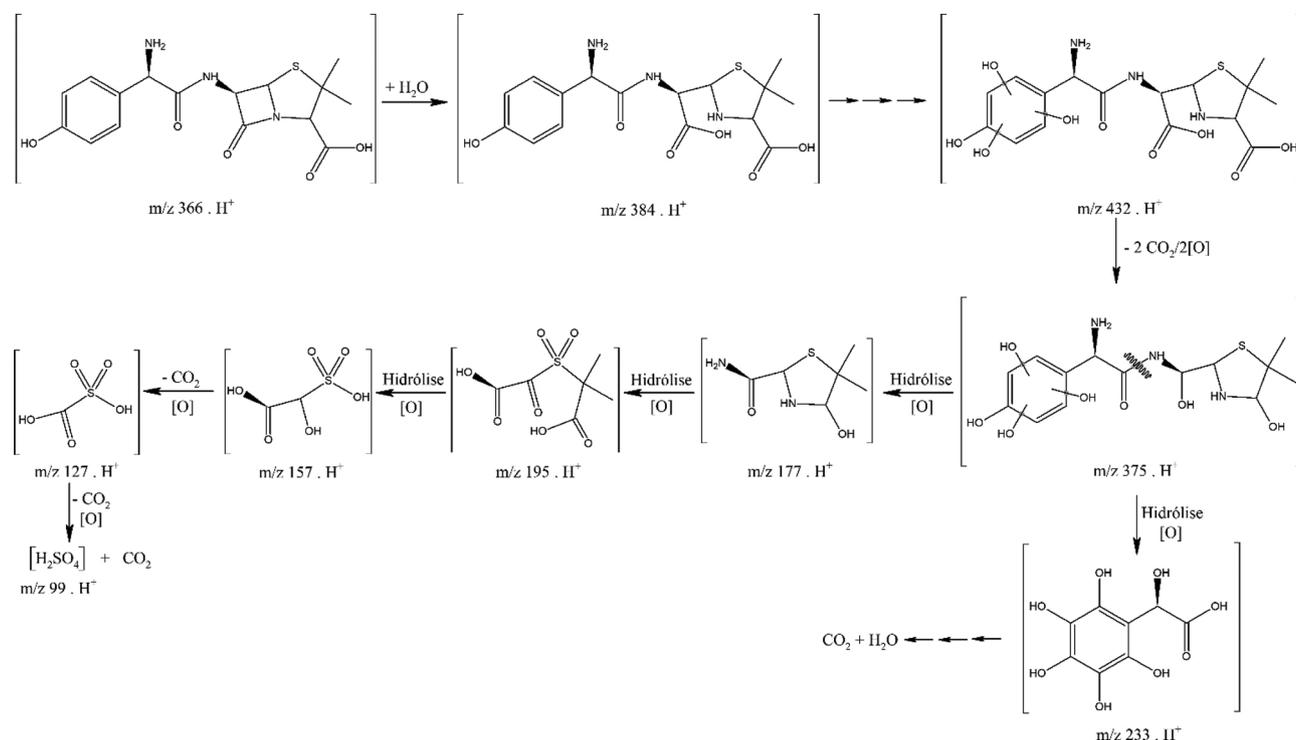


Fig. 4. Schematic diagram of the proposed photocatalytic AMX degradation under visible light after 48 h with the CN-T catalyst.

molecule resulting in a triplet spectrum originating from the hf interaction between the electronic spin and the nuclear spin of ^{14}N ($a_{\text{N}} = 14.6$ G) (Bilski et al., 1996). Fig. 5a shows the time evolution of the EPR spectra with illumination. While the EPR signal intensity of the DMPO*/O'H adduct remained practically constant, the signal of DMPO* adduct showed a steady growth under illumination. These results suggest that either the illumination is causing direct photolysis of the DMPO

molecule giving rise to the DMPO* adduct, or other ROS such as singlet oxygen, $^1\text{O}_2$, are causing the deprotonation of the spin trap.

Although DMPO spin trapping experiments did not reveal the formation of DMPO adducts specific for superoxide radicals, which would be expected when doing photocatalysis with semiconductor particles by transfer of electrons to molecular oxygen, we used an indirect method with 2,2,6,6-tetramethylpiperidinol (TEMP) spin trap. TEMP is a spin

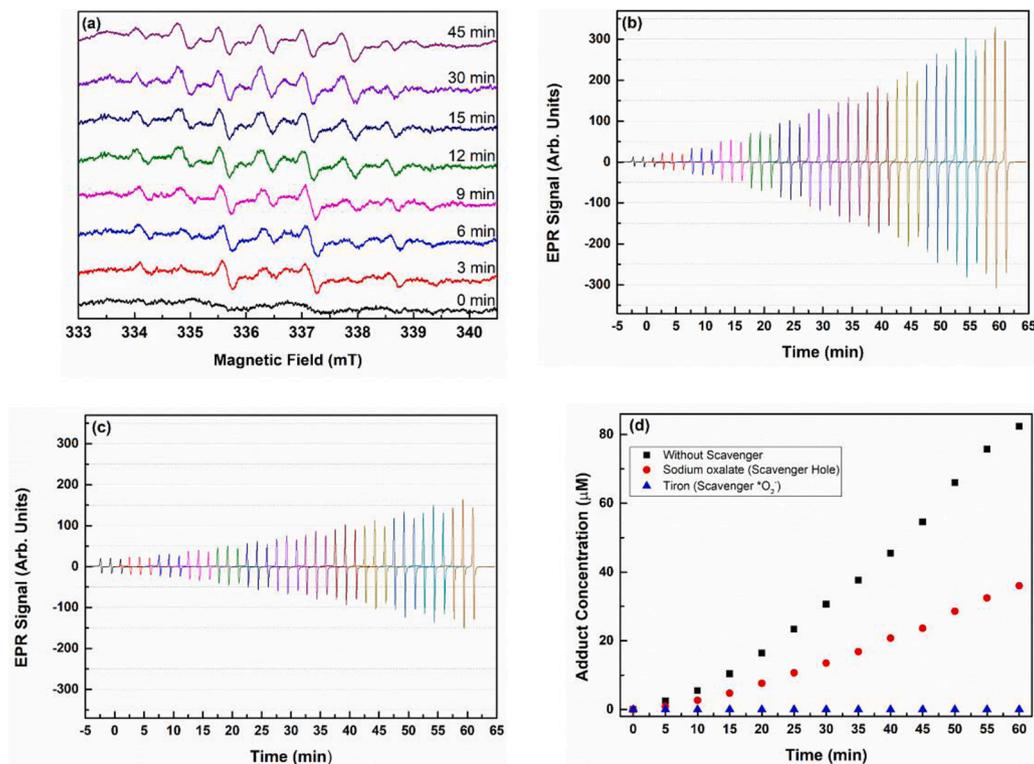


Fig. 5. a) EPR spectra of DMPO spin adducts at different illumination time intervals. b) EPR spectra of TEMP adducts as a function of illumination time for an aqueous suspension containing 10 mg of CN-T and TEMP (1 M) and c) the same as for (b) but in the presence of hole scavenger sodium oxalate. d) Quantified TEMP spin adduct concentration as a function of illumination time: black symbols from the EPR spectra of (b), red symbols from the EPR spectra of (c) and blue symbols in the presence of superoxide scavenger tiron (4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid disodium monohydrate).

trap that has singlet oxygen specificity (Koppenol and Butler, 1977), $^1\text{O}_2$, which after capture transforms into the very stable free radical TEMPOL. Because superoxide radical frequently decays to singlet oxygen this methodology is justified. The EPR spectrum of TEMP adduct, TEMPOL, is a characteristic triplet spectrum caused by hf interaction between the electronic spin $S = \frac{1}{2}$ and the nuclear spin $I = 1$ of ^{14}N nucleus with hf constant $a_{\text{N}} = 15.8$ G. Due to the high stability of TEMP adduct it can securely be quantified by double integration of the EPR spectra and comparison to sample containing a known concentration of TEMPOL (1 mM). The spin trapping experiment was done as before, substituting DMPO with TEMP (1 M).

Fig. 5b shows the time evolution of EPR spectra of TEMP adduct for an aqueous suspension containing CN-T catalyst sample for white light illumination. On the other hand, Fig. 5c presents the same experimental analysis in the presence of hole scavenger sodium oxalate. Fig. 5d shows the quantified EPR signals of Fig. 5b (black), Fig. 5c (red) and also the experiment was done in the presence of superoxide radical scavenger tiron (4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid disodium salt monohydrate). The reaction kinetics of singlet oxygen capture, evidenced in the EPR spectrum (black symbols, Fig. 5d) indicates that the formation of $^1\text{O}_2$ is a consequence of a secondary reaction in addition to autocatalytic formation reaction (Plasson et al., 2011). When adding tiron, a known superoxide scavenger, the singlet oxygen formation was completely suppressed (blue symbols, Fig. 5d) and in the presence of hole scavenger sodium oxalate (red symbols, Fig. 5d) singlet oxygen formation was reduced.

From these results, we can conclude that the dominant photocatalytic process by CN-T under white visible light is due to a classic single semiconductor-based mechanism as expected for semiconductor particles by transferring electrons and holes. The electrons forming superoxide radicals by transferring electrons excited into the conduction band of CN-T to molecular oxygen (Fig. 6), which seems to be the most relevant path, as evidenced by the photocatalytic tests with scavengers (Fig. 5d). Hydrogen peroxide previously formed from the photocatalytic conversion of H_2O and O_2 is also a potential acceptor of the electrons, generating hydroxyl radicals (Cai et al., 2019). On the other hand, holes excited into the valence band of CN-T are also participating in the photocatalytic process, probably by oxidizing H_2O_2 forming radicals or oxidizing directly the AMX and its derivatives.

This work brings important finds about the use of PCNs as a photocatalyst to environmental remediation. It is widely reported in the literature that sulfur doping of PCNs improves their activity in photodegradation reaction, however, we demonstrated here that it might not be the only important influence on PCN synthesized using thiourea as precursors. Our CN-T sample synthesized using thiourea regardless that did not evidence sulfur doping, it presented a superior activity. The complete characterization of this sample suggests that this higher activity is associated with its higher degree of defects. It is worthy to

highlight that the CN-T was significantly active for AMX photodegradation under visible light, since all of the photocatalytic experiments were performed using a LED light (UV-free) and a solar simulator. Furthermore, many strategies can be employed in order to optimize CN-T photocatalytic activity, especially in terms of guarantee charge separation of electron and holes and inhibit recombination, for example by preparing hybrids with metallic nanoparticles.

4. Conclusions

In this study, the structural defects of metal free PCNs were controlled by thermal polycondensation reactions using melamine and thiourea as precursors to obtain three different PCNs. Thiourea source contributed to the formation of more defective materials than melamine. By controlling the structural defects, the electronic, morphological and chemical properties were modified. The photocatalytic tests for the amoxicillin degradation under visible light irradiation showed that CN-T material has better efficiency, which is directly related to the greater number of defects present in its structure, that can help in the separation of electron-hole pairs. It was identified that the dominant photocatalytic process by CN-T under white light is due to a classic single semiconductor-based mechanism as expected for semiconductor particles by transferring electrons and holes. Superoxide radicals are formed by the transfer of excited electrons from the conduction band of CN-T to molecular oxygen, which seems to be the most relevant path. It also can be transferred to H_2O_2 produced from H_2O and O_2 leading to hydroxyl radicals. On the other hand, holes excited into the valence band of CN-T are also participating in the photocatalytic process, probably by oxidizing H_2O_2 forming radicals or oxidizing directly the AMX and its derivatives. This result shows that the low-cost and metal-free PCN catalyst has great potential to be applied in industrial applications using only solar light as the irradiation source.

Authors contributions

Ingrid F. Silva: Participated in the idea and elucidation of this work as well as of the article writing. Further, interpreted of the XRD patterns and the estimate of the average crystallite size by Scherrer equation of the synthesized materials, of the TEM images and TOC analyzes. Additionally, performed and interpreted of the infrared spectra, thermogravimetric analysis, nitrogen adsorption-desorption isotherms, diffuse reflectance spectra in the UV-vis region, bandgap obtained from the graph of $(\text{Ah}\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ and the all performance of AMX photodegradation by synthesized materials under white light.

Ivo F. Teixeira: Participated in the idea, elucidation and orientation of this work as well as of the article writing.

Regiane D. F. Rios: Participated in the all performance of AMX photodegradation by synthesized materials under white light.

Gustavo M. do Nascimento: Participated in the performed and interpreted of the Raman spectroscopy, as well as of the article writing.

Idefonso Binatti: Participated in the performed and interpreted of the Electron Spray Ionization Mass Spectroscopy (ESI-MS), as well as of the article writing.

Henrique F. V. Victória and Klaus Krambrock: Participated in the performed and interpreted of the Electron Paramagnetic Resonance (EPR), as well as of the article writing.

Luiz A. Cury: Participated in the performed and interpreted of the photoluminescence (PL) analyzes, as well as of the article writing.

Ana Paula C. Teixeira: Participated in the idea, elucidation and orientation of this work as well as of the article writing.

Humberto O. Stumpf: Participated in the idea, elucidation and orientation of this work as well as of the article writing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial

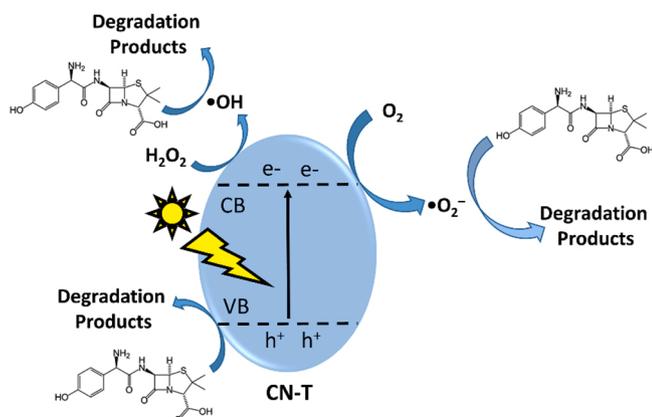


Fig. 6. Mechanism for AMX photodegradation by the synthesized CN-T.

interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors thank the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Processes 423196/2018-9 and 405992/2016-5), the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (Processo 2017/50118-9) and the Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Midas (INCT Midas) for financial support. The authors would like to thank the Microscopy Center at UFMG for the microscopy images and the Central Multi-usuários-UFABC for the FT-Raman measurements.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123713>.

References

- Abazari, R., Mahjoub, A.R., Sanati, S., Rezvani, Z., Hou, Z., Dai, H., 2019. Ni-Ti layered double Hydroxide@Graphitic carbon nitride nanosheet: a novel nanocomposite with high and ultrafast sonophotocatalytic performance for degradation of antibiotics. *Inorg. Chem.* 58, 1834–1849. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02575>.
- Bilski, P., Reszka, K., Bilska, M., Chignell, C.F., 1996. Oxidation of the spin trap 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide by singlet oxygen in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* 118, 1330–1338. <https://doi.org/10.1021/ja952140s>.
- Cai, J., Huang, J., Wang, S., Iocozzia, J., Sun, Z., Sun, J., Yang, Y., Lai, Y., Lin, Z., 2019. Crafting mussel-inspired metal nanoparticle-decorated ultrathin graphitic carbon nitride for the degradation of chemical pollutants and production of chemical resources. *Adv. Mater.* 31, 1–11. <https://doi.org/10.1002/adma.201806314>.
- Cao, S., Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., 2015. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride. *Adv. Mater.* 27, 2150–2176. <https://doi.org/10.1002/adma.201500033>.
- Chen, X., Liu, L., Yu, P.Y., Mao, S.S., 2011. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. *Science* 331, 746–750. <https://doi.org/10.1126/science.1200448>.
- Colombari, F.M., da Silva, M.A.R., Homsí, M., Souza, B.R.L., Araujo, M., Francisco, J.L., Silva, G.T.S.T., Silva, I.F., de Moura, A.F., Teixeira, I.F., 2020. Graphitic carbon nitrides as platforms for single-atom photocatalysis. *Faraday Discuss.* <https://doi.org/10.1039/c9fd00112c>.
- Cui, Y., Zhang, G., Lin, Z., Wang, X., 2016. Condensed and low-defected graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* 181, 413–419. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.018>.
- do Nascimento, G.M., Pradie, N.A., 2016. Deprotonation, Raman dispersion and thermal behavior of polyaniline-montmorillonite nanocomposites. *Synth. Met.* 217, 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.03.016>.
- do Nascimento, G.M., Kobata, P.Y.G., Millen, R.P., Temperini, M.L.A., 2007. Raman dispersion in polyaniline base forms. *Synth. Met.* 157, 247–251. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2007.02.003>.
- Dou, M., Wang, J., Gao, B., Xu, C., Yang, F., 2020. Photocatalytic difference of amoxicillin and cefotaxime under visible light by mesoporous g-C₃N₄: mechanism, degradation pathway and DFT calculation. *Chem. Eng. J.* 383, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123134>.
- Gao, B., Wang, J., Dou, M., Xu, C., Huang, X., 2020. Enhanced photocatalytic removal of amoxicillin with Ag/TiO₂/mesoporous g-C₃N₄ under visible light: property and mechanistic studies. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27, 7025–7039. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07112-8>.
- Koppenol, W.H., Butler, J., 1977. Mechanism of reactions involving singlet oxygen and the superoxide anion. *FEBS Lett.* 83, 1–6. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(77\)80628-5](https://doi.org/10.1016/0014-5793(77)80628-5).
- Lau, V.W.H., Mesch, M.B., Duppl, V., Blum, V., Senker, J., Lotsch, B.V., 2015. Low-molecular-weight carbon nitrides for solar hydrogen evolution. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 1064–1072. <https://doi.org/10.1021/ja511802c>.
- Li, L., Cruz, D., Savateev, A., Zhang, G., Antonietti, M., Zhao, Y., 2018. Photocatalytic cyanation of carbon nitride scaffolds: tuning band structure and enhancing the performance in green light driven C-S bond formation. *Appl. Catal. B Environ.* 229, 249–253. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.065>.
- Lin, Y., Wu, S., Li, X., Wu, X., Yang, C., Zeng, G., Peng, Y., Zhou, Q., Lu, L., 2018. Microstructure and performance of Z-scheme photocatalyst of silver phosphate modified by MWCNTs and Cr-doped SrTiO₃ for malachite green degradation. *Appl. Catal. B Environ.* 227, 557–570. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.054>.
- Lin, Y., Wu, X., Han, Y., Yang, C., Ma, Y., Du, C., Teng, Q., Liu, H., Zhong, Y., 2019. Spatial separation of photogenerated carriers and enhanced photocatalytic performance on Ag₃PO₄ catalysts via coupling with PPy and MWCNTs. *Appl. Catal. B Environ.* 258, 117969. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117969>.
- Lin, Y., Wu, S., Yang, C., Chen, M., Li, X., 2019. Preparation of size-controlled silver phosphate catalysts and their enhanced photocatalysis performance via synergetic effect with MWCNTs and PANI. *Appl. Catal. B Environ.* 245, 71–86. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.048>.
- Lin, Y., Liu, H., Yang, C., Wu, X., Du, C., Jiang, L., Zhong, Y., 2020. Gama-graphyne as photogenerated electrons transfer layer enhances photocatalytic performance of silver phosphate. *Appl. Catal. B Environ.* 264, 118479. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118479>.
- Miller, T.S., Jorge, A.B., Suter, T.M., Sella, A., Corà, F., McMillan, P.F., 2017. Carbon nitrides: synthesis and characterization of a new class of functional materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 15613–15638. <https://doi.org/10.1039/c7cp02711g>.
- Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F., Yerushalmi, L., 2019. Magnetic fluorinated mesoporous g-C₃N₄ for photocatalytic degradation of amoxicillin: transformation mechanism and toxicity assessment. *Appl. Catal. B Environ.* 242, 337–348. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.009>.
- Moura, F.C.C., Rios, R.D.F., Galvão, B.R.L., 2018. Emerging contaminants removal by granular activated carbon obtained from residual Macauba biomass. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 26482–26492. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2713-8>.
- Ong, W.J., Tan, L.L., Ng, Y.H., Yong, S.T., Chai, S.P., 2016. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-Based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability? *Chem. Rev.* 116, 7159–7329. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>.
- Pinto, P.S., Lanza, G.D., Ardisson, J.D., Lago, R.M., 2019. Controlled dehydration of Fe(OH)₃ to Fe₂O₃: developing mesopores with complexing iron species for the adsorption of β-lactam antibiotics. *J. Braz. Chem. Soc.* 30, 310–317. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180179>.
- Plasson, R., Brandenburg, A., Jullien, L., Bersini, H., 2011. Autocatalyses. *J. Phys. Chem. A* 115, 8073–8085. <https://doi.org/10.1021/jp110079p>.
- Quirico, E., Montagnac, G., Lees, V., McMillan, P.F., Szopa, C., Cernogora, G., Rouzaud, J.N., Simon, P., Bernard, J.M., Coll, P., Fray, N., Minard, R.D., Raulin, F., Reynard, B., Schmitt, B., 2008. New experimental constraints on the composition and structure of tholins. *Icarus* 198, 218–231. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2008.07.012>.
- Sauvé, S., Desrosiers, M., 2014. A review of what is an emerging contaminant. *Chem. Cent. J.* 8, 1–7. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-15>.
- Stoll, S., Schweiger, A., 2006. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *J. Magn. Reson.* 178, 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013>.
- Su, Q., Sun, J., Wang, J., Yang, Z., Cheng, W., Zhang, S., 2014. Urea-derived graphitic carbon nitride as an efficient heterogeneous catalyst for CO₂ conversion into cyclic carbonates. *Catal. Sci. Technol.* 4, 1556. <https://doi.org/10.1039/c3cy00921a>.
- Su, Y., Zhao, Y., Zhao, Y., Lang, J., Xin, X., Wang, X., 2015. Novel ternary component Ag-SrTa₂O₆/g-C₃N₄ photocatalyst: synthesis, optical properties and visible light photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* 358, 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2015.08.241>.
- Svoboda, L., Peraus, P., Lima, M.J., Sampaio, M.J., Matýšek, D., Ritz, M., Dvorský, R., Faria, J.L., Silva, C.G., 2018. Graphitic carbon nitride nanosheets as highly efficient photocatalysts for phenol degradation under high-power visible LED irradiation. *Mater. Res. Bull.* 100, 322–332. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.12.049>.
- Tay, Q., Kanhere, P., Ng, C.F., Chen, S., Chakraborty, S., Huan, A.C.H., Sum, T.C., Ahuja, R., Chen, Z., 2015. Defect engineered g-C₃N₄ for efficient visible light photocatalytic hydrogen production. *Chem. Mater.* 27, 4930–4933. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02344>.
- Teixeira, I.F., Barbosa, E.C.M., Tsang, S.C.E., Camargo, P.H.C., 2018. Carbon nitrides and metal nanoparticles: from controlled synthesis to design principles for improved photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* 47, 7783–7817. <https://doi.org/10.1039/C8CS00479J>.
- Wang, K., Li, Q., Liu, B., Cheng, B., Ho, W., Yu, J., 2015. Sulfur-doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic CO₂-reduction performance. *Appl. Catal. B Environ.* 176–177, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.045>.
- Wang, X., Wang, A., Ma, J., 2017. Visible-light-driven photocatalytic removal of antibiotics by newly designed C₃N₄@MnFe₂O₄-graphene nanocomposites. *J. Hazard. Mater.* 336, 81–92. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.012>.
- Xia, P., Zhu, B., Yu, J., Cao, S., Jaroniec, M., 2017. Ultra-thin nanosheet assemblies of graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic CO₂ reduction. *J. Mater. Chem. A* 5, 3230–3238. <https://doi.org/10.1039/C6TA08310B>.
- Xu, J., Zhang, L., Shi, R., Zhu, Y., 2013. Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis. *J. Mater. Chem. A* 1, 14766. <https://doi.org/10.1039/c3ta13188b>.
- Xue, J., Ma, S., Zhou, Y., Zhang, Z., He, M., 2015. Facile photochemical synthesis of Au/Pt/g-C₃N₄ with plasmon-enhanced photocatalytic activity for antibiotic degradation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 9630–9637. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01212>.
- Yang, L., Miklavcic, S.J., 2005. Revised Kubelka–Munk theory III A general theory of light propagation in scattering and absorptive media. *J. Opt. Soc. Am. A* 22, 1866. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.22.001866>.
- Zhao, H., Joseph, J., Zhang, H., Karoui, H., Kalyanaraman, B., 2001. Synthesis and biochemical applications of a solid cyclic nitrene spin trap: a relatively superior trap

for detecting superoxide anions and glutathyl radicals. *Free Radic. Biol. Med.* 31, 599–606. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(01\)00619-0](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(01)00619-0).

Zhu, J., Xiao, P., Li, H., Carabineiro, A.C., 2014. Graphitic carbon nitride: synthesis, properties, and applications in catalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 16449–16465. <https://doi.org/10.1021/am502925j>.

Zhu, B., Xia, P., Ho, W., Yu, J., 2015. Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄. *Appl. Surf. Sci.* 344, 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.086>.