

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Química

Tayline Paloma Viana de Medeiros

**NITRETOS DE CARBONO: ESTUDO DE DIFERENTES ROTAS SÍNTÉTICAS,
OBTENÇÃO DE MATERIAIS HETEROESTRUTURADOS COM NIÓBIO,
CARACTERIZAÇÃO, APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS E NA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

Belo Horizonte

2017

UFMG/ICEX/DQ 1251^a

D. 684^a

Tayline Paloma Viana de Medeiros

**NITRETOS DE CARBONO: ESTUDO DE DIFERENTES ROTAS SÍNTÉTICAS,
OBTENÇÃO DE MATERIAIS HETEROESTRUTURADOS COM NIÓBIO,
CARACTERIZAÇÃO, APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS E NA PRODUÇÃO DE
BODIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química - Química Inorgânica.

Belo Horizonte

2017

M467n
2017
D

Medeiros, Tayline Paloma Viana de
Nitretos de carbono [manuscrito] : estudo de
diferentes rotas sintéticas, obtenção de materiais
heteroestruturados com níobio, caracterização,
aplicações fotocatalíticas e na produção de biodiesel /
Tayline Paloma Viana de Medeiros. 2017.
[xiv], 113 f. : il.

Orientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira.
Coorientadora: Arilza de Oliveira Porto.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

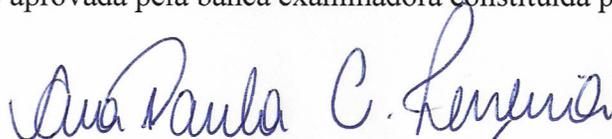
1. Química inorgânica - Teses 2. Nitretos - Teses
3. Bulk solids - Manuseio - Teses 4. Níobio - Teses 5.
Fotocatálise - Teses 6. Catalise heterogênea - Teses
7. Biodiesel - Teses I. Teixeira, Ana Paula de
Carvalho, Orientadora II. Porto, Arilza de Oliveira,
Coorientadora III. Título.

CDU 043

**"Nitretos de Carbono: Estudo de Diferentes Rotas Sintéticas, Obtenção de
Materiais Heteroestruturados com Níbio, Caracterização, Aplicações
Fotocatalíticas e na Produção de Biodiesel"**

Tayline Paloma Viana de Medeiros

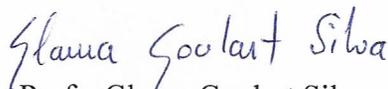
Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Profª. Ana Paula de Carvalho Teixeira - Orientadora
UFMG



Profª. Arilza de Oliveira Porto - Coorientadora
UFMG



Profª. Glaura Goulart Silva
UFMG



Prof. Eudes Lorençon
CEFET-MG

Belo Horizonte, 15 de dezembro de 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela oportunidade de trabalhar com o que amo, e por colocar pessoas tão generosas e especiais em meu caminho.

Aos meus pais, Cássia e Roberto, por todo amor, suporte e dedicação. Nada jamais será suficiente para expressar minha gratidão, vocês são o meu maior exemplo e cada conquista é por vocês e para vocês.

A minha irmã, Nathália, por estar sempre ao meu lado, e por todos os ensinamentos. Com você aprendi a colar feijão no para-casa, a ser mais forte e a não desistir dos meus sonhos.

A minha avó, Iolanda, por ser a maior admiradora do meu trabalho, mesmo sem entender o que ele significa. A senhora é a melhor e mais fofinha avó do mundo.

Aos meus familiares, em especial ao Túlio, por todo carinho, cuidado, e por compreenderem minha ausência para me dedicar ao mestrado.

Aos meus afilhados, Bruno, Gael e Miguel. Vocês me mostraram a forma de amor mais doce e pura que existe.

Aos amigos Bárbara, Érica, Luara, Marcos, Michael, Pedro e Tchu. Vocês são a prova de que a amizade verdadeira supera qualquer distância, adversidade, e que família vai muito além de laços de sangue. A vida é muito melhor com vocês por perto.

Ao Robson, por todo carinho e companheirismo.

A professora Ana Paula, a melhor orientadora que eu poderia ter. Você é um grande exemplo de profissional, sua bondade, humildade e dedicação são admiráveis, não poderia ter feito escolha melhor. Com você me encontrei como pesquisadora, espero que a nossa parceria não acabe aqui.

A amiga Ana Paula, que sempre tem um conselho, uma palavra doce e consegue acalmar meu coração nos momentos de angústia e ansiedade.

A professora Arilza, por não medir esforços para que esse trabalho fosse realizado da melhor maneira possível e pelos inúmeros ensinamentos. Você tem uma bondade ímpar, e sua preocupação e dedicação me fazem muito bem.

Ao professor Juan, pelas inúmeras contribuições a esse trabalho. Ao Adão pelos espectros de Infravermelho, e ao Jean pelas medidas de absorção na região do UV-Vis por reflectância difusa.

Ao Hudson, pela ajuda com a fotocatalise.

Ao Rubens, pelas inúmeras ajudas tecnológicas.

Ao professor Rochel, por muitas vezes acreditar mais no meu potencial do que eu. Por não medir esforços para que eu conseguisse chegar além do que eu jamais sonhei. Você é uma das melhores pessoas que já conheci, levarei seus ensinamentos comigo aonde quer que eu vá.

As professoras Flávia e Maria Helena, por todo suporte e carinho ao longo desses anos.

Ao professor Marcelo. Quando você está por perto, sei que tudo vai ficar bem.

Ao Ivo, por ter me ensinado muito do que sei, pelas broncas que “fizeram bem ao meu caráter” e por ter me levado para o GruTAm.

Às amigas do laboratório 277, Jade, Rayane e Vivian. Vocês fizeram os meus dias muito mais leves e divertidos. Obrigada pela companhia, pelas risadas, pelas palavras de incentivo e por entender minha mania de organização. E aos demais alunos do laboratório, em especial a Ana, Caroline e ao Alexandre.

Aos meus bombons, Ingrid, Paula e Tamyris. Obrigada pelos abraços quentinhos, pelas apresentações de power point, conversas, cafés, broncas e por tantos momentos especiais. Ouso dizer que gosto mais de vocês do que dos minions.

A Regiane, um dos maiores presentes que esse mestrado me deu. Obrigada por estar ao meu lado, e por transformar os momentos de dificuldade em aprendizado. Infelizmente, gosto mais dos minions do que de você.

A Fernandinha, pela amizade e companheirismo ao longo de todos esses anos. Você é uma das pessoas mais doces que já conheci, obrigada por se fazer presente em todos os momentos, não importando o quão difíceis fossem.

Ao Júlio, pelo apoio incondicional e por sempre ter uma palavra de incentivo.

Aos colegas do GruTAm, em especial a Amandinha, Arthur, Bituca, Clayton, Deise, Fabiano, Fabiane, Hamilton, Iza, Luísa, Mateus, Mariana, Nathália M., Nathália P., Patrícia, Sara e Tatiana. E àqueles que passaram pelo grupo ao longo dos últimos anos, em especial ao Aluir e a Patrícia. Obrigada por todos os ensinamentos, pelos cafés, pelos momentos de descontração. Cada um de vocês contribuiu de alguma forma para que eu pudesse chegar até aqui.

Aos queridos amigos da química, Anita, Capruni, Érica, Lano, Wallace e Willian.

Aos funcionários do departamento de química, da limpeza, técnicos e secretárias. Vocês são essenciais para que possamos fazer nossa pesquisa.

Agradeço em especial ao sr. Luiz, por me receber com um sorriso no rosto todos os dias.

Aos professores do departamento de química que se preocupam em formar recursos humanos, professores e pesquisadores de excelência.

Aos membros da banca, professores Eudes e Glaura, e também ao professor Willian, por todas as contribuições.

Ao centro de microscopia pelas imagens.

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron pelas análises de XPS.

Ao CNPq, FAPEMIG e CAPES pelo fomento.

*“A flor que desabrocha da adversidade
é a mais rara e a mais bonita de todas”*

Mulan

RESUMO

Nesse trabalho foram investigadas diferentes rotas de sínteses para a obtenção de estruturas de nitreto de carbono com propriedades físico-químicas distintas. Os materiais foram sintetizados utilizando a melamina como precursor de carbono e nitrogênio. Através de diferentes metodologias foram obtidos materiais *bulk*, com estrutura do tipo favo de mel, e nanofolhas, tanto por síntese direta, quanto por esfoliação do material *bulk*. Além disso, foram sintetizados materiais com heterojunções entre nitretos de carbono e óxido de nióbio. Esses materiais foram aplicados na produção de biodiesel e em reações fotocatalíticas de descoloração do corante Rodamina B.

Os capítulos 1 e 2 trazem uma introdução e referências bibliográficas sobre a composição, síntese e aplicação dos nitretos de carbono. No capítulo 3 são apresentados os objetivos desse trabalho.

No capítulo 4 são apresentadas as metodologias utilizadas para cada processo ou rotas sintéticas realizadas nesse trabalho, bem como a descrição de todas as técnicas de caracterização realizadas para estudar as propriedades físico-químicas dos materiais sintetizados. Também são descritas as metodologias das aplicações efetuadas com os nitretos de carbono produzidos.

O capítulo 5 trata dos resultados e discussões acerca da síntese e caracterização dos materiais. Resultados de CHN, TG, IV e XPS comprovaram a formação da estrutura de nitretos de carbono, indicaram a variação dos tipos de ligação e presença de grupos funcionais em cada composto. Análises de DRX, MET, AFM, sorção e dessorção de nitrogênio e potencial zeta permitiram determinar a morfologia e a microestrutura dos materiais sob a forma de folhas, nanofolhas e quanto a presença de cavidades ou óxidos de nióbio. Resultados de reflectância difusa e fotoluminescência permitiram estudar a correlação entre a rota sintética e a estrutura eletrônica dos materiais obtidos, assim como a variação dos valores de *bandgap*.

No capítulo 6 são apresentados os resultados preliminares da produção de biodiesel por transesterificação do óleo de soja utilizando os compósitos obtidos como catalisadores. O composto obtido através da esfoliação ácida do material *bulk* foi o único que apresentou resultados satisfatórios, devido à presença de funcionalizações e grupos básicos em sua superfície.

O capítulo 7 trata dos resultados da oxidação fotocatalítica do corante Rodamina B, utilizando os materiais sintetizados como fotocatalisadores. Esses materiais se mostraram capazes de descolorir a solução do corante, e foi possível relacionar as propriedades morfológicas e eletrônicas dos nitretos ao seu desempenho nos processos de fotocatalise.

Palavras-chave: nitretos de carbono, nanofolhas, óxido de nióbio, fotocatalise, catalise básica.

ABSTRACT

In this work, several synthetic routes to obtain carbon nitrides structures with distinct physical-chemical properties were investigated. The materials were obtained using melamine as precursor of carbon and nitrogen. Through different methods *bulk*, honeycomb like, and nanosheets structures were synthesized. The nanosheets were obtained either by direct synthesis or by exfoliation of the *bulk* material. Furthermore, C_3N_4/Nb_2O_5 heterostructures were produced. Those materials were applied on biodiesel production and on photocatalytic degradation of the dye Rhodamine B.

Chapters 1 and 2 presented a brief introduction and bibliographic references about the composition, synthesis and applications of carbon nitrides. Chapter 3 presents the purposes of this work.

In chapter 4, the methods and synthetic routes used in this work are presented. As well as the description of each characterization techniques carried out to study the physical-chemical properties of the synthesized materials. The methodologies of the carbon nitride applications are also presented.

Chapter 5 deals with results and its discussion regarding the synthesis and characterization of the materials. Results of elemental analysis, IR and XPS certified the production of carbon nitride structures and indicated the presence of functionalization on each compound. Analysis of XRD, TEM, AFM and nitrogen sorption and desorption allowed to determine the morphology and microstructure of the compounds. Results of PL and diffuse reflectance allowed comprehending the relation between the synthetic route and the electronic structure, as well as the variations on *bandgap* values.

Chapter 6 shows the preliminary results of biodiesel production through the transesterification reaction of soy oil, using the obtained composites as catalysts. The compound obtained by acidic exfoliation was the only exhibiting satisfactory results, due to the presence of functionalization and basic groups on its surface.

Chapter 7 deals with the results from oxidative photocatalysis of the dye Rhodamine B using the synthesized materials as catalysts. Those materials were capable of degrade the dye, making possible to relate the morphological and electronic properties with its performance.

Keywords: carbon nitrides, nanosheets, niobium oxides, photocatalysis, basic catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Número de publicações envolvendo o termo fotocatalisadores entre 1990 e 2018	18
Figura 1.2: Número de publicações envolvendo o termo “nitretos de carbono” entre 1988 e 2018	19
Figura 2.1: Estrutura da folha de nitreto de carbono e o bloco construtor com subunidades triazínicas (a) e heptazínicas (b)	21
Figura 2.2: Esquema representativo das funcionalidades presentes na estrutura dos nitretos de carbono.....	22
Figura 2.3: Rota sintética para obtenção de nitretos de carbono a partir de diferentes precursores	23
Figura 2.4: Equação química que representa a reação de transesterificação.....	26
Figura 4.1: Ilustração do procedimento experimental para síntese dos materiais bulk	35
Figura 4.2: Ilustração do procedimento experimental para a síntese das nanofolhas de nitreto de carbono	36
Figura 4.3: Ilustração do procedimento experimental para o material com estrutura do tipo favo de mel	36
Figura 4.4: Ilustração do procedimento experimental para a esfoliação ácida do material bulk.....	37
Figura 4.5: Ilustração do procedimento experimental para a esfoliação gasosa do material bulk.....	38
Figura 4.6: Ilustração do procedimento experimental para a síntese dos materiais com nióbio.....	38
Figura 4.7: Ilustração do procedimento experimental para as reações de transesterificação	39
Figura 4.8: Ilustração do procedimento experimental para os testes fotocatalíticos ..	40
Figura 5.1: Coloração e rendimento dos produtos obtidos nas sínteses a partir da melamina.....	41
Figura 5.2: Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas em atmosfera de ar sintético para o precursor e para as amostras NC e NNC.....	43
Figura 5.3: Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas em atmosfera de ar sintético para o precursor a as amostras NC, NCA, NCEA e NCEG	44
Figura 5.4: Espectros de absorção na região do IV para a melamina e as amostras NC e NNC	45
Figura 5.5: Espectros de IV para as amostras NCA, NCEA e NCEG.....	47
Figura 5.6: Difractogramas de raios X para a melamina, NC e NNC	49
Figura 5.7: Difractogramas de raios X para as amostras NCA, NCEA E NCEG	50
Figura 5.8: Imagens de AFM (a) e (b), e MET (c) e (d) para a amostra NC	52
Figura 5.9: Imagens de AFM (a) e (b), e MET (c) para a amostra NNC	53
Figura 5.10: Imagens de AFM (a) e (b), e MET (c) e (d) para a amostra NCA.....	54
Figura 5.11: Imagens de AFM (a) e (b), e MET (c) e (d) para a amostra NCEA	55

Figura 5.12: Imagens de AFM (a) e (b), e MET (c) e (d) para a amostra NCEG	56
Figura 5.13: Isotermas de sorção e dessorção de N ₂ e distribuição de tamanho de poros para as amostras NC e NNC	57
Figura 5.14: Isotermas de sorção e dessorção de N ₂ e distribuição de tamanho de poros para as amostras NCA e NCEA E NCEG.....	59
Figura 5.15: Espectros de XPS do tipo survey obtidos para as amostras NC, NCA, NCEA e NCEG	62
Figura 5.16: Razão C/N e C/O calculadas através das razões atômicas para as amostras NC, NCA, NCEA e NCEG.....	64
Figura 5.17: Espectro de XPS para o C 1s para as amostras NC, NCA, NCEA e NCEG	65
Figura 5.18: Espectro de XPS para o N1s para as amostras NC, NCA, NCEA e NCEG	66
Figura 5.19: Espectro de XPS obtido O1s para as amostras NC, NCA, NCEA e NCEG	68
Figura 5.20: Diagrama esquemático dos níveis de energia da emissão fotoluminescente dos nitretos de carbono	71
Figura 5.21: PL para os materiais NC, NNC, NCA, NCEA e NCEG	72
Figura 5.22: Coloração e rendimento dos produtos obtidos nas sínteses com nióbio e do material NC	74
Figura 5.23: Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas em atmosfera de ar sintético para o precursor a as amostras NC, NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0	75
Figura 5.24: Espectros de IV para o Nb ₂ O ₅ , e as amostras NC, NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0	77
Figura 5.25: Difrátogramas obtidos para os precursores e os materiais NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0	78
Figura 5.26: Imagens de AFM (a) e (b), e MET (c) e (d) para a amostra NCNb-0,25	80
Figura 5.27: Imagens de AFM (a) e (b), e MET (c) e (d) para a amostra NCNb-0,5	81
Figura 5.28: Imagens de AFM (a) e MET (b) e (c) para a amostra NCNb-1,0.....	82
Figura 5.29: Isotermas de sorção e dessorção de N ₂ e distribuição de tamanho de poros para as amostras NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0	83
Figura 5.30: PL para os materiais NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0.....	86
Figura 6.1: Espectro de RMN ¹ H para os produtos da transesterificação de óleo de soja.....	88
Figura 6.2: Possíveis sítios básicos para adsorção de CO ₂ nos nitretos de carbono	89
Figura 6.3: Gráfico de adsorção de CO ₂ em função do tempo para os materiais NCEA e NC	90
Figura 7.1: Estrutura química do corante Rodamina B.....	92
Figura 7.2: gráficos da cinética de adsorção e degradação de Rodamina (a) e a porcentagem de remoção ao final do processo (b) para as amostras NC, NNC, NCA, NCEA e NCEG	93
Figura 7.3: gráficos da cinética de adsorção e degradação de Rodamina (a) e a porcentagem de remoção ao.....	94

Figura 7.4: Esquema do processo de separação e transferência de para a heterojunção $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}_3\text{N}_4$ irradiada pela radiação UV95

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Resumo das nomenclaturas e procedimentos realizados para cada material	41
Tabela 5.2: Valores de análise elementar para a melamina e para	42
Tabela 5.3: Valores de distância interplanar, d, para os nitretos de carbono	51
Tabela 5.4: Medidas de potencial zeta e condutividade para os materiais	60
Tabela 5.5: Dados analíticos dos espectros de XPS obtidos para as amostras NC, NCA, NCEA e NCEG	63
Tabela 5.6: Valores da energia de bandgap para os materiais	69
Tabela 5.7: Resumo das nomenclaturas e procedimentos realizados para cada material	73
Tabela 5.8: Valores de análise elementar para os materiais sintetizados	74
Tabela 5.9: Porcentagens de Nb ₂ O ₅ encontradas em cada material obtidas	75
Tabela 5.10: Porcentagem de óxido de nióbio	76
Tabela 5.11: Valores de medidas de potencial zeta e condutividade para os materiais	84
Tabela 5.12: Valores de energia de bandgap obtidos para os materiais.....	85

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica
BC	Banda de condução
BET	Análise de Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Análise de Barrett, Joyner, Halenda
BV	Banda de Valência
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CHN	Análise Elementar, Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineralogia
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Análise termogravimétrica diferencial
DRX	Difração de raios X
FAPEMIG	Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IV	Espectroscopia na região do Infravermelho
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
NC	Material <i>bulk</i> sintetizado a partir da calcinação da melamina
NCA	Material obtido através da calcinação da melamina na presença de água
NCEA	Nanofolha obtida através da esfoliação ácida do material NC
NCEG	Nanofolha obtida através da esfoliação gasosa do material NC
NNC	Nanofolha obtida através da síntese direta
pH	Potencial hidrogeniônico
PNL	Estados energéticos associados aos elétrons não ligantes do nitrogênio
PL	Fotoluminescência
RhB	Rodamina B
TG	Análise Termogravimétrica
UV	Ultravioleta
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	Nitretos de Carbono	21
2.2	Nióbio.....	24
2.3	Biodiesel	25
2.4	Contaminantes emergentes	27
3	OBJETIVOS	29
3.1	Objetivo Geral.....	29
3.2	Objetivos específicos	29
4	PARTE EXPERIMENTAL	31
4.1	Materiais e Reagentes	31
4.2	Caracterização dos materiais.....	31
4.2.1	Análise Elementar (CHN)	31
4.2.2	Análise Térmica.....	31
4.2.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	32
4.2.4	Difração de Raios X (DRX).....	32
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	32
4.2.6	Microscopia de Força Atômica (AFM)	32
4.2.7	Medidas de Sorção e Dessorção de Nitrogênio	33
4.2.8	Medidas de Potencial Zeta	33
4.2.9	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	33
4.2.10	Medidas de Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível por Reflectância Difusa	34
4.2.11	Medidas de Fotoluminescência (PL)	34
4.2.12	Medidas de adsorção de CO ₂	34
4.2.13	Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN ¹ H).....	35
4.3	Procedimentos experimentais para síntese dos materiais	35
4.3.1	Síntese do material Bulk.....	35
4.3.2	Síntese das nanofolhas	35
4.3.3	Síntese do material com estrutura do tipo favo de mel (honeycomb-like).....	36
4.3.4	Esfoliação ácida	37

4.3.5	Esfoliação gasosa	37
4.3.6	Síntese do material com nióbio	38
4.4	Procedimentos experimentais das aplicações dos nitretos de carbono	39
4.4.1	Reações de transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel	39
4.4.2	Testes fotocatalíticos.....	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1	Nitretos de carbono obtidos a partir da melamina.....	41
5.1.1	Análise Elementar	42
5.1.2	Análise Termogravimétrica.....	43
5.1.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	45
5.1.4	Difração de Raios X.....	48
5.1.5	Microscopia eletrônica de transmissão e de força atômica	52
5.1.6	Medidas de sorção e dessorção de nitrogênio	57
5.1.7	Medidas de potencial zeta.....	60
5.1.8	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	61
5.1.9	Medidas de Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta por Reflectância Difusa.....	69
5.1.10	Medidas de Fotoluminescência.....	70
5.2	Nitretos de carbono a partir da melamina e nióbio.....	73
5.2.1	Análise Elementar	74
5.2.2	Análise Termogravimétrica.....	75
5.2.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	76
5.2.4	Difração de Raios X.....	78
5.2.5	Microscopia eletrônica de transmissão e de força atômica	79
5.2.6	Medidas de sorção e dessorção de nitrogênio	82
5.2.7	Medidas de Potencial Zeta	84
5.2.8	Medidas de Espectroscopia na Região do Ultravioleta por Reflectância Difusa.....	85
5.2.9	Medidas de fotoluminescência	86
6	REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	88
7	TESTES FOTOCATALÍTICOS	92
8	CONCLUSÕES	96

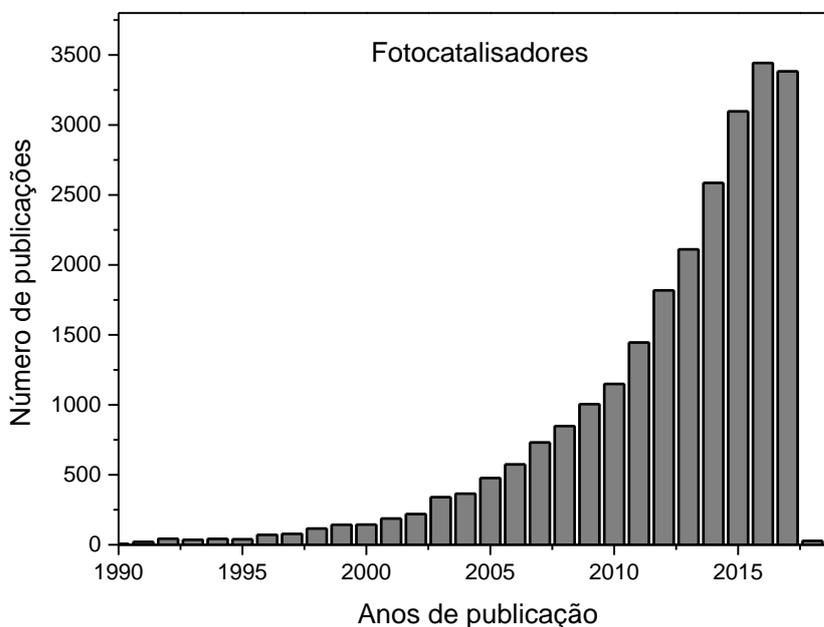
REFERÊNCIAS	98
ANEXOS	109

1 INTRODUÇÃO

A escassez dos recursos energéticos e a remediação ambiental são temas recorrentes quando se trata do desenvolvimento da sociedade. A busca por soluções viáveis para suprir essas demandas tem sido tópico de inúmeros trabalhos reportados na literatura. Nesse contexto, os fotocatalisadores baseados em semicondutores emergiram como uma classe de materiais com grande potencial. [1]–[4]

A Figura 1.1 apresenta os resultados da busca pelo termo “fotocatalisadores” na base de dados do *Web of Science*. [5]

Figura 1.1: Número de publicações envolvendo o termo fotocatalisadores entre 1990 e 2018



As primeiras publicações utilizando esse termo datam de 1962, mas apenas a partir de 1991 foi possível observar um aumento considerável no número de publicações. Nos últimos anos, houve um aumento substancial nesse número, atingindo, em 2016, a marca de 3346 publicações envolvendo o termo fotocatalisadores.

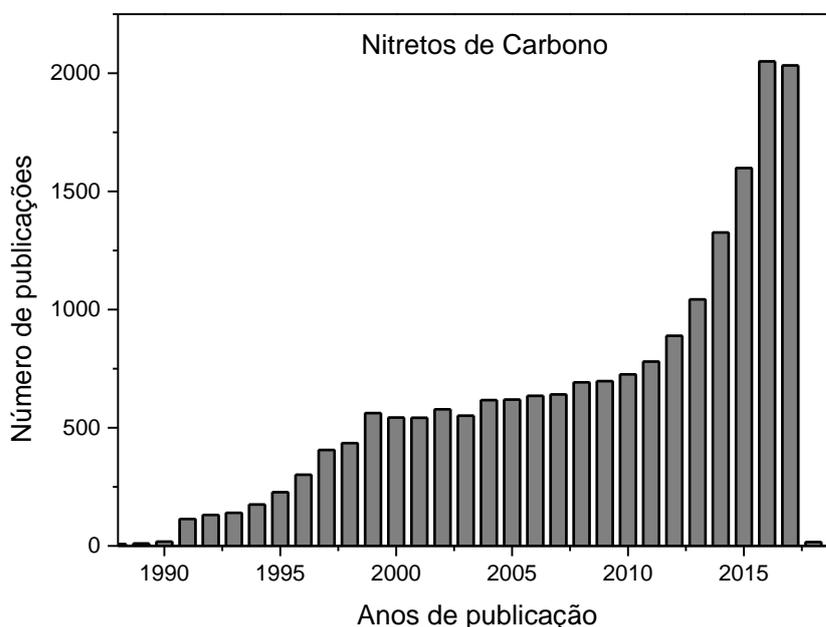
O interesse nesses materiais é devido a sua principal característica, o uso de luz como força diretora para a ocorrência de processos físico-químicos. A grande desvantagem do uso dos fotocatalisadores é a baixa eficiência quando se trata de aplicações em larga escala. Buscando melhorar o desempenho desses materiais, foram realizados inúmeros estudos acoplando nanomateriais carbonáceos às estruturas dos fotocatalisadores. [6]–[10]

Materiais contendo nanotubos de carbono, fulerenos e grafenos são muito estudados devido à deslocalização dos elétrons π em sua estrutura, o que permite o armazenamento e transporte eficiente de elétrons, e uma rápida transferência de carga. Além disso, as estruturas carbonáceas presentes nas heterojunções desses fotocatalisadores conferem a eles propriedades adsorventes, e evita que eles se aglomerem devido a sua maior dispersão. [11]

Dentre todos os materiais carbonáceos estudados, as estruturas 2D presentes no grafeno ganharam enorme atenção, devido às suas propriedades eletrônicas únicas associadas a uma nanoestrutura muito fina. A busca por materiais similares ao grafeno, com propriedades ópticas favoráveis a aplicações ambientais e a produção de hidrogênio conferiu aos nitretos de carbono (C_3N_4) um grande destaque nos últimos anos. [12]

A Figura 1.2 apresenta os resultados da busca pelo termo “nitretos de carbono” na base de dados do *Web of Science*. [13]

Figura 1.2: Número de publicações envolvendo o termo “nitretos de carbono” entre 1988 e 2018



As primeiras publicações utilizando esse termo datam de 1971, mas apenas a partir de 1991 houve um aumento considerável, atingindo em 2016 a marca de 2050 publicações envolvendo o termo nitretos de carbono. O aumento exponencial observado a partir do ano de 2009 está associado a publicação de um trabalho

utilizando nitretos de carbono como fotocatalisador para a separação molecular da água em H₂ e O₂. [14]

Nitretos de carbono (C₃N₄) constituem-se essencialmente em materiais formados por átomos carbono, nitrogênio e eventuais átomos de hidrogênio residuais nos defeitos e terminações superficiais. Apresentando estrutura similar à do grafeno, o C₃N₄ também apresenta estrutura em camadas, com planos contendo C e N com hibridização sp² e ligações π conjugadas. [15]

Além disso, os C₃N₄ não possuem metais em sua estrutura, apresentam elevada estabilidade térmica, fácil obtenção e propriedades eletrônicas muito interessantes, como fotoluminescência. Esses materiais vêm sendo empregados em inúmeras aplicações como a fotodegradação de poluentes, sínteses orgânicas, produção de hidrogênio, redução de CO₂, bioimagens e outros. [12], [16]–[19]

Pela variação nos processos de síntese é possível modular as propriedades morfológicas e eletrônicas dos C₃N₄. Compreender como esses parâmetros de síntese afetam a micro e a macroestrutura desses materiais é essencial para a produção de fotocatalisadores mais eficientes de acordo com a aplicação desejada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nitretos de Carbono

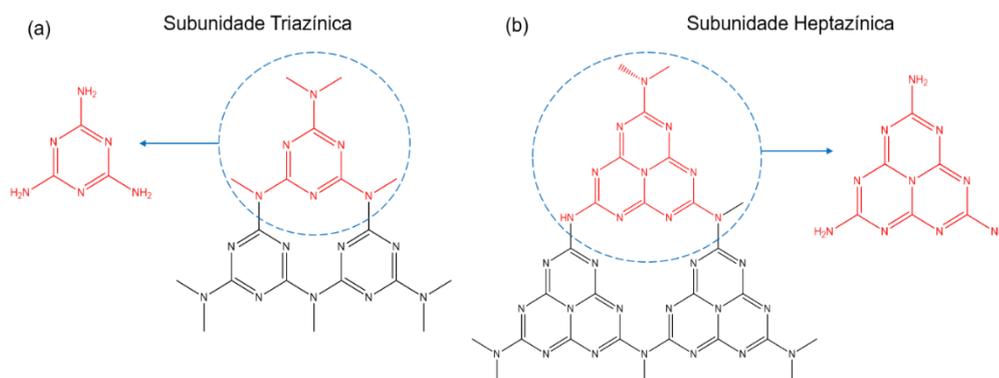
A descoberta dos nitretos de carbono data de aproximadamente 1834, quando Berzelius e Liebig produziram um polímero, constituído essencialmente de carbono e nitrogênio e o nomearam de melon. [20] Esse polímero é também conhecido como poli(aminoimina) heptazina, e é constituído por camadas unidimensionais de monômeros do tipo $(C_6N_7(NH_2)_3)$, ligados por pontes de NH. As folhas, por sua vez, são mantidas unidas por forças de Van der Waals. [21]

Estudos mais detalhados acerca da estrutura desse polímero foram realizados em 1922 por Franklin, denominando-o de “nitretos carbônicos”, do tipo C_3N_4 . Segundo ele, os C_3N_4 eram obtidos por inúmeras perdas sucessivas de amônia através do tratamento térmico do melon. [18]

Os nitretos de carbono, como são denominados atualmente, possuem inúmeros alótropos. Dentre eles, os mais conhecidos são o α - C_3N_4 , β - C_3N_4 , p - C_3N_4 , c - C_3N_4 e g - C_3N_4 . No entanto, à temperatura ambiente, o g - C_3N_4 é considerado o alótropo mais estável. [22], [23]

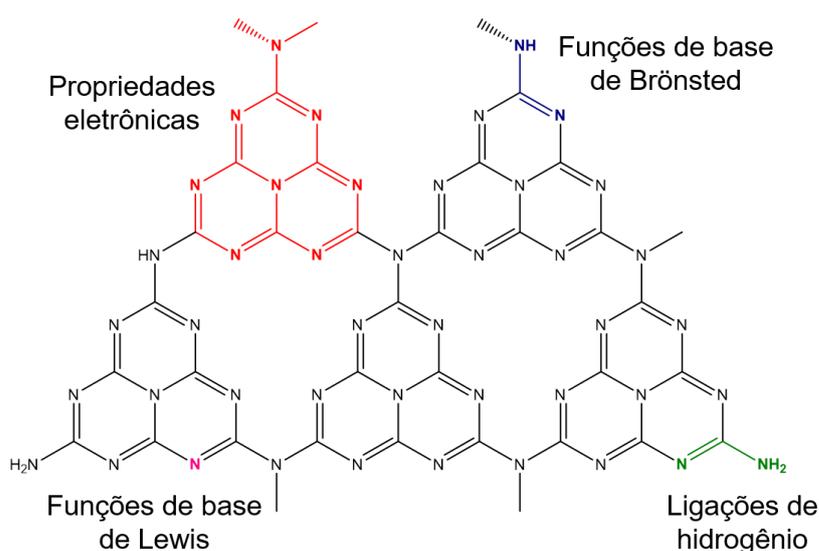
A estrutura do g - C_3N_4 pode ser formada por dois blocos construtores, com subunidades triazínicas (C_3N_3) ou heptazínicas (C_6N_7), Figura 2.1. O sistema formado por ambas subunidades, é ligado através de um átomo de nitrogênio trigonal, sendo essa a forma mais estável de ligação entre os anéis. Estudos teóricos mostram que a estrutura heptazínica é energeticamente mais favorável em detrimento da estrutura triazínica. [18] [24]

Figura 2.1: Estrutura da folha de nitreto de carbono e o bloco construtor com subunidades triazínicas (a) e heptazínicas (b)



A estrutura ideal do g-C₃N₄ consiste apenas de ligações C-N com elétrons deslocalizados nos orbitais π. Porém, os materiais obtidos durante os processos de síntese apresentam pequenas quantidades de hidrogênio, presentes sob a forma de aminas primárias ou secundárias. A existência dos átomos de H indica que a polimerização dos precursores é incompleta, levando a formação de defeitos na estrutura dos materiais. Essas características conferem ao g-C₃N₄ propriedades muito interessantes, conforme apresentado na Figura 2.2. [25]

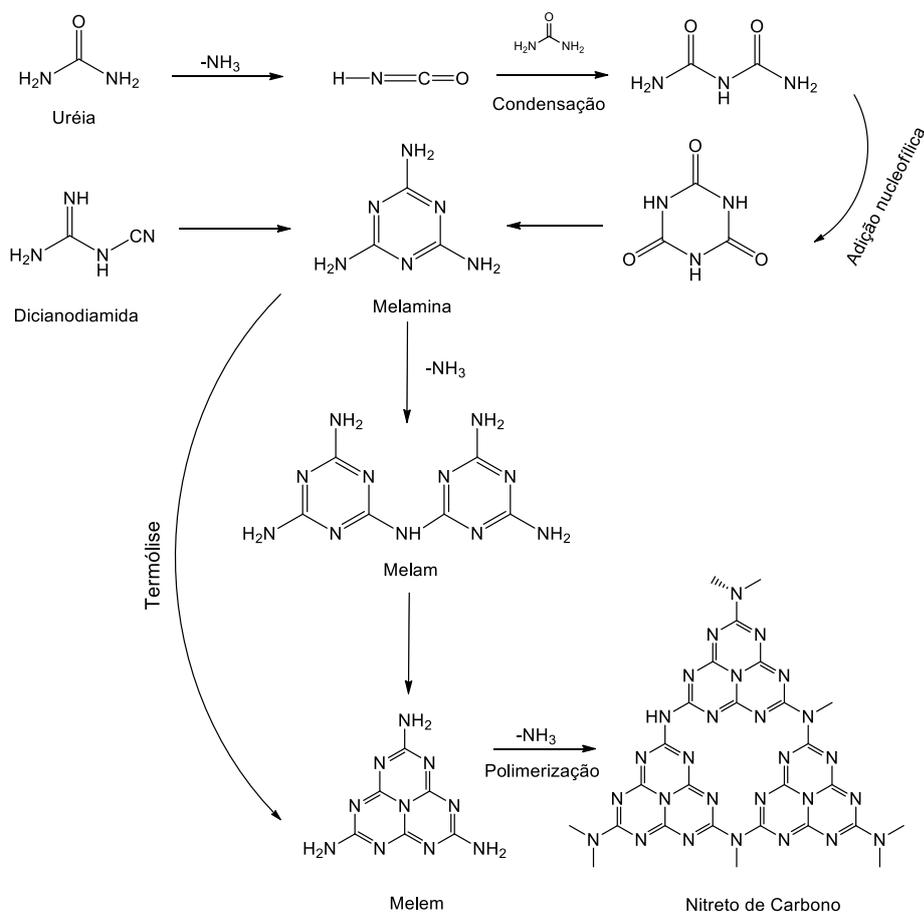
Figura 2.2: Esquema representativo das funcionalidades presentes na estrutura dos nitretos de carbono



A presença do sistema π conjugado nos anéis heptazínicos confere aos materiais propriedades eletrônicas que podem ser úteis em aplicações catalíticas. A presença dos átomos de H e as características dos átomos de N confere aos nitretos de carbono propriedades superficiais como funcionalidades básicas e a capacidade de realizar interações do tipo ligações de hidrogênio.

A obtenção dos nitretos de carbono se dá através da volatilização direta de precursores contendo carbono e nitrogênio previamente ligados entre si, como a dicianodiamida, melamina, uréia e tiouréia. A Figura 2.3 apresenta alguns mecanismos de reação propostos para a obtenção dos nitretos de carbono a partir de diferentes precursores. [22], [26]–[31]

Figura 2.3: Rota sintética para obtenção de nitretos de carbono a partir de diferentes precursores



A síntese do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ através de precursores como dicianodiamida e uréia, consiste na combinação de poliadições e policondensações através das quais os reagentes são convertidos à melamina. A etapa subsequente é liberação de amônia e a polimerização que leva a formação dos nitretos de carbono. [22]

Uma das principais vantagens dos nitretos de carbono é que eles não possuem metais em sua estrutura, sendo assim atóxicos e compatíveis com sistemas biológicos. Além disso, esses materiais apresentam uma elevada estabilidade térmica, em geral até $600\text{ }^\circ\text{C}$, podendo apresentar variações de acordo com a rota de síntese e o nível de polimerização da estrutura. As folhas de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ normalmente apresentam carga negativa em sua superfície, facilitando a formação de dispersões em solventes polares. [29]

As propriedades ópticas dos nitretos de carbono normalmente são caracterizadas por medidas de espectroscopia de absorção na região do UV/Vis por reflectância difusa e de fotoluminescência. Na espectroscopia por absorção na região do UV/Vis por reflectância difusa, esses materiais apresentam um perfil de absorção

característico em aproximadamente 420 nm, condizente com sua coloração amarela. Os materiais apresentam uma grande faixa de comprimentos de onda na qual apresentam emissão luminescente, entre 430 e 550 nm, com máximo centrado em aproximadamente 470 nm. A intensidade da luminescência e a faixa na qual ela se encontra está diretamente relacionada ao nível de polimerização presente na estrutura. [22], [29], [32]

Além das inúmeras propriedades citadas anteriormente, o valor moderado do *bandgap* do g-C₃N₄, aproximadamente 2,7 eV, o torna viável para aplicações fotocatalíticas. Porém, os materiais que possuem um grande número de folhas empilhadas e condensadas em sua estrutura, denominados *bulk*, apresentam desvantagens como baixa eficiência fotocatalítica, área superficial diminuta e poucos sítios ativos para interação em sua superfície. [29]

Várias estratégias vêm sendo empregadas para melhorar o desempenho dos nitretos de carbono como fotocatalisadores, tais como: modificações estruturais para aumentar a área superficial e introdução de funcionalizações; dopagem com metais e ametais visando a melhoria da absorção de luz e obtenção de propriedades físico-químicas específicas; produção de nanocompósitos baseados em heterojunções, buscando intensificar a separação de cargas e acelerar os processos fotocatalíticos, entre outros. [11], [32], [33]

Dessa maneira, os nitretos de carbono vêm se tornando fotocatalisadores viáveis para diversas aplicações, como a produção fotocatalítica de hidrogênio, redução de CO₂, sínteses orgânicas, degradação de contaminantes, bioimagens, dentre outros. [11], [16]–[19], [33], [34]

2.2 Nióbio

O nióbio foi descoberto em 1801 pelo químico britânico Charles Hatchett. Esse elemento possui número atômico 41, apresenta elevado ponto de ebulição, resistência a corrosão e coloração cinza. A abundância do nióbio na crosta terrestre é de aproximadamente 20 ppm, e normalmente é encontrado junto ao Tântalo. Os principais produtores de nióbio são o Brasil, com cerca de 95% da produção mundial, seguido do Canadá e da Nigéria. [35], [36]

Materiais de nióbio são utilizados em diferentes setores, como a indústria automobilística, aeronáutica e aeroespacial. Nas últimas décadas, os materiais

contendo nióbio ganharam destaque na catálise heterogênea. A presença das ligações Nb-O nos óxidos de nióbio confere a eles propriedades únicas, tornando-os materiais promissores como fotocatalisadores. [37]

Os óxidos de nióbio podem ocorrer em diferentes estequiometrias, como o monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO₂) e pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). Esses materiais, quando associados em pequenas quantidades a outros semicondutores, são capazes de melhorar a atividade catalítica e prolongar o tempo de vida do catalisador. [38]

Dentre os óxidos de nióbio, o Nb₂O₅ é o mais utilizado devido a suas propriedades físico-químicas e sua maior estabilidade em relação aos demais. Por isso, vem sendo estudado em aplicações diversas como adsorção, na fabricação de componentes eletrônicos, e catálise. O Nb₂O₅ é um semicondutor do tipo n, e seu *bandgap* varia entre 3,1 e 4,0 eV. Esse material apresenta uma grande complexidade estrutural, devido às diferentes estruturas cristalográficas sob as quais ele pode existir. Além disso, o pentóxido de nióbio apresenta uma absorção considerável na região do UV. Essa propriedade o torna um candidato muito viável para reações fotocatalíticas. [39]–[42]

O desenvolvimento de tecnologias envolvendo materiais de nióbio e o estudo de suas propriedades físico-químicas possuem uma demanda crescente, principalmente no Brasil. É de vital importância valorizar e aplicar um recurso tão valioso, do qual somos detentores da maior reserva mundial.

2.3 Biodiesel

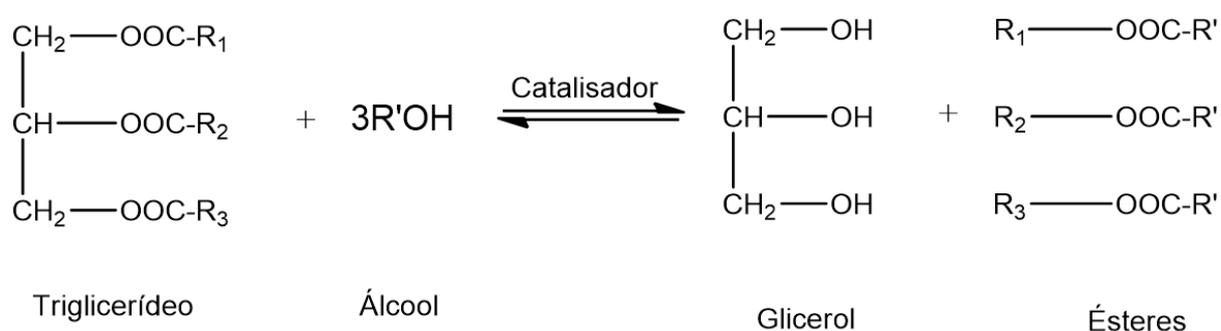
O desenvolvimento da sociedade levou a um grande aumento da demanda energética. Os combustíveis fósseis utilizados tradicionalmente apresentam inúmeras desvantagens, como altos preços, ameaças de escassez e a produção de gases poluentes que contribuem para o aquecimento global. Formas alternativas de energia vêm sendo estudadas de forma a suprir as necessidades energéticas de maneira eficiente e menos prejudicial ao meio ambiente. [43]

Nesse contexto, o biodiesel surgiu como um combustível proveniente de fontes renováveis, apresenta baixa emissão de poluentes, é atóxico e biodegradável. Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de ésteres de cadeia longa, e pode ser obtido através de óleos tanto de origem animal quanto vegetal. [44]

Inúmeros métodos de produção de biodiesel já foram reportados na literatura. De maneira geral, quatro métodos distintos destacam-se: mistura de óleos crus (*blending*), uso de microemulsões, craqueamento térmico (pirólise) e transesterificação. Devido ao baixo custo e simplicidade, a transesterificação é a rota sintética mais utilizada para a conversão de óleos vegetais em biodiesel. [45], [46]

A transesterificação consiste em inúmeras reações reversíveis, na presença de um catalisador e um álcool de cadeia curta, que levam à conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos ou etílicos. A Figura 2.4 apresenta a equação química que representa a reação de transesterificação. [43], [45], [47]

Figura 2.4: Equação química que representa a reação de transesterificação



O óleo vegetal, ou triglicerídeo, reage com o álcool na presença de um catalisador apropriado, levando a formação de biodiesel e glicerol. O glicerol é um subproduto dessa reação, podendo ser separado do biodiesel e utilizado como insumo em diversas aplicações, como surfactantes, lubrificantes, na indústria farmacêutica, dentre outras. [48]

Os álcoois utilizados nas reações de transesterificação incluem metanol, etanol e propanol. Dentre eles, o mais utilizado é o metanol, devido à seu baixo custo e a maior velocidade de reação com os triglicerídeos, quando comparado aos demais álcoois. [43]

As reações de transesterificação podem ocorrer sob a forma de catálise homogênea ou heterogênea, através do uso de catalisadores ácidos ou básicos. Em geral, os processos que utilizam catalisadores básicos são mais rápidos e viáveis economicamente. A catálise homogênea é a rota mais comum para a produção de biodiesel, porém, os catalisadores heterogêneos apresentam grandes vantagens,

como o fato de não serem corrosivos e possuírem fácil separação dos produtos de reação, levando a economia nos processos de separação e purificação. [48], [49]

Devido a essas vantagens, inúmeros materiais vêm sendo estudados como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. Catalisadores heterogêneos básicos provenientes de óxidos metálicos e seus derivados, como o ZnO e TiO₂, compostos baseados em boro, e rejeitos já foram reportados na literatura. Dentre os catalisadores heterogêneos ácidos encontram-se materiais como as resinas de troca iônica e o dióxido de zircônio. [44]

O desenvolvimento de um catalisador eficiente e de baixo custo, livre de metais para a síntese de biodiesel tem sido objeto de estudo, buscando otimizar a produção desse recurso energético de forma a impulsionar a utilização de combustíveis de fontes renováveis.

2.4 Contaminantes emergentes

Diariamente inúmeros poluentes são despejados nos corpos hídricos devido a atividades industriais, agrícolas e pela população em geral. [50] Essas práticas levam a um aumento significativo no número de compostos químicos presentes nas águas residuais, alterando o ciclo da água e gerando preocupação acerca do ambiente terrestre e da saúde dos seres humanos. Esses compostos vêm sendo amplamente estudados ao longo dos últimos anos e ganharam o nome de contaminantes emergentes. [51]

De acordo com a agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, *EPA*, os poluentes presentes nos corpos hídricos podem ser provenientes de resíduos sólidos, químicos, agrícolas e de incineração, materiais biológicos e radioativos, lamas de esgoto e lixo. [52] Muitos desses materiais não são degradados naturalmente, permanecendo nos efluentes aquosos causando inúmeros danos. [53]

O rejeito contendo corantes produzidos pelas indústrias têxteis, despejados nas fontes de águas residuais, representa um dos maiores problemas de contaminação dos corpos hídricos. [53]–[56] Estima-se que cerca de 200 toneladas de corantes são despejadas nos efluentes aquosos por ano no mundo. [57]

Os métodos mais comuns para remoção desses corantes incluem adsorção, sedimentação, métodos biológicos e os processos de oxidação avançados. [58] Esses processos oxidativos consistem na formação de espécies transitórias altamente

reativas (H_2O_2 , OH^\cdot , $\text{O}_2^{\cdot-}$, O_3). Dentre os materiais capazes de produzir essas espécies, os fotocatalisadores baseados em semicondutores têm demonstrado eficiência na degradação de corantes, permitindo que esses materiais sejam convertidos a compostos menos tóxicos. [59]

Para que um catalisador possa ser aplicado no processo de tratamento de água, ele deve ser capaz de operar a temperatura e pressão ambiente, causar a completa mineralização do composto de interesse sem gerar poluentes secundários e apresentar baixos custos de operação. [59]

Nesse contexto, o estudo de fotocatalisadores capazes de remover contaminantes de corpos hídricos se mostra muito interessante, uma vez que as legislações se tornam cada vez mais rigorosas e a preocupação com o meio ambiente é crescente.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Esse trabalho tem como objetivo geral sintetizar nitretos de carbono com diferentes estruturas através de rotas sintéticas distintas; avaliar a influência do óxido de nióbio na estrutura dos nitretos de carbono; caracterizar os materiais obtidos de forma a avaliar a influência da rota de síntese em sua micro e macroestrutura; aplicar os nitretos em reações fotocatalíticas e de produção de biodiesel.

3.2 Objetivos específicos

- Obter diferentes estruturas de nitretos de carbono

Utilizar a melamina como precursor volátil de carbono e nitrogênio, e realizar sua decomposição térmica para obtenção do material *bulk*. Promover a decomposição térmica da melamina na presença de água, buscando avaliar as modificações morfológicas e eletrônicas no material obtido. Sintetizar nanofolhas de nitreto de carbono, de forma a avaliar a influência da morfologia nas propriedades dos nitretos de carbono. Realizar a esfoliação ácida e gasosa do material *bulk*, buscando reduzir o tamanho das folhas e avaliar a influência desses processos nas propriedades dos nitretos de carbono obtidos.

- *Avaliar a influência da presença do pentóxido de nióbio na estrutura dos nitretos de carbono*

Utilizar a melamina como precursor volátil de carbono e nitrogênio, e o Nb_2O_5 como fonte de nióbio para sintetizar um compósito de nitreto de carbono e óxido de nióbio. Avaliar a influência da presença do Nb_2O_5 na estrutura eletrônica e na morfologia dos nitretos de carbono.

- *Caracterizar os materiais obtidos*

Avaliar a macro e microestrutura dos nitretos de carbono sintetizados utilizando diferentes técnicas de caracterização: análise elementar, análise termogravimétrica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica, medidas de sorção e dessorção de nitrogênio, potencial zeta, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, medidas de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível por reflectância difusa e medidas de fotoluminescência.

- *Aplicar os materiais obtidos em reações de produção de biodiesel*

Avaliar o desempenho dos diferentes nitretos de carbono obtidos na reação de transesterificação do óleo de soja para a obtenção do biodiesel. Correlacionar os resultados obtidos com a estrutura eletrônica e morfológica de cada material.

- *Aplicar os materiais obtidos em testes fotocatalíticos*

Avaliar o desempenho dos diferentes nitretos de carbono obtidos em reações fotocatalíticas de descoloração da solução do corante Rodamina B. Correlacionar os resultados obtidos com a estrutura eletrônica e morfológica de cada material.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e Reagentes

Os seguintes reagentes foram utilizados nesse trabalho sem purificação prévia:

- Melamina, Sigma Aldrich, pureza maior ou igual a 99%;
- Cloreto de amônio, Neon, com teor maior que 99,5%;
- Ácido sulfúrico, Synth, com teor de 98%;
- Óleo de soja, Corcovado;
- Metanol, Sigma Aldrich;
- Rodamina B, Merk.

O ácido nióbio foi submetido a um tratamento térmico a 800 °C por 1h, em sistema aberto.

- Ácido nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), conhecido comercialmente como HY-340, cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineralogia (CBMM).

4.2 Caracterização dos materiais

4.2.1 Análise Elementar (CHN)

A determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos materiais sintetizados neste trabalho foi realizada em um analisador CHN Perkin-Elmer da infraestrutura do Departamento de Química, UFMG.

4.2.2 Análise Térmica

As análises de Termogravimetria (TG), análise Termogravimétrica Diferencial (DTG) e análise Térmica Diferencial (DTA) foram realizadas na termobalança TGA 60 da Shimadzu Instruments, utilizando atmosfera dinâmica de ar, com fluxo de 50 mL min⁻¹, faixas de temperatura de 25 a 800 °C e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A massa dos materiais utilizada nessas análises foi de aproximadamente 3 mg, colocada em cadinhos de alumina. Foi utilizada α -alumina como referência para as curvas obtidas. Essas análises foram realizadas no laboratório de pesquisa 141 do Departamento de Química, UFMG.

4.2.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia de absorção na região do Infravermelho foram realizadas em um espectrômetro da marca PerkinElmer, modelo Frontier Single Range – MIR, acoplado com módulo ATR. A faixa de análises foi de 4000 a 550 cm^{-1} . Essas análises foram realizadas no laboratório 173 do Departamento de Química, UFMG.

4.2.4 Difração de Raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X de policristais foram adquiridos em um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-7000, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ com varredura de 10 a 80° e velocidade de 4° min^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Química, UFMG.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um equipamento da marca FEI modelo Tecnai G² - 12 SpiritBiotwin utilizando 120 kV de voltagem de aceleração. Para a aquisição das imagens, as amostras foram dispersas em isopropanol, sonicadas por 10 min e depositadas sobre uma grade de cobre recoberta com carbono. As imagens foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG.

4.2.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As análises de microscopia de força atômica foram realizadas em um microscópio Cypher ES fabricado pela Asylum Research. Utilizou-se o modo de trabalho oscilatório com a sonda AC160TS-R3 da Olympus ($k \sim 26 \text{ N m}^{-1}$ e $f \sim 70 \text{ kHz}$). Para a aquisição das imagens, as amostras foram dispersas em isopropanol, sonicadas por 10 min e depositadas sobre mica. As imagens foram obtidas no centro de microscopia da UFMG.

4.2.7 *Medidas de Sorção e Dessorção de Nitrogênio*

As medidas de área superficial e distribuição de tamanho dos poros dos materiais foram obtidas por meio das isotermas de sorção e dessorção de N₂ a -196°C, em um equipamento Autosorb-1, Quantachrome. A área superficial foi calculada pelo método BET e o tamanho de poros pelo método BJH. Essas análises foram realizadas no laboratório 153 do Departamento de Química, UFMG.

De acordo com as recomendações da IUPAC, as isotermas de adsorção são classificadas em seis tipos, dependendo da estrutura particular dos poros presentes em cada material. [60]

Quanto ao tamanho dos poros, a IUPAC os classifica de acordo com o seu diâmetro [60]:

- Poros com diâmetro que excedam cerca de 50 nm são denominados macroporos;
- Poros com diâmetros entre 2 e 50 nm são denominados mesoporos;
- Poros com diâmetros que não excedam 2 nm são denominados microporos.

4.2.8 *Medidas de Potencial Zeta*

As medidas de potencial zeta (ζ) foram realizadas em um equipamento Zeta Sizer da Malvern Instruments – Nano Series. Os materiais foram dispersos em solução aquosa, utilizando-se uma concentração de 0,05 g L⁻¹, sem ajuste de pH, e sonicados por 2 horas. Foram realizadas 5 medidas com 20 corridas para cada material. As análises foram realizadas no laboratório 175 do Departamento de Química, UFMG.

4.2.9 *Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)*

As medidas de XPS foram realizadas em um espectrômetro do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas – São Paulo. Esse equipamento possui um monocromador de cristal duplo InSb (111), e analisador de elétrons Phoibos – HSA 3500. A calibração do feixe e do analisador de elétrons foi realizada utilizando-se um padrão de ouro, com

ângulo do feixe de incidência de 45°. Para as medidas de *long scan* utilizou-se um passo de 1 eV e 40 eV de energia de passagem, e para o *short scan* utilizou-se um passo de 0,1 eV e 20 eV de energia de passagem.

As razões atômicas C/N e C/O presentes nas amostras foram calculadas através das áreas dos picos relativos aos elementos C (I_C), O (I_O) e N (I_N), e dos fatores de sensibilidade dos elementos C ($S_C=1$), O ($S_O=2,93$) e N ($S_N=1,8$). [61]

O cálculo das frações atômicas C/N e C/O são dadas pelas equações 4.1 e 4.2, respectivamente. [62]

$$X_{C/N} = (I_C/I_N)/(S_N/S_C) \quad \text{equação 4.1}$$

$$X_{C/O} = (I_C/I_O)/(S_O/S_C) \quad \text{equação 4.2}$$

4.2.10 Medidas de Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível por Reflectância Difusa

As medidas de espectroscopia por absorção na região do ultravioleta e visível por reflectância difusa utilizadas para os cálculos dos valores de bandgap dos materiais foram realizadas em um espectrômetro Evolution Array da Thermo Scientific. Os dados obtidos foram tratados utilizando o método de Kubelka-Munk. [63] Essas análises foram realizadas no laboratório 325, Departamento de Química, UFV.

4.2.11 Medidas de Fotoluminescência (PL)

As medidas de fotoluminescência foram realizadas a 77K com a incidência de um laser de 325 nm e um filtro com *cut-off* de 380 nm. Essas medidas foram realizadas no laboratório 4136 do Departamento de Física, UFMG.

4.2.12 Medidas de adsorção de CO₂

As medidas de adsorção de CO₂ foram realizadas em uma termobalança TG 60 da Shimadzu Instruments. As amostras de nitreto de carbono foram inicialmente submetidas a uma limpeza da superfície a 350 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, utilizando atmosfera dinâmica de N₂, com fluxo de 30 mL min⁻¹. Após esse tempo, a temperatura foi reduzida a 25 °C e a atmosfera

de N_2 foi substituída por CO_2 . O processo de adsorção foi acompanhado por 120 min, durante o qual foram realizadas as análises de termogravimetria (TG) que permitiram calcular a quantidade de CO_2 adsorvido por cada material. [64]

4.2.13 Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN 1H)

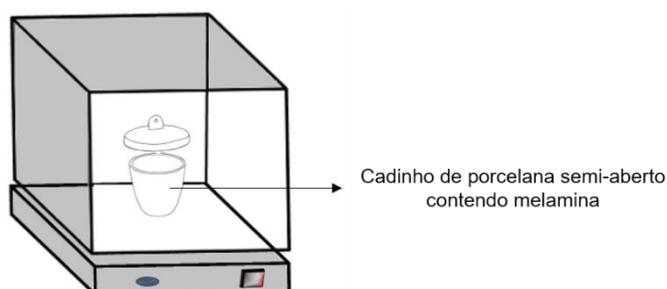
Os produtos das reações de transesterificação foram analisados por RMN 1H utilizando um espectrômetro da marca Bruker, modelo Avance DPX 200, operado a 200 MHz. As análises foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (LAREMAR), do Departamento de Química, UFMG.

4.3 Procedimentos experimentais para síntese dos materiais

4.3.1 Síntese do material Bulk

O material *bulk* foi preparado pela calcinação da melamina. Aproximadamente 10 g de melamina foram colocados em um cadinho de porcelana semiaberto, e aquecidos a 550 °C em uma mufla por 2 h, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 2 °C min^{-1} . Esse material foi denominado NC. [65]

Figura 4.1: Ilustração do procedimento experimental para síntese dos materiais bulk

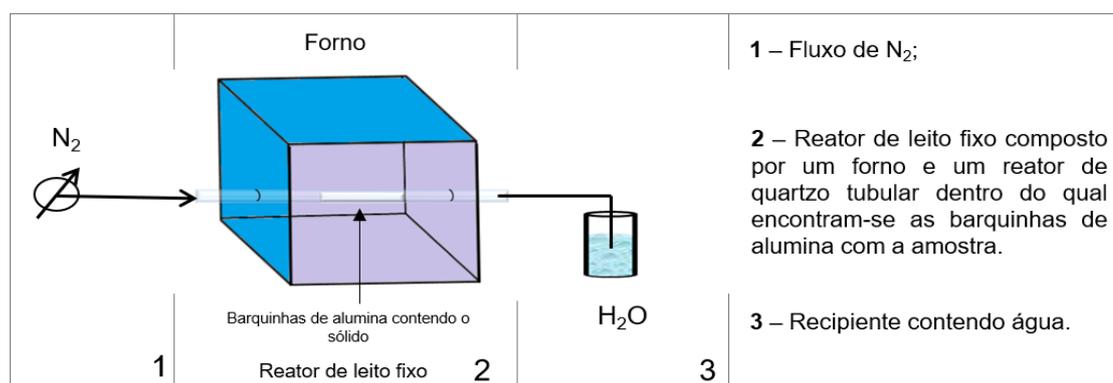


4.3.2 Síntese das nanofolhas

As nanofolhas de nitreto de carbono foram preparadas pelo tratamento térmico da melamina e do cloreto de amônio. Aproximadamente 2,0 g de melamina e 10,0 g de cloreto de amônio foram dissolvidos em 10 mL de água e mantidos sob agitação constante por meia hora. Após esse tempo, a solução foi colocada

na estufa a 80 °C por 12 h para evaporação do solvente. O sólido de coloração branca foi colocado em barquinhas de alumina e aquecido em um forno tubular, utilizando um reator de quartzo horizontal sob atmosfera de N₂ (fluxo de 5 mL min⁻¹). A temperatura final de aquecimento foi de 450 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ por 4 h. Esse material foi denominado NNC. [66]

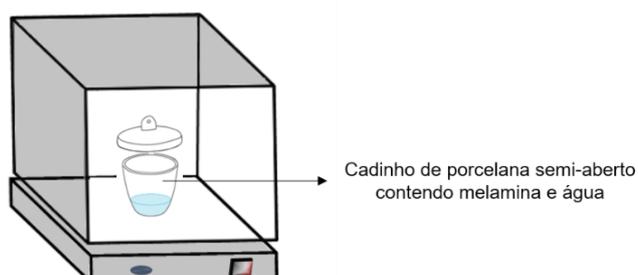
Figura 4.2: Ilustração do procedimento experimental para a síntese das nanofolhas de nitreto de carbono



4.3.3 Síntese do material com estrutura do tipo favo de mel (honeycomb-like)

O material com estrutura do tipo favo de mel foi preparado pelo tratamento térmico da melamina na presença de água. Aproximadamente 3,25 g de melamina e 5 mL de água destilada foram colocados em um cadinho de porcelana semiaberto e aquecidos até 550 °C em uma mufla por 2 h, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹. Esse material foi denominado NCA. [67]

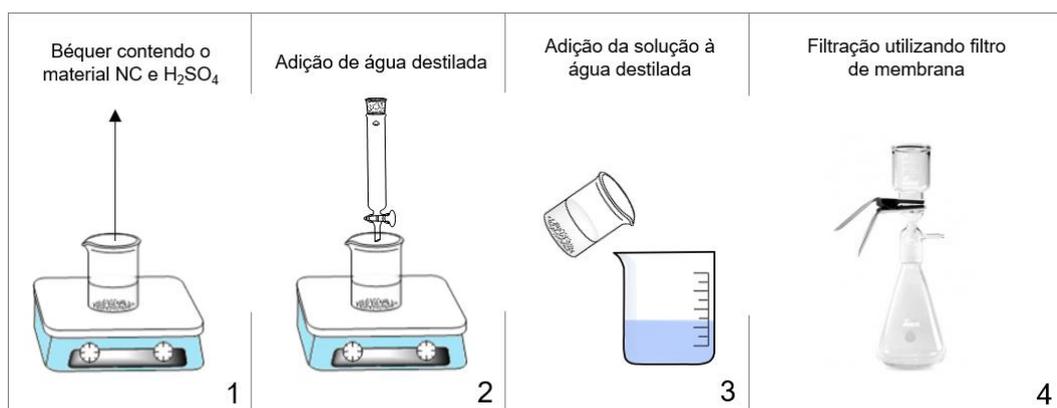
Figura 4.3: Ilustração do procedimento experimental para o material com estrutura do tipo favo de mel



4.3.4 Esfoliação ácida

O material NC preparado anteriormente foi tratado com ácido para produzir nanofolhas de nitretos de carbono. Aproximadamente 1 g de NC e 15 mL de H_2SO_4 concentrado foram misturados em um béquer de 100 mL e mantidos sob agitação constante por 15 min. Após esse tempo, adicionaram-se 5,0 mL de água destilada, gota a gota, ainda sob agitação. A suspensão resultante foi vertida em 500 mL de água destilada e filtrada utilizando uma membrana porosa de 45 μm . O sólido obtido foi lavado inúmeras vezes com água destilada. Esse material foi denominado NCEA. [68]

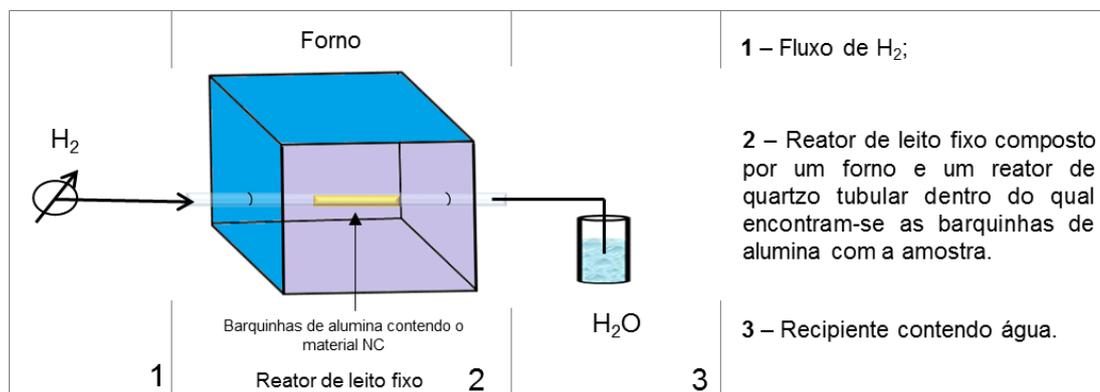
Figura 4.4: Ilustração do procedimento experimental para a esfoliação ácida do material bulk



4.3.5 Esfoliação gasosa

O material NC preparado anteriormente foi tratado sob atmosfera de H_2 , com fluxo de 40 mL min^{-1} , para produzir as nanofolhas de g- C_3N_4 . Aproximadamente 30 mg de NC foram colocados em um reator de quartzo horizontal e aquecidos a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4h, utilizando-se uma taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Esse material foi denominado NCEG. [69]

Figura 4.5: Ilustração do procedimento experimental para a esfoliação gasosa do material bulk

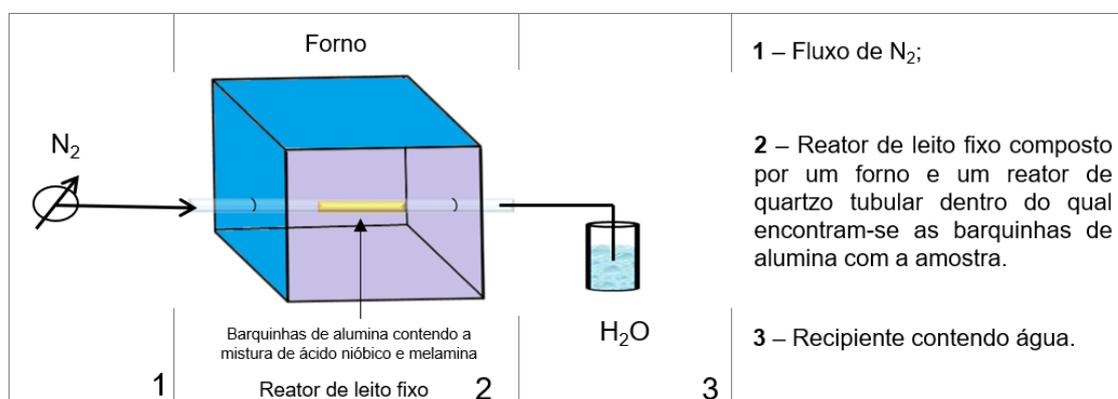


4.3.6 Síntese do material com nióbio

Os materiais com nióbio foram sintetizados utilizando-se 5 g de melamina e diferentes massas de Nb₂O₅, sendo elas 0,25, 0,5 e 1,0 g. Para cada síntese, os reagentes foram misturados a 5 mL de água destilada e aquecidos até a formação de uma solução sólida de coloração branca. Os sólidos foram colocados, individualmente, em barquinhas de alumina e aquecidos em um forno tubular, utilizando um reator de quartzo horizontal sob atmosfera de N₂ (fluxo de 5 mL min⁻¹). A temperatura final de aquecimento foi de 450 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ por 4h.

Os materiais foram denominados NCNb, seguido da massa de Nb₂O₅ utilizada na reação. Sendo assim, NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0.

Figura 4.6: Ilustração do procedimento experimental para a síntese dos materiais com nióbio



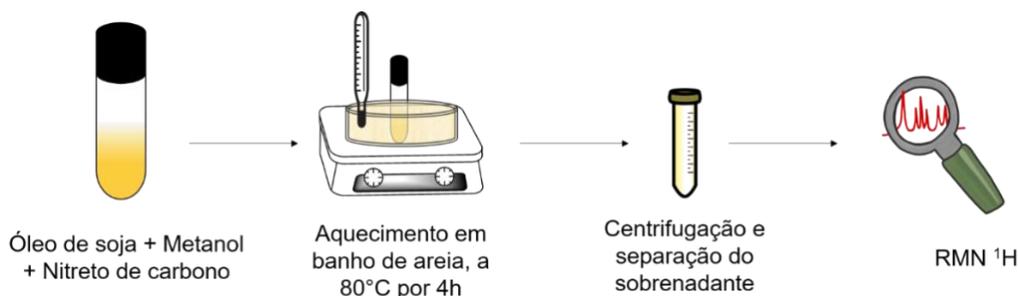
4.4 Procedimentos experimentais das aplicações dos nitretos de carbono

4.4.1 Reações de transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel

Os testes de transesterificação do óleo de soja para a produção de biodiesel foram realizados em um reator de vidro com tampa, em um banho de areia aquecido a 80 °C, sob agitação constante.

A proporção molar entre o óleo de soja e o metanol utilizada foi de 1:12, utilizouse 10%, em relação a massa do óleo, de catalisador. O tempo de reação foi de aproximadamente 4h. Após esse tempo, a mistura reacional foi centrifugada, o sobrenadante foi deixado em repouso até a completa evaporação do metanol. A fração obtida foi então analisada por RMN de ^1H . [70]

Figura 4.7: Ilustração do procedimento experimental para as reações de transesterificação



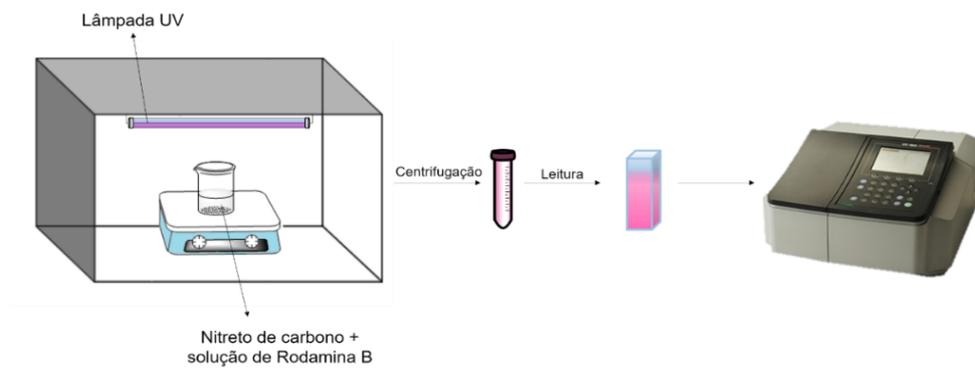
4.4.2 Testes fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando uma solução de 10 ppm do corante Rodamina B. Aproximadamente 100 mg de cada material foram colocados em contato com 40 mL da solução do corante e mantidos sob agitação constante por 1 h, na ausência de luz, para avaliar os efeitos de adsorção. Após esse tempo, uma alíquota de 5 mL de cada dispersão foi centrifugada e o sobrenadante foi submetido a medidas de espectroscopia na região do UV-Vis. Para essa análise, utilizou-se um espectrômetro Shimadzu – 1800, monitorando a região de 553 nm, característica da banda de absorção do corante Rodamina.

Os testes fotocatalíticos foram realizados em seguida, sob a irradiação de luz UVC (254 nm), utilizando uma lâmpada de 20W de potência, em uma câmara

escura. Assim como nos testes de adsorção, alíquotas de 5 mL de cada dispersão foram centrifugadas e o sobrenadante submetido a medidas de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. A reação foi acompanhada por 20 h.

Figura 4.8: Ilustração do procedimento experimental para os testes fotocatalíticos



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Nitretos de carbono obtidos a partir da melamina

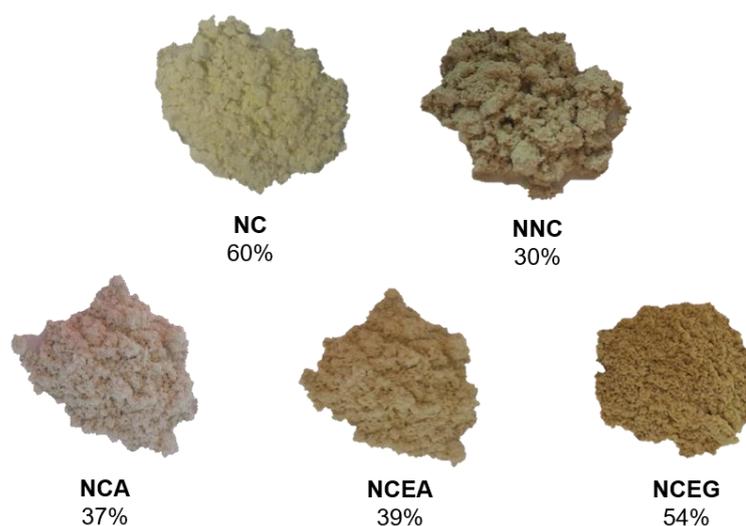
A Tabela 5.1 apresenta um breve resumo das nomenclaturas dadas aos materiais obtidos para cada síntese a partir da melamina.

Tabela 5.1: Resumo das nomenclaturas e procedimentos realizados para cada material

Material	Procedimento
NC	Calcinação da melamina
NNC	Nanofolhas de nitreto de carbono a partir de melamina e NH_4Cl
NCA	Calcinação da melamina na presença de água
NCEA	Esfoliação ácida do material NC
NCEG	Esfoliação gasosa do material NC

As diferentes estruturas de nitretos de carbono sintetizadas apresentam coloração variando de bege claro a amarelo, e a sínteses apresentaram rendimentos variando entre 30 e 60% conforme mostrado na Figura 5.1.

Figura 5.1: Coloração e rendimento dos produtos obtidos nas sínteses a partir da melamina



5.1.1 Análise Elementar

Buscando compreender a composição química dos nitretos de carbono sintetizados, foram realizadas medidas de análise elementar. Os resultados obtidos, assim como o valor teórico para a estrutura dos nitretos, e o valor experimental da literatura para um material *bulk* obtido a partir da melamina encontram-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Valores de análise elementar para a melamina e para os materiais sintetizados a partir da melamina

Material	C (%)	H (%)	N (%)	C/N (atômica)
Melamina	29	4	67	0,43
Valor teórico C₃N₄ [71]	39	0	61	0,75
Literatura C₃N₄ [72]	34	3	54	0,72
NC	34	1	60	0,66
NNC	35	1	62	0,66
NCA	33	2	62	0,52
NCEA	16	2	30	0,62
NCEG	33	1	58	0,66

É possível observar que os valores de porcentagens de C, N e H encontrados para as amostras NC, NNC, NCA e NCEG são inferiores àqueles descritos na literatura do valor teórico, e similares ao valor descrito na literatura para o material *bulk*. [66],[67] A amostra NCEA, porém, apresenta porcentagens de carbono e nitrogênio consideravelmente menores dos que as outras amostras. Isso se deve à inserção de grupos funcionais oxigenados na estrutura do material, sob a forma de funcionalizações.

Apesar disso, a proporção carbono/nitrogênio nos materiais variou muito pouco, indicando que mesmo com as modificações, a macroestrutura dos nitretos de carbono se manteve.

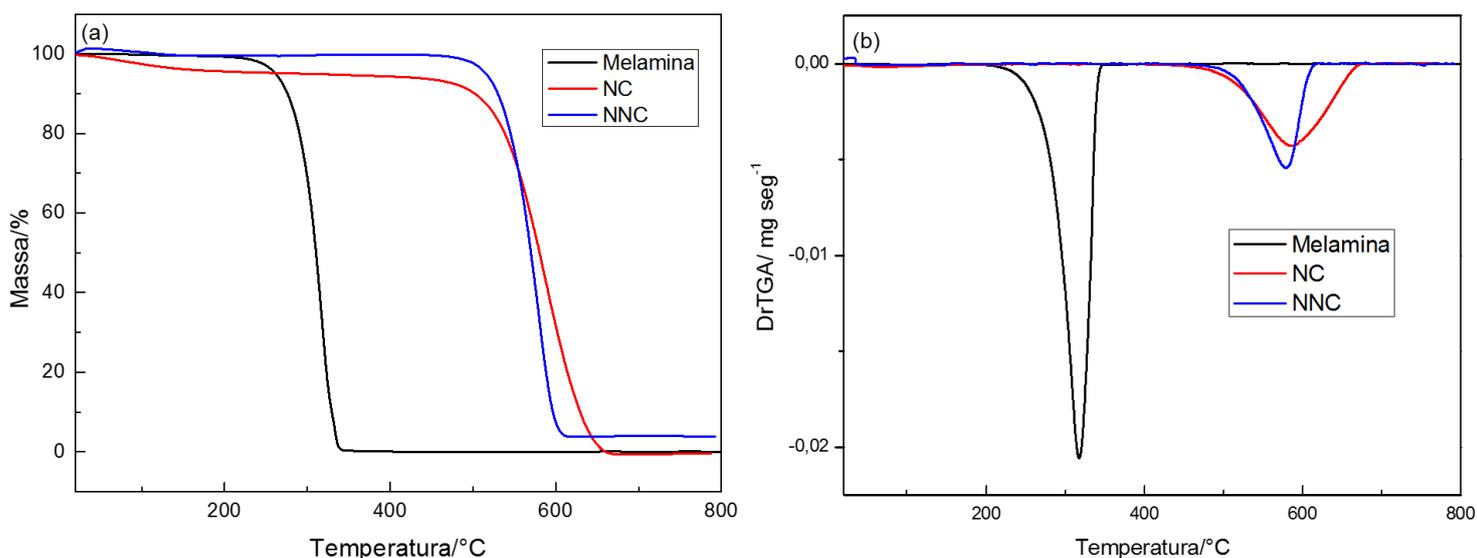
Quando comparado ao valor teórico esperado para um nitreto de carbono com estrutura gráfica perfeita, todos os materiais apresentam uma razão C/N menor. Essa diferença pode ser associada a presença de defeitos na estrutura dos materiais com relação a estrutura gráfica proposta para os mesmos, ou à variações das subunidades dos blocos construtores do material.

5.1.2 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica dos materiais foi determinada por análises termogravimétricas.

A Figura 5.2 apresenta as curvas de TG e DTG obtidas para a melamina, e os materiais NC e NNC.

Figura 5.2: Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas em atmosfera de ar sintético para o precursor e para as amostras NC e NNC



A melamina apresenta um perfil de decomposição térmica constituído por uma única perda de massa entre as temperaturas de 200 e 340 °C, associada à sublimação e liberação de CO_2 e NH_3 . [73]

As amostras NC e NNC apresentam uma elevada estabilidade térmica até a temperatura de aproximadamente 480 °C. A perda de massa inicial, de aproximadamente 10%, sofrida pelo material NC deve-se a evaporação de água superficial adsorvida da atmosfera pelo material.

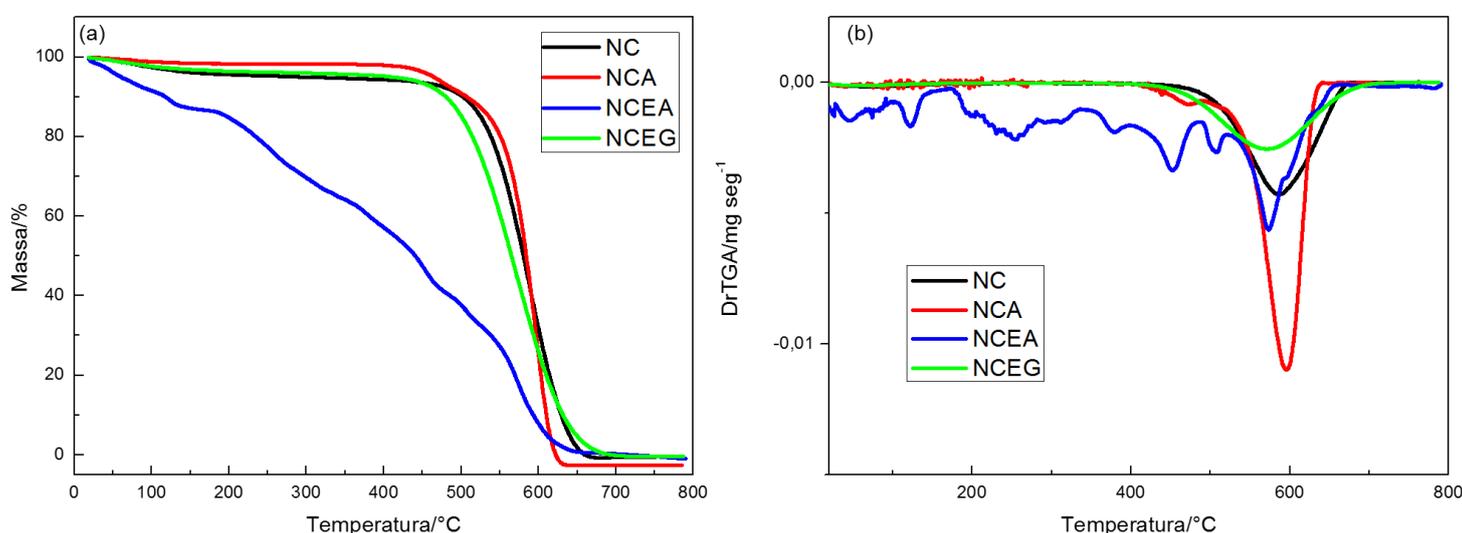
A principal perda de massa para os dois materiais ocorre entre 480 e 610 °C, e pode ser atribuída à conversão do nitreto de carbono a carbono grafítico e N_2 , e posterior formação de CO_2 . A maior temperatura de decomposição desses materiais em relação à melamina se deve a presença das estruturas aromáticas heterocíclicas de carbono e nitrogênio, que são mais estáveis. [72]

Através da análise das curvas DTG é possível observar que a temperatura relacionada com a velocidade máxima de decomposição térmica para o material NC é aproximadamente 10 °C maior do que para o material NNC. Isso se deve, provavelmente, ao maior número de folhas no empacotamento da estrutura do material NC.

As curvas DTA encontram-se na Figura A.1 do material suplementar.

A Figura 5.3 apresenta as curvas TG e DTG dos materiais NC, NCA, NCEA e NCEG.

Figura 5.3: Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas em atmosfera de ar sintético para o precursor a as amostras NC, NCA, NCEA e NCEG



A partir da análise das curvas TG apresentadas na Figura 5.3, é possível observar que as amostras NCA e NCEG apresentam perfis de decomposição térmica muito similares ao NC. A amostra NCEA, porém, apresenta inúmeras perdas de massa entre 25 e 640 °C. A menor estabilidade térmica desse material está associada à presença dos grupos funcionais oxigenados na superfície da amostra, que se decompõem a temperaturas menores.

A curva DTG para o material NCA apresenta um deslocamento de aproximadamente 8 °C para maiores valores de temperatura, da temperatura relacionada com a velocidade máxima de decomposição térmica em relação ao material NC, sugerindo a formação de uma estrutura com maior empilhamento de folhas. Para o material NCEA, é possível observar os inúmeros eventos de perda de massa, assim como o deslocamento da temperatura, relacionada com

a velocidade máxima de decomposição térmica para um valor 12 °C menor que para o material NC. Esse fato está relacionado à formação de estruturas menores durante o processo de esfoliação ácida do material, que leva a quebra das folhas do material *bulk*, levando a formação de estruturas de menor dimensão. O deslocamento do mínimo da DTG também pode ser observado para o material NCEG, esse fato também pode ser associado à formação de estruturas de menor dimensão e com menor empacotamento.

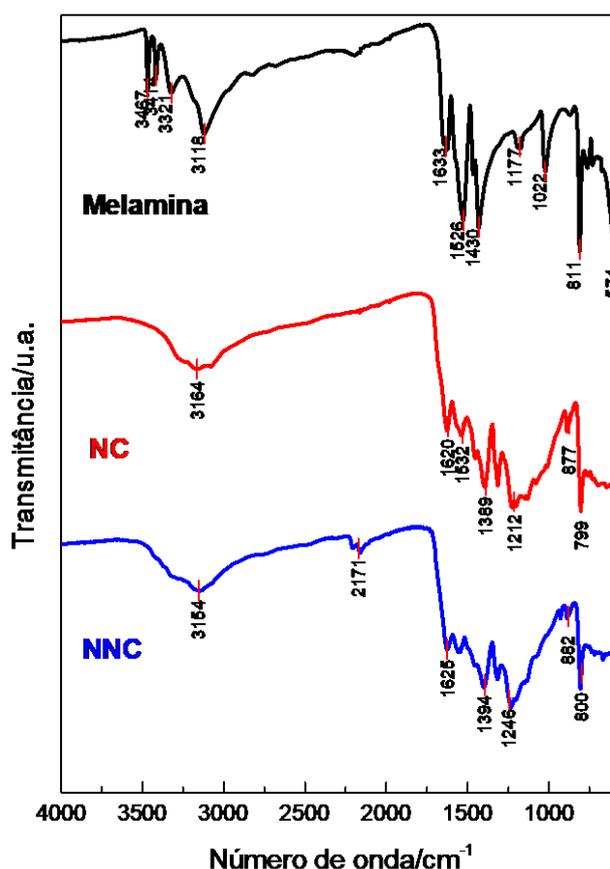
As curvas DTA encontram-se na Figura A.2 do material suplementar.

5.1.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Análises de espectroscopia de absorção na região do Infravermelho foram realizadas buscando identificar os tipos de ligações químicas e os grupos funcionais presentes na estrutura dos nitretos de carbono.

A Figura 5.4 apresenta os espectros de IV para a melamina e os materiais NC e NNC.

Figura 5.4: Espectros de absorção na região do IV para a melamina e as amostras NC e NNC



No espectro da melamina é possível observar a presença de bandas de estiramento simétricos e assimétricos dos grupos -NH entre 3118 e 3467 cm^{-1} . A deformação angular dos grupos -NH foi observada em 1633 cm^{-1} . As combinações de vibrações das ligações -NCN foram observadas entre 1177 e 1526 cm^{-1} , e vibrações de respiração e deformação do anel triazínico em 811 cm^{-1} . [74]

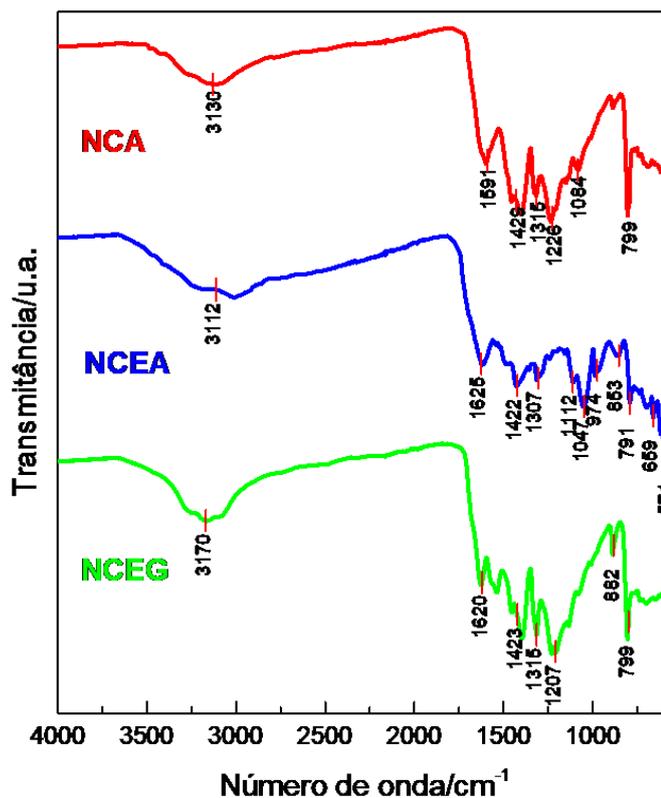
Os nitretos de carbono apresentam bandas características das vibrações das ligações entre os átomos de carbono e nitrogênio 1200 a 1650 cm^{-1} . Essas bandas se dividem em duas regiões, a primeira entre 1650 a 1550 cm^{-1} , se deve aos estiramentos das ligações C=N. O segundo, entre 1480 a 1250 cm^{-1} , se deve ao estiramento das ligações C-N, presentes em fragmentos defeituosos. Para que seja possível comparar os espectros obtidos para os materiais, eles foram normalizados utilizando a banda associada a vibração dos anéis heptazínicos. [75]

O espectro obtido para a amostra NC apresenta uma banda alargada em 3164 cm^{-1} associada aos modos vibracionais de estiramento e dobramentos dos grupos -NH e -NH₂ e às ligações de hidrogênio intermoleculares. As bandas entre 1212 e 1389 cm^{-1} são associadas aos modos de estiramento das ligações C-N. As demais bandas presentes entre 1532 e 1620 cm^{-1} são atribuídas aos modos de estiramento das ligações C=N. A banda presente em 799 cm^{-1} é característica dos modos de respiração das unidades heptazínicas. [28], [76], [77]

O espectro obtido para a amostra NNC é muito similar àquele obtido para a amostra NC, o que comprova que as nanofolhas sintetizadas mantiveram as mesmas ligações químicas que o material *bulk*. É possível observar apenas o aparecimento de uma banda em aproximadamente 2171 cm^{-1} , que pode ser atribuída às ligações -CN terminais defeituosas. [66]

A Figura 5.5 apresenta os espectros de IV para as amostras NCA, NCEA e NCEG.

Figura 5.5: Espectros de IV para as amostras NCA, NCEA e NCEG



A amostra NCA apresenta, em seu espectro IV, bandas características de nitretos de carbono, como apresentado anteriormente para a amostra NC. Na literatura, os espectros de IV dos nitretos de carbono sintetizados na presença de água apresentam um alargamento da banda em 3130 cm^{-1} , que pode ser atribuído a ligações do tipo -OH introduzidas através de funcionalizações devido à presença de água. [67] No espectro obtido nesse trabalho para a amostra NCA, porém, esse alargamento não foi observado de maneira significativa.

O espectro IV obtido para a amostra NCEA apresenta um alargamento e o deslocamento da banda próxima a 3100 cm^{-1} , centrada em 3112 cm^{-1} para o material NCEA e em 3164 cm^{-1} para o material NC. Essa banda está associada aos modos vibracionais de estiramento e dobramentos dos grupos -NH e -NH_2 . Esse alargamento também pode ser associado a presença de ligações do tipo O-H nessa amostra. O aparecimento da banda em 1047 cm^{-1} sugere a formação de ligações C-O , enquanto que a banda em 974 cm^{-1} sugere a formação de ligações N-O . Ao comparar com o espectro da amostra NC, é

possível observar uma diminuição na intensidade das bandas entre 1200 e 1600 cm^{-1} , associadas a vibrações das ligações C-N, e da banda em 791 cm^{-1} , associada a respiração do anel triazínico sugerindo assim protonação desse anel durante o tratamento ácido, e a modificações estruturais no material, como a presença de defeitos. [68]

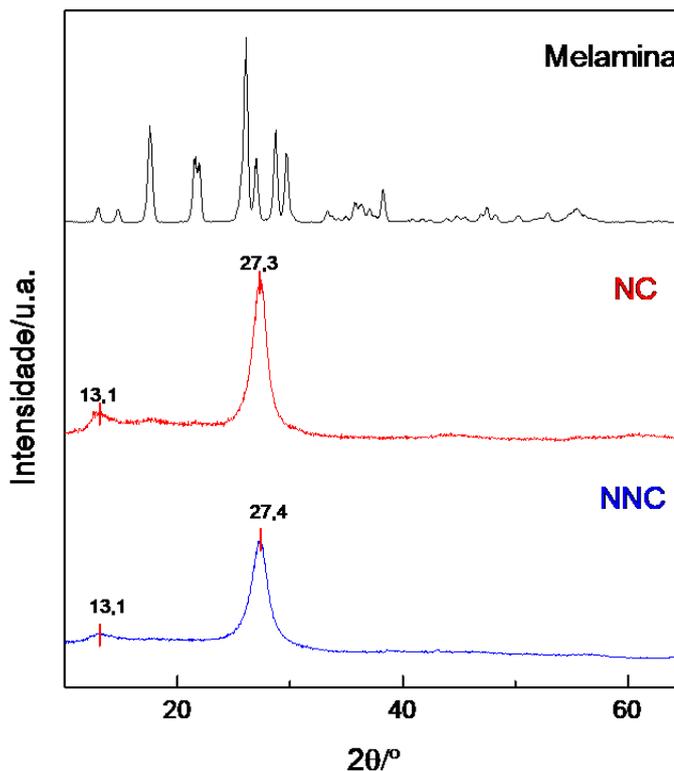
A amostra NCEG apresenta bandas muito similares às encontradas para a amostra NC. De acordo com a literatura, a banda entre 2800 e 3500 cm^{-1} do espectro de IV de nitretos esfoliados em atmosfera redutora, apresenta um alargamento em comparação a mesma banda em espectros IV de nitretos não esfoliados. Essa modificação pode ser associada a dissociação das ligações de hidrogênio intermoleculares. [69] Apesar disso, não foram observadas mudanças no alargamento dessa banda no espectro IV da amostra NCEG.

Através da análise dos espectros de IV, foi possível concluir que o material NCEA apresenta maiores modificações quando comparados ao material NC, em relação aos demais materiais. Isso se deve a introdução de grupos funcionais superficiais, como $-\text{NO}$ e $-\text{CO}$ para essa amostra.

5.1.4 Difração de Raios X

A Figura 5.6 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para o precursor e os materiais NC e NNC.

Figura 5.6: Difratogramas de raios X para a melamina, NC e NNC

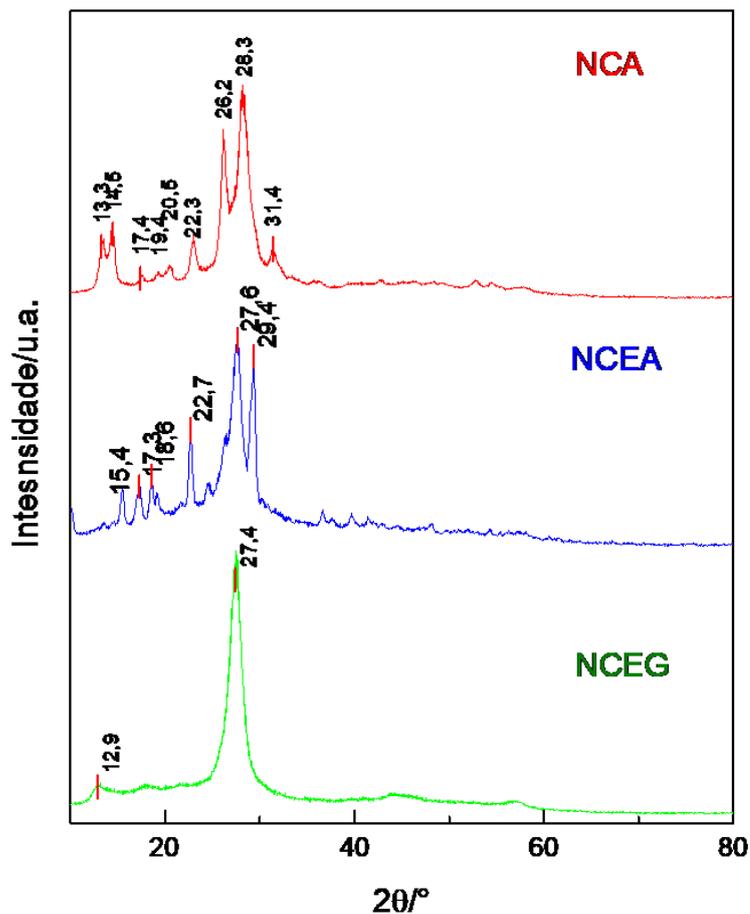


O difratograma de raios X obtido para a melamina está de acordo com os encontrados na literatura. [78] As amostras NC e NNC apresentam os dois picos característicos de nitretos de carbono. O pico mais intenso, em $2\theta/27,3^\circ$ está associado ao plano (002), e refere-se ao empilhamento do sistema aromático conjugado. O outro pico, em $2\theta/13,1^\circ$, corresponde ao plano (001) e pode ser associado ao arranjo das estruturas heptazínicas nas folhas do material. [79], [80] Com o aumento do grau de polimerização do material há um aumento no comprimento das ligações sp^2 C-N. [32] Dessa maneira, a posição do pico $2\theta/13^\circ$ pode ser usado para inferir o nível de organização dos materiais.

Os padrões de difração das amostras NC e NNC são muito similares e apresentam os picos característicos de nitretos de carbono em $2\theta/27,3^\circ$ e $2\theta/27,4^\circ$, respectivamente, e em $2\theta/13,1^\circ$ [80], [81]

A Figura 5.7 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras NCA, NCEA e NCEG.

Figura 5.7: Difratogramas de raios X para as amostras NCA, NCEA E NCEG



Os difratogramas obtidos para as amostras NCA e NCEA apresentam um número maior de picos comparados aos padrões das outras amostras. Ainda é possível observar os picos característicos de nitretos de carbono, mesmo que deslocados, havendo, porém, o aparecimento de inúmeros outros picos que podem estar associados a modificações na estrutura do material, como um menor grau de polimerização, presença de cavidades, defeitos ou quebras de ligações na rede heptazínica no sistema que levam a modificações estruturais desses materiais. [82], [83]

O padrão de difração observado para a amostra NCEG apresenta estrutura muito similar ao do material NC, com picos situados em valores de $2\theta/27,4^\circ$ e $12,9^\circ$, característicos de nitretos de carbono. Isso indica que o processo de esfoliação gasosa não altera a estrutura cristalina do material.

A partir da lei de Bragg foi possível calcular a distância interplanar, d , para os materiais sintetizados. Os resultados encontram-se descritos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Valores de distância interplanar, d , para os nitretos de carbono

Amostra	2θ (°)	d (nm)	2θ (°)	d (nm)
Literatura [33]	13,0	0,681	27,4	0,326
NC	13,1	0,676	27,3	0,326
NNC	13,1	0,676	27,3	0,326
NCA	13,3	0,666	28,3	0,315
NCEA	15,4	0,575	27,6	0,323
NCEG	12,9	0,686	27,4	0,326

Os valores de d calculados para NC e NNC utilizando o pico em $2\theta/13,1^\circ$ são idênticos, porém inferiores ao encontrado na literatura para o C_3N_4 . Já os valores de d calculados para essa amostra com o pico $2\theta/27,3$ e $27,4^\circ$ são idênticos e iguais aos descritos pela literatura. [33]

A amostra NCEA apresentou um valor de d calculado com o pico $2\theta/15,4^\circ$, correspondendo a $d=0,575$ nm, bastante diferente do valor esperado para o C_3N_4 , indicando a presença de uma distorção na estrutura do anel heptazínicos, proveniente do processo de esfoliação ácida, que introduz grupos funcionais no material.

A amostra NCEG apresentou um deslocamento do pico $2\theta/13,1^\circ$ para $2\theta/12,9^\circ$. O valor de d obtido para a amostra NCEG, 0,686 nm, é bastante superior aos valores encontrados para as outras amostras, porém mais próximo do valor reportado na literatura $d=0,681$ nm. Esse valor pode indicar uma maior polimerização desse material.

Com relação à distância interplanar, calculada com o pico $2\theta/27^\circ$, os valores obtidos para todas as amostras, exceto a NCA, são idênticos ou muito similares ao valor citado na literatura, indicando que a distância de empilhamento é parecida para esses materiais. Porém para a amostra NCA, o valor de d , 0,315 nm, indica que há uma diminuição da distância entre os planos empilhados dos anéis aromáticos certamente devido à presença de defeitos

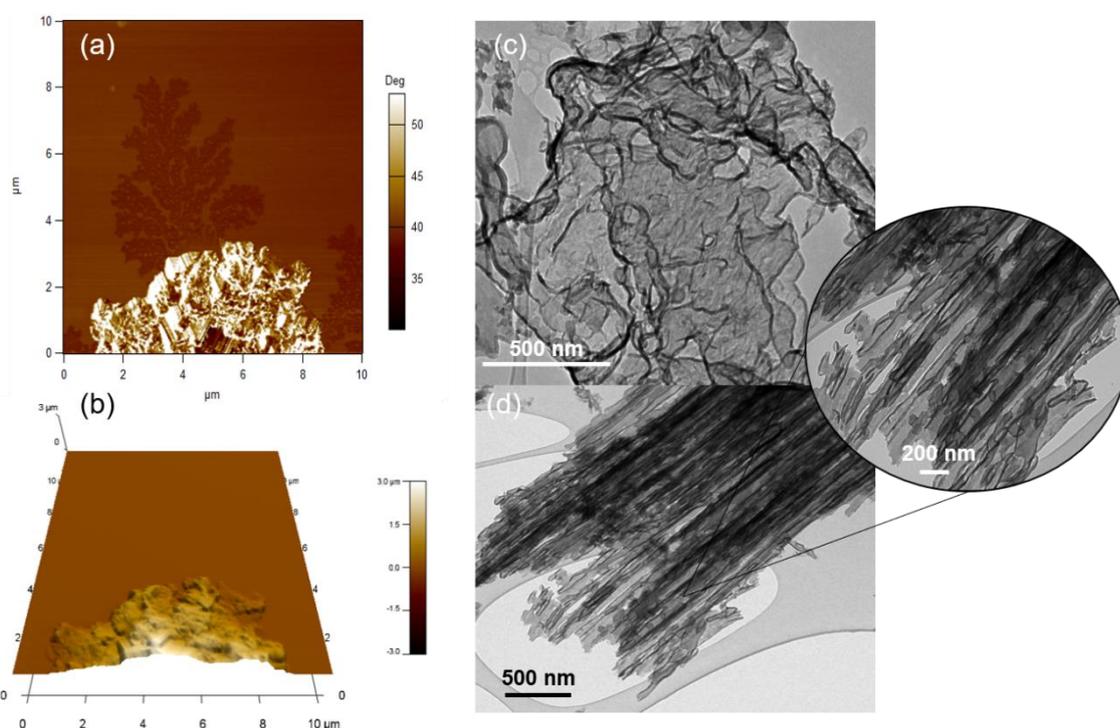
criados na estrutura do material, conforme será discutido na seção de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

5.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão e de força atômica

Buscando compreender a morfologia e a microestrutura dos materiais sintetizados, foram realizadas análises de MET e AFM.

A Figura 5.8 apresenta as imagens de AFM e MET para a amostra NC.

Figura 5.8: Imagens de AFM (a) e (b), e MET (c) e (d) para a amostra NC



As micrografias obtidas para a amostra NC apresentam estruturas na forma de folhas, com regiões mais escuras devido às dobras das mesmas. A Figura 5.8 (d) apresenta o empacotamento dessas folhas em camadas, características de uma estrutura *bulk* de nitretos de carbono. [79]

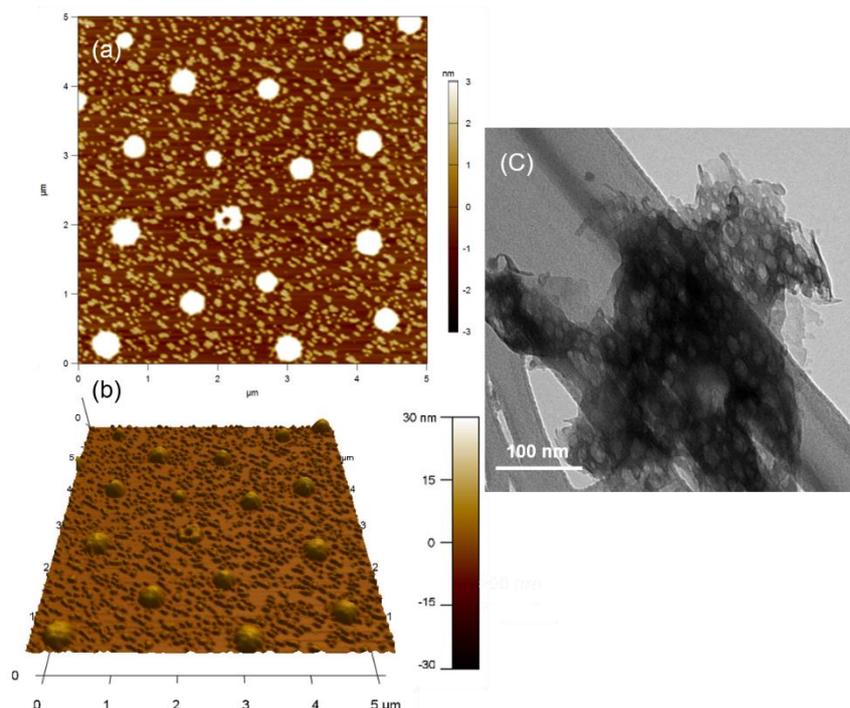
Nas imagens de AFM, Figura 5.8 (a), é possível observar uma estrutura com folhas sobrepostas, na região de coloração mais clara, e a borda de uma das folhas acima dessa estrutura, na região de cor marrom. A Figura 5.8 (b) apresenta a imagem tridimensional dessa estrutura.

A análise do perfil topográfico obtido por AFM dessa amostra apresenta uma estrutura com folhas empilhadas, atingindo aproximadamente 1,5 μm de

altura (Figura A.3 do material suplementar). Através dos valores da distância interplanar obtidas para esse material pelos padrões de DRX é possível estimar que há o empilhamento de um número muito grande folhas de nitretos de carbono nessa estrutura. [79]

A Figura 5.9 apresenta as imagens de AFM e MET para a amostra NNC.

Figura 5.9: Imagens de AFM (a) e (b), e MET (c) para a amostra NNC



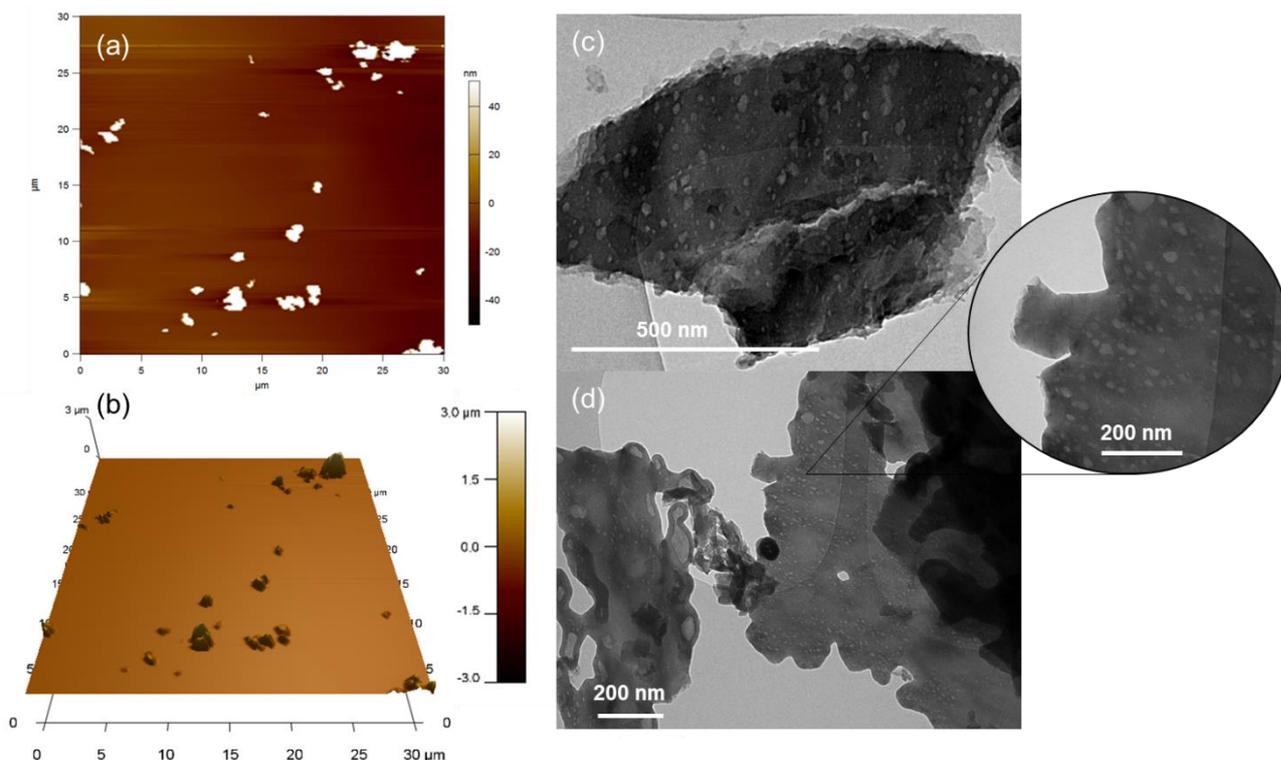
A micrografia obtida para a amostra NNC, Figura 5.9 (c), também apresenta uma estrutura em folhas, porém as mesmas possuem menor dimensão do que aquelas observadas para o material NC. Além disso, é possível observar inúmeras bolhas, que são formadas pela liberação contínua de gases durante a síntese das nanofolhas.

As imagens de AFM apresentam inúmeras folhas de pequeno tamanho, assim como a presença das bolhas observadas nas imagens de MET. A análise do perfil topográfico (Figura A.4 do material suplementar) mostra que esse material apresenta folhas empilhadas resultando em estruturas com menos de 2 nm de espessura, sugerindo o empacotamento de aproximadamente 6 folhas. Há também a ocorrência de estruturas de menor espessura, correspondendo a

folhas individuais, e estruturas de maior espessura, correspondendo ao empacotamento de até 18 folhas de nitretos de carbono.

A Figura 5.10 apresenta as imagens de AFM e MET para a amostra NCA.

Figura 5.10: Imagens de AFM (a) e (b), e MET (c) e (d) para a amostra NCA

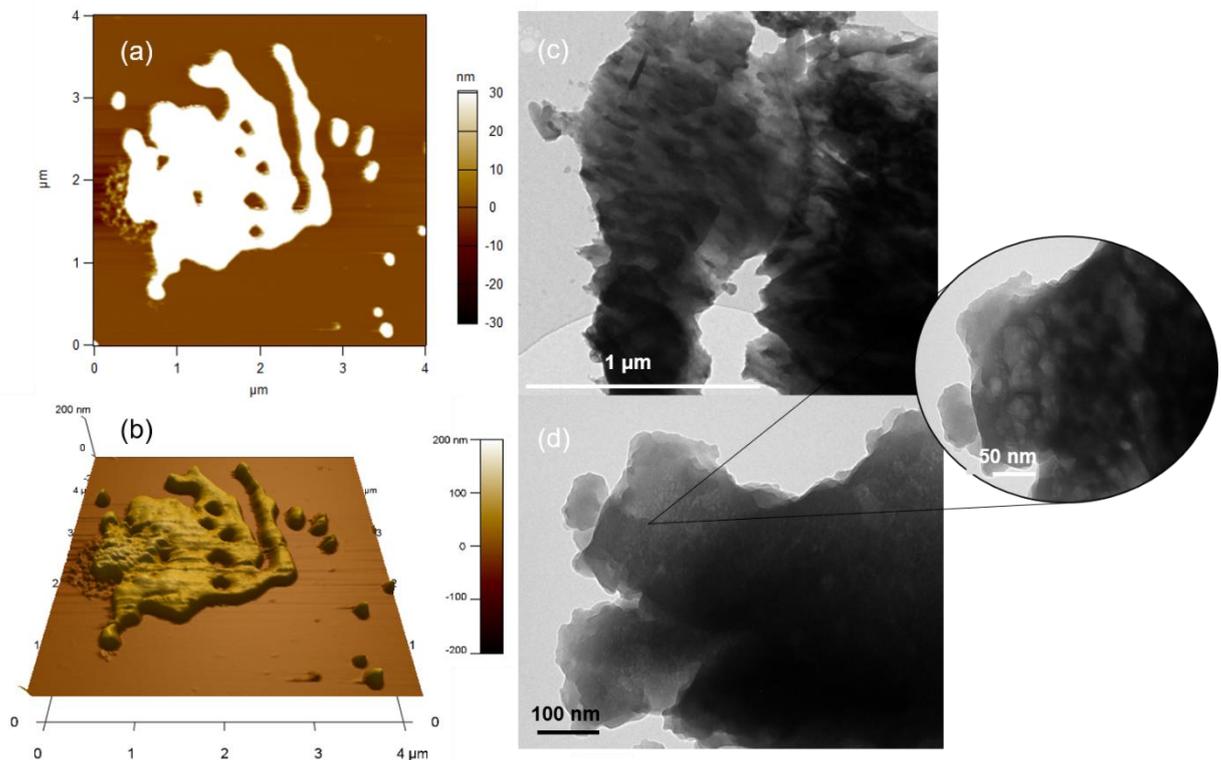


As micrografias obtidas, para a amostra NCA, Figura 5.10 (c), mostram o empacotamento de um grande número de folhas, com inúmeras cavidades. Essas cavidades podem ser relacionadas a presença da água utilizada na reação. A água atua diminuindo o grau de polimerização da melamina, e leva à formação de cavidades devido à eclosão de bolhas de gases produzidos durante a reação.

As imagens de AFM mostram a presença de estruturas com grande empacotamento. A análise do perfil topográfico obtido para as mesmas (Figura A.5 do material suplementar) mostra uma espessura de aproximadamente 2 μm .

A Figura 5.11 apresenta as imagens de AFM e MET para a amostra NCEA.

Figura 5.11: Imagens de AFM (a) e (b), e MET (c) e (d) para a amostra NCEA

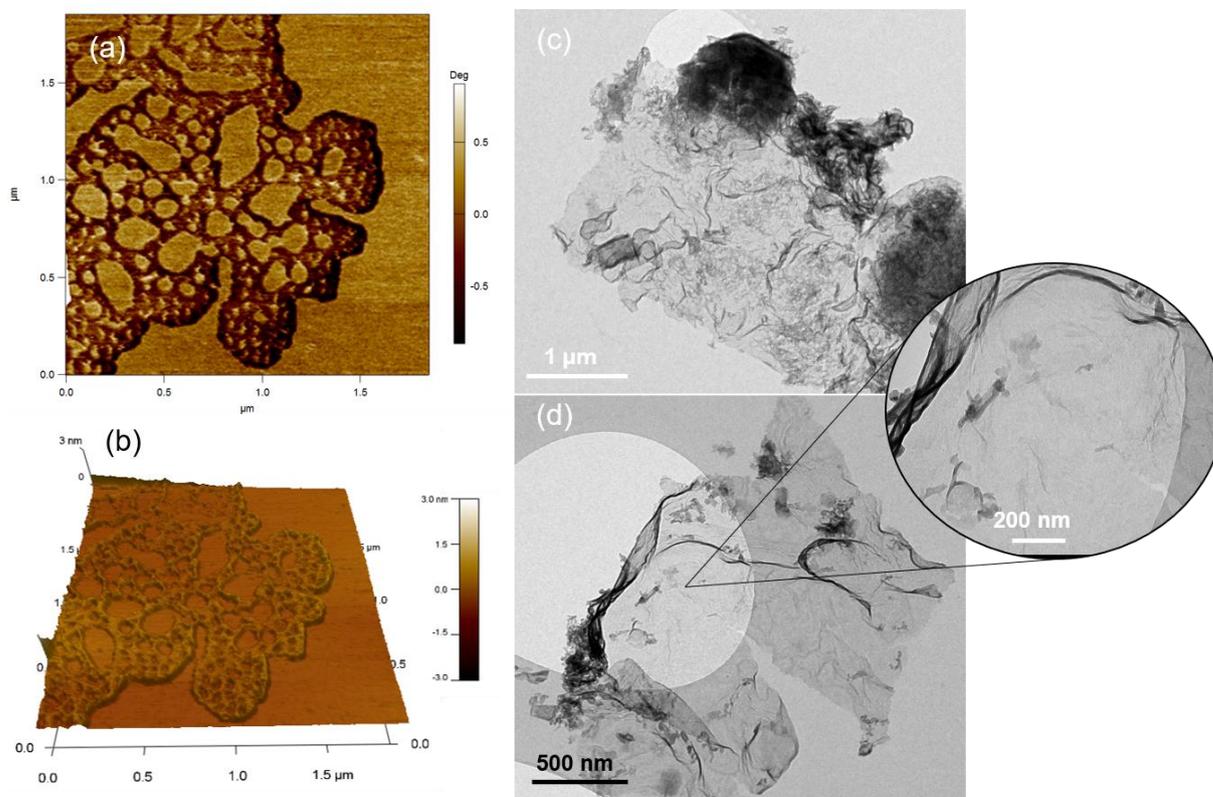


As micrografias apresentadas para a amostra NCEA, Figura 5.11 (c) e (d), mostram estruturas empacotadas, com inúmeros defeitos e folhas menores sobrepostas. A presença desses defeitos pode ser relacionada ao ataque do ácido à estrutura do nitrato de carbono, e a reação exotérmica que ocorre ao se adicionar a solução ácida do material à água.

As imagens de AFM apresentadas na Figura 5.11 (a) e (b) e a análise do perfil topográfico obtido para esse material (Figura 6.A do material suplementar) mostram a presença de folhas de menor tamanho do que o material NC, com espessura média de 60 nm, associada ao empacotamento de aproximadamente 200 folhas.

A Figura 5.12 apresenta as imagens de AFM e MET para a amostra NCEG.

Figura 5.12: Imagens de AFM (a) e (b), e MET (c) e (d) para a amostra NCEG



As micrografias obtidas por MET (Figuras 5.12 (c) e (d)) mostram folhas individuais, com inúmeras dobras e pouca rugosidade.

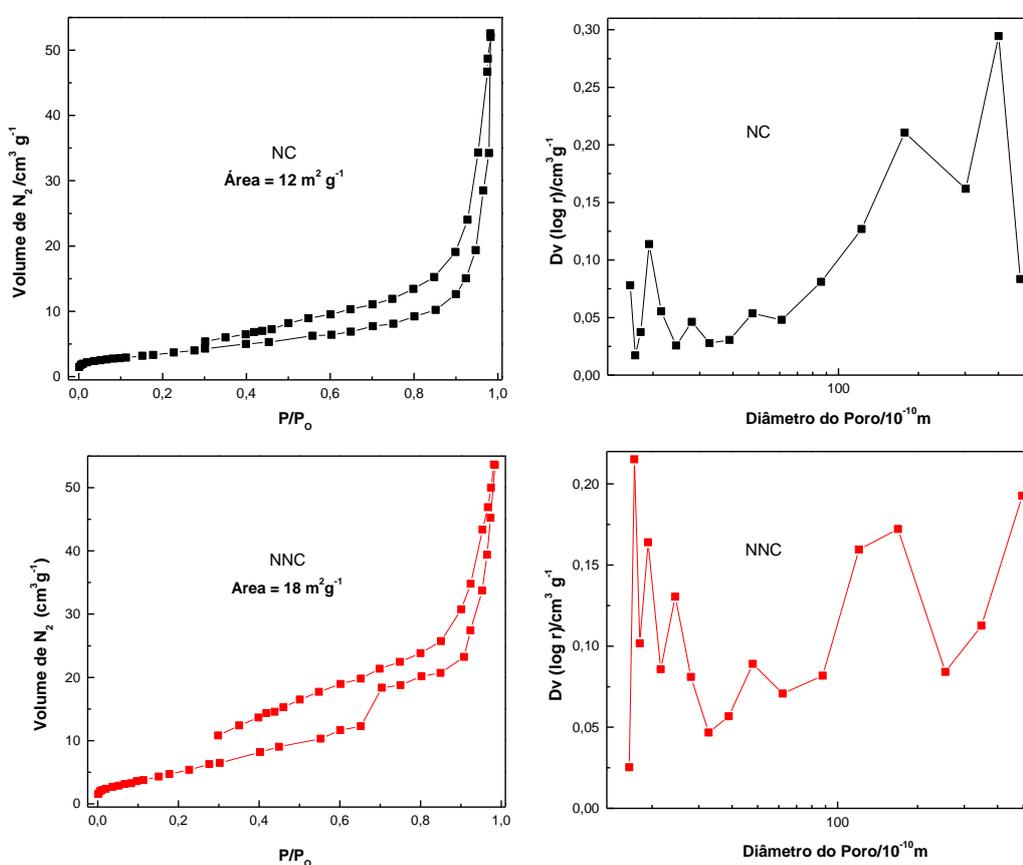
As imagens de AFM, assim como o perfil topográfico (Figura A.7 do material suplementar) obtidos para esse material mostram que a espessura das estruturas é em média 0,3 nm, sendo constituído essencialmente por folhas individuais. Isso se deve a presença de H_2 durante a esfoliação dos materiais, que atua de duas formas. A primeira é promovendo a quebra das interações de van der Waals entre as folhas, permitindo a separação entre elas. A segunda é reagindo com os pares de elétrons livres formados nos átomos de C e N cujas ligações foram rompidas, impedindo que eles se liguem a outras folhas, e promovendo assim a esfoliação do material. [69]

5.1.6 Medidas de sorção e dessorção de nitrogênio

A área superficial e a distribuição de poros dos nitretos de carbono foram determinadas através do método de sorção e dessorção de N_2 .

A Figura 5.13 apresenta as isotermas de sorção e dessorção dos materiais, as áreas superficiais específicas obtidas pelo método BET, assim como as distribuições do tamanho de poros obtidas pelo método BJH para as amostras NC e NNC.

Figura 5.13: Isotermas de sorção e dessorção de N_2 e distribuição de tamanho de poros para as amostras NC e NNC



De acordo com a classificação da IUPAC para a classificação de sólidos através de adsorção gasosa, os materiais NC e NNC apresentam isotermas que se assemelham ao tipo IV com histerese com *loop* do tipo H3, característica de materiais mesoporosos. [60], [84]

O material NC apresenta uma área superficial de $12 m^2 g^{-1}$, esse valor encontra-se condizente com os demais reportados na literatura, para um nitreto de carbono *bulk* sintetizado a partir da melamina. [15], [73] A pequena área

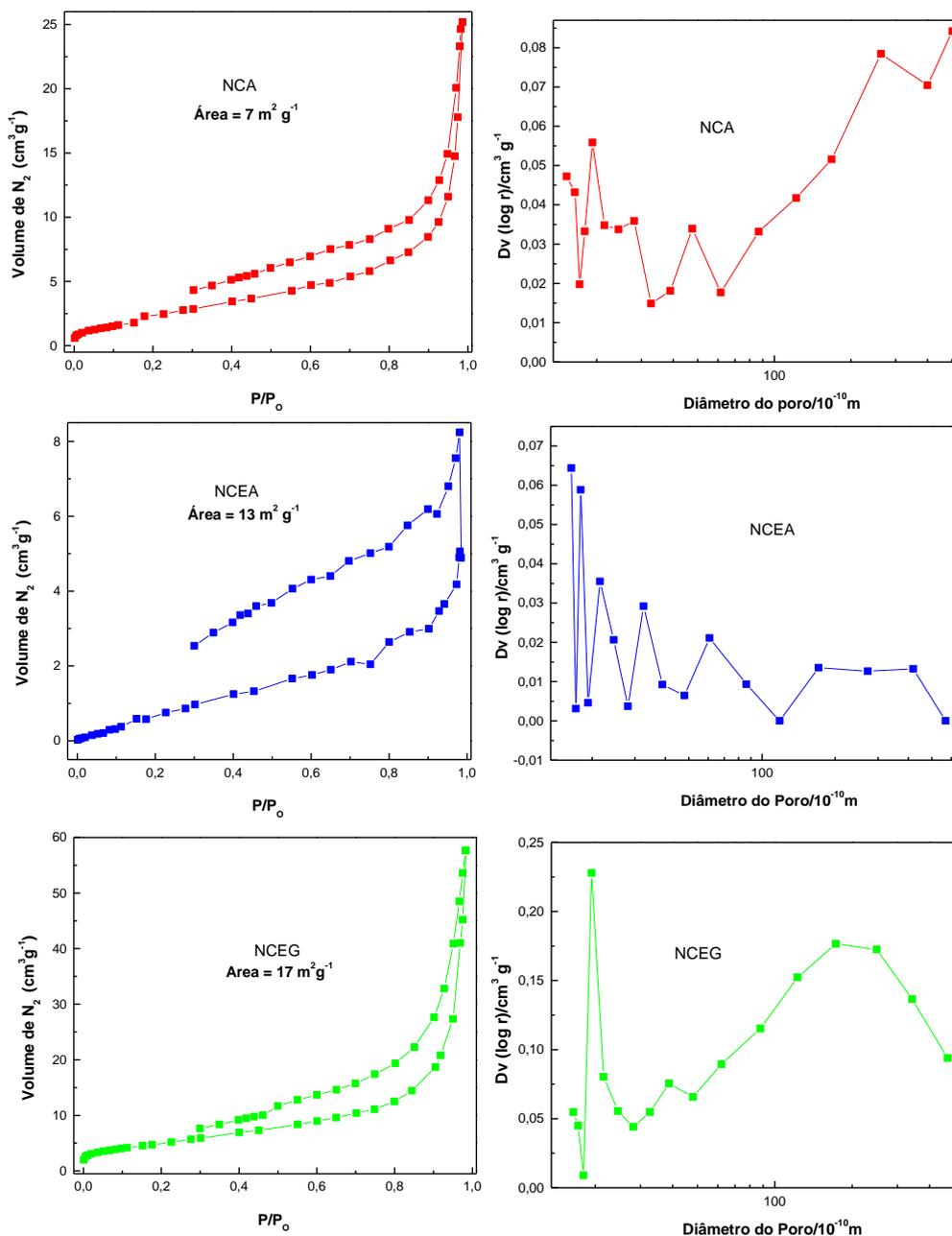
superficial específica desse tipo de material faz com que seu desempenho em aplicações fotocatalíticas não seja muito bom, por isso, métodos de obtenção de estruturas menores e menos empacotadas vem sendo estudados. [85]–[87]

O material NNC apresenta estruturas menos empacotadas, sob a forma de nanofolhas, e por isso, apresenta uma área superficial um pouco superior ($18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) à do material NC.

Quanto aos poros, o material NC apresenta poros de dimensão variando entre 1,63 a 40,3 nm. Enquanto que a amostra NNC apresenta poros de diâmetro entre 1,71 e 49,6 nm. Dessa maneira, de acordo com as convenções da IUPAC, ambos materiais apresentam natureza mesoporosa. Através do gráfico de distribuição de poros, porém, é possível inferir que a amostra NNC apresenta uma maior quantidade de poros inferiores a 10 nm, quando comparada a amostra NC.

A Figura 5.14 apresenta as isotermas de sorção e dessorção dos materiais, os valores de área específica obtidos pelo método BET, assim como as distribuições do tamanho de poros obtidas pelo método BJH obtidas para as amostras NCA, NCEA e NCEG.

Figura 5.14: Isotermas de sorção e dessorção de N₂ e distribuição de tamanho de poros para as amostras NCA e NCEA E NCEG



Assim como as amostras NC e NNC, as amostras NCA, NCEA e NCEG também apresentam isotermas de adsorção que se assemelham ao tipo IV com histerese com loop do tipo H3, característica de materiais mesoporosos.

A amostra NCA apresenta uma redução em sua área superficial (7 m² g⁻¹), quando comparada a amostra NC (12 m² g⁻¹). Essa redução se deve ao maior empacotamento da estrutura NCA quando comparada a NC. A

amostra NCA apresenta poros com diâmetro entre 1,5 a 51,0 nm, apresentado assim principalmente mesoporos.

A amostra NCEA apresenta uma área superficial ($13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) muito próxima à observada para a amostra NC ($12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). O processo de esfoliação ácida leva a formação de funcionalizações oxigenadas, que atuam como sítios básicos e não permitem a adsorção de N_2 de maneira tão eficiente. [88] Os poros da amostra NCEA possuem diâmetro entre 16,0 e 57,1 nm, indicando assim que além dos mesoporos, a esfoliação ácida leva a formação de macroporos.

A amostra NCEG apresenta um pequeno aumento na área superficial ($17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) quando comparada à amostra NC ($12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). O aumento dessa área superficial se deve a esfoliação gasosa, que diminui o empacotamento na estrutura dos nitretos de carbono. Os poros da amostra NCEG possuem diâmetro entre 1,51 e 47,8 nm, sendo assim classificado principalmente como um material mesoporoso.

5.1.7 Medidas de potencial zeta

Buscando compreender como ocorre a distribuição de cargas na superfície do material, foram realizadas medidas de potencial zeta.

A Tabela 5.4 apresenta os valores de potencial zeta e condutividade para os materiais sintetizados.

Tabela 5.4: Medidas de potencial zeta e condutividade para os materiais NC, NNC, NCA, NCEA e NCEG

Material	Potencial Zeta (mV)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
NC	-17,9	0,0108
NNC	-23,4	0,0106
NCA	-18,7	0,0095
NCEA	-16,8	0,0094
NCEG	5,5	1,0300

É possível observar que todos os materiais, exceto o material NCEG apresentam carga superficial negativa e baixa condutividade no valor de pH

6,5. A carga negativa desses materiais permite que eles apresentem uma grande estabilidade em suspensão, sem que se aglomerem, o que pode ser uma grande vantagem para certas aplicações. [29]

A mudança drástica da carga presente na superfície do material NCEG se deve a protonação das nanofolhas na presença da atmosfera de H₂. [68]

Os materiais NC, NNC, NCA e NCEA apresentam baixa condutividade, aproximadamente 0,0100 μS cm⁻¹. Os materiais de nitreto de carbono bulk reportados na literatura também apresentam baixa condutividade. [89], [90] O material NCEG, porém, apresentou uma condutividade muito maior se comparado aos demais materiais, devido à protonação de suas folhas, fazendo com que as cargas se desloquem com maior facilidade.

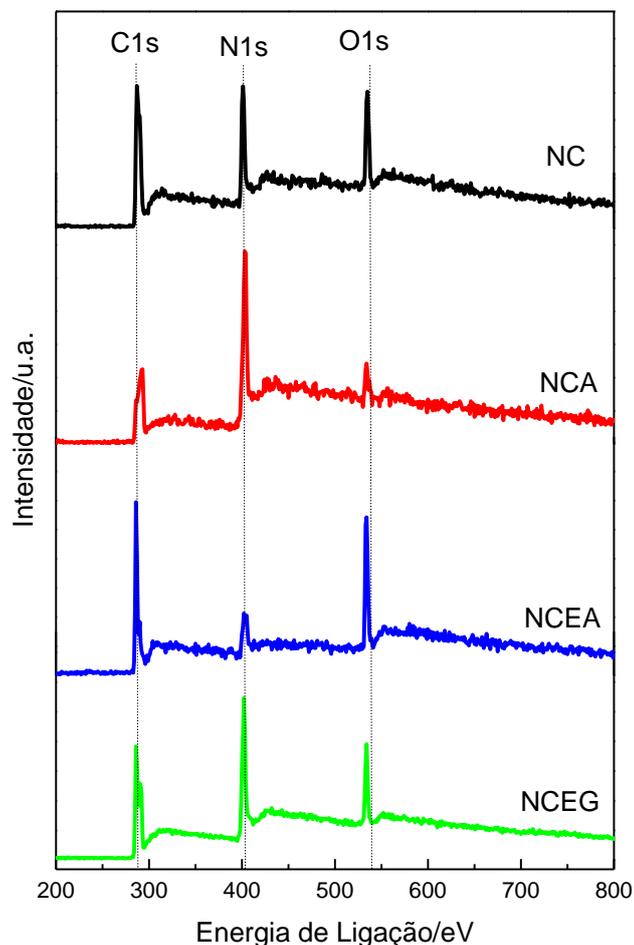
Uma maior condutividade elétrica facilita a transferência de cargas fotogeradas, aumentando a cinética de oxidação e redução. [89]

5.1.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Com o objetivo de investigar a presença de ligações químicas provenientes do processo de funcionalização nos materiais sintetizados, foram conduzidos experimentos de XPS.

A Figura 5.15 apresenta os espectros de varredura rápida (*survey*) para as amostras NC, NCA, NCEA e NCEG. Esses espectros de baixa resolução foram obtidos no modo *fast scan*, buscando identificar os elementos químicos presentes na amostra.

Figura 5.15: Espectros de XPS do tipo survey obtidos para as amostras NC, NCA, NCEA e NCEG



Os espectros obtidos indicam a presença dos elementos C, N e O. O oxigênio presente na amostra está associado tanto à presença de funcionalizações resultantes dos processos de oxidação do nitreto de carbono quanto a adsorção superficial do gás oxigênio, CO₂ e água. [72]

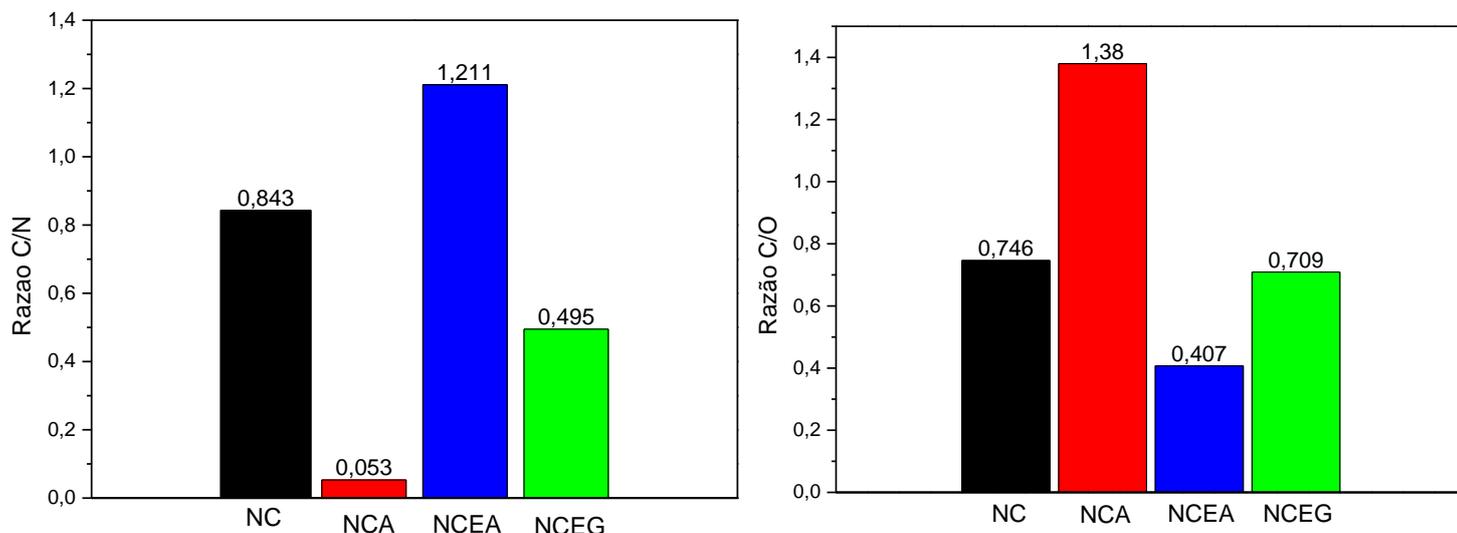
A Tabela 5.5 apresenta os dados obtidos através da análise dos espectros de XPS apresentados acima. Os valores das áreas, porém, foram calculados através dos espectros obtidos com baixa velocidade de varredura, que apresentam maior resolução em energia.

Tabela 5.5: Dados analíticos dos espectros de XPS obtidos para as amostras NC, NCA, NCEA e NCEG

Elemento	Energia (eV)	Área (u.a.)	Largura à meia altura (eV)	Razão C/N	Razão C/O
NC					
C1S	287	3042,07	5,73	0,843	0,746
N1S	401	2005,69	3,64		
O1S	535	1390,97	4,02		
NCA					
C1S	293	1108,14	8,59	0,053	1,380
N1S	403	11619,87	4,13		
O1S	534	274,86	3,92		
NCEA					
C1S	286	1459,38	2,34	1,211	0,407
N1S	402	669,30	5,94		
O1S	534	1223,32	3,36		
NCEG					
C1S	286	13330,23	2,87	0,495	0,709
N1S	402	14941,95	3,88		
O1S	534	6416,73	3,05		

Na Figura 5.16 são apresentadas as razões atômicas C/N e C/O e para as diferentes amostras, calculadas conforme descrito nos procedimentos experimentais.

Figura 5.16: Razão C/N e C/O calculadas através das razões atômicas para as amostras NC, NCA, NCEA e NCEG



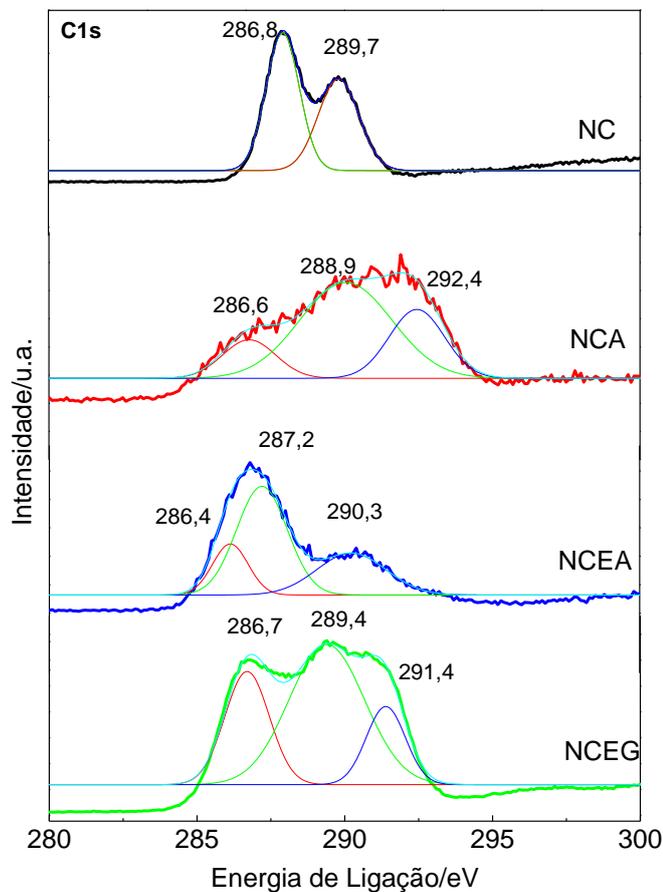
É possível observar que os materiais NC e NCEG apresentam valores similares para a razão C/O. Como esses materiais não foram funcionalizados durante os processos de obtenção, os átomos de oxigênio presentes em sua superfície são devido à adsorção tanto de moléculas de água e CO₂ da atmosfera, ou de eventuais oxidações superficiais. [72][78]

O material NCEA apresenta uma diminuição na razão C/O, que pode estar relacionada ao grande número de átomos de oxigênio introduzidos na superfície do material após a esfoliação ácida, que gera um grande número de funcionalizações oxigenadas.

As razões C/N calculadas a partir dos dados XPS foram muito diferentes para todos os materiais, o que evidencia que os diferentes tratamentos influenciam diretamente na composição da superfície dos materiais obtidos. O valor da razão C/N obtido para a amostra NCEA foi a mais alta dentre todas as amostras, certamente associado ao processo de oxidação promovido pela esfoliação ácida que leva à uma quebra da estrutura do anel triazínico além de promover a formação de grupos oxigenados na superfície.

A Figura 5.17 apresenta o espectro XPS para o C1s.

Figura 5.17: Espectro de XPS para o C 1s para as amostras NC, NCA, NCEA e NCEG



A amostra de NC apresenta dois picos associados ao C1s. O primeiro pico, centrado em 286,8 eV pode ser atribuído a presença de átomos de carbono a grupos NH_2 . O segundo pico, centrado em 289,7 eV, pode ser associado aos átomos de carbono presentes nas ligações N-C=N dos anéis heptazínicos. [72]

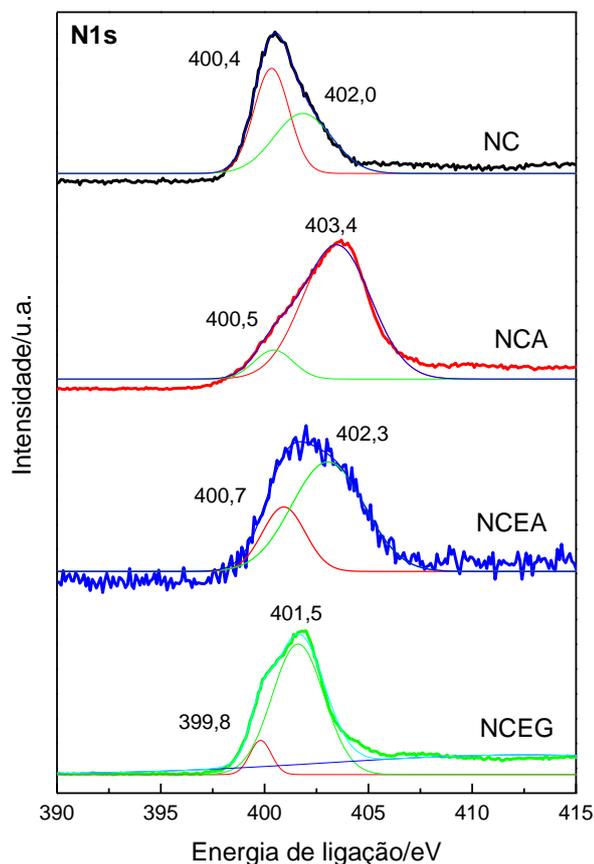
A amostra NCA apresenta um pico mais alargado, se comparado à amostra anteriormente discutida. A deconvolução desse pico mostra que o mesmo é constituído por três picos, sendo o primeiro centrado em 286,6 eV, e pode ser associado a presença de átomos de carbono ligados a grupos NH_2 . O segundo pico, em 288,9 eV pode ser associado a átomos de carbono ligados ao nitrogênio sob a forma de grupos ciano. [91] O terceiro pico, centrado em 292,4 eV, pode ser atribuído aos átomos de carbono ligados a átomos de oxigênio de moléculas de CO_2 . Essas informações indicam que a presença de água durante a síntese leva à modificações na rede do nitreto de carbono. [92]

A amostra NCEA apresenta três picos, o primeiro, centrado em 286,4 eV indicando a presença de carbono ligado à grupos NH₂. [68] O segundo em 287,2 eV, pode ser atribuído às ligações CNC presente nas estruturas dos nitretos de carbono. [17] O terceiro pico, centrado em 290,3 eV pode ser associado aos átomos de carbono ligados a oxigênio através de ligações –COO, e por apresentar energia muito próxima ao do pico atribuído aos átomos de carbono presentes nas ligações N-C=N dos anéis heptazínicos, pode também apresentar uma contribuição nesse pico. [62]

A amostra NCEG apresenta um pico alargado, que através de deconvolução se mostrou ser constituído de três picos, o primeiro, centrado em 286,7 eV pode ser associado a presença de átomos de carbono ligados a nitrogênios presentes na estrutura do anel aromático. O segundo, centrado em 289,4 eV que pode ser associado a átomos de carbono sp² ligados a grupos NH₂. O terceiro, centrado em 291,4 eV, está relacionado a um pico satélite das flutuações π-π*, associado às ligações C=C. [93]

A Figura 5.18 apresenta o espectro de XPS para o N1s.

Figura 5.18: Espectro de XPS para o N1s para as amostras NC, NCA, NCEA e NCEG



A amostra NC apresenta um pico, que pode ser deconvoluído em dois sinais, o primeiro, centrado em 400,4 eV, pode ser relacionado aos átomos de N sp^2 ligados aos átomos de carbono dos anéis aromáticos. [15] O segundo, em 402,0 eV pode ser associado aos nitrogênios terciários que ligam as unidades triazínicas ou a nitrogênios dos grupos $-NH_2$. [94], [95]

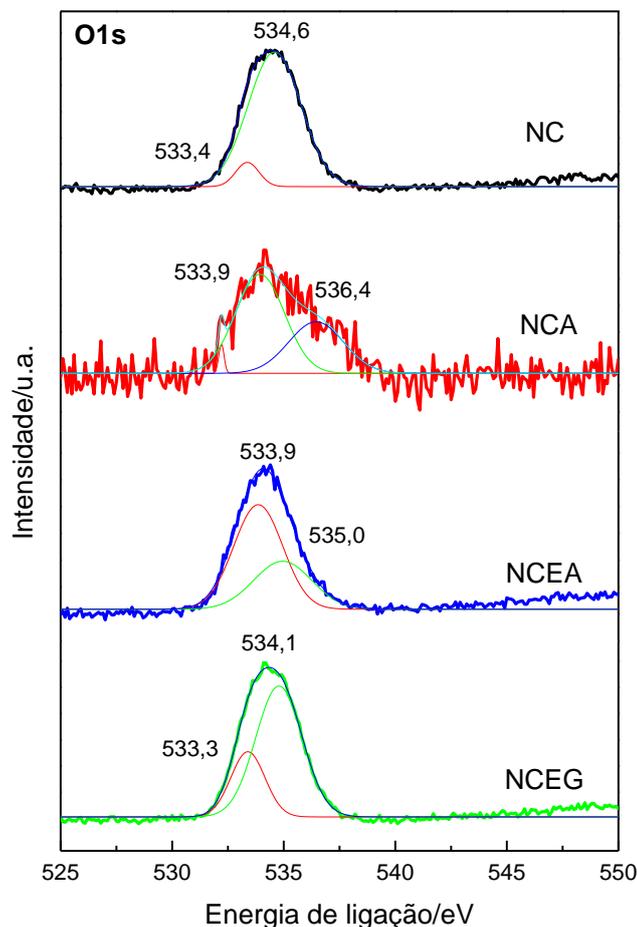
A amostra NCA apresenta um pico alargado, que após deconvolução mostrou ser constituído por dois picos, o primeiro, centrado em 400,5 eV, assim como na amostra NC, pode ser relacionado aos átomos de N sp^2 ligados aos átomos de carbono dos anéis aromáticos. [15] O segundo, centrado em 403,4 eV pode ser associado a formação de grupos ciano. [67] A formação desses grupos envolve a ligação de um nitrogênio terciário da ponte a um carbono pertencente ao anel, levando a abertura do anel e a deformações na estrutura. [96] [31]

A amostra NCEA apresenta um pico, que após deconvolução mostrou ser constituído por dois picos. O primeiro, centrado em 400,7 eV que pode ser associado aos átomos de N sp^2 ligados aos átomos de carbono dos anéis aromáticos. E o segundo, centrado em 402,3 que pode ser associado aos nitrogênios terciários que ligam as unidades triazínicas ou a nitrogênios dos grupos $-NH_2$. [31], [95]

A amostra NCEG apresenta um pico alargado, que após deconvolução mostrou ser constituído por dois picos, o primeiro, centrado em 399,8 eV, que pode ser associado aos átomos de N sp^2 ligados aos átomos de carbono dos anéis aromáticos. O segundo pico, centrado em 401,5 eV pode ser associado a átomos de N ligados a H. A presença desse pico evidencia a formação da ligação N-H durante o processo de esfoliação gasosa. [31]

A Figura 5.19 apresenta o espectro de XPS para o O1s.

Figura 5.19: Espectro de XPS obtido O1s para as amostras NC, NCA, NCEA e NCEG



Todas as amostras apresentam, em seu espectro de O1s, apenas um pico, que após deconvolução mostraram ser constituídas por dois picos. Além disso, todas elas apresentam um pico em aproximadamente 533 eV. Esse pico está associado ao átomo de oxigênio ligado a hidrogênios, presente nas moléculas de água adsorvidas na superfície desses materiais. [62], [91], [92]

As amostras NC e NCEG apresentam um pico em aproximadamente 534 eV. Esse pico está associado aos átomos de oxigênio presentes nas moléculas de O₂ adsorvidas na superfície desses materiais. [79]

A amostra NCA apresenta um pico centrado em 536,4 eV pode ser atribuído aos átomos de oxigênio das moléculas de CO₂ quimiossorvidas na superfície do material. [97], [98]

A amostra NCEA apresenta um pico centrado em aproximadamente 535,0 eV, que pode ser associado aos átomos de oxigênio ligados a carbono em grupos do tipo –COO. [99]

5.1.9 Medidas de Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta por Reflectância Difusa

Medidas de espectroscopia por absorção na região do ultravioleta por reflectância difusa foram realizadas para determinar os valores de *bandgap* das amostras. Os gráficos obtidos encontram-se na Figura A.8 do material suplementar.

Os valores da energia do *bandgap* (E_g) foram calculados utilizando o método de Kubelka Munk. [63]

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Valores da energia de *bandgap* para os materiais NC, NNC, NCA, NCEA e NCEG

Material	E_g (eV)
Literatura C_3N_4 [73]	2,70
NC	2,55
NNC	2,83
NCA	2,87
NCEA	2,95
NCEG	2,57

O valor típico de *bandgap* para um nitreto de carbono *bulk*, sintetizado a partir da melamina é de aproximadamente 2,70 eV. [73] O aumento do nível de polimerização dos materiais faz com que haja um aumento na conjugação π , e uma conseqüente diminuição do valor do *bandgap*, deslocando o espectro de absorção para o vermelho (*redshift*). Por outro lado, a introdução de defeitos e funcionalizações na estrutura dos materiais faz com que a conjugação π seja menos eficiente, e com isso o valor do *bandgap* aumenta.

É possível observar que os materiais NC e NCEG, Tabela 5.6, apresentam valores de *bandgap* menores do que aquele apresentado na literatura. Isso pode ser relacionado a um maior nível de polimerização dos

materiais, e conseqüente aumento no grau de conjugação de elétrons no sistema π presente nesses materiais quando comparados aos materiais NNC, NCA e NCEA.

As amostras NNC e NCA apresentam valores de *bandgap* próximos e maiores do que o observado para a amostra NC. Isso pode ser atribuído a diminuição da extensão das folhas e a presença de cavidades na estrutura das mesmas, fazendo com que a extensão da conjugação π nos anéis triazínicos seja menor e menos efetiva.

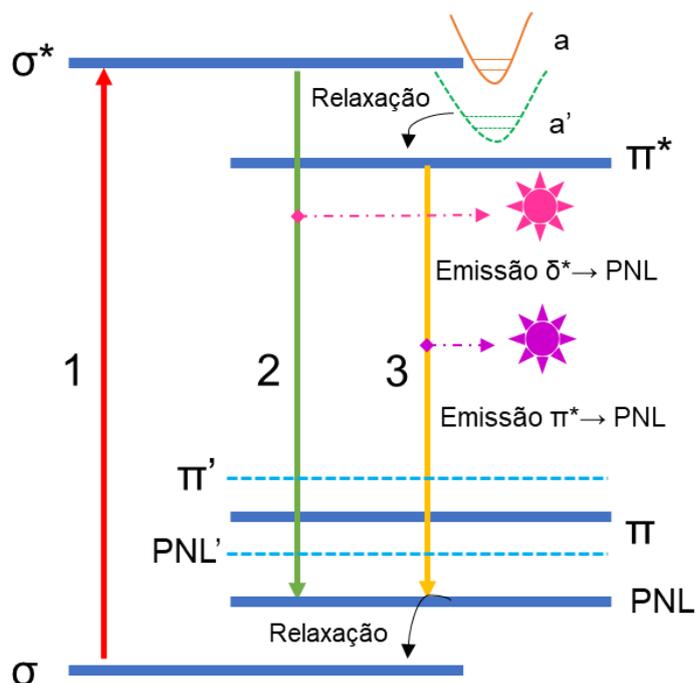
A amostra NCEA apresenta um aumento considerável no valor do *bandgap* quando comparado a amostra NC e NCEG. Isso se deve a inserção de defeitos e grupos funcionais na estrutura do material, fazendo com que o nível de polimerização e a conjugação na estrutura seja menor. [32]

De acordo com o modelo proposto pela literatura [32], o aumento da temperatura de tratamento térmico dos nitretos de carbono obtidos, tendo como precursor a melamina, leva a um aumento na rede polimérica do C_3N_4 , com a ligação de mais grupos heptazínicos na estrutura e um aumento no comprimento das ligações sp^2 C-N. Esse efeito leva a uma diminuição no valor do *bandgap*, que ocorre devido ao número de superposições dos estados π levando a uma aproximação das energias das bandas de valência e de condução. Porém, o aumento do número de defeitos na estrutura quebra a conjugação, aumentando o valor do *bandgap*.

5.1.10 Medidas de Fotoluminescência

Medidas de fotoluminescência foram realizadas buscando compreender como os defeitos gerados em diferentes procedimentos de síntese afetam as propriedades ópticas dos nitretos de carbono. Apesar de existirem trabalhos na literatura que discutem as propriedades ópticas desses materiais, [22], [100], o mecanismo de emissão dos nitretos ainda é objeto de discussão e pouco se sabe sobre o efeito da desordem estrutural na emissão fotoluminescente. A Figura 5.20 apresenta um dos mecanismos propostos na literatura. [32]

Figura 5.20: Diagrama esquemático dos níveis de energia da emissão fotoluminescente dos nitretos de carbono



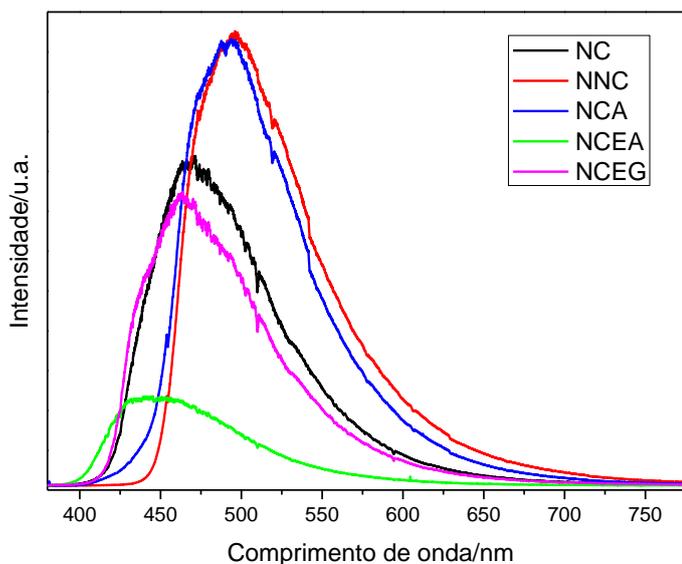
Os nitretos de carbono apresentam em seu espectro de absorção uma banda alargada, associada à transição eletrônica entre os estados associados à banda de valência, σ , para a banda de condução σ^* , processo 1, Figura 5.20. O nível de polimerização do material tem muita influência nesse tipo de transição. A emissão fluorescente dos nitretos de carbono é afetada basicamente por dois parâmetros: o tamanho dos clusters C-N e a presença do par de elétrons não ligantes do N, que leva a formação dos estados PNL e PNL', Figura 5.20, com energias próximas da banda de valência. [32] Os estados PNL e PNL' são formados pelos pares de elétrons não ligantes do nitrogênio da estrutura heptazínica.

Alguns espectros dos nitretos de carbono apresentam duas bandas, em aproximadamente 400 e 480 nm, correspondendo aos decaimentos representados pelos processos de emissão 2 e 3, respectivamente, Figura 5.22. O aumento da extensão da conjugação π na cadeia do C_3N_4 leva a uma maior aproximação dos estados a' e π^* diminuindo a probabilidade de transição representada pelo processo 2. Isto também leva os estados π e PNL a se aproximarem dos estados π^* , diminuindo o valor do *bandgap* do material,

levando a emissão fotoluminescente a se deslocar para região do vermelho, *redshift*. [32]

A Figura 5.21 apresenta os espectros de PL para as amostras NC, NNC, NCA, NCEA e NCEG.

Figura 5.21: PL para os materiais NC, NNC, NCA, NCEA e NCEG



É possível observar na Figura 5.21, que as amostras NC e NCEG apresentam um espectro de emissão mais deslocado para o azul. A amostra NC apresenta uma banda, com máximo centrado em 467 nm, condizente com os valores apresentados na literatura. [72] Essa banda é associada a uma combinação das emissões correspondentes as transições 2 e 3 (ver Figura 5.20). A amostra NCEG apresenta uma banda alargada, centrada em 464 nm, sendo a PL desse material muito similar àquela observada para o material NC, assim como os valores de *bandgap* desses materiais.

Conforme discutido anteriormente, os valores de *bandgap* das amostras NC e NCEG são muito próximos, e estariam associados à uma maior extensão na conjugação π . Espera-se então uma emissão luminescente com máximo deslocado para valores de energias mais baixos com relação aos demais materiais, *redshift*, condizente com uma maior extensão da conjugação π . Porém, foi observado que as emissões dessas duas amostras encontram-se deslocadas para a região do azul, Figura 5.21. Os resultados de XPS obtidos para essas amostras, indicam a presença de ligações NH_2 terminais. A

presença dessas ligações diminui a energia do estado PNL, aproximando-o do estado σ^* e π^* , diminuindo a energia das transições 2 e 3, deslocando o espectro de emissão para o azul (*blueshift*).

As amostras NNC e NCA apresentam bandas de fotoemissão centradas em 574 e 561 nm, respectivamente, portanto mais deslocadas para o vermelho comparado as amostras NC e NCEG, indicando uma maior proximidade dos estados π e PNL com os estados π^* . A intensidade de emissão observada para as amostras NNC e NCA é superior à observada para as amostras NC e NCEG. Esse efeito se deve a transições de algum estado relacionado a defeitos na estrutura que possuem uma energia menor do que o da banda de condução. Dessa maneira, a separação e migração de cargas é mais eficiente, levando a uma maior emissão. [67], [101]

Para a amostra NCEA, é possível observar uma banda centrada em 446 nm, mais deslocada para a região do azul, comparado às outras amostras. Isso indica que a amostra NCEA apresenta um menor grau de polimerização comparada às demais. A diminuição da intensidade da PL é associada a presença de grupos oxigenados, que diminuem a intensidade de emissão. [102]

5.2 Nitretos de carbono a partir da melamina e nióbio

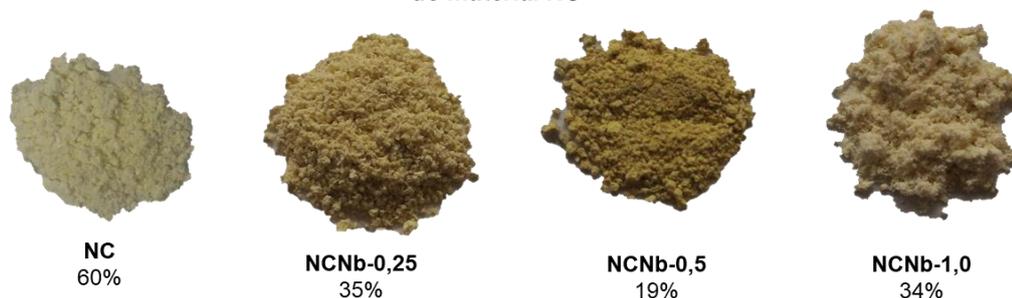
A Tabela 5.7 apresenta um breve resumo das nomenclaturas dadas aos materiais obtidos para cada síntese com melamina e ácido nióbio.

Tabela 5.7: Resumo das nomenclaturas e procedimentos realizados para cada material

Material	Procedimento
NCNb-0,25	Reação de 5,0 g de melamina com 0,25 g de ácido nióbio
NCNb-0,5	Reação de 5,0 g de melamina com 0,5 g de ácido nióbio
NCNb-1,0	Reação de 5,0 g de melamina com 1,0 g de ácido nióbio

Os diferentes materiais sintetizados a partir da melamina e ácido nióbio apresentam coloração variando de bege claro a amarelo, e as sínteses apresentaram rendimento variando entre 19 e 35%, conforme mostrado na Figura 5.22.

Figura 5.22: Coloração e rendimento dos produtos obtidos nas sínteses com nióbio e do material NC



5.2.1 Análise Elementar

Buscando compreender a composição química dos compósitos de nitretos de carbono com nióbio, foram realizadas medidas de análise elementar dos materiais. Os resultados obtidos para esses materiais encontram-se na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Valores de análise elementar para os materiais sintetizados a partir da melamina e Nb_2O_5

Material	C (%)	H (%)	N (%)	Outros elementos (%)	C/N atômica
NC	34	1	60	5	0,66
NCNb-0,25	32	2	58	8	0,64
NCNb-0,5	27	1	48	24	0,66
NCNb-1,0	21	1	39	39	0,63

É possível observar que os valores de porcentagens de C, H, e N encontrados para as amostras NCNb são menores do que aqueles observados para a amostra NC. Isso se deve a inserção do Nb_2O_5 na estrutura desses materiais, e sua porcentagem foi determinada em cada amostra considerando-se que os demais elementos são referentes ao nióbio e oxigênio do Nb_2O_5 . Os resultados obtidos para a porcentagem de Nb_2O_5 em cada material encontram-se na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Porcentagens de Nb_2O_5 encontradas em cada material obtidas através de análise elemental

Material	Nb_2O_5 (%)
NC	0
NCNb-0,25	8%
NCNb-0,5	24%
NCNb-1,0	39%

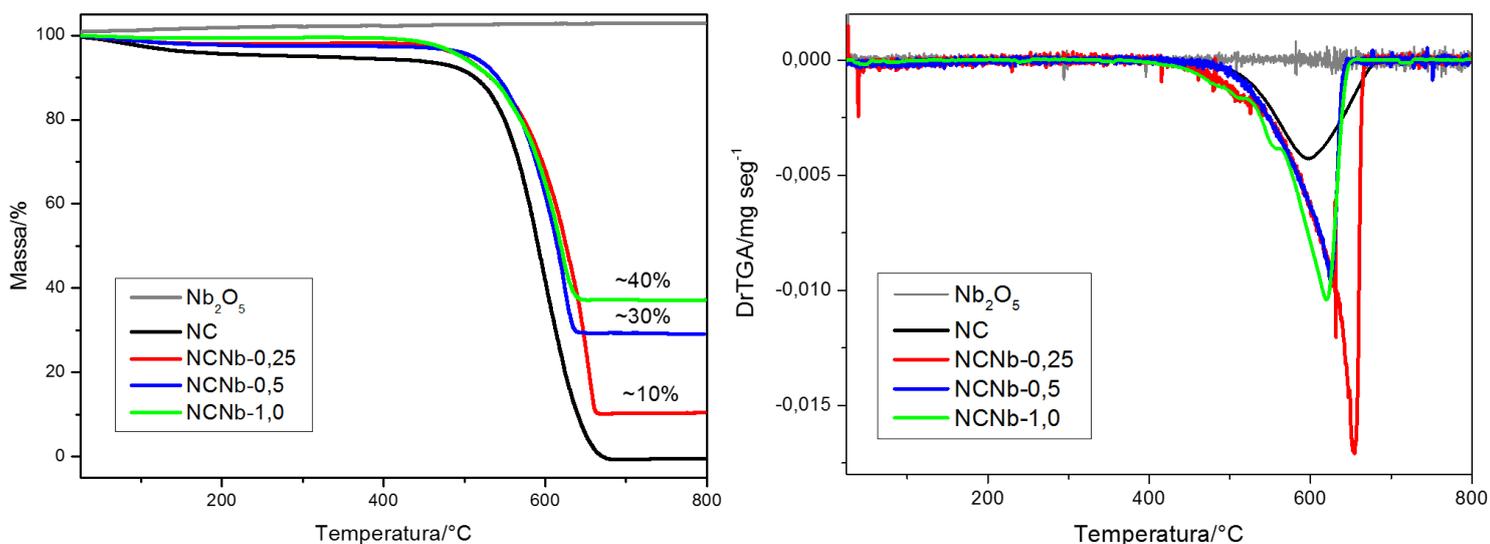
As porcentagens de Nb_2O_5 na estrutura dos materiais sintetizados varia de 8 a 39%. Porém, é interessante observar que apesar da inserção desse óxido, a razão C/N nos materiais se mantém muito próxima da encontrada para o material NC. Isso indica que a estrutura dos nitretos de carbono se mantém, mesmo com a presença do óxido de nióbio.

5.2.2 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica dos materiais foi determinada através de análises termogravimétricas.

A Figura 5.23 apresenta as curvas TG e DTG obtidas para o Nb_2O_5 e para os materiais NC, NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0.

Figura 5.23: Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas em atmosfera de ar sintético para o precursor a as amostras NC, NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0



É possível observar através das curvas TG que os materiais NCNb apresentam perfis de decomposição térmica similares àquele observado para a amostra NC. Os resíduos observados ao final da análise são devido ao Nb_2O_5 , que não se decompõe até a temperatura final da análise.

A Tabela 5.10 apresenta as porcentagens de óxido de nióbio determinados através da análise da porcentagem residual da análise térmica.

Tabela 5.10: Porcentagem de óxido de nióbio presente nos materiais obtido através da TG

Amostra	Nb_2O_5 (%)
NC	0
NCNb-0,25	10
NCNb-0,5	30
NCNb-1,0	40

Esses valores são similares àqueles obtidos estimados por análise elementar. As pequenas discrepâncias observadas entre as duas análises podem ser atribuídas aos erros associados as medidas em cada equipamento, e/ou devido à presença de impureza e água nas amostras.

Através da análise das curvas DTG é possível observar que a temperatura relacionada com a velocidade máxima de decomposição térmica diminui com o aumento da porcentagem de nióbio na estrutura. Isso pode ser associado a presença do oxigênio adsorvido nas estruturas de Nb_2O_5 e do próprio metal, que ajudam na decomposição da estrutura dos nitretos de carbono. [103]

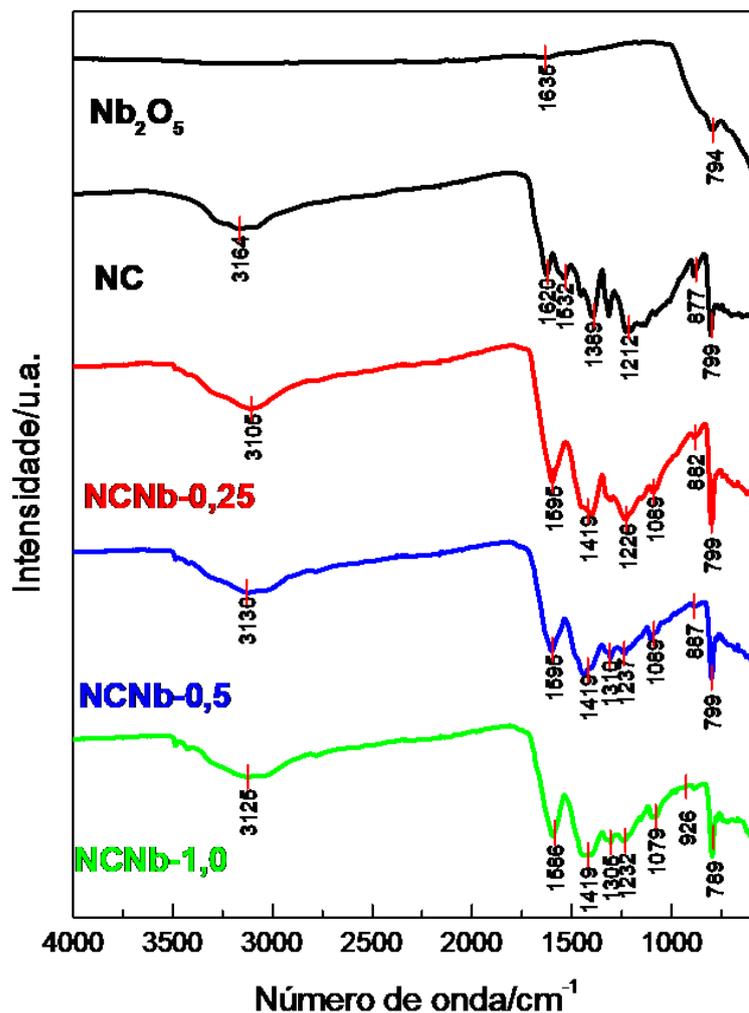
As curvas DTA encontram-se no material suplementar, Figura A.9.

5.2.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas buscando compreender os tipos de ligação química e os grupos funcionais presentes nas estruturas dos nitretos de carbono com Nb_2O_5 .

A Figura 5.24 apresenta os espectros de IV para o Nb_2O_5 , e as amostras NC, NCBn-0,25, NCBn-0,5 e NCBn-1,0.

Figura 5.24: Espectros de IV para o Nb_2O_5 , e as amostras NC, NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0



O espectro do Nb_2O_5 apresenta apenas duas bandas, a primeira, em 1635 cm^{-1} está relacionada a ligação $\text{Nb}=\text{O}$, e a segunda, em 794 cm^{-1} está relacionada a ligação $\text{O}-\text{Nb}-\text{O}$. A ausência de bandas na região entre 3500 cm^{-1} comprova que o tratamento térmico foi capaz de remover as moléculas de água presentes na estrutura do ácido nióbio, precursor utilizado. [104] Para que seja possível comparar os espectros obtidos para os materiais sintetizados, eles foram normalizados utilizando a banda associada a vibração dos anéis heptazínicos

Os materiais de nitrato com nióbio continuam apresentando as bandas características de nitratos de carbono. Uma banda alargada em aproximadamente 3100 cm^{-1} associada aos modos vibracionais de estiramento e dobramentos dos grupos $-\text{NH}$ e $-\text{NH}_2$ e às ligações de hidrogênio intramoleculares. A banda presente em 1419 cm^{-1} pode ser atribuída a ligação

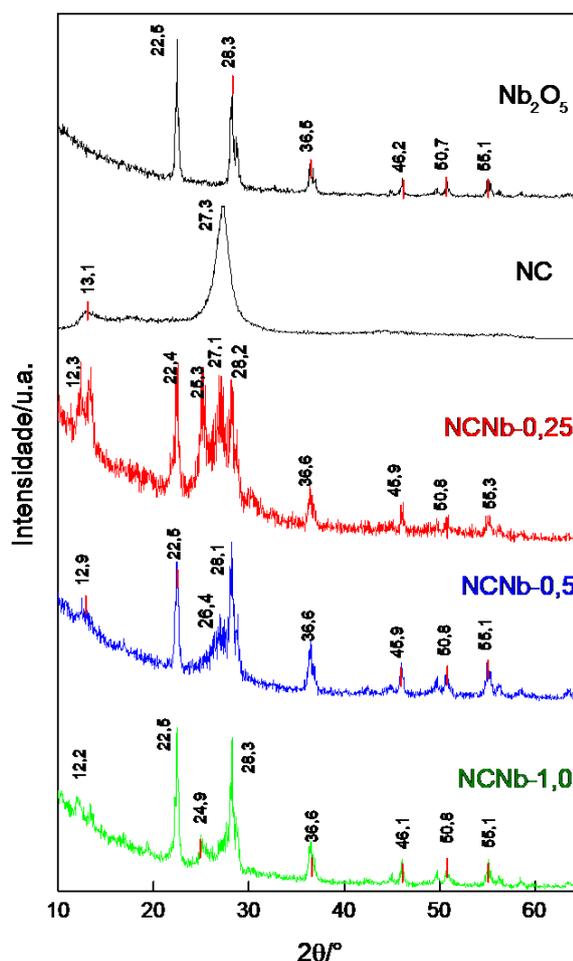
C=N, enquanto que a banda presente em aproximadamente 1230 cm^{-1} é devido ao modo de estiramento dos carbonos ligados aos grupos NH_2 . A banda presente em aproximadamente 800 cm^{-1} é característica dos modos de respiração das unidades heptazínicas. [28], [76], [77]

É possível observar que, de maneira geral, as bandas dos materiais NCNb sofreram alterações nos valores de suas frequências quando comparadas ao material NC. Isso se deve a presença do Nb_2O_5 na estrutura do material, que altera a forma com a qual essa estrutura vibra e responde a radiação. [103]

5.2.4 Difração de Raios X

A Figura 5.25 apresenta os difratogramas obtidos para Nb_2O_5 e as amostras NC, NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0.

Figura 5.25: Difratogramas obtidos para os precursores e os materiais NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0



O tratamento térmico no qual o ácido nióbbico foi submetido fez que com que sua estrutura fosse de uma fase pouco cristalina ou nanoparticulada (ver Figura A.10 do material suplementar) para uma fase com estrutura ortorrômbica. [105]

Os picos referentes a estrutura do Nb_2O_5 estão presentes em todas as amostras NCNb. Isso indica que a estrutura do óxido não foi alterada durante o processo de síntese do material.

Para a amostra NC, dois picos são observados, em $2\theta/13,1^\circ$ e $27,3^\circ$. O pico em $2\theta/13,1^\circ$, relativo ao arranjo das estruturas heptazínicas pode ser observado nos materiais NCNb, porém, deslocados para valores entre $2\theta/12,2$ e $12,9^\circ$. Esse deslocamento está associado a presença do Nb_2O_5 do material, que faz com que a repetição das unidades heptazínicas tenha uma característica diferente daquela observada para o material bulk.

O pico observado em $2\theta/27,3^\circ$ para o material NC é relativo ao empilhamento do sistema aromático conjugado. Na amostra NCNb-0,25, esse pico pode ser observado em $2\theta/27,1^\circ$, mas também pode ser observado o aparecimento de um pico em $2\theta/25,3^\circ$. Esse pico pode ser associado a formação de uma nova forma de empilhamento devido à presença do Nb_2O_5 na estrutura.

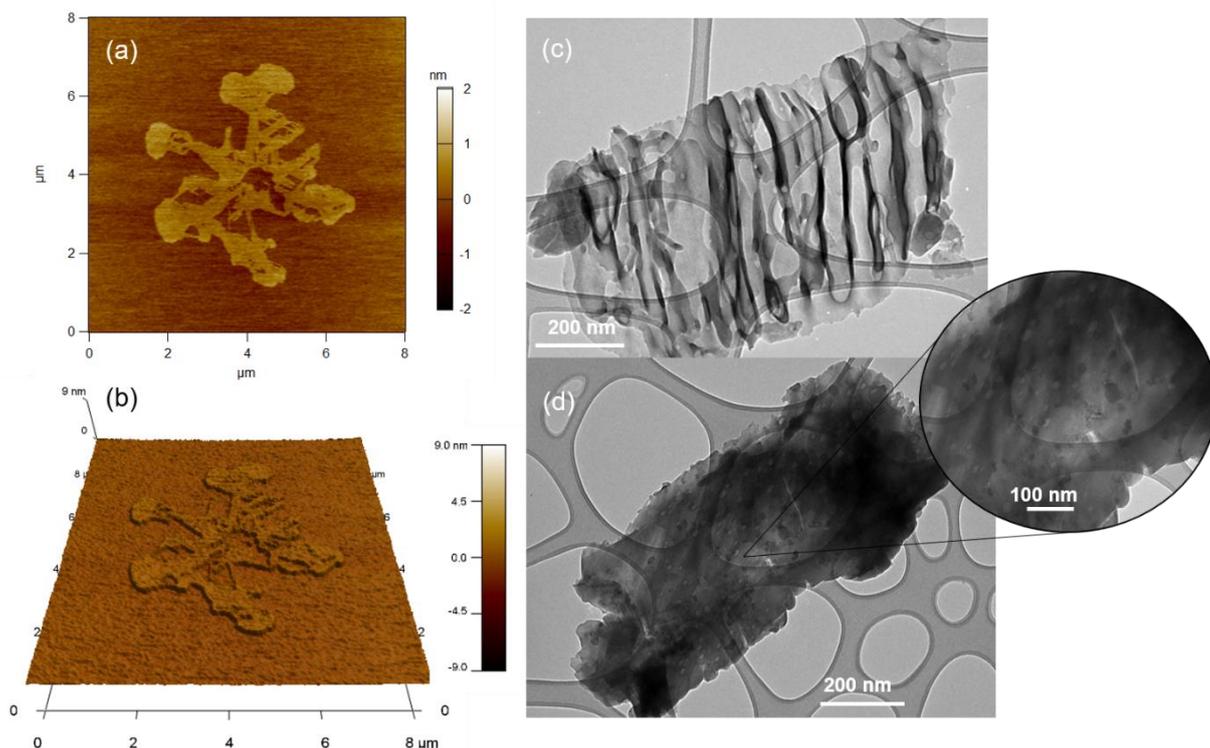
O difratograma da amostra NCNb-0,5, apresenta um pico em $2\theta/26,4^\circ$, de menor intensidade do que aquele observado na amostra NCNb-0,25, em relação aos picos da fase Nb_2O_5 . Para a amostra NCNb-1,0, é possível observar um pico em $2\theta/24,9^\circ$, de intensidade ainda menor, em relação aos picos da fase Nb_2O_5 , quando comparada aos demais materiais. É possível concluir que o deslocamento desses picos e a menor intensidade relativa observada é proporcional ao aumento da porcentagem de Nb_2O_5 na estrutura desses materiais.

5.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão e de força atômica

Buscando compreender a morfologia e a microestrutura dos materiais sintetizados, foram realizadas análises de MET e AFM.

A Figura 5.26 apresenta as imagens de AFM e MET para a amostra NCNb-0,25.

Figura 5.26: Imagens de AFM (a) e (b), e MET (c) e (d) para a amostra NCNb-0,25

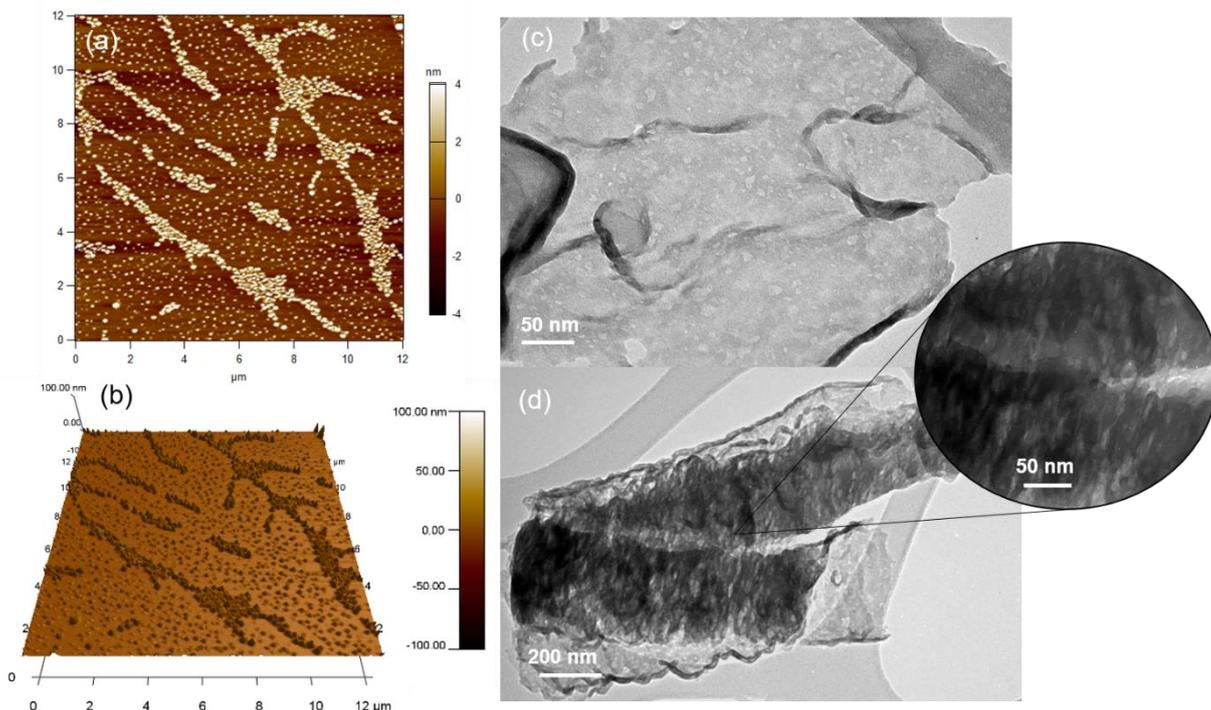


As micrografias obtidas para a amostra NCNb-0,25, Figuras 5.26 (c) e (d), apresentam estruturas sob a forma de folhas, individuais ou empilhadas, características de nitretos de carbono. Essas folhas apresentam algumas bolhas, e inúmeras estruturas de tamanhos muito pequenos dispersas ao longo das folhas. Essas estruturas dispersas podem ser atribuídas ao Nb_2O_5 presente no material. [79]

As imagens de AFM, Figuras 5.26 (a) e (b), apresentam o empilhamento de folhas alguns defeitos em sua estrutura, provavelmente associadas à presença do óxido de nióbio no material.

A Figura 5.27 apresenta as imagens de AFM e MET para a amostra NCNb-0,5.

Figura 5.27: Imagens de AFM (a) e (b), e MET (c) e (d) para a amostra NCNb-0,5

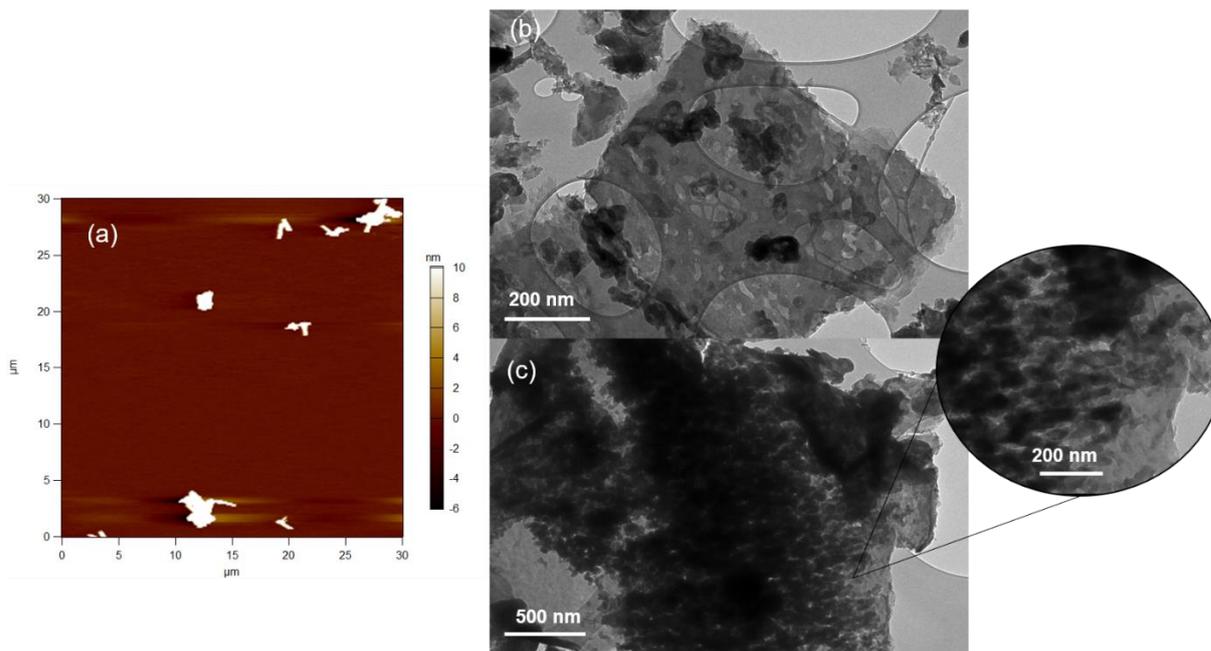


As micrografias obtidas para a amostra NCNb-0,5, Figuras 5.27 (c) e (d), apresentam estruturas sob a forma de folhas com inúmeras dobras, e algumas folhas empilhadas. Essas folhas apresentam muitas bolhas, e inúmeras estruturas de tamanho muito pequeno dispersas ao longo das folhas. Essas estruturas dispersas, em quantidade muito maior que no material NCNb-0,25 podem ser atribuídas ao Nb_2O_5 presente no material.

As imagens de AFM, Figuras 5.27 (a) e (b), apresentam folhas de nitreto de carbono e suas dobras. Além disso, é possível notar a presença de inúmeras estruturas de tamanho muito pequeno distribuídas ao longo da folha, associadas ao Nb_2O_5 . É interessante notar que o óxido de nióbio tende a se acumular nas dobras das folhas.

A Figura 5.28 apresenta as imagens de AFM e MET para o material NCNb-1,0.

Figura 5.28: Imagens de AFM (a) e MET (b) e (c) para a amostra NCNb-1,0



As micrografias obtidas para a amostra NCNb-1,0, Figuras 5.28 (c) e (d), apresentam estruturas sob a forma de aglomerado de folhas com um número muito grande de estruturas de tamanho muito pequenos, também aglomeradas ao longo das folhas. Essas estruturas, associadas ao Nb_2O_5 apresentam-se em quantidade muito maior, devido à maior porcentagem do óxido na estrutura do material.

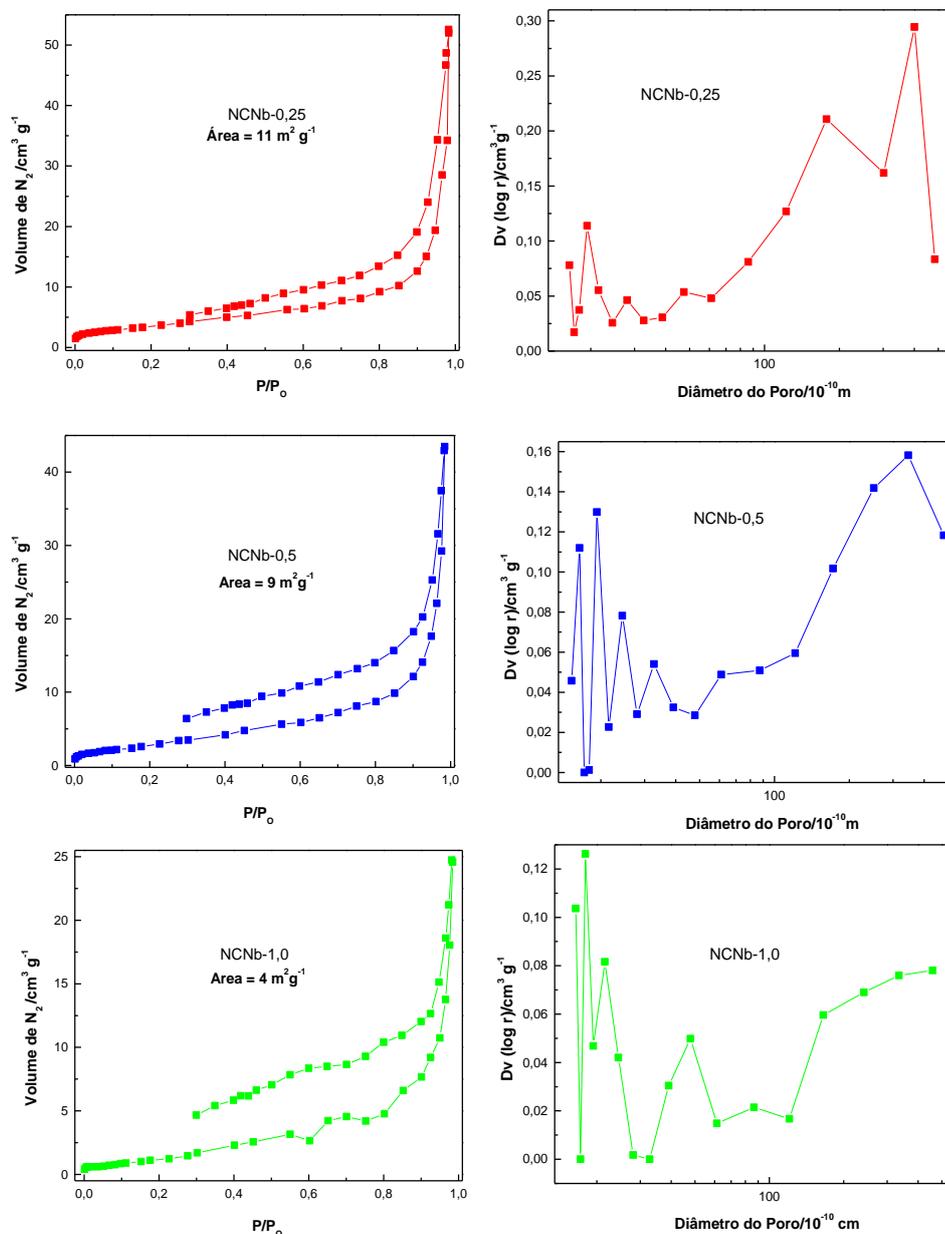
A imagem de AFM, Figura 5.28 (a) apresenta estruturas de altura muito grande, impedindo que imagens de boa qualidade fossem registradas. É possível concluir que a grande quantidade de Nb_2O_5 faz com que as folhas e o óxido se aglomerem.

5.2.6 Medidas de sorção e dessorção de nitrogênio

A área superficial e distribuição de poros dos nitretos de carbono foram analisadas através do método de sorção e dessorção de N_2 .

A Figura 5.29 apresenta as isotermas de sorção e dessorção dos materiais, as áreas superficiais específicas obtidas pelo método BET, assim como as distribuições do tamanho de poros obtidas pelo método BJH.

Figura 5.29: Isotermas de sorção e dessorção de N_2 e distribuição de tamanho de poros para as amostras NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0



De acordo com a classificação da IUPAC para a classificação de sólidos através de adsorção gasosa, os materiais NC e NNC apresentam isotermas que se assemelham a ao tipo IV com histerese com *loop* do tipo H3, característica de materiais mesoporosos. [60], [84]

As amostras NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0 e apresentam áreas superficiais de 11, 9 e 4 $m^2.g^{-1}$, respectivamente. É possível observar que com o aumento da quantidade de nióbio na estrutura do material, há a redução da

área superficial. Quando comparados ao material NC, que apresenta uma área superficial de $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, também houve uma diminuição.

Essa diminuição na área superficial dos materiais contendo nióbio pode ser relacionada a presença dos óxidos sob a superfície das folhas, que faz com que haja menos sítios disponíveis para adsorção, e a aglomeração das folhas que ocorre na presença do óxido, fazendo com que o empacotamento das estruturas seja maior. Além disso, o Nb_2O_5 apresenta uma área superficial muito pequena, cerca de $1,76 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, dessa forma, ele contribui muito pouco para a adsorção nesses materiais. [106]

A amostra NCNb-0,25 apresenta poros com diâmetro variando entre 1,61 e 49,2 nm. A amostra NCNb-0,5 apresenta diâmetros de poros variando de 1,6 a 49,7 nm. Enquanto que a amostra NCNb-1,0 apresenta diâmetros de poros entre 1,64 e 46,5. Dessa maneira, todas as amostras apresentam uma natureza mesoporosa.

5.2.7 Medidas de Potencial Zeta

Buscando compreender como ocorre a distribuição de cargas na superfície do material, foram realizadas medidas de potencial zeta.

A Tabela 5.11 apresenta os valores de potencial zeta e condutividade obtidos para os materiais sintetizados.

Tabela 5.11: Valores de medidas de potencial zeta e condutividade para os materiais NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0

Material	Potencial Zeta (mV)	Condutividade (mS/cm)
NCNb-0,25	-27,3	0,182
NCNb-0,5	-18,6	0,102
NCNb-1,0	-16,4	0,247

É possível observar que todos os materiais apresentam carga superficial negativa e baixa condutividade. Além disso, quanto maior a porcentagem de Nb_2O_5 na estrutura do material, maior o valor do potencial zeta. Isso se deve ao

menor valor do potencial zeta dos óxidos de nióbio (-12 mV) em relação aos nitretos de carbono (-18 mV). [29], [56]

5.2.8 Medidas de Espectroscopia na Região do Ultravioleta por Reflectância Difusa

Medidas de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta por reflectância difusa foram realizadas para determinar os valores de bandgap para as amostras. Os gráficos obtidos encontram-se na Figura A.11 do material suplementar.

Os valores da energia do *bandgap* (E_g) foram calculados utilizando o método de Kubelka Munk. [63]

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Valores de energia de bandgap obtidos para os materiais Nb_2O_5 , NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0

Amostra	E_g (eV)
Literatura Nb_2O_5 [42]	3,1
Nb_2O_5	3,11
NC	2,55
NCNb-0,25	2,83
NCNb-0,5	2,73
NCNb-1,0	2,94

O valor típico de *bandgap* para o óxido de nióbio varia entre 3,1 e 3,4 eV. É possível observar que a heterojunção entre o nitreto de carbono e o Nb_2O_5 levou a formação de materiais com valores de bandgap menores do que aqueles observados para o óxido puro. A adição de nitretos de carbono ao Nb_2O_5 deslocou o valor de *bandgap* do óxido, que se encontra na região do UV, para a região do visível.

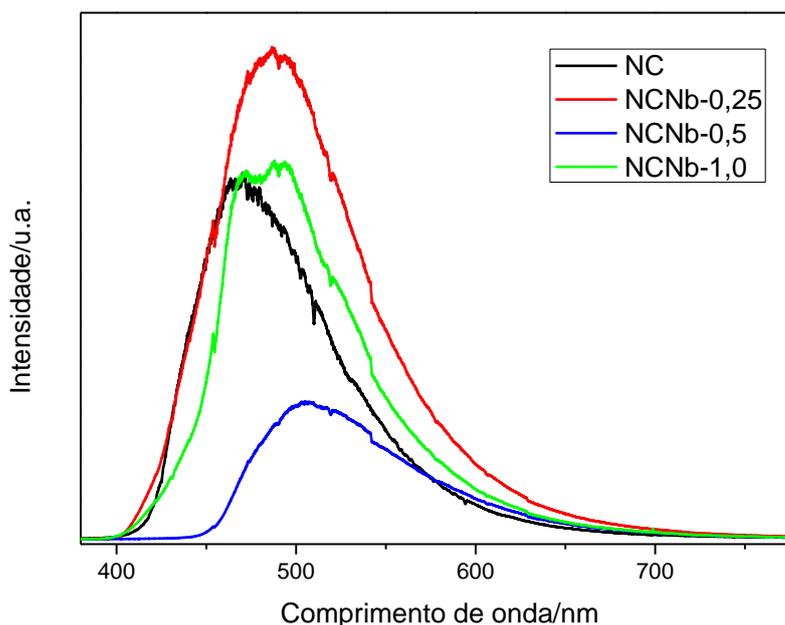
Compostos com menores energias de *bandgap* são mais favoráveis a aplicações fotocatalíticas, uma vez que dispensam o uso de radiação UV e utilizam a radiação na região do visível, que é mais barata e disponível.

5.2.9 Medidas de fotoluminescência

Medidas de fotoluminescência foram realizadas buscando compreender como a presença do óxido de nióbio afetou a emissão dos materiais de nitreto de carbono.

A Figura 5.30 apresenta os espectros de PL para as amostras NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0.

Figura 5.30: PL para os materiais NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0



De maneira geral, observou-se que a adição de Nb_2O_5 aos nitretos de carbono levou a um deslocamento da banda de emissão em direção a cor vermelha, *redshift*. O aumento subsequente da quantidade de Nb_2O_5 na estrutura do material levou a um *redshift* contínuo. Esse deslocamento pode estar associado à presença de pequenas quantidades de óxido de nióbio na estrutura, que atua aumentando o valor do *bandgap* e criando bandas intermediárias e de menor energia, levando ao favorecimento dos mecanismo de emissão. [107]

A amostra NCNb-0,5 apresenta uma drástica diminuição na intensidade da emissão luminescente. Isso se deve, provavelmente, ao processo de transferência de cargas entre as fases do C_3N_4 e Nb_2O_5 , que desfavorece a indução de cargas e sua consequente recombinação, diminuindo a probabilidade de emissão luminescente. [108]

O espectro de PL para o material NCNb-1,0 apresenta uma banda centrada em 489 nm. A presença de nióbio atua apenas deslocando o máximo de absorção para regiões de maior energia, o que condiz com o maior valor de *bandgap*. [108]

6 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

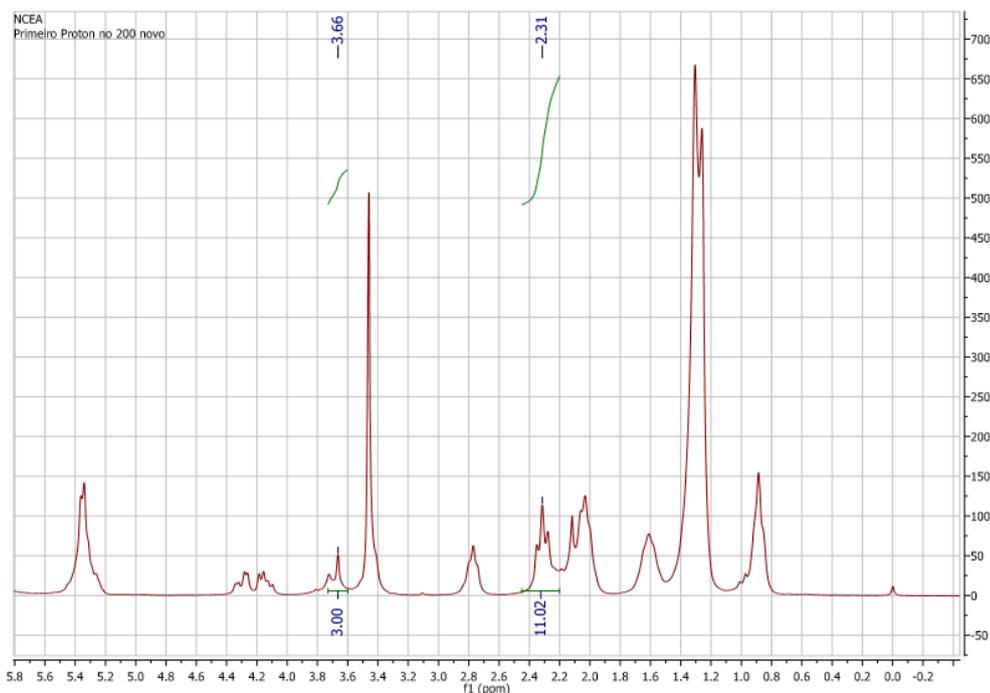
Devido as características morfológicas, como a presença de sítios básicos e eletrônicas, como a habilidade de promover a deslocalização de elétrons, os nitretos de carbono foram aplicados na produção de biodiesel.

Ainda não foram reportados na literatura estudos utilizando nitretos de carbono como catalisadores para essa finalidade. Esse capítulo apresenta os resultados dos estudos preliminares utilizando os catalisadores sintetizados nesse trabalho visando obter biodiesel por catálise básica heterogênea.

Apenas o material NCEA foi ativo na conversão de óleo de soja em biodiesel. A quantificação do rendimento foi realizada por RMN ^1H , através de uma curva de calibração previamente preparada para o óleo de soja.

A Figura 6.1 apresenta o espectro de RMN ^1H para os produtos da reação com o material NCEA como catalisador.

Figura 6.1: Espectro de RMN ^1H para os produtos da transesterificação de óleo de soja utilizando o material NCEA como catalisador



De acordo com a curva de calibração para o óleo de soja:

$$Y = 66,259X + 1,4496$$

$$Y = \text{Conversão em biodiesel}$$

$$X = B_2/B_1$$

B_2 = área do pico do hidrogênio do grupo $-OCH_3$, sempre é igual a 3.

B_1 = área do pico do hidrogênio do grupo $-CH_2$ ligado ao grupo carbonila (variável).

Assim,

$$Y = 66,259 (3/11,02) + 1,4496$$

$$Y = 19,49\% \text{ de conversão}$$

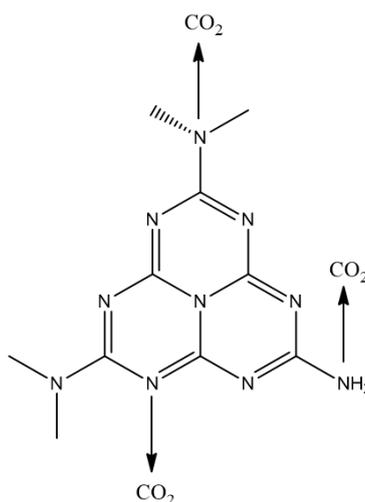
Dessa maneira, houve a conversão de 19,5% do óleo de soja em biodiesel.

Sabendo-se que catalisadores básicos são muito mais eficientes nas reações de transesterificação, foram realizados estudos da basicidade do material NCEA buscando compreender se esse era o fator dominante de sua atividade frente aos demais materiais.

Uma técnica eficiente para medir a basicidade superficial de um material é a adsorção de CO_2 . Vários trabalhos foram reportados utilizando nitretos de carbono como adsorvedores de CO_2 devido à basicidade dos grupos nitrogenados presentes nesses materiais. [25], [64]

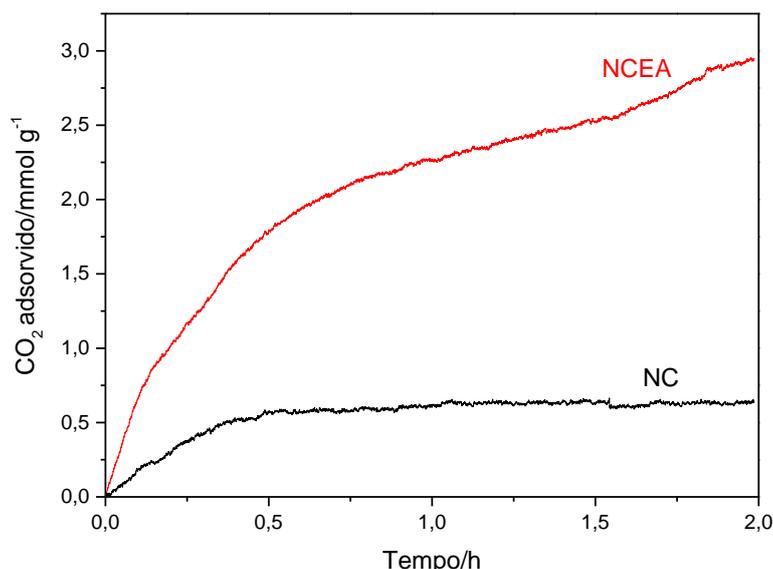
A Figura 6.2 apresenta os possíveis sítios básicos presentes nos nitretos de carbono para adsorção de CO_2 .

Figura 6.2: Possíveis sítios básicos para adsorção de CO_2 nos nitretos de carbono



A Figura 6.3 apresenta o gráfico de adsorção de CO_2 em função do tempo para os materiais NCEA e NC.

Figura 6.3: Gráfico de adsorção de CO₂ em função do tempo para os materiais NCEA e NC



É possível observar que o material NC não apresenta uma adsorção de CO₂ muito significativa, aproximadamente 0,5 mmol g⁻¹. Isso se deve à baixa área superficial desse material, fazendo com que poucos sítios básicos estejam expostos e disponíveis em sua superfície para interagir com o CO₂.

É possível observar que o material NCEA apresenta uma adsorção de CO₂ aproximadamente seis vezes maior do que o material NC, aproximadamente 3,0 mmol g⁻¹. Isso indica a presença de uma quantidade muito maior de grupos básicos em sua superfície do que o encontrado para um material *bulk*.

É interessante notar que apesar de sua baixa área superficial (13 m² g⁻¹), o material NCEA apresenta uma capacidade de adsorção de CO₂ muito similar (2,9 mmol g⁻¹) a um material de nitreto de carbono com área de 500 m² g⁻¹. [64]

A maior basicidade do material NCEA pode ser então atribuída à introdução de grupos funcionais oxigenados durante o processo de esfoliação ácida. Os grupos oxigenados também podem atuar como sítios básico, sendo assim, esse material é capaz de realizar a sorção de CO₂ de maneira mais eficiente. [88] Contudo, ainda são necessários novos experimentos para o estudo da basicidade dos diferentes tipos de nitreto de carbono obtidos nesse trabalho.

Portanto, é possível concluir que a atividade do material NCEA frente aos demais na produção do biodiesel é devida a maior basicidade de sua superfície, que faz com que a reação de transesterificação ocorra de maneira mais rápida.

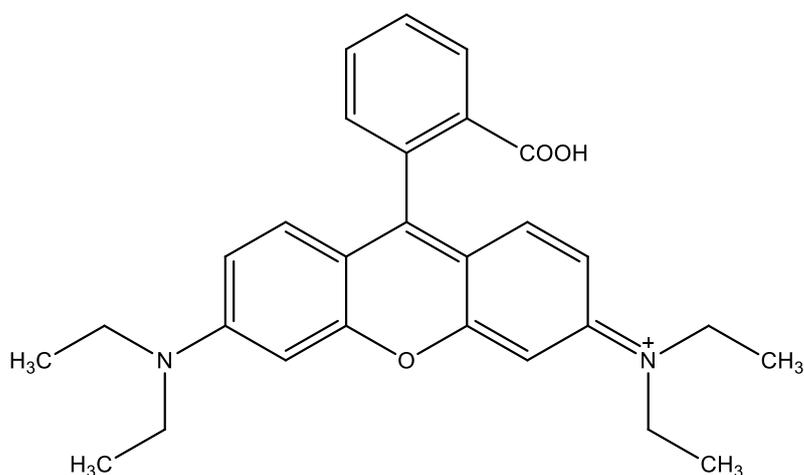
Outros testes serão realizados para otimização das condições de síntese do biodiesel, via catálise heterogênea, utilizando o material NCEA para obtenção de maiores rendimentos na reação de transesterificação.

7 TESTES FOTOCATALÍTICOS

Testes fotocatalíticos de degradação do corante Rodamina B foram realizados para os materiais sintetizados.

A Rodamina B (RhB) é um corante muito utilizado em processos industriais, como na indústria têxtil, na fabricação de papéis, tintas, dentre outros. A RhB é um corante catiônico, e apresenta uma absorção em 533 nm no espectro de absorção na região do UV/Vis. Apresenta uma cor rosa característica e sua estrutura é apresentada na Figura 7.1. [109]

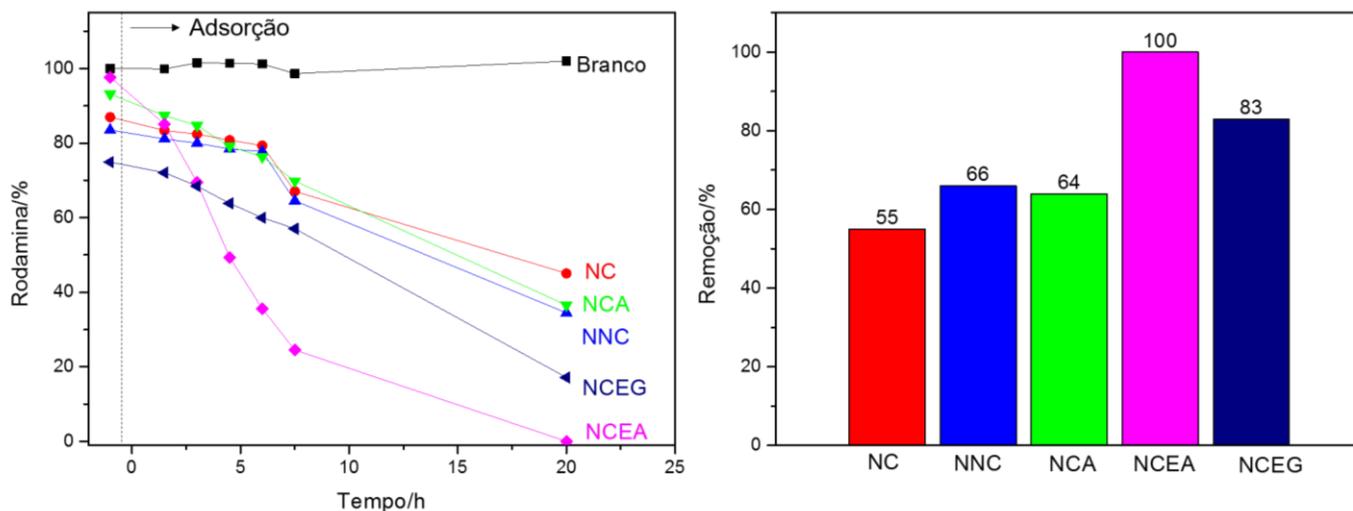
Figura 7.1: Estrutura química do corante Rodamina B



Devido às características morfológicas e eletrônicas dos materiais sintetizados nesse trabalho, eles foram aplicados em estudos de fotocatalise do corante Rodamina B.

A Figura 7.2 apresenta os gráficos da cinética de adsorção e degradação de Rodamina (a) e a porcentagem de remoção ao final do processo (b) para as amostras NC, NNC, NCA, NCEA e NCEG.

Figura 7.2: gráficos da cinética de adsorção e degradação de Rodamina (a) e a porcentagem de remoção ao final do processo (b) para as amostras NC, NNC, NCA, NCEA e NCEG.



Um experimento contendo apenas a solução estoque de Rodamina B foi utilizado como branco para avaliar os efeitos de oxidação do corante na presença de luz UV.

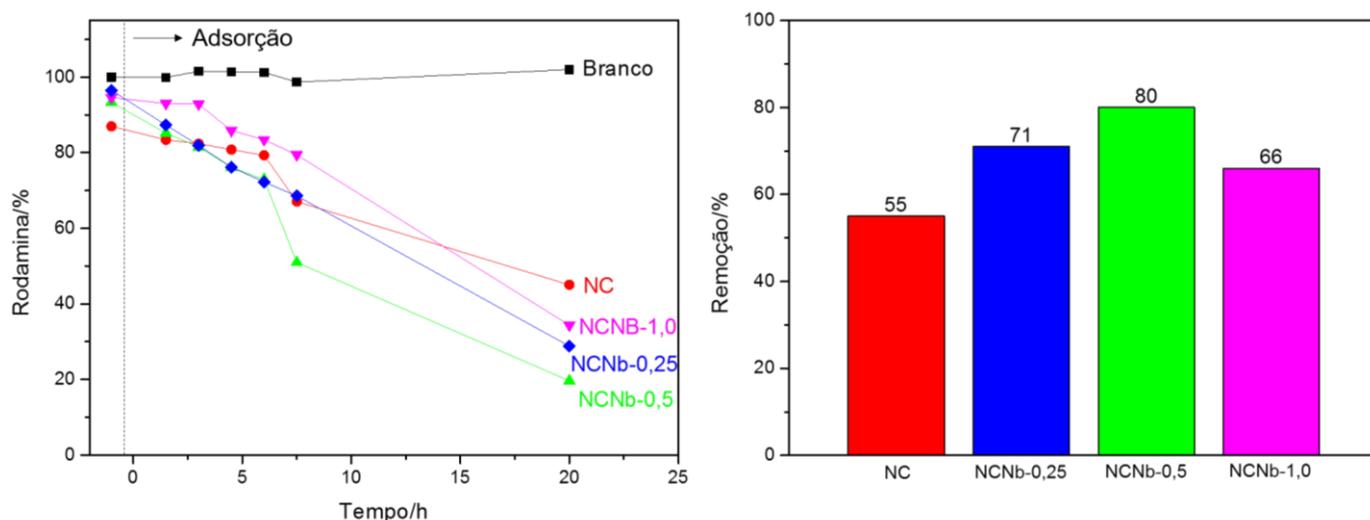
Os materiais foram colocados em contato com a solução estoque do corante e mantidos sob agitação constante no escuro para avaliar a adsorção. A adsorção dos materiais ocorreu na ordem decrescente: NCEG, NNC, NC, NCA e NCEA. Sendo que a amostra NCEG removeu cerca de 26% do corante por adsorção, e a amostra NCEA removeu apenas 2%. É possível observar que quanto menor o empacotamento do material, menos folhas empilhadas, maior a capacidade de adsorção, possivelmente devido a uma maior área de contato entre o corante e o nitreto de carbono. Com exceção do material NCEA, nesse caso, a presença de defeitos e funcionalizações em sua superfície aparentam dificultar o processo de adsorção.

Os resultados de fotocatalise mostram que os valores de remoção da Rodamina são muito próximos para as amostras NC, NNC e NCA. Os resultados não estão correlacionados com a área superficial das amostras, uma vez que elas são similares. Observou-se, porém, que a amostra NCEA apresentou alta eficiência de degradação desse corante de aproximadamente 100%. Este alto valor de remoção pode estar associado a presença de grupos funcionais oxigenados, presentes nessa amostra, que fazem com que a formação de radicais

que participam dos processos de oxidação da Rodamina seja facilitada, aumentando assim sua atividade fotocatalítica.

A Figura 7.3 apresenta os gráficos da cinética de adsorção e degradação de Rodamina (a) e a porcentagem de remoção ao final do processo (b) para as amostras NC, NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0.

Figura 7.3: gráficos da cinética de adsorção e degradação de Rodamina (a) e a porcentagem de remoção ao final do processo (b) para as amostras NC, NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0



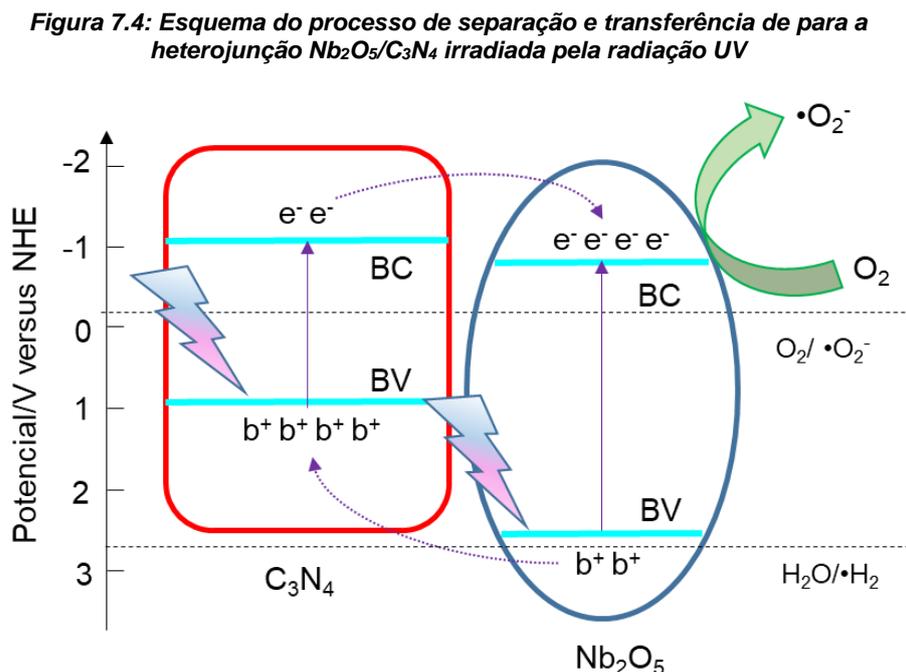
É possível observar que os três materiais contendo Nb_2O_5 apresentaram adsorções do corante menores do que a observada para o material NC, indicando que a presença do Nb_2O_5 diminuiu a capacidade adsorptiva dos materiais NCNb comparados a amostra NC.

Porém os materiais NCNb se mostraram mais eficientes na remoção do corante Rodamina que o NC. Este aumento na eficiência fotocatalítica deve-se à inserção do Nb_2O_5 que, provavelmente, favorece a dispersão do óxido no material NC, que apresenta estrutura bidimensional aumentando o contato entre o Nb_2O_5 e o corante. A amostra NCNb-0,5 apresentou o maior valor de remoção do corante, comparado à outras amostras.

Nos testes de degradação fotocatalítica do corante Rodamina foi observado que as amostras NCEA e NCNb-0,5 apresentaram maior eficiência e podemos também observar que a intensidade da emissão PL para estas amostras é menor quando comparada aos demais materiais, Figuras 5.23 e 5.33, respectivamente. Neste caso a menor intensidade de emissão PL para estas duas amostras pode

estar associada à uma maior disponibilidade do elétron proveniente da banda de valência para a formação de espécies oxidantes responsáveis pela degradação do corante Rodamina.

A Figura 7.4 apresenta um esquema do processo de separação e transferência de cargas proposto na literatura para a heterojunção $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}_3\text{N}_4$ irradiada pela radiação UV. [108]



Sob a radiação UV, tanto o nitreto de carbono quanto o óxido de nióbio são capazes de gerar pares elétron-buraco. Os elétrons (e^-) da banda de condução (BC) do C_3N_4 podem facilmente migrar para a BC do Nb_2O_5 , levando a concentração de mais elétrons na superfície óxido para formar os radicais $\cdot\text{O}_2^-$. Da mesma forma, os buracos (b^+) na banda de valência (BV) do Nb_2O_5 podem ser transferidos para a BV do C_3N_4 , resultando em mais buracos acumulados nessa camada. Os radicais $\cdot\text{O}_2^-$ e os buracos apresentam um papel muito importante na degradação de corantes. Como resultado desse processo, a fotoindução de cargas é mais eficiente, assim como a transferência e a separação de cargas.

8 CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar diferentes estruturas de nitretos de carbono utilizando rotas sintéticas distintas. A síntese das nanofolhas se mostrou eficiente para formação de estruturas com um menor número de camadas. Esse processo levou a formação de um material com defeitos em sua estrutura, apresentando um comportamento eletrônico distinto do material NC, conforme apresentado pelas técnicas de espectroscopia de absorção na região do UV/Vis por reflectância difusa e fotoluminescência.

A reação com água levou à formação de um material com estrutura muito defeituosa e empacotada, mas que assim como NNC apresenta características eletrônicas distintas do material NC.

As esfoliações ácida e gasosa levaram a formação de estruturas menos empacotadas do que aquelas observadas para os materiais *bulk*. O material NCEA, proveniente de esfoliação ácida, apresenta inúmeros defeitos e funcionalizações em sua estrutura que fazem com que suas propriedades morfológicas e eletrônicas se distinguem dos demais materiais. Enquanto que o material NCEG, proveniente da esfoliação gasosa, apresenta propriedades eletrônicas muito similares às aquelas observadas para o material NC. Porém sua morfologia se mostrou diferenciada, com a presença de grupos superficiais distintos e maior área superficial.

O estudo dos diferentes meios de obtenção de estruturas de nitreto de carbono provou que é possível modular a macroestrutura e as propriedades eletrônicas desses materiais de acordo com a rota sintética.

Os materiais heteroestruturados com nióbio apresentaram diferentes propriedades eletrônicas e morfológicas de acordo com a porcentagem de Nb_2O_5 em sua estrutura. Essa heterojunção se mostrou eficiente para a formação de um composto com de um valor de *bandgap* menor do que aquele observado para o óxido puro, tornando os compósitos candidatos com maior potencial a aplicações fotocatalíticas.

Testes preliminares para a produção de biodiesel através de reações de transesterificação foram realizados para os materiais sintetizados durante esse trabalho. A presença de uma área superficial significativa e a presença de grupos básicos se mostrou um fator limitante para a ocorrência dessa reação, fazendo com que apenas o material NCEA se mostrasse eficiente na produção de biodiesel.

Teste fotocatalíticos mostraram que o valor do *bandgap*, e a presença de funcionalizações e defeitos na superfície desses materiais são muito relevantes no desempenho dos materiais na degradação do corante Rodamina B.

Estudos mais aprofundados acerca da produção de biodiesel e da formação de heterojunções entre os nitretos de carbono e o óxido de nióbio ainda serão realizados.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Gmurek, M. Olak-Kucharczyk, and S. Ledakowicz, "Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds – A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 310, pp. 437–456, 2017.
- [2] S. Nahar, M. Zain, A. Kadhum, H. Hasan, and M. Hasan, "Advances in Photocatalytic CO₂ Reduction with Water: A Review," *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 6, p. 629, 2017.
- [3] C. Santhosh, V. Velmurugan, G. Jacob, S. K. Jeong, A. N. Grace, and A. Bhatnagar, "Role of nanomaterials in water treatment applications: A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 306, pp. 1116–1137, 2016.
- [4] C. Acar, I. Dincer, and G. F. Naterer, "Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production," *Int. J. Energy Res.*, vol. 40, no. 11, pp. 1449–1473, Sep. 2016.
- [5] "Fotocatalysts," 2017. [Online]. Available: http://apps-webofknowledge.ez27.periodicos.capes.gov.br/Search.do?product=WOS&SID=2A2ZX8mCDgNgg6QFzh5&search_mode=GeneralSearch&prID=a39463f6-4bbb-4c40-a198-222083b67218. [Accessed: 28-Oct-2017].
- [6] S. Cao and J. Yu, "Carbon-based H₂-production photocatalytic materials," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 27, pp. 72–99, 2016.
- [7] P. Chen, L. Wang, P. Wang, A. Kostka, M. Wark, M. Muhler, and R. Beranek, "CNT-TiO₂- δ Composites for Improved Co-Catalyst Dispersion and Stabilized Photocatalytic Hydrogen Production," *Catalysts*, vol. 5, no. 1, pp. 270–285, 2015.
- [8] L. Wang, Z. Yao, F. Jia, B. Chen, and Z. Jiang, "A facile synthesis of ZnxCd1-xS/CNTs nanocomposite photocatalyst for H₂ production," *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 27, p. 9976, 2013.
- [9] Q. Li, B. D. Guo, J. G. Yu, J. R. Ran, B. H. Zhang, H. J. Yan, and J. R. Gong, "Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 28, pp. 10878–10884, 2011.
- [10] L. Chico, V. Crespi, L. Benedict, S. Louie, and M. Cohen, "Pure Carbon Nanoscale Devices: Nanotube Heterojunctions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 6, pp. 971–974, 1996.
- [11] Z. Wu, S. Shen, L. Li, M. Sun, and J. Yang, "Nanocarbons with Different

- Dimensions as Noble-Metal-Free Co-Catalysts for Photocatalysts,” *Catalysts*, vol. 6, no. 8, p. 111, 2016.
- [12] D. Masih, Y. Ma, and S. Rohani, “Graphitic C₃N₄ based noble-metal-free photocatalyst systems: A review,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 206, pp. 556–588, 2017.
- [13] “Carbon Nitrides.” [Online]. Available: http://apps-webofknowledge.ez27.periodicos.capes.gov.br/Search.do?product=WOS&SID=2A2ZX8mCDgNgg6QFzh5&search_mode=GeneralSearch&prID=fdd0d1c4-84cb-4aae-845b-22fdc48b2fce. [Accessed: 28-Oct-2017].
- [14] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanebe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, and M. Antonietti, “A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light,” *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 1, pp. 76–80, 2009.
- [15] Y. Huang, Y. Wang, Y. Bi, J. Jin, M. F. Ehsan, M. Fu, and T. He, “Preparation of 2D hydroxyl-rich carbon nitride nanosheets for photocatalytic reduction of CO₂”, *RSC Adv.*, vol. 5, no. 42, pp. 33254–33261, 2015.
- [16] Y. Cui, Z. Ding, P. Liu, M. Antonietti, X. Fu, and X. Wang, “Metal-free activation of H₂O₂ by g-C₃N₄ under visible light irradiation for the degradation of organic pollutants,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 4, pp. 1455–1462, 2012.
- [17] M. A. Khan, I. F. Teixeira, M. M. J. Li, Y. Koito, and S. C. E. Tsang, “Graphitic carbon nitride catalysed photoacetalization of aldehydes/ketones under ambient conditions,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 13, pp. 2772–2775, 2016.
- [18] Y. Wang, X. Wang, and M. Antonietti, “Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 1, pp. 68–89, 2012.
- [19] X. Zhang, X. Xie, H. Wang, J. Zhang, B. Pan, and Y. Xie, “Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase C₃N₄ nanosheets for bioimaging,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 1, pp. 18–21, 2013.
- [20] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, and J. M. Carlsson, “Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 41, p. 4893, 2008.
- [21] P. Martín-ramos, J. Martín-gil, and M. R. Silva, “Polymeric Carbon Nitride-Based

- Composites for Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Generation,” no. October, 2017.
- [22] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, and J. M. Carlsson, “Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 41, p. 4893, 2008.
- [23] L.-W. Ruan, G.-S. Xu, H.-Y. Chen, Y.-P. Yuan, X. Jiang, Y.-X. Lu, and Y.-J. Zhu, “The elastic behavior of dense C₃N₄ under high pressure: First-principles calculations,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 75, no. 12, pp. 1324–1333, 2014.
- [24] G. Mamba and A. K. Mishra, “Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 198, pp. 347–377, 2016.
- [25] J. Zhu, P. Xiao, H. Li, and A. C. Carabineiro, “Graphitic Carbon Nitride : Synthesis , Properties , and Applications in Catalysis,” 2014.
- [26] Y. Zhang, J. Liu, G. Wu, and W. Chen, “Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 17, p. 5300, 2012.
- [27] J. Liu, T. Zhang, Z. Wang, G. Dawson, and W. Chen, “Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 38, pp. 14398–14401, 2011.
- [28] G. Xin and Y. Meng, “Pyrolysis Synthesized g-C₃N₄ for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue,” *J. Chem.*, vol. 2013, pp. 1–5, 2013.
- [29] J. Liu, H. Wang, and M. Antonietti, “Graphitic carbon nitride ‘reloaded’: emerging applications beyond (photo)catalysis,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, pp. 2308–2326, 2016.
- [30] S. C. Yan, Z. S. Li, and Z. G. Zou, “Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine,” *Langmuir*, vol. 25, no. 17, pp. 10397–10401, 2009.
- [31] Q. Su, J. Sun, J. Wang, Z. Yang, W. Cheng, and S. Zhang, “Urea-derived graphitic carbon nitride as an efficient heterogeneous catalyst for CO₂ conversion into cyclic carbonates,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 6, p. 1556, 2014.

- [32] Y. Zhang, Q. Pan, G. Chai, M. Liang, G. Dong, Q. Zhang, and J. Qiu, "Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C₃N₄ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine.," *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 1943, 2013.
- [33] A. Wang, C. Wang, L. Fu, W. Wong-Ng, and Y. Lan, "Recent Advances of Graphitic Carbon Nitride-Based Structures and Applications in Catalyst, Sensing, Imaging, and LEDs," *Nano-Micro Lett.*, vol. 9, no. 4, p. 47, 2017.
- [34] X. Wang, S. Blechert, and M. Antonietti, "Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis," *ACS Catal.*, vol. 2, no. 8, pp. 1596–1606, 2012.
- [35] A. R. Alves and A. dos R. Coutinho, "The evolution of the niobium production in Brazil," *Mater. Res.*, vol. 18, no. 1, pp. 106–112, 2015.
- [36] J. M. G. de Lima, "Relatório técnico 20: Perfil da Mineração do Nióbio.," *Ministério Minas E Energ. - Mme*, vol. 2010, p. 49, 2010.
- [37] O. F. Lopes, V. R. De Mendonça, F. B. F. Silva, E. C. Paris, and C. Ribeiro, "Óxidos de Nióbio: Uma Visão Sobre A Síntese Do Nb₂O₅ E Sua Aplicação Em Fotocatálise Heterogênea," *Quim. Nova*, vol. 38, no. 1, pp. 106–117, 2015.
- [38] C. L. T. da Silva, J. L. Zotin, and V. L. L. Camorim, "Preparo de óxido de Nióbio Suportado em Alumina por Deposição Química em Fase Vapor: Caracterização por Espectroscopia Vibracional e Termogravimetria." pp. 157–163, 1997.
- [39] M. Ziolek and I. Sobczak, "The role of niobium component in heterogeneous catalysts," *Catal. Today*, vol. 285, pp. 211–225, 2017.
- [40] M. Ziolek, "Niobium-containing catalysts—the state of the art," *Catal. Today*, vol. 78, no. 1–4, pp. 47–64, 2003.
- [41] R. Brayner and F. Bozon-Verduraz, "Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, no. 7, pp. 1457–1466, 2003.
- [42] C. Nico, T. Monteiro, and M. P. F. Graça, "Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 80, pp. 1–37, 2016.
- [43] D. Y. C. Leung, X. Wu, and M. K. H. Leung, "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification," *Appl. Energy*, vol. 87, no. 4, pp. 1083–1095, 2010.
- [44] A. M. Ruhul, M. A. Kalam, H. H. Masjuki, I. M. R. Fattah, S. S. Reham, and M. M. Rashed, "State of the art of biodiesel production processes: a review of the

- heterogeneous catalyst," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 122, pp. 101023–101044, 2015.
- [45] E. M. Shahid and Y. Jamal, "Production of biodiesel: A technical review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 9, pp. 4732–4745, 2011.
- [46] A. Abbaszaadeh, B. Ghobadian, M. R. Omidkhah, and G. Najafi, "Current biodiesel production technologies: A comparative review," *Energy Convers. Manag.*, vol. 63, pp. 138–148, 2012.
- [47] M. R. Jakeria, M. A. Fazal, and A. S. M. A. Haseeb, "Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 30, pp. 154–163, 2014.
- [48] N. F. Nasir, W. R. W. Daud, S. K. Kamarudin, and Z. Yaakob, "Process system engineering in biodiesel production: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 22, pp. 631–639, 2013.
- [49] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, and A. A. Aziz, "Biodiesel separation and purification: A review," *Renew. Energy*, vol. 36, no. 2, pp. 437–443, 2011.
- [50] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, and P. Hartemann, "Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature," *Int. J. Hyg. Environ. Health*, vol. 214, no. 6, pp. 442–448, 2011.
- [51] N. Bolong, A. F. Ismail, M. R. Salim, and T. Matsuura, "A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal," *Desalination*, vol. 238, no. 1–3, pp. 229–246, 2009.
- [52] W. J. COHEN and J. N. SONOSKY, "Federal Water Pollution Control Act Amendments of 1961.," *Public Heal. reports (Washington, D.C. 1896)*, vol. 77, pp. 107–13, 1962.
- [53] Z. Aksu, "Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review," *Process Biochem.*, vol. 40, no. 3–4, pp. 997–1026, 2005.
- [54] N. Mohammad and M. Arami, "Numerical finite volume modeling of dye decolorization using immobilized titania nanophotocatalysis," vol. m, pp. 189–193, 2009.
- [55] M. Sleiman, D. Vildoza, C. Ferronato, and J. Chovelon, "Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow : Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach," vol. 77, pp. 1–11, 2007.
- [56] I. F. B. E. SILVA, "Catalisadores Mesoporosos a Base De Nióbio Modificados Com Níquel: Um Estudo Sobre a Atividade Fotocatalítica E Mecanismos De

- Reação,” 2017.
- [57] C. J. Ogugbue and T. Sawidis, “Bioremediation and Detoxification of Synthetic Wastewater Containing Triarylmethane Dyes by *Aeromonas hydrophila* Isolated from Industrial Effluent,” *Biotechnol. Res. Int.*, vol. 2011, pp. 1–11, 2011.
- [58] A. Pirkarami and M. E. Olya, “Removal of dye from industrial wastewater with an emphasis on improving economic efficiency and degradation mechanism,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 21, pp. S179–S186, 2017.
- [59] M. Nan, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, “Recent developments in photocatalytic water treatment technology : A review,” *Water Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027, 2010.
- [60] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [61] J. H. Scofield, “Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 8, no. 2, pp. 129–137, 1976.
- [62] J. G. Rodrigues, “Caracterização por Espectroscopia de Fotoelétrons de nanotubos de carbono funcionalizados,” *Univ. Fed. Minas Gerais*, 2011.
- [63] L. Yang and S. J. Miklavcic, “Revised 1. Yang L, Miklavcic SJ. Revised Kubelka-Munk theory. III. A general theory of light propagation in scattering and absorptive media.” *J. Opt. Soc. Am. A. Opt. Image Sci. Vis.*, vol. 22, no. 9, pp. 1866–1873, 2005.
- [64] Q. Li, J. Yang, D. Feng, Z. Wu, Q. Wu, S. S. Park, C. S. Ha, and D. Zhao, “Facile synthesis of porous carbon nitride spheres with hierarchical three-dimensional mesostructures for CO₂ capture,” *Nano Res.*, vol. 3, no. 9, pp. 632–642, 2010.
- [65] J. Su, L. Zhu, and G. Chen, “Applied Catalysis B : Environmental Ultrasmall graphitic carbon nitride quantum dots decorated self-organized TiO₂ nanotube arrays with highly efficient photoelectrochemical activity,” *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 186, pp. 127–135, 2016.
- [66] X. Lu, K. Xu, P. Chen, K. Jia, S. Liu, and C. Wu, “Facile one step method realizing scalable production of g-C₃N₄ nanosheets and study of their photocatalytic H₂ evolution activity,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 44, pp. 18924–18928, 2014.

- [67] Z. Wang, W. Guan, Y. Sun, F. Dong, Y. Zhou, and W.-K. Ho, "1. Water-assisted production of honeycomb-like g-C₃N₄ with ultralong carrier lifetime and outstanding photocatalytic activity.," *Nanoscale*, vol. 7, no. 6, pp. 2471–9, 2015.
- [68] J. Tong, L. Zhang, F. Li, K. Wang, L. Han, and S. Cao, "Rapid and high-yield production of g-C₃N₄ nanosheets via chemical exfoliation for photocatalytic H₂ evolution," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 107, pp. 88149–88153, 2015.
- [69] P. Qiu, H. Chen, C. Xu, N. Zhou, F. Jiang, X. Wang, and Y. Fu, "Fabrication of an exfoliated graphitic carbon nitride as a highly active visible light photocatalyst," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 48, pp. 24237–24244, 2015.
- [70] G. Gelbard, O. Brès, R. M. Vargas, F. Vielfaure, and U. F. Schuchardt, "¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 72, no. 10, pp. 1239–1241, 1995.
- [71] R. C. Dante, P. Martín-Ramos, A. Correa-Guimaraes, and J. Martín-Gil, "Synthesis of graphitic carbon nitride by reaction of melamine and uric acid," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 3, pp. 1094–1102, 2011.
- [72] X. Li, J. Zhang, L. Shen, Y. Ma, W. Lei, Q. Cui, and G. Zou, "Preparation and characterization of graphitic carbon nitride through pyrolysis of melamine," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 94, no. 2, pp. 387–392, 2009.
- [73] P. Praus, L. Svoboda, M. Ritz, I. Troppova, M. Sihor, and K. Koci, "Graphitic carbon nitride: Synthesis, characterization and photocatalytic decomposition of nitrous oxide," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 193, pp. 438–446, 2017.
- [74] N. E. Mircescu, M. Oltean, V. Chis, and N. Leopold, "FTIR, FT-Raman, SERS and DFT study on melamine," *Vib. Spectrosc.*, vol. 62, no. September 2012, pp. 165–171, 2012.
- [75] P. Wu, J. Wang, J. Zhao, L. Guo, and F. E. Osterloh, "Structure defects in g-C₃N₄ limit visible light driven hydrogen evolution and photovoltage," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 47, pp. 20338–20344, 2014.
- [76] G. Sun, Z. Liu, Q. Hu, J. He, D. Yu, and Y. Tian, "Solvent-free synthesis of crystalline carbon nitride compounds," *J. Alloys Compd.*, vol. 455, no. 1–2, pp. 303–307, 2008.
- [77] L. Escobar Alarcón, A. Arrieta, E. Camps, and S. Romero, "Infrared and Raman characterization of amorphous carbon nitride thin films prepared by laser

- ablation," *Superf. y Vacío*, vol. 18, no. 3, pp. 9–12, 2005.
- [78] I. Papailias, T. Giannakopoulou, N. Todorova, D. Demotikali, T. Vaimakis, and C. Trapalis, "Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 358, no. August, pp. 278–286, 2015.
- [79] Y. Wang, J. Hong, W. Zhang, and R. Xu, "Carbon nitride nanosheets for photocatalytic hydrogen evolution: remarkably enhanced activity by dye sensitization," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 7, pp. 1703–1711, 2013.
- [80] I. Papailias, T. Giannakopoulou, N. Todorova, D. Demotikali, T. Vaimakis, and C. Trapalis, "Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 358, no. June 2016, pp. 278–286, 2015.
- [81] F. Fina, S. K. Callear, G. M. Carins, and J. T. S. Irvine, "Structural investigation of graphitic carbon nitride via XRD and neutron diffraction," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 7, pp. 2612–2618, 2015.
- [82] T. Sano, S. Tsutsui, K. Koike, T. Hirakawa, Y. Teramoto, N. Negishi, and K. Takeuchi, "Activation of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) by alkaline hydrothermal treatment for photocatalytic NO oxidation in gas phase," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 21, p. 6489, 2013.
- [83] S. Patnaik, S. Martha, and K. M. Parida, "An overview of the structural, textural and morphological modulations of g-C₃N₄ towards photocatalytic hydrogen production," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 52, pp. 46929–46951, 2016.
- [84] Z. A. Alothman, "A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials," *Materials (Basel)*, vol. 5, no. 12, pp. 2874–2902, 2012.
- [85] J. Tian, Q. Liu, A. M. Asiri, A. H. Qusti, A. O. Al-Youbi, and X. Sun, "Ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets: a novel peroxidase mimetic, Fe doping-mediated catalytic performance enhancement and application to rapid, highly sensitive optical detection of glucose.," *Nanoscale*, vol. 5, no. 23, pp. 11604–9, 2013.
- [86] J. Xu, L. W. Zhang, R. Shi, and Y. F. Zhu, "Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 46, pp. 14766–14772, 2013.
- [87] S. Yang, Y. Gong, J. Zhang, L. Zhan, L. Ma, Z. Fang, R. Vajtai, X. Wang, and P. M. Ajayan, "Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts

- for hydrogen evolution under visible light,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 17, pp. 2452–2456, 2013.
- [88] W. Xing, C. Liu, Z. Zhou, J. Zhou, G. Wang, S. Zhuo, Q. Xue, L. Song, and Z. Yan, “Oxygen-containing functional group-facilitated CO₂ capture by carbide-derived carbons,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, p. 189, 2014.
- [89] H. Gao, S. Yan, J. Wang, Y. a Huang, P. Wang, Z. Li, and Z. Zou, “Towards efficient solar hydrogen production by intercalated carbon nitride photocatalyst,” *Phys Chem Chem Phys*, vol. 15, no. 41, pp. 18077–18084, 2013.
- [90] H. Gao, S. Yan, J. Wang, and Z. Zou, “Ion coordination significantly enhances the photocatalytic activity of graphitic-phase carbon nitride.,” *Dalton Trans.*, vol. 43, no. 22, pp. 8178–83, 2014.
- [91] Z. Mo, X. She, and Y. Li, “Synthesis of g-C₃N₄ at different temperatures for superior visible/UV photocatalytic performance and photoelectrochemical sensing of MB solution,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 123, pp. 101552–101562, 2015.
- [92] C. Brasileiro, “Utilização De Xps Na Caracterização De Poliésteres À Base De Glicerol,” no. 1, pp. 2665–2672, 2014.
- [93] X. Han, L. Tian, H. Jiang, L. Kong, J. Lv, J. Shan, J. Wang, and X. Fan, “Facile transformation of low cost melamine–oxalic acid into porous graphitic carbon nitride nanosheets with high visible-light photocatalytic performance,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 24, pp. 14372–14381, 2017.
- [94] K. Ramesh, M. Prashantha, N. K. Reddy, and E. S. R. Gopal, “Synthesis of Nano Structured Carbon Nitride by Pyrolysis Assisted Chemical Vapour Deposition,” *Integr. Ferroelectr. Int. J.*, vol. 117, no. 1, pp. 40–48, 2010.
- [95] D. H. Wang, Y. Hu, J. J. Zhao, L. L. Zeng, X. M. Tao, and W. Chen, “Holey reduced graphene oxide nanosheets for high performance room temperature gas sensing,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 41, pp. 17415–17420, 2014.
- [96] R. C. Dante, P. Martín-Ramos, A. Correa-Guimaraes, and J. Martín-Gil, “Synthesis of graphitic carbon nitride by reaction of melamine and uric acid,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 3, pp. 1094–1102, 2011.
- [97] S. W. Knipe, J. R. Mycroft, A. R. H. W. Nesbitt, and G. M. Bancroft, “X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulphide minerals,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 59, no. 6, pp. 1079–1090, 1995.
- [98] R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, Y. Kousa, K. Suzuki, H. Abe, B. S. Mun,

- K. Mase, K. Amemiya, and H. Kondoh, "In situ ambient pressure XPS study of CO oxidation reaction on Pd(111) surfaces," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 35, pp. 18691–18697, 2012.
- [99] M. Rjeb, A. Labzour, A. Rjeb, S. Sayouri, M. C. El Idrissi, S. Massey, A. Adnot, D. Roy, and C. M. Society, "Contribution To the Study By X-Ray Photoelectron Spectroscopy of the Natural Aging of the Polypropylene," *Moroccan J. Condens. Matter*, vol. 5, no. 2, pp. 168–172, 2004.
- [100] Y. Iwano, T. Kittaka, H. Tabuchi, M. Soukawa, S. Kunitsugu, K. Takarabe, and K. Itoh, "Study of amorphous carbon nitride films aiming at white light emitting devices," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 10 PART 1, pp. 7842–7844, 2008.
- [101] D. Das, D. Banerjee, D. Pahari, U. K. Ghorai, S. Sarkar, N. S. Das, and K. K. Chattopadhyay, "Defect induced tuning of photoluminescence property in graphitic carbon nitride nanosheets through synthesis conditions," *J. Lumin.*, vol. 185, pp. 155–165, 2017.
- [102] T. Moon, S.-T. Hwang, D.-R. Jung, D. Son, C. Kim, J. Kim, M. Kang, and B. Park, "Hydroxyl Quenching Effects on the Photoluminescence Properties of SnO₂:Eu³⁺ Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 11, pp. 4164–4167, 2007.
- [103] G. T. S. T. da Silva, K. T. G. Carvalho, O. F. Lopes, and C. Ribeiro, "g-C₃N₄/Nb₂O₅ heterostructures tailored by sonochemical synthesis: Enhanced photocatalytic performance in oxidation of emerging pollutants driven by visible radiation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 216, pp. 70–79, 2017.
- [104] D. C. Castro, R. P. Cavalcante, J. Jorge, M. A. U. Martines, L. C. S. Oliveira, G. A. Casagrande, and A. Machulek Jr., "Synthesis and Characterization of Mesoporous Nb₂O₅ and Its Application for Photocatalytic Degradation of the Herbicide Methylviologen," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 27, no. 2, pp. 303–313, 2015.
- [105] C. Brasileiro, "17^o CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.," no. 1, pp. 75–86, 2006.
- [106] S. M. Lam, J. C. Sin, I. Satoshi, A. Z. Abdullah, and A. R. Mohamed, "Enhanced sunlight photocatalytic performance over Nb₂O₅/ZnO nanorod composites and the mechanism study," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 471, pp. 126–135, 2014.

- [107] K. T. G. Carvalho, A. E. Nogueira, O. F. Lopes, G. Byzynski, and C. Ribeiro, "Synthesis of g-C₃N₄/Nb₂O₅ heterostructures and their application in the removal of organic pollutants under visible and ultraviolet irradiation.," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 4, pp. 3521–3530, 2017.
- [108] Y. Hong, C. Li, G. Zhang, Y. Meng, B. Yin, Y. Zhao, and W. Shi, "Efficient and stable Nb₂O₅ modified g-C₃N₄ photocatalyst for removal of antibiotic pollutant," *Chem. Eng. J.*, vol. 299, pp. 74–84, 2016.
- [109] D. L. Postai, C. A. Demarchi, F. Zanatta, D. C. C. Melo, and C. A. Rodrigues, "Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent," *Alexandria Eng. J.*, vol. 55, no. 2, pp. 1713–1723, 2016.

ANEXOS

Figura A. 1: Análise Térmica Diferencial para o precursor e as amostras NC e NNC

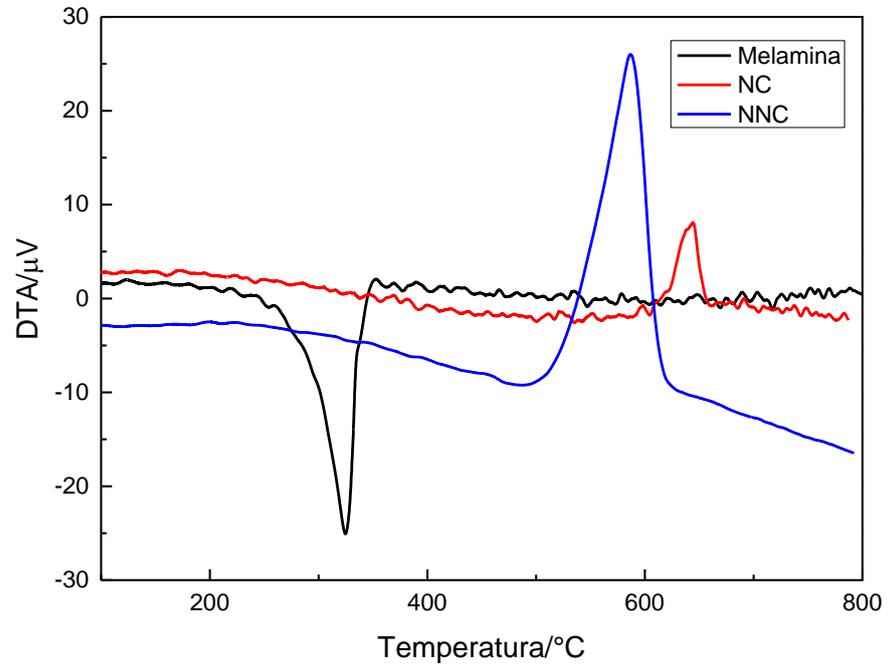


Figura A. 2: Análise Térmica Diferencial para o precursor e as amostras NC e NNC

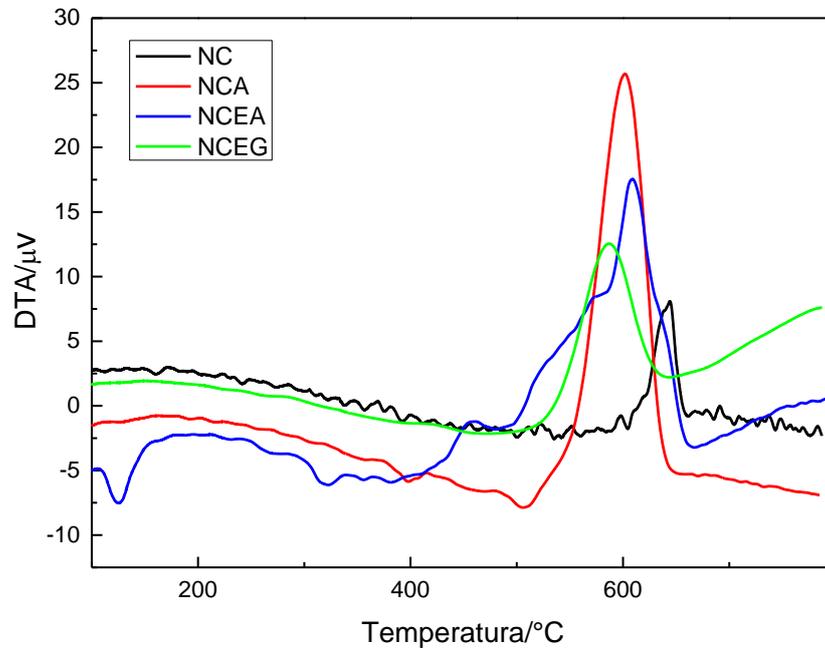


Figura A. 3: Perfil topográfico da amostra NC

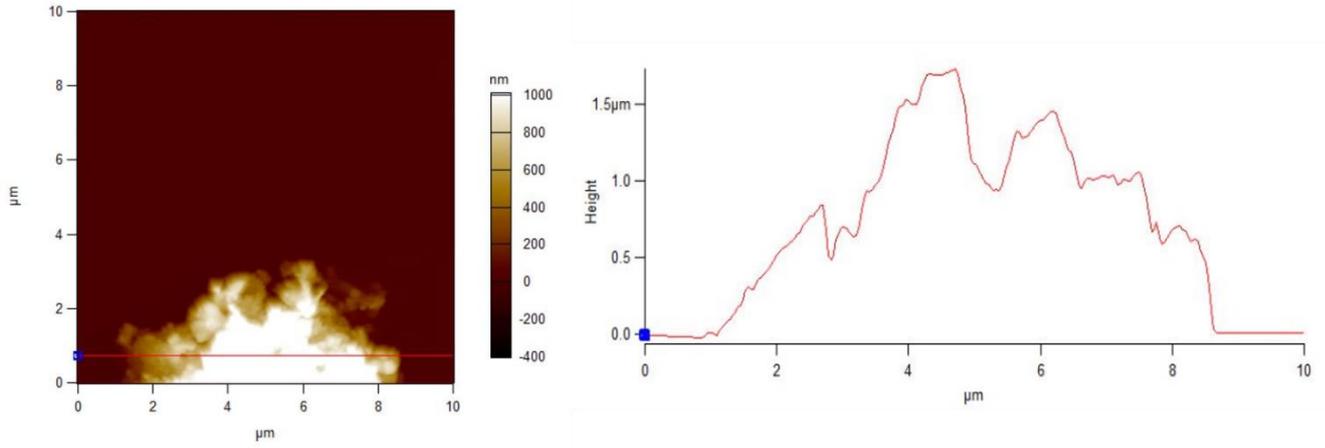


Figura A. 4: Perfil topográfico da amostra NNC

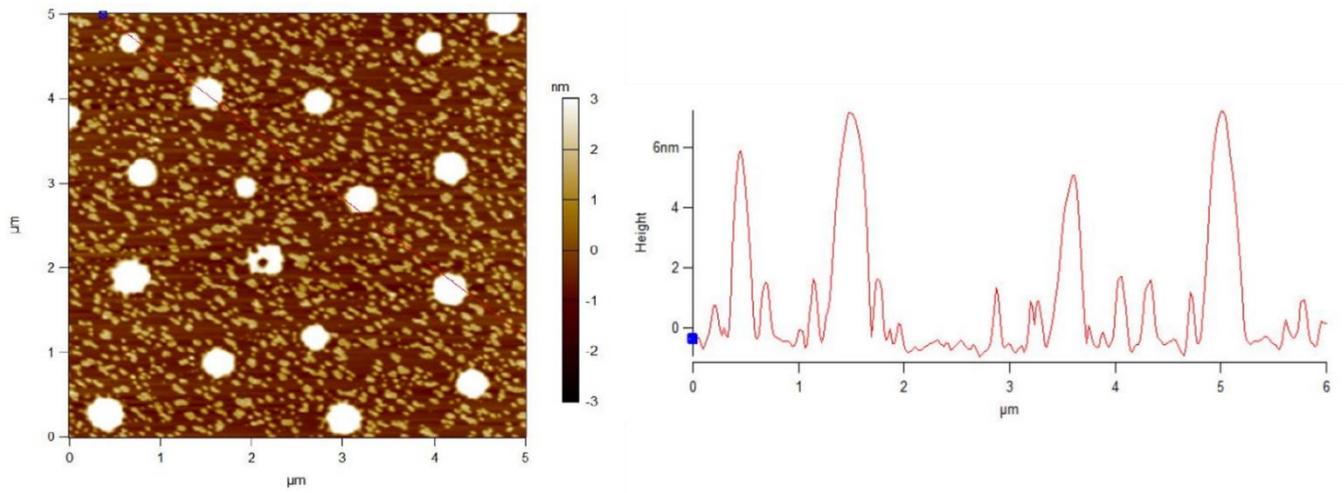


Figura A. 5: Perfil topográfico da amostra NCA

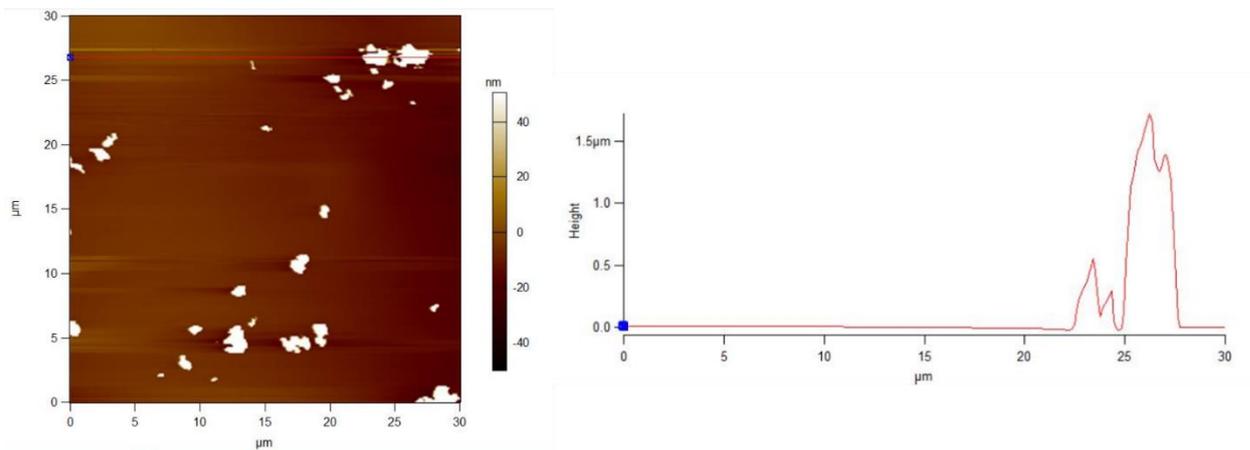


Figura A. 6: Perfil topográfico da amostra NCEA

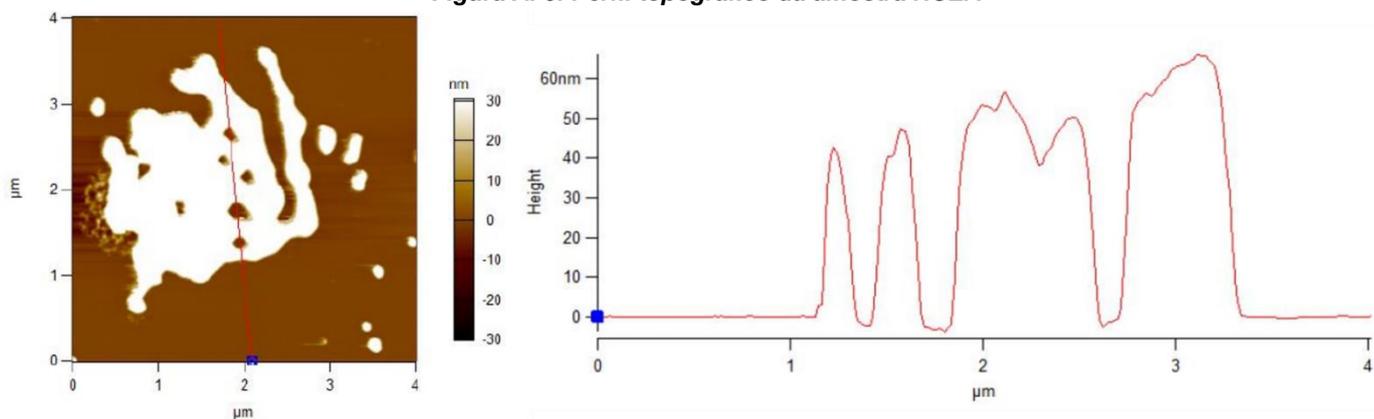


Figura A. 7: Perfil topográfico da amostra NCEG

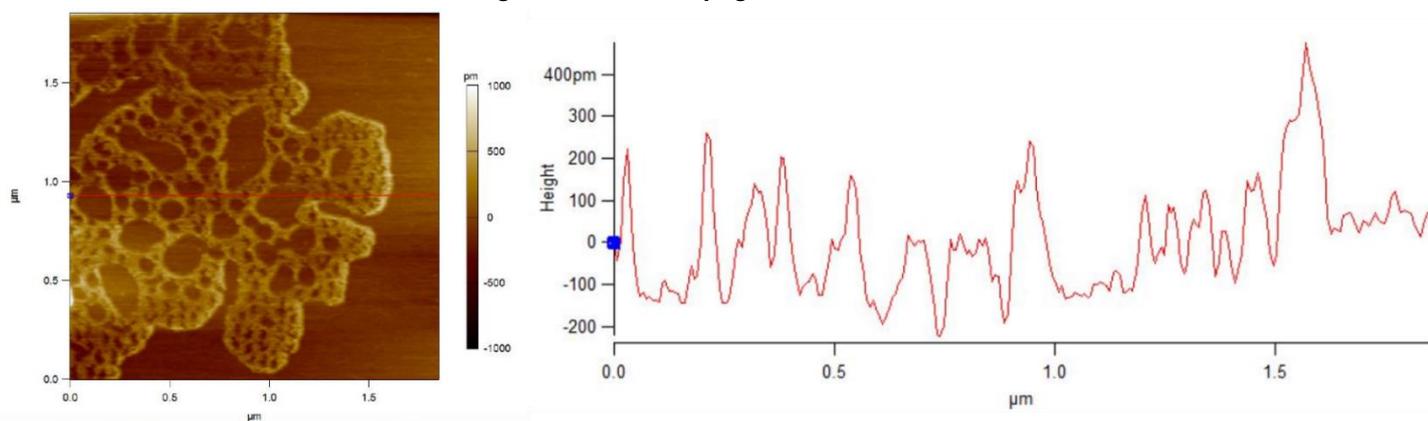


Figura A. 8: Espectro eletrônico por reflectância difusa para os materiais NC, NNC, NCA, NCEA e NCEG

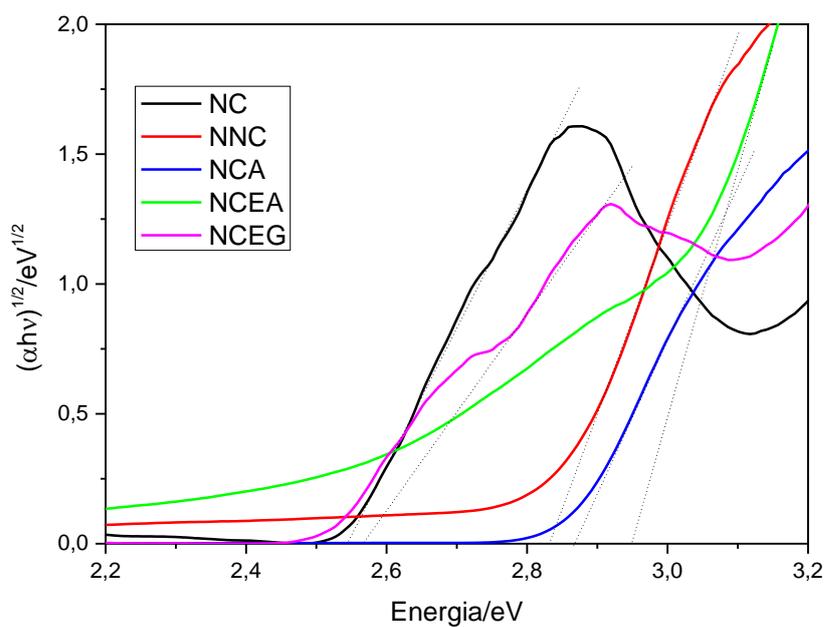


Figura A. 9: Análise Termogravimétrica Diferencial para o precursor Nb_2O_5 e as amostras NC, NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0

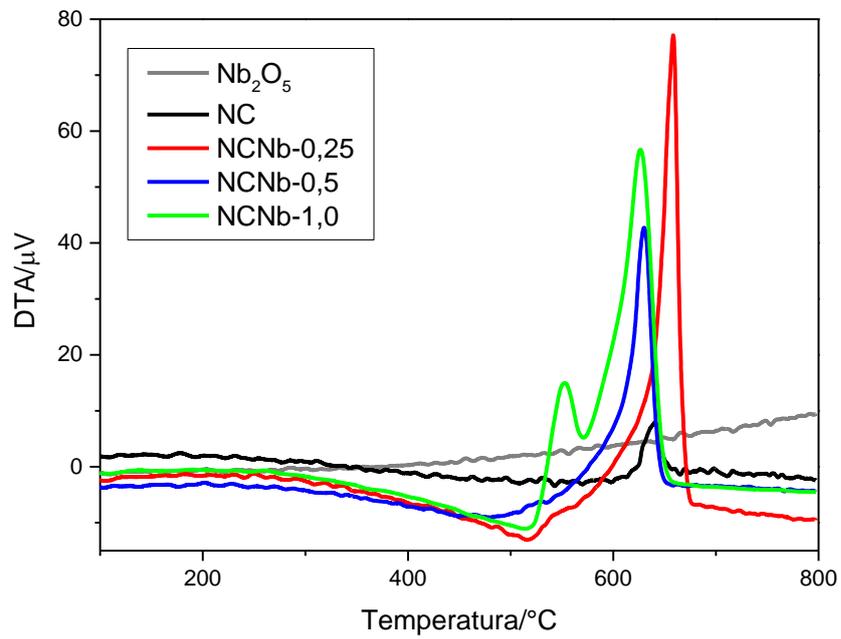


Figura A. 10: Espectro de difração de raios X para o óxido de nióbio antes e depois do tratamento térmico

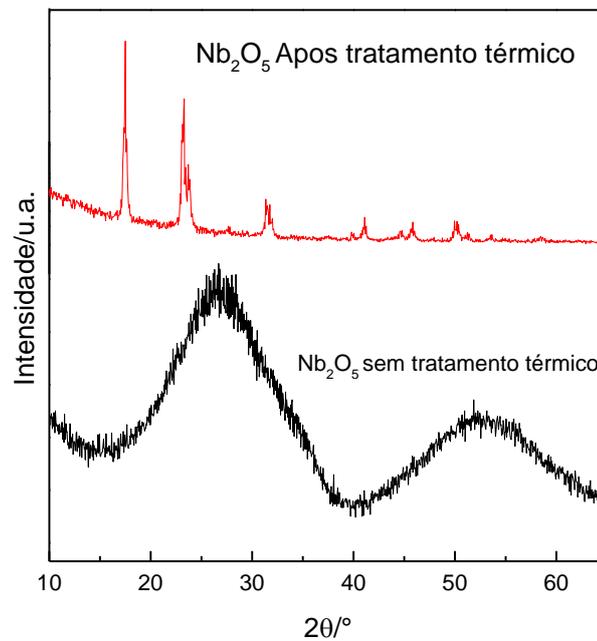


Figura A. 11: Espectro eletrônico por refletância difusa para os materiais Nb_2O_5 , NCNb-0,25, NCNb-0,5 e NCNb-1,0

