Fellipe Magioli Cadan

OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO E A
FORMAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS COM TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo como parte
dos requisitos para a obtenção do título de mestre em
ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bessa Azavedo

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2017

Aos meus familiares, em especial aos meus pais, José Carlos e Izirda, por acreditarem em mim. E à Bianca, que inspira a me tornar melhor a cada dia. Vocês são responsáveis pelas minhas vitórias e por tudo que sou.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, José Carlos Cadan e Izirda Magioli Cadan, pelo amor, incentivo e confiança, sempre.

À minha namorada Bianca Maria Silva Machado, que esteve ao meu lado em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo, pela confiança e orientação.

À Embrapa Instrumentação, na pessoa do Dr. Caue Ribeiro de Oliveira, pela oportunidade e orientação.

Ao Instituto de Química de São Carlos, pela estrutura e apoio.

Às técnicas responsáveis pelos laboratórios Vânia Cardoso Fernandes, Silviane Zanni Hubinger e Adriana Coatrini Thomazi, pelo auxílio nas análises.

Aos meus companheiros mestrandos e doutorandos, pelo convívio e auxílio quando necessário.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro e pela bolsa.

Aos membros e amigos da República Lado Podre, pela amizade e momentos passados.

Enfim, a todos que conviveram comigo de qualquer forma.

RESUMO

Este estudo propôs uma avaliação do papel dos três principais parâmetros clássicos da síntese do nitreto de carbono grafítico: temperatura final, tempo de permanência na temperatura final e taxa de aquecimento. Realizou-se a otimização da síntese, via metodologia de superfície de resposta, usando-se como variável-resposta a degradação fotocatalítica de um poluente-modelo (tartrazina). A significância estatística dos fatores foi confirmada, com 95% de confiança. Em seguida, um modelo de segunda ordem foi ajustado às melhores respostas e, no ponto de máxima degradação, as condições foram: 605°C por 183 min, com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹. A taxa de degradação com o fotocatalisador sintetizado foi aproximadamente três vezes maior que a da fotólise. As amostras da região de melhores respostas foram analisadas em uma série de experimentos de caracterização, sendo eles: difratometria de raios X, espectroscopia na região do infravermelho médio, área superficial específica, microscopias de varredura (MEV e MEV-FEG), potencial zeta e espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível. O fotocatalisador com maior atividade apresentou menor energia de *band gap* e maior área superficial específica do que as relatadas na literatura (2,59 eV e 29,5 m² g⁻¹, respectivamente). Foram criadas heteroestruturas entre o fotocatalisador sintetizado e o trióxido de tungstênio. A partir de uma série de caracterizações básicas, confirmou-se a formação da heteroestrutura. Com essa heteroestrutura, a taxa de degradação foi aproximadamente cinco vezes maior que a com o nitreto de carbono grafítico.

PALAVRAS-CHAVE: g-C₃N₄, fotocatalise, otimização, melamina, heteroestrutura, WO₃, tartrazina.

ABSTRACT

This study proposed an assessment of the role of the three major classical parameters for synthesizing graphitic carbon nitride: final temperature, residence time at the final temperature and heating rate. The synthesis was optimized, via response surface methodology, using the photocatalytic degradation of a model pollutant (tatzine) as the response-variable. The statistical significance of the factors was confirmed, within 95% confidence level. Afterwards, a second-order model was adjusted to the better responses and, at the maximum degradation point, the conditions were: 605°C for 183 min, with heating rate of 5°C min⁻¹. The degradation rate with the synthesized photocatalyst was approximately three times greater than the photolytic one. The samples from the better response region were analyzed in a series of characterization experiments: X ray diffractometry, mid-infrared spectrometry, specific surface area, scanning electron microscopy (SEM and FEG-SEM), zeta potential, and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy. The most active photocatalyst showed smaller band gap energy and greater specific surface area than the ones reported in literature (2.59 eV and 29.5 m² g⁻¹, respectively). Heterostructures were formed between the synthesized photocatalyst and tungsten trioxide. A series of basic characterization techniques confirmed the heterostructure formation. Using this heterostructure, the degradation rate was approximately five times greater than the one with graphitic carbon nitride.

KEYWORDS: g-C₃N₄, photocatalysis, optimization, melamine, heterostructures, WO₃, tatzine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo da separação de cargas geradas a partir da excitação de um semicondutor	12
Figura 2 – Heptazina ou tri- <i>s</i> -triazina. R ₁ , R ₂ e R ₃ são substituintes arbitrários	14
Figura 3 – Modelos de estruturas: (a) g-C ₃ N ₄ e (b) grafeno.....	15
Figura 4 – Micrografias de nanoestruturas: (a) lamelas (TEM), (b) tubos, (c) fibras e (d) pontos (SEM).....	16
Figura 5 – Rota de polimerização do nitreto de carbono grafítico a partir da melamina	17
Figura 6 – Níveis de energia do g-C ₃ N ₄ em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH)	18
Figura 8 – Heteroestrutura do tipo II.....	20
Figura 9 – Exemplo de estrutura de CB e VB proporcionada por heterojunções g-C ₃ N ₄ /g-C ₃ N ₄	21
Figura 10 – Fases cristalinas mais comuns para WO ₃	22
Figura 11 – Níveis de energia para WO ₃ em relação ao ENH	23
Figura 12 – Possível heteroestrutura do tipo II para o g-C ₃ N ₄ e o WO ₃	24
Figura 14 – Representação espacial da matriz inicial de experimentos, planejamento fatorial.....	34
Figura 15 – Representação espacial da matriz de experimentos de composto central	35
Figura 16 – Reator próprio para fotocatalise (a) fechado e (b) aberto	36
Figura 17 – Gradiente de eluição.....	37
Figura 18 – Espectro de emissão de lâmpada de vapor de mercúrio média pressão, modelo Philips HPL-N	44
Figura 19 – Estrutura química da tartrazina	45
Figura 20 – Cromatogramas de soluções de tartrazina: (a) inicial e (b) após degradação	45
Figura 21 – Gráfico de Pareto para a % de degradação de tartrazina (planejamento fatorial, sem interações)	47
Figura 22 – Gráfico de Pareto para a % de degradação de tartrazina (planejamento composto central).....	49
Figura 23 – Remoção de tartrazina: (a) superfície de resposta e (b) localização do ponto ótimo (azul)	51
Figura 24 – Cinética de remoção de tartrazina: (■) adsorção, (●) fotólise e (▲) fotocatalise	52
Figura 25 – Condições experimentais para os pontos: (1) planejamento fatorial, (2) caminho de máxima inclinação, (3) planejamento composto central e (4) ponto ótimo.....	53
Figura 26 – Padrão de difração para amostras sintetizadas em condições brandas (500°C) e drásticas (600°C) de temperatura	54
Figura 27 – Espectro de FTIR típico de amostra relativa aos experimentos finais	56
Figura 28 – Espectros FTIR normalizados para amostras da região de melhor resposta.....	57
Figura 29 – Localização de grupos aminas terciárias (negrito), secundárias (azul) e primárias (vermelho) em um segmento hipotético com cinco unidades de heptazina	57
Figura 30 – Ciclo final de síntese e suas respostas em área superficial BET, em m ² .g ⁻¹	59
Figura 31 – SEM das amostras dos experimentos finais da síntese: (a) melhor condição, (b) CF1, (c) CF2, (d) CF3, (e) CF4 e (f) CF5	61

Figura 32 – SEM-FEG das amostras dos experimentos finais da síntese: (a) melhor condição, (b) CF1, (c) CF2, (d) CF3, (e) CF4 e (f) CF5	62
Figura 33 – Variação do potencial zeta em relação ao pH da suspensão	63
Figura 34 – Possíveis reações dos grupamentos amina na superfície do g-C ₃ N ₄ : (a) terciárias e (b) primárias e secundárias	64
Figura 35 – Espectros de reflectância para todas amostras do ciclo final de experimentos.....	65
Figura 36 – Valores estimados de E_g para as amostras: (a) OT, (b) CF1, (c) CF2, (d) CF3, (e) CF4 e (f) CF5 (Continua)	67
Figura 37 – Comparação entre a ASE e a E_g de diversos materiais: (■) relatados na literatura e (●) deste trabalho	69
Figura 38 – TGA das amostras de heteroestruturas.....	71
Figura 39 – Padrão de difração para o WO ₃ monoclinico (JCPDS 89-4476) e para a amostra CN0.....	73
Figura 40 – Difractogramas das amostras CN0, CN20, CN35, CN72, CN80 e CN100	74
Figura 41 – MEV-FEG das amostras: (a) CN0, (b) CN20, (c) CN20 com elétrons retroespalhados, (d) CN35, (e) CN35 com elétrons retroespalhados, (f) CN72, (g) CN72 com elétrons retroespalhados, (h) CN80, (i) CN80 com elétrons retroespalhados e (j) CN100	75
Figura 42 – Imagens de TEM das amostras: (a) CN100, (b) CN0, (c) CN0 em alta resolução, (d) CN80, (e) CN80 em alta resolução.	78
Figura 43 – Região original e mapeamento dos elementos: C (amarelo), N (lilás), W (azul) e O (verde).....	79
Figura 44 – Espectros de reflectância das amostras de heteroestruturas	79
Figura 45 – Valores estimados de E_g para as amostras: (a) CN100, (b) CN80, (c) CN71, (d) CN35, (e) CN20 e (f) CN0	80
Figura 46 – Cinética de remoção da tartrazina: (■) fotólise, (●) fotocatalise com g-C ₃ N ₄ e (▲) fotocatalise com g-C ₃ N ₄ /WO ₃ (CN80).....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relações da ANOVA, simplificada	29
Tabela 2 – Relações da ANOVA, completa	30
Tabela 3 – Matriz inicial de ensaios. Planejamento fatorial 2^3	33
Tabela 4 – Matriz de ensaios do planejamento composto central	34
Tabela 5 – Massas utilizadas para criação de heteroestruturas	42
Tabela 6 – Níveis e, portanto, unidades codificadas dos três fatores	46
Tabela 7 – Respostas obtidas para cada ensaio	46
Tabela 8 – Condições de cada passo do caminho de máxima inclinação e suas respostas (rampa = $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	48
Tabela 9 – Níveis dos fatores do planejamento composto central	48
Tabela 10 – Condições do planejamento composto central e suas respostas	49
Tabela 11 – ANOVA para o composto central.....	50
Tabela 12 – Experimentos adicionais e suas respostas previstas e experimentais	51
Tabela 13 – Taxas de remoção do corante tartrazina por fotólise e fotocatálise (g- C_3N_4).....	52
Tabela 14 – ASE e E_g relatadas na literatura para materiais obtidos sob diversas condições de temperatura, tempo e taxa de aquecimento	69
Tabela 15 – Proporções planejadas, reais e sua nomeação.....	72
Tabela 16 – Remoção de tartrazina por fotocatálise com as heteroestruturas	81
Tabela 17 – Taxas de remoção do corante tartrazina por fotólise e fotocatálise (g- C_3N_4 e g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$)	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – *Analysis of Variance*, análise de variância;

ASE – Área superficial específica;

ATR – *Attenuated Total Reflectance*, reflectância total atenuada;

CB – *Conduction band*, banda de condução;

E_g – Energia de *band gap*;

EDX – *Energy Dispersive X-ray Analysis*, análise de raios X por energia dispersiva;

ENH – Eletrodo normal de hidrogênio;

FEG – *Field Emission Gun*, canhão de emissão por campo;

FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier;

g-C₃N₄ – Nitreto de carbono grafítico;

HRTEM – *High Resolution Transmission Electron Microscopy*, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução;

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*, União Internacional de Química Pura e Aplicada;

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Comitê Conjunto sobre Padrões de Difração em Pó;

MQ – Média quadrática;

POA – Processos oxidativos avançados;

SEM – *Scanning Electron Microscopy*, microscopia eletrônica de varredura;

SQ – Soma quadrática;

TEM – *Transmission Electron Microscopy*, microscopia eletrônica de transmissão;

TGA – *Thermal Gravimetric Analysis*, análise termogravimétrica;

VB – *Valence band*, banda de valência.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO	14
2.2 NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO MODIFICADO	17
2.3 TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO	21
2.4 HETEROJUNÇÕES G-C ₃ N ₄ /WO ₃	24
2.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E OTIMIZAÇÃO	25
3 OBJETIVOS	32
3.1 OBJETIVO GERAL	32
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE SÍNTESE.....	33
4.2 SÍNTESE EM FASE SÓLIDA.....	35
4.3 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	36
4.4 CARACTERIZAÇÕES DOS PRODUTOS	38
4.4.1 Difração de raios X	38
4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho médio.....	38
4.4.3 Medida da área superficial específica	39
4.4.4 Microscopia eletrônica.....	39
4.4.5 Medida do potencial zeta.....	40
4.4.6 Reflectância difusa na região do ultravioleta-visível.....	40
4.4.7 Análise termogravimétrica	41
4.5 FORMAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS ENTRE G-C ₃ N ₄ E WO ₃	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
5.1 OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE EM FASE SÓLIDA DO G-C ₃ N ₄	43
5.1.1 Considerações iniciais.....	43
5.1.3 Planejamento experimental e respostas fotocatalíticas	46
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO ÓTIMA.....	53
5.2.1 Difração de raios X	54
5.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier	55
5.2.3 Área Superficial Específica (via metodologia BET)	58
5.2.4 Microscopia eletrônica.....	59
5.2.5 Potencial zeta	63
5.2.6 Espectroscopia na região ultravioleta-visível.....	65
5.2.7 Considerações finais sobre os principais resultados da otimização	68
5.3 FORMAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS G-C ₃ N ₄ /WO ₃	70
5.3.1 Considerações iniciais.....	70
5.3.2 Caracterização simplificada	71
5.3.3 Atividade fotocatalítica	81
6 CONCLUSÕES	84
7 TRABALHOS FUTUROS	85

1 INTRODUÇÃO

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são uma série de metodologias de degradação de poluentes orgânicos via oxidantes fortes, geralmente utilizando radiações de alta energia como promotoras de reações de oxidação (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). Suas principais aplicações são relacionadas à melhoria da qualidade de águas e à desinfecção e ao tratamento químico de efluentes.

Têm por característica principal a geração *in situ* de radicais hidroxila e seus principais exemplos incluem os processos Fenton (BARBENI; MINERO; PELIZZETTI, 1987), a fotocatalise (MILLS; DAVIES; WORSLEY, 1993), os processos com radiação ultravioleta (UV) em vácuo (GONZALEZ et al., 2004) e os processos que utilizam radiação ultravioleta e agentes oxidantes ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV) (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

Mais especificamente, no escopo deste estudo e de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, *International Union of Pure and Applied Chemistry*), fotocatalise é:

"(...) a mudança na taxa de reação química ou sua iniciação, sob ação de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha, na presença de uma substância – o fotocatalisador – que absorve a luz e a envolve nas transformações de seus parceiros reacionais." (IUPAC, 1997)

Em um sistema fotocatalítico heterogêneo, estas transformações ocorrem na superfície de um catalisador sólido, ou seja, na sua interface com o meio (BYRNE et al., 2015). No caso do fotocatalisador ser um semicondutor, a absorção de energia gera uma separação de cargas capaz de promover reações de oxirredução nos compostos adsorvidos, como exemplificado na Figura 1.

Figura 1 – Modelo da separação de cargas geradas a partir da excitação de um semiconductor

Fonte: Byrne et al. (2015).

Como todo POA, a eficiência da fotocatalise está relacionada à capacidade de geração de radicais altamente oxidantes. Há, porém, fatores específicos à fotocatalise heterogênea que influenciam na geração de radicais e na posterior eficiência de degradação (HOFFMANN et al., 1995).

A diferença de energia entre as bandas de valência e de condução do semiconductor (CB, *conduction band*; VB, *valence band*), chamada de energia de *band gap* (E_g), exerce papel fundamental na sua atividade fotocatalítica (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995). Caso esta diferença seja muito grande, será necessária uma alta energia para a promoção de elétrons para a CB. Caso a diferença seja pequena, não haverá potencial suficiente para a formação do radical. Além disso, uma possível recombinação de cargas do semiconductor é favorecida com a menor distância entre os níveis energéticos (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995).

A área superficial específica (ASE) ativa do fotocatalisador também é um fator a se considerar (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995). Como é um processo heterogêneo, ou seja, acontece na superfície do catalisador, é favorecida a atividade fotocatalítica de materiais com maior ASE. Entretanto, outros fatores de superfície, como interações eletrostáticas, defeitos na estrutura cristalina ou presença de moléculas adsorvidas podem também interferir positiva ou negativamente no processo como um todo (HOFFMANN et al., 1995).

Nas últimas décadas, vêm-se estudando as características e vantagens de semicondutores em escala nanométrica (MOURÃO et al., 2009), nas mais diversas estruturas. Um dos semicondutores de interesse recente é o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄). Este fotocatalisador apresenta qualidades desejáveis, como a possível atuação na região visível do espectro

eletromagnético, síntese a partir de precursores baratos e de fácil acesso, ausência de metais, resistência química e baixa toxicidade (YUAN et al., 2013; ZHANG et al., 2014).

Entretanto, sua atividade fotocatalítica para a degradação de contaminantes é relativamente inferior à fotocatalisadores clássicos, devido principalmente à baixa ASE e à alta recombinação do par elétron-lacuna gerado, em seu estado bruto (ZHANG; CHEN; WANG, 2015).

Inúmeras estratégias vêm sendo desenvolvidas para a mitigação destes efeitos adversos. No entanto, a comparação entre estes diversos estudos é dificultada, principalmente devido à falta de padronização da síntese do g-C₃N₄. Há certa escolha arbitrária dos parâmetros para sua síntese, parâmetros estes que os próprios estudos apresentam como interferentes da qualidade do fotocatalisador e consequente atividade fotocatalítica.

Portanto, este trabalho propõe a otimização da síntese do g-C₃N₄, com a metodologia e o precursor mais amplamente utilizados. Em seguida, de posse desse resultado, aplicá-lo na formação de heterojunção, com o objetivo de reduzir a recombinação do par elétron-lacuna gerado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO

O $g\text{-C}_3\text{N}_4$ é um dos alótropos do nitreto de carbono, na forma grafítica. A sigla provém justamente deste tipo de estrutura (“g” – grafítico) e da proporção entre os átomos constituintes: carbono e nitrogênio (WANG et al., 2016; ZOU et al., 2016). Mais especificamente, compostos de estrutura grafítica são aqueles que se assemelham ao grafite ou à sua forma mais simples, o grafeno.

A unidade monomérica do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ é a heptazina, também conhecida como tri-*s*-triazina (HOSMANE; ROSSMAN; LEONARD, 1982). Ela consiste do C_6N_7 , que é um grupo triangular, planar, de três anéis triazínicos fundidos, com três substituintes nos vértices do triângulo, como na Figura 2.

Figura 2 – Heptazina ou tri-*s*-triazina. R_1 , R_2 e R_3 são substituintes arbitrários

Fonte: Autoria própria.

Na fase cristalina mais comum deste polímero, a heptazina está unida, por três grupamentos amina a outras seis heptazinas (Figura 3a). Além dos grupamentos amina, há de se destacar a presença da função imina em todos os carbonos. Sendo assim, são polímeros lamelares constituídos por folhas de anéis fundidos (semelhantes ao grafeno, Figura 3b), de alta resistência, grande área superficial e, potencialmente, alta condutividade elétrica (SENGUPTA et al., 2011; ZHANG; CHEN; WANG, 2015).

Figura 3 – Modelos de estruturas: (a) g-C₃N₄ e (b) grafeno

(a)

(b)

Fonte: (a) Zhang et al. (2013); (b) Wikimedia Commons (2013).

Utilizando-se de diversas estratégias, inúmeras morfologias em escala nanométrica, foram relatadas para o g-C₃N₄: lamelas (SHI et al., 2014), fibras (TAHIR et al., 2015), tubos (TAHIR et al., 2015), pontos (ZHANG et al., 2014), morfologias amparadas por moldes (YANG et al., 2011) e estruturas altamente porosas (OVCHAROV et al., 2015). A Figura 4 apresenta algumas destas possibilidades.

Figura 4 – Micrografias de nanoestruturas: (a) lamelas (TEM), (b) tubos, (c) fibras e (d) pontos (SEM)

Fonte: Shi et al. (2014); Tahir et al. (2015); Zhang et al. (2014).

A síntese do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ se baseia na policondensação de precursores orgânicos ricos em nitrogênio, tais como: melamina (KUANG et al., 2015; SHI et al., 2015), ureia (DONG et al., 2011; SUN et al., 2015), tioureia (XIAO et al., 2016; ZHANG et al., 2012), dicianodiamina (XIAO et al., 2016; YUAN, B. et al., 2014), guanidina (GIBOT; SCHNELL; SPITZER, 2016; SHI et al., 2014) entre outros (XU et al., 2015).

Neste tipo de síntese, o precursor sofre uma série de desaminações, gerando estruturas intermediárias que por fim serão condensadas na forma polimérica. Apesar das rotas dos precursores serem inicialmente distintas, em um dado momento é gerada a melamina (SHI et al., 2014), a partir da qual a rota sintética segue o que se mostra na Figura 5.

A metodologia de policondensação em fase sólida é a mais comumente empregada para a produção do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (YE et al., 2015). O procedimento se baseia no simples aquecimento de precursores ricos em nitrogênio em fornos a altas temperaturas por várias horas ou dias. É um processo com alto custo energético e de tempo, além do produto ter suas propriedades físicas e fotocatalíticas afetadas por uma série de fatores, tais como: atmosfera reacional, tempo de poli-condensação e taxa de aquecimento (YE et al., 2015).

Figura 5 – Rota de polimerização do nitreto de carbono grafítico a partir da melamina

Fonte: Papailias et al. (2015).

Outras estratégias de síntese vêm sendo desenvolvidas, como a síntese em fase sólida assistida por micro-ondas (DAI et al., 2013; YUAN, P. et al., 2014), síntese em meio de líquidos iônicos (XU et al., 2014) e síntese em meio de sais fundidos (BOJDYS et al., 2008; GAO et al., 2013).

Estas estratégias oferecem, geralmente, um produto final de melhor qualidade em comparação ao controle (YE et al., 2015), preparado em metodologia de síntese em fase sólida. Entretanto, visto a ampla utilização da síntese clássica, torna-se interessante um estudo sobre a capacidade fotocatalítica do g-C₃N₄ originário desta metodologia.

2.2 NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO MODIFICADO

O g-C₃N₄ é um material com resposta na região visível do espectro eletromagnético, possuindo uma E_g em torno de 2,7 eV (CAO et al., 2015). Seus níveis de VB e CB possuem boa localização em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH), sendo eles +1,6 e -1,1 V, respectivamente (YE et al., 2015). Como a Figura 6 demonstra, esses níveis permitem realizar as reações de oxirredução clássicas para a fotocatalise heterogênea para degradação de contaminantes.

As principais reações é a formação de radicais oxidantes, como o hidroxila e o superóxido. Para o radical hidroxila, a energia necessária para sua formação é de 1,6 V em relação ao ENH (LOPES et al., 2014). Já o radical superóxido é de -0,3 V (LOPES et al., 2014).

Figura 6 – Níveis de energia do g-C₃N₄ em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH)

Fonte: Autoria própria.

Apesar da estrutura energética favorável, o g-C₃N₄ no estado bruto possui limitada resposta fotocatalítica. Entretanto, estudos focados nas suas condições de síntese apontam que, mesmo em estado bruto, uma relativa melhora pode ser obtida.

Trabalhos foram realizados relacionando a temperatura final de condensação com a atividade fotocatalítica do produto (PAPAILIAS et al., 2015; ZHANG et al., 2012). Foi observado que, dentro dos limites destes experimentos, uma maior temperatura de condensação pode gerar melhores resultados. Porém, após certo limite de temperatura, os produtos passam a perder atividade ou a se decompor rapidamente.

Do mesmo modo, estudo pode ser realizados relacionando o tempo de condensação com o potencial de degradação de poluentes (DONG et al., 2013). Neste estudo, novamente, foi observada uma melhora até certo nível de tempo e posterior piora ou manutenção de resultados.

Em relação a outros semicondutores capazes de atuar como fotocatalisadores de reações de oxirredução, o g-C₃N₄ grafítico em estado bruto sofre de algumas limitações intrínsecas, como uma inferior ASE e alta recombinação do par elétron-lacuna devido à polimerização defeituosa e pobre cristalinidade (ZHANG; CHEN; WANG, 2015).

Assim, diversas estratégias de modificação vêm sendo sugeridas no sentido de sanar estas limitações, incluindo as esfoliações, heterojunções, as dopagens e as sensibilizações.

O fotocatalisador recém-sintetizado estará, provavelmente, em um estado bruto de agregação. As estratégias baseadas em esfoliação, portanto, valem-se de técnicas de separação lamelar, tendo em vista o aumento de sua ASE. A literatura relata que esse produto bruto possui menor atividade catalítica que seu análogo esfoliado (SHI et al., 2014).

Portanto, diversas abordagens vêm sendo utilizadas para a separação das lamelas de nitreto de carbono. Essas abordagens podem ser divididas em duas categorias (ZHANG; CHEN; WANG, 2015), ambas mostradas na Figura 7: as que partem do composto bruto e visam desestabilizar as interações interlamelares (*top-down*) (YANG et al., 2013) e as que se utilizam de moldes capazes de guiar a policondensação, de modo que a síntese se dê em conjunto com a desagregação lamelar (*bottom-up*) (GIBOT; SCHNELL; SPITZER, 2016).

Figura 7 – Estratégias de separação lamelar

Fonte: Zhang, Chen e Wang (2015).

As demais estratégias de aumento da atividade fotocatalítica (heteroestruturas, dopagem e sensibilização) visam modificar ou gerar níveis de energia compatíveis com as CB e VB do g-C₃N₄.

Especificamente, a heterojunção é a junção de dois ou mais materiais cristalinos diferentes, na qual as suas estruturas cristalinas formam uma interface (CALOW et al., 1967). As heterojunções podem se apresentar comumente de três formas, organizados a partir da energia relativa das CB e VB dos seus materiais formadores. Nas heterojunções de tipo I, as CB e VB de um componente encontram-se entre as CB e VB do outro. Nas heterojunções do tipo II, as CB e VB dos componentes se alternam. Já nas heterojunções do tipo III, um dos componentes possui VB maior que a CB do outro.

No caso de semicondutores em fotocatalise, as heterojunções mais eficientes são as de níveis de energia escalonados (WANG, H. et al., 2014), de tipo II, como na Figura 8. Esta formação é capaz de transferir as cargas geradas pelos semicondutores, reduzindo a probabilidade de sua recombinação (WANG, H. et al., 2014). Em outras palavras, essas cargas podem ser melhor direcionadas às reações de oxirredução para a degradação de contaminantes.

Figura 8 – Heteroestrutura do tipo II

Fonte: Wang et al. (2014).

A heterojunção do g-C₃N₄ com outra estrutura em escala nanométrica pode não só facilitar a separação das cargas, mas também estender a faixa de absorção solar (YE et al., 2015).

Diversos semicondutores foram utilizados para esse propósito: óxidos (CHEN et al., 2015), sulfetos (CAO et al., 2013), complexos de níquel (YU et al., 2013), grafeno (XIANG; YU; JARONIEC, 2011), fósforo vermelho (YUAN et al., 2013) etc.

Como observado na Figura 9, há também a possibilidade de heterojunções entre nitretos de carbono grafiticos originários de precursores diferentes como, por exemplo, a partir de ureia e tioureia (DONG et al., 2011).

Figura 9 – Exemplo de estrutura de CB e VB proporcionada por heterojunções g-C₃N₄/g-C₃N₄

Fonte: Dong et al. (2013).

Esses dois estudos sobre heterojunções apresentaram melhores resultados de degradação fotocatalítica em relação ao estado bruto do g-C₃N₄. Tendo isto em mente, uma abordagem neste estudo para uma heterojunção é bem vista. Um dos semicondutores utilizados para tal, e também de qualidades desejáveis à fotocatalise é o trióxido de tungstênio (WO₃).

2.3 TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO

O WO₃ é um óxido metálico capaz de gerar heterojunções adequadas com o g-C₃N₄. São conhecidas as suas propriedades não estequiométricas, sendo possível a observação de

formações do tipo $\text{WO}_{2,9}$, $\text{WO}_{2,83}$ e $\text{WO}_{2,72}$, todas resultantes de deficiências de oxigênio na estrutura cristalina (HUANG et al., 2015).

Sua estrutura cristalina pode apresentar várias fases, sendo as mais comuns: monoclinica, ortorrômbica e hexagonal (HUANG et al., 2015) (Figura 10). Entretanto, a fase cristalina monoclinica tem sido considerada a de maior estabilidade e atividade fotocatalítica (DONG et al., 2017; BAMWENDA; ARAKAWA, 2001; KAILASAM et al., 2015; LUEVANO-HIPOLITO et al., 2014). As fases cristalinas podem ainda sofrer transições entre si em etapas de aquecimento e resfriamento (HUANG et al., 2015), sendo observada uma transição para fase monoclinica em condições de alta temperatura (KIM et al., 2010).

Figura 10 – Fases cristalinas mais comuns para WO_3 .

Fonte: Marques et al. (2015).

Devido a diversas qualidades específicas, esse é um importante material em várias áreas, como: sensores solares, supercondutividade, separação fotoeletroquímica da água e fotocatalise heterogênea (JANÁKY et al., 2013). Outras qualidades gerais incluem preço acessível, baixa toxicidade e estabilidade em meios ácidos ou básicos (DONG et al., 2017).

Sua síntese pode ser realizada de diversas maneiras, sendo as principais metodologias: calcinação simples (GEORGAKI; KENANAKIS; KATSARAKIS, 2015), sol-gel (ZHUIYKOV; KATS; KALANTAR-ZADEH, 2014), precipitação ácida (YU; QI, 2009) e oxidação de peroxo-complexos (KIM et al., 2010). Observa-se que a fase cristalina de WO_3 obtida depende da metodologia escolhida para sua síntese.

Especificamente, na síntese via peroxo-complexos um precursor de tungstênio é solubilizado em solução de peróxido de hidrogênio, com a consequente formação dos peroxo-complexos. Na metodologia mais clássica, esta solução é seca, formando ácidos peroxotun-

gísticos que serão encaminhados para calcinação a altas temperaturas (KIM et al., 2010; SAYAMA et al., 2010).

São relatadas, para o WO_3 , energias de *band gap* entre 2,4 e 2,8 eV (BAMWENDA; ARAKAWA, 2001; GRANQVIST, 2000; KWONG; SAVVIDES; SORRELL, 2012), garantindo a possibilidade de geração de cargas pela excitação de elétrons a partir de radiação na região do visível. Mais especificamente, já foi demonstrado em trabalhos com filmes que diferentes fases de WO_3 podem apresentar diferentes E_g (GONZÁLES-BORRERO et al., 2010) e, mesmo em uma única fase cristalina, pode haver variação devido à temperatura de calcinação (FLORES-MENA; DÍAZ-REYES; BALDERAS-LÓPEZ, 2012).

Entretanto, a energia das CB e VB do WO_3 em fase monoclinica são mal posicionadas em relação ao ENH. Como mostrado na Figura 11, a CB tem energia mais positiva que o nível de redução do hidrogênio. Ainda, esta banda está em posição desfavorável para a redução do oxigênio e formação de radical superóxido.

Figura 11 – Níveis de energia para WO_3 em relação ao ENH

Fonte: Autoria própria.

Sendo assim, o WO_3 em fase monoclinica pura não é capaz de promover a evolução fotocatalítica de hidrogênio (DONG et al., 2017). Além disso, o elétron excitado não pode ser consumido eficientemente por moléculas de oxigênio adsorvidas na sua superfície, inviabilizando toda uma rota de radicais oxidantes e, provavelmente, reduzindo sua atividade fotocatalítica para degradação de contaminantes (DONG et al., 2017).

2.4 HETEROJUNÇÕES g-C₃N₄/WO₃

Como visto, os dois semicondutores isoladamente e sem modificações, apesar de apresentarem grandes qualidades intrínsecas, não possuem atividade fotocatalítica adequada. Entretanto, as suas deficiências podem ser prontamente eliminadas formando-se heteroestruturas entre eles. A recombinação de cargas facilitada do g-C₃N₄ e a defasagem dos níveis energéticos do WO₃ poderiam ser controladas pela migração de cargas entre ambos os semicondutores em heterojunção do tipo II. A Figura 12 apresenta esta possibilidade.

Figura 12 – Possível heteroestrutura do tipo II para o g-C₃N₄ e o WO₃

Fonte: Katsumata et al. (2013).

Como observado, várias reações de oxirredução poderiam ocorrer na superfície da heteroestrutura. Em resumo, os elétrons excitados no g-C₃N₄ poderiam reduzir diretamente o oxigênio adsorvido, gerando radicais oxidantes, ou migrar para a CB do WO₃, com possibilidade da redução de oxigênio para formação de peróxido de hidrogênio, também capaz de degradação. Por outro lado, as lacunas formadas no WO₃ poderiam ser direcionadas diretamente para oxidação de água ou compostos orgânicos, gerando radicais oxidantes, ou migrar para a camada de valência do g-C₃N₄.

De fato, estudos realizados sobre a formação desta heteroestrutura demonstram aumento da atividade fotocatalítica em relação aos semicondutores puros, inclusive a partir de

irradiação por luz visível (ASLAM, 2014; DING et al., 2015; KATSUMATA et al., 2013; ZHAO et al., 2015).

Estes estudos, entretanto, além de se utilizarem de metodologias relativamente complexas para a incorporação dos semicondutores, sintetizaram o g-C₃N₄ em condições arbitrárias e usaram o WO₃ em fases com atividade fotocatalítica relativamente baixa.

2.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E OTIMIZAÇÃO

Muitos estudos são focados na otimização de um processo, seja ele qual for. Porém, grande parte destes processos possui variáveis que se influenciam mutuamente e a interferência destas variáveis entre si podem gerar erros e falsas conclusões, dificultando a obtenção de uma plena otimização (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

As metodologias de planejamento empírico são soluções para estes problemas, já que são capazes de extrair um máximo de informações a partir de um menor número de experimentos, inclusive na presença de interferência mútua (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Dentre as técnicas possíveis de aplicação, a metodologia de superfície de resposta é muito utilizada (BEZERRA et al., 2008).

Em estudos preliminares, utiliza-se geralmente o planejamento fatorial de experimentos, com o objetivo de investigação dos principais fatores de influência nas respostas e suas possíveis interações (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Para tanto, o planejamento de dois níveis é simples e permite a obtenção de boas informações com um número reduzido de experimentos (DEJAEGHER; HEYDEN, VANDER, 2011).

Num primeiro momento, é necessária a determinação dos fatores e respostas a serem avaliadas. O número de fatores (variáveis) determina o número mínimo de experimentos necessário para a realização do planejamento fatorial: 2^n , sendo n o número de fatores. Entretanto, geralmente são realizadas réplicas genuínas para se estimar o erro experimental, do-

brando-se o número inicialmente calculado (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

Os níveis (valores) escolhidos para cada fator são codificados dentro de uma escala adimensional, proporcional à sua localização no espaço experimental. A Equação 1 apresenta a relação entre unidades reais e codificadas (BEZERRA et al., 2008), sendo: x_i o nível do fator i codificado (+1 ou -1); X_i o nível do fator i original; $\bar{X}_i$ o nível médio entre os níveis estudados; e $\frac{A}{2}$ a metade da variação entre os níveis.

$$x_i = \frac{X_i - \bar{X}_i}{\frac{A}{2}} \quad (1)$$

Realizados os experimentos iniciais, estes podem ser modelados por regressão linear e a avaliação dos efeitos pode ser feita. A significância dos efeitos é uma estimativa da variação média da resposta quando se passa de um nível inferior para um nível superior. É comum a apresentação da significância dos efeitos a partir de um diagrama de Pareto. O diagrama de Pareto separa os problemas em duas classes de causas: vitais e triviais (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Em outras palavras, apesar de um problema apresentar várias causas, apenas algumas representam grande impacto na resposta avaliada. É apresentado como barras ordenadas de influência para os fatores e uma linha com o limite de confiança. Os sinais representam a relação com a resposta avaliada: se positivo, um acréscimo do fator modifica positivamente a resposta; se negativo, a resposta é modificada negativamente para uma variação positiva do fator.

Muito frequentemente, as melhores respostas não são observadas neste primeiro conjunto de experimentos. Entretanto, com as informações preliminares obtidas sobre a significância dos efeitos, pode ser realizada uma série de experimentos adicionais na busca da região ótima (caminho de máxima inclinação).

Para tanto, o fator de maior coeficiente em módulo é tomado como referência e determina-se um passo arbitrário para tal, em unidades codificadas. O deslocamento dos demais fatores é proporcional a relação entre o seu coeficiente e o de referência, como descrito na

Equação 2, sendo: i e j os índices correspondentes ao fator de referência e aquele sendo calculado; e b o coeficiente de cada efeito no modelo ajustado.

$$\Delta x_j = \frac{b_j}{b_i} \Delta x_i \quad (2)$$

Esta sequência é realizada, com número crescente de passos, até que seja notado um máximo ou mínimo (dependendo do objetivo) na resposta observada. A partir deste momento, em torno do máximo ou mínimo local, é realizado um novo planejamento de experimentos, desta feita com mais de dois níveis para cada fator. Isso permite que seja ajustado um modelo (polinômio) de segunda ordem aos dados experimentais.

Os planejamentos com mais de dois níveis (composto central, fatorial de três níveis, Box-Behnken e Doehlert) são capazes de avaliar curvaturas na superfície de resposta, o que o modelo fatorial de dois níveis não permite (BEZERRA et al., 2008). Assim, no ponto de máximo ou mínimo local encontrado, de provável proximidade ao ponto de melhor resposta global, é interessante a aplicação de um destes modelos.

O planejamento de composto central tem três partes distintas, podendo ser construído sequencialmente de acordo com a necessidade: (1) parcela fatorial, (2) parcela axial e (3) ponto central. Geralmente, realizam-se réplicas do ponto central para averiguação da qualidade do experimento e observação de curvatura. A Figura 13 apresenta a localização destes pontos para um planejamento composto central com três fatores.

Figura 13 – Pontos de um planejamento composto central com três fatores: (●) fatoriais, (○) axiais e (□) central

Fonte: Bezerra et al. (2008).

Aplicados os modelos e ajustados os dados experimentais, é fundamental o exame dos resíduos observados, no sentido de avaliar a qualidade de ajuste. Num modelo ideal, todas as respostas obtidas experimentalmente coincidem com as previsões fornecidas pelo modelo, ou seja, este não possuiria resíduo. O método mais utilizado para tal averiguação é a análise de variância (ANOVA, *Analysis of Variance*) (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

Neste método, há uma decomposição algébrica dos desvios das respostas observadas em relação à sua média global em duas parcelas: (1) o desvio das respostas observadas em relação às respostas previstas pelo modelo; (2) o desvio das respostas previstas pelo modelo em relação à média global das respostas observadas (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Num modelo bem ajustado, a primeira parcela deve ser pequena.

Em termos quantitativos, são tomadas as somas quadráticas destes desvios (SQ_i , onde i é o identificador do desvio associado). As Equações 3 e 4 apresentam estas relações, sendo y_i a i -ésima resposta observada, $\bar{y}$ a média global das respostas observadas e $\hat{y}$ a resposta prevista pelo modelo.

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (y_i - \hat{y})^2 + \sum (\hat{y} - \bar{y})^2 \quad (3)$$

$$SQ_T = SQ_r + SQ_R \quad (4)$$

De posse destes valores, pode-se calcular o coeficiente de determinação (R^2), que relaciona os desvios gerados pelo modelo de regressão e o desvio total, como descrito na Equação 5. Caso não haja resíduo, R^2 será igual à unidade, reduzindo-se conforme aumentam-se os resíduos.

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{\sum (\hat{y} - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (5)$$

Cada SQ está associada à um certo número de graus de liberdade, que indica quantos valores independentes observados são necessários para sua determinação (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Dividindo-se as SQ pelos seus respectivos graus de liberdade obtêm-se as chamadas médias quadráticas (MQ_i , onde i é o identificador do desvio associa-

do). A Tabela 1 apresenta essas e as relações descritas anteriormente, sendo p o número de coeficientes do modelo ajustado e n o número total de observações independentes.

Tabela 1 – Relações da ANOVA, simplificada

Fonte de variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ
Regressão	$\sum (\hat{y} - \bar{y})^2$	$p - 1$	$\frac{\sum (\hat{y} - \bar{y})^2}{p - 1}$
Resíduos	$\sum (y_i - \hat{y})^2$	$n - p$	$\frac{\sum (y_i - \hat{y})^2}{n - p}$
Total	$\sum (y_i - \bar{y})^2$	$n - 1$	$\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}$

Fonte: Autoria própria.

Se os dados possuem repetições, é possível uma estimativa do erro aleatório, gerando um critério quantitativo para julgar se o modelo escolhido é uma boa representação das observações. Para tal, e do mesmo modo que o desvio total do modelo, o desvio originário dos resíduos pode ser decomposto algebricamente em duas parcelas: (1) o desvio de cada réplica de um ensaio distinto em relação à sua própria média; (2) o desvio de cada resposta prevista em relação à média das respostas observadas para o ensaio (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

O primeiro termo é relacionado ao erro aleatório, chamado de erro puro, refletindo apenas a dispersão dos dados, não relacionado ao modelo ajustado em si. O segundo termo, chamado de falta de ajuste, depende do modelo, sendo maior conforme desviam-se os valores previstos da resposta média observada correspondente. As SQ para estas relações são apresentadas pelas Equações 6 e 7, onde j e i são a j -ésima réplica para o i -ésimo ensaio distinto e m o número de ensaios distintos.

$$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2 \quad (6)$$

$$SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{faj} \quad (7)$$

De posse destes valores, pode-se calcular o máximo de explicação que o modelo ajustado pode fornecer sobre as respostas observadas. Para tal, desconta-se a SQ originária do

erro puro da SQ total, sendo esta relação o desvio observado no modelo, e divide-se o resto pela SQ total, como descrito na Equação 8.

$$R^2_{\max} = \frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T} \quad (8)$$

Novamente, a cada SQ está relacionado um número de graus de liberdade e consequente MQ. A Tabela 2 complementa a Tabela 1, apresentando estas novas relações.

Tabela 2 – Relações da ANOVA, completa

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ
Regressão	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y} - \bar{y})^2$	$p - 1$	$\frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y} - \bar{y})^2}{p - 1}$
Resíduos	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \hat{y})^2$	$n - p$	$\frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \hat{y})^2}{n - p}$
Falta de Ajuste	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$\frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2}{m - p}$
Erro Puro	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - m$	$\frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{n - m}$
Total	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \bar{y})^2$	$n - 1$	
R^2	$\frac{SQ_R}{SQ_T}$		
$R^2_{\max}$	$\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T}$		

Fonte: Autoria própria.

Por fim, a análise da significância estatística da regressão pode ser alcançada a partir do Teste F. Este teste admite duas hipóteses: (H_0) não há diferença estatisticamente significativa entre os grupos analisados; (H_1) há diferença estatisticamente significativa entre os grupos analisados.

$$F_{p-1, n-p} \cong \frac{MQ_R}{MQ_r} \quad (9)$$

Segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007), a razão entre MQ_R e MQ_r segue uma distribuição F, como descrito na Equação 9. Assim, se se verificar que esta razão é maior que

$F_{p-1, n-p}$, teremos evidência estatística suficiente para descartar a hipótese nula em que os desvios gerados pela regressão são iguais aos desvios gerados pelos resíduos. Quanto maior a razão, maior esta evidência.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Otimizar a síntese do nitreto de carbono grafítico, via condensação em fase sólida, a partir do precursor melamina.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Observar e discutir os principais fatores que regem a síntese via condensação em fase sólida;
- Estimar a região de melhores respostas, a partir dos modelos obtidos na otimização;
- Caracterizar a região otimizada e observar os parâmetros principais para a melhoria da atividade fotocatalítica;
- Observar a formação de heteroestruturas de nitreto de carbono grafítico e trióxido de tungstênio e sua atividade fotocatalítica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE SÍNTESE

Planejou-se um estudo multivariado da síntese em fase sólida via metodologia de superfícies de resposta (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007) com três fatores e dois níveis.

Seguindo a metodologia, criou-se uma matriz de ensaios variando-se todos os fatores simultaneamente, em dois níveis (representados por +1 e -1), com duplicatas genuínas e ensaios em sequência aleatória (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). A Tabela 3 e a Figura 14 representam a matriz dos experimentos realizados.

Tabela 3 – Matriz inicial de ensaios. Planejamento fatorial 2^3

Ensaio	Fator 1	Fator 2	Fator 3
E1	+1	+1	+1
E2	-1	-1	+1
E3	+1	-1	-1
E4	-1	-1	-1
E5	+1	-1	+1
E6	-1	-1	-1
E7	-1	+1	+1
E8	-1	+1	-1
E9	+1	-1	-1
E10	-1	+1	+1
E11	+1	+1	+1
E12	-1	+1	-1
E13	+1	+1	-1
E14	-1	-1	+1
E15	+1	+1	-1
E16	+1	-1	+1

Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados obtidos, avaliou-se a significância dos fatores estudados e estimou-se o erro experimental. Ajustou-se um modelo linear aos dados experimentais e realizou-se uma série de experimentos no sentido de máxima inclinação deste modelo.

Figura 14 – Representação espacial da matriz inicial de experimentos, planejamento fatorial

Fonte: Autoria Própria.

Ao redor do ponto de máximo local desta série, foi executado um novo planejamento experimental, desta vez um composto central com dois fatores. Novos níveis foram criados, sendo para cada fator acrescentado os níveis 0 (ponto central) e $\pm 1,414$ (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). A Tabela 4 e a Figura 15 apresentam estas mudanças, com cinco réplicas genuínas no ponto central.

Tabela 4 – Matriz de ensaios do planejamento composto central

Ensaio	Fator 1	Fator 2
CC1	-1	+1
CC2	0	0
CC3	0	0
CC4	0	0
CC5	-1,414	0
CC6	0	0
CC7	0	+1,414
CC8	0	-1,414
CC9	-1	-1
CC10	0	0
CC11	+1	+1
CC12	+1	-1
CC13	+1,414	0

Fonte: Autoria própria.

Figura 15 – Representação espacial da matriz de experimentos de composto central

Fonte: Autoria Própria.

Para análise da qualidade das respostas, foi realizada a estimativa dos erros experimentais, a partir da variância global, e ANOVA (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

4.2 SÍNTESE EM FASE SÓLIDA

A síntese em fase sólida foi realizada a partir do precursor melamina (ALDRICH Chemistry, 99%). Dois gramas foram adicionados a um cadinho de porcelana com tampa (Chiarotti A-45) e tratados sob as condições estabelecidas para cada ensaio da matriz do planejamento em um forno de temperatura controlada (EDG 7000 acoplado a aquecedor EDG EDGCON 3P), sendo o cadinho posicionado no centro do forno durante o tratamento.

Decorrido o tempo de policondensação, o forno foi desligado e resfriado lentamente até a temperatura ambiente. Após o resfriamento, o cadinho foi colocado em um dessecador, nele permanecendo por aproximadamente 24 h.

O sólido resultante foi então pesado, transferido para um almofariz de ágata, triturado manualmente, lavado com 1 mL de água ultrapura para cada 1 mg de catalisador, seco e no-

vamente triturado manualmente. Por fim, foi armazenado em um frasco limpo de vidro âmbar.

4.3 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A avaliação da atividade fotocatalítica do g-C₃N₄ sintetizado foi avaliada pela degradação de um corante em solução em reator próprio, como mostrado na Figura 16.

Figura 16 – Reator próprio para fotocatalise (a) fechado e (b) aberto

Fonte: Autoria Própria.

Inicialmente, foi preparada uma solução de referência do corante tartrazina na concentração de 20 mg L⁻¹. Esta solução, em seu estado natural, apresenta pH entre 5,5 e 6.

Cinquenta mililitros da solução de referência foram transferidos para um béquer encamisado no interior do reator de fotocatalise, inicialmente nas seguintes condições: 20°C, mantida por banho termostático; agitação magnética suficiente para manter o sólido (fotocatalisador) em suspensão; e borbulhamento de ar, mantido por meio uma de pequena bomba em vazão aproximada de 250 mL min⁻¹.

Vinte e cinco miligramas do produto sintetizado foram então adicionados ao béquer. Posteriormente, o béquer foi irradiado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pres-

são, modelo Philips HPL-N 250 W, com seu bulbo externo removido, posicionada a 15 cm da superfície do líquido no béquer, por 30 min.

Em seguida, a suspensão foi filtrada a vácuo em filtros de 0,45 μm . A concentração resultante de Tartrazina foi avaliada via cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD, *High Performance Liquid Chromatography, Diode Array Detector*), Agilent Technologies, a partir de adaptação de metodologia desenvolvida anteriormente (FRACCA, 2014).

As condições de análise cromatográfica foram: coluna Agilent ZORBAX SB-C18 5 μm , 0,3 $\times$ 250 mm, aquecida a 30°C e sob vazão constante de 1 mL min⁻¹. A eluição ocorreu com um gradiente entre uma solução-tampão acetato (pH 4, preparada a partir de 20 mmol de acetato de amônio e 10 mL de ácido acético, para 1 L de água) e metanol, como descrito na Figura 17. O detector DAD foi ajustado para adquirir dados em 427 nm, comprimento de onda de máxima absorção da tartrazina.

Figura 17 – Gradiente de eluição

Fonte: Autoria Própria.

Os cálculos referentes à área dos picos cromatográficos (necessários para avaliação da degradação do corante) foram realizados pelo próprio software que controla o equipamento, Agilent ChemStation®.

4.4 CARACTERIZAÇÕES DOS PRODUTOS

4.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises foram realizadas em equipamento Shimadzu XRD 6000. Foi utilizado filtro de níquel resultando numa radiação de comprimento de onda de 0,154 nm, referente à linha de emissão Cu K α . As condições de rotina utilizadas nas análises foram passo angular e tempo de integração de 0,02° e 4 segundos, respectivamente. O instrumento foi operado em voltagem de 30 kV e corrente de 30 kA, em varredura contínua, de 5 a 60° para amostras do nítreto de carbono em estado bruto e de 5 a 70° para amostras de heteroestruturas.

Para o cálculo da distância entre planos cristalográficos, foi utilizada a lei de Bragg (Equação 10), sendo n um número inteiro, λ o comprimento de onda dos feixes de raios X, d a distância entre planos e 2θ o ângulo de incidência (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (10)$$

4.4.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO

As análises na região do infravermelho, com transformada de Fourier, (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) em equipamento Bruker VERTEX 70, via reflectância total atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflectance*), a partir do pó da amostra em estado bruto, sem diluições. Foi obtido o espectro de reflectância, em 32 varreduras, na faixa de 400 aos 4000 cm⁻¹, sob resolução de 4 cm⁻¹.

4.4.3 MEDIDA DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

A medida de ASE foi realizada utilizando-se da modelagem BET (*Brunauer, Emmet e Teller*) (FAGERLUND, 1973) em equipamento Micromeritics ASAP 2020. Anteriormente à obtenção das isotermas de adsorção, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento (fase de degaseificação) sob baixa pressão à temperatura de aproximadamente 90°C, até atingirem pressão de degaseificação inferior a 6 μmHg .

4.4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

As medidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) foram realizadas em um microscópio JEOL JSM 6510. Na preparação das amostras para a análise de SEM utilizou-se um porta-amostras com fita de carbono. O pó dos materiais sintetizados foi depositado com cuidado sobre a fita e o excesso removido.

As medidas por microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons do tipo emissão por campo (FEG, *Field Emission Gun*), foram feitas em equipamento modelo FEG-SEM, JEOL JSM 6701F. Para as amostras de heteroestruturas também foram obtidas microfotografias com detector de retroespalhamento de elétrons (BSED, *Backscatter Electron Detector*). A preparação das amostras foi realizada a partir do gotejamento de uma suspensão pouco concentrada do material em suporte de sílcio, fixado em porta-amostra com fita de carbono. A suspensão foi feita em isopropanol e mantida em banho de ultrassom por 10 min.

Além disso, materiais foram estudados através da microscopia eletrônica de transmissão (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) e também no modo de alta resolução (HRTEM, *High Resolution Transmission Electron Microscopy*). O equipamento utilizado foi o microscópio TECNAI G2 F10-LaB6, operando a 200 kV. A composição semiquantitativa dos elementos foi analisada por energia dispersiva de raios X (EDX, *Energy Dispersive X-ray Analysis*), acoplado ao microscópio. As amostras foram preparadas de maneira similar às do SEM-FEG, porém o gotejamento foi feito em grids de cobre recobertos de carbono.

4.4.5 MEDIDA DO POTENCIAL ZETA

As medidas de potencial zeta foram realizadas em equipamento Malvern Zetasizer Nano - ZS. As amostras foram dispersas em água de alta pureza por sonicação. A dispersão foi realizada em vários pHs, partindo-se da neutralidade até meios altamente ácidos.

4.4.6 REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A determinação do valor da E_g dos materiais foi realizada utilizando-se um equipamento espectrômetro Varian Cary 5G, no modo de reflectância difusa (DRS, *Diffuse Reflectance Spectroscopy*), disponível no LIEC – UFSCar. A varredura feita foi de 200 a 800 nm, sem diluições, após a moagem inicial em almofariz de ágata, utilizando-se sulfato de bário ($BaSO_4$) como padrão.

O modelo utilizado para a interpretação das curvas é descrito pela Equação 11, conhecida como transformada ou função de reflectância de Kubelka-Munk (GIANNAKOPOULOU et al., 2017), F_R . Nela, R_λ corresponde ao valor de reflectância para um dado comprimento de onda.

$$F_R = \frac{(1 - R_\lambda)^2}{2R_\lambda} \quad (11)$$

Os valores de reflectância, F_R , calculados por essa função, são utilizados na Equação 12 (E_λ é a energia de um dado comprimento de onda), para a obtenção da função de absorção, f_E .

$$f_E = \sqrt{E_\lambda \cdot F_R} \quad (12)$$

O termo E_λ pode ser estimado dividindo-se 1.240 pelo respectivo comprimento de onda. Plotando-se f_E vs. E_λ , a E_g pode ser estimada pela intersecção da tangente à curva com a abscissa, como descrito na metodologia de extrapolação das curvas de Tauc (TAUC;

GRIGOROVICI; VANCU, 1966). Na Equação 12, o expoente 0,5 foi utilizado devido ao caráter indireto das transições tanto para o g-C₃N₄ em estado bruto, quanto para o WO₃ (ZHANG; CHEN; WANG, 2015; GRANQVIST, 2000).

4.4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As análises termogravimétricas (TGA, *Thermal Gravimetric Analysis*) foram realizadas em um equipamento TA Instruments Q500, nas condições: intervalo de 30 a 700°C, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, atmosfera de ar seco com vazão de 100 mL min⁻¹, cadinho de platina e massa da amostra de aproximadamente 7 mg.

4.5 FORMAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS ENTRE g-C₃N₄ E WO₃

Com o objetivo de se obter heteroestruturas com o WO₃, o material sintetizado no ponto ótimo foi utilizado e empregou-se a metodologia de formação de óxido de tungstênio via peroxo-complexos (KIM et al., 2010; SAYAMA et al., 2010; BICA et al., 2009).

Assim, uma massa fixa de ácido túngstico (0,2155 g, SIGMA-ALDRICH, 99%) foi adicionada a 40 mL de peróxido de hidrogênio 2,5 mol.L⁻¹ (Synth, P.A. 29%). Após a completa dissolução do ácido e a formação de peroxo-complexos de tungstênio, uma massa variável do g-C₃N₄ foi adicionada.

Esta suspensão formada foi sonicada (Branson Digital Sonifier 450, 400W, amplitude de 20%), por um período de 20 min, em banho de gelo. Após este tratamento, as amostras foram liofilizadas.

Os produtos liofilizados foram colocados em um cadinho de porcelana com tampa (Chiarotti A-45) e calcinados em uma mufla (modelo EDG 7000 acoplado a aquecedor EDG EDGCON 3P). A temperatura de calcinação foi de 400°C, mantida por 120 min, sendo o cadinho posicionado no centro da mufla durante o tratamento térmico. Estas condições foram

escolhidas devido à instabilidade de g-C₃N₄ em temperaturas superiores aos 500°C (SHI et al., 2014; ZHANG et al., 2012) e a maior possibilidade de formação da fase monoclinica (mais ativa) de WO₃ (KIM et al., 2010).

Decorrido o tempo de calcinação, a mufla foi desligada e resfriada lentamente até a temperatura ambiente. Após o resfriamento, o cadinho foi colocado em um dessecador, permanecendo nele por aproximadamente 24 h. A massa resultante foi então transferida para um almofariz de ágata, triturada manualmente e armazenada em um frasco limpo de vidro âmbar.

Foram executados cinco experimentos, com diferentes proporções teóricas entre o g-C₃N₄ e o WO₃, além de experimentos-controle contendo apenas os semicondutores puros. As proporções foram de 20, 40, 50, 60 e 80% em massa de g-C₃N₄.

A massa de ácido túngstico foi escolhida levando-se em consideração sua possível total conversão para WO₃, gerando teoricamente 0,2000 g do semicondutor. A Tabela 5 apresenta a massa dos precursores adicionados para a formação das relações desejadas.

Tabela 5 – Massas utilizadas para criação de heteroestruturas

g-C ₃ N ₄ (%)	Ác. Túng. (g)	g-C ₃ N ₄ (g)
0	0,2155	0,0000
20	0,2155	0,0500
40	0,2155	0,1333
50	0,2155	0,2000
60	0,2155	0,3000
80	0,2155	0,8000
100	0,0000	0,2000

Fonte: Autoria própria.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE EM FASE SÓLIDA DO g-C₃N₄

5.1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O método de síntese utilizado foi o de condensação em fase sólida, o mais tradicionalmente empregado e considerado de referência por autores que trabalham com o g-C₃N₄ (YE et al., 2015). Na realidade, grande parte dos estudos avalia modificações desta metodologia na busca de maiores atividades fotocatalíticas. Há exemplos de estudos de modificação com abordagens sintéticas (BOJDYS et al., 2008; DAI et al., 2013; LIN, L. et al., 2015), morfológicas (HAN et al., 2015), de dopagem (HU et al., 2014; LIN; WANG, 2013), de heterojunção (CHEN et al., 2015; KUANG et al., 2015) e de sensibilização (CHENG et al., 2015).

A metodologia de síntese em fase sólida tende a fornecer resultados relativamente inferiores aos das modificações (YE et al., 2015). Mesmo no procedimento padrão, as condições utilizadas não têm padrão definido, sendo elas arbitrárias para cada autor. Um conjunto de condições amplamente escolhido é o de temperatura final de calcinação de 550°C, mantida por 4 h (CHEN et al., 2016; KAILASAM et al., 2015; LU et al., 2014; XING et al., 2014).

Os níveis dos fatores empregados no planejamento de experimentos inicial foram escolhidos com base na literatura, como uma média dos conjuntos de condições mais amplamente utilizados para este precursor.

Nos experimentos de fotocatalise heterogênea, utilizou-se o composto em estado bruto, sem as etapas de esfoliação comumente aplicadas (YE et al., 2015). Esta escolha teve por objetivo evitar uma nova fonte de variabilidade na síntese: diferentes eficiências na esfoliação das amostras.

As condições de fotocatalise como temperatura, tempo de irradiação, grau de agitação, vazão de oxigênio, concentração do fotocatalisador e distância entre a lâmpada e a suspensão

sendo irradiada também foram fixadas em condições intermediárias às encontradas em literatura.

A lâmpada emite comprimentos de onda tanto na região do ultravioleta quanto na do visível (Figura 18). Os dois picos entre 400 e 500 nm têm, teoricamente, energia suficiente para promover os elétrons da VB para a CB do g-C₃N₄ (CAO et al., 2015; DONG et al., 2011; WANG et al., 2009). Entretanto, Wang afirma que as condições de síntese via condensação em fase sólida podem gerar modificações nas propriedades eletrônicas e óticas do g-C₃N₄ (WANG et al., 2009). Assim, é interessante a presença do pico de maior irradiância entre 365 nm, capaz de excitar elétrons mesmo de amostras sintetizadas em condições não otimizadas.

Figura 18 – Espectro de emissão de lâmpada de vapor de mercúrio média pressão, modelo Philips HPL-N 250 W

Fonte: Padovan e Azevedo (2015).

A molécula-modelo utilizada como alvo de degradação foi a tartrazina (*Acid Yellow 23*, *Food Yellow 4* ou *FD&C Yellow 5*) que se trata de um corante azóico (Figura 19), amplamente utilizado na indústria de fármacos, alimentos e cosméticos. Já foram relatados casos de intolerâncias e alergias em humanos, além do possível agravamento de casos de asma (MOUTINHO; BERTGES; ASSIS, 2007). Países como Suíça, Suécia e Noruega proibiram o seu uso (WÜTHRICH, 1993) e, no Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) exige nos produtos o aviso da presença de tartrazina (ANVISA, 2002).

Figura 19 – Estrutura química da tartrazina

Fonte: Autoria própria.

A Figura 20 apresenta cromatogramas da solução inicial de tartrazina e após sua degradação, com o surgimento de pico positivo e negativo, relacionados à intermediários de degradação, que absorvem no mesmo ou em comprimentos de onda próximos ao analisado, respectivamente.

Figura 20 – Cromatogramas de soluções de tartrazina: (a) inicial e (b) após degradação

Fonte: Autoria própria.

5.1.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E RESPOSTAS FOTOCATALÍTICAS

Foram estipulados os níveis dos fatores da matriz de planejamento fatorial como mostrado na Tabela 6. Tais níveis estão entre os limites observados na literatura previamente consultada e apresentam variações significativas nas respostas avaliadas (PAPAILIAS et al., 2015; ZHANG et al., 2012; DONG et al., 2013). Esses níveis, a partir este ponto, foram considerados equivalentes a unidades codificadas destes fatores.

Tabela 6 – Níveis e, portanto, unidades codificadas dos três fatores

Níveis	Taxa de Aquecimento (°C min ⁻¹)	Temperatura Final (°C)	Tempo (h)
+1	10	600	3
-1	5	500	2

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 7 apresenta os resultados para o rendimento mássico da síntese e o descoramento da solução de tartrazina, obtidos na execução do planejamento inicial.

Tabela 7 – Respostas obtidas para cada ensaio

Ensaio	Rendimento Mássico (%)	Remoção de Corante (%)
E1	24,4	42,3
E2	42,6	35,6
E3	34,1	44,3
E4	43,4	39,7
E5	30,7	52,0
E6	44,4	36,1
E7	38,3	31,7
E8	39,6	24,4
E9	33,1	41,4
E10	37,2	31,7
E11	22,0	51,3
E12	39,8	23,9
E13	28,1	33,2
E14	42,8	34,8
E15	29,5	36,2
E16	28,8	63,3

Fonte: Autoria própria.

Os rendimentos mássicos variaram entre 20% e 45%, enquanto as degradações entre 25% e 60%. Os melhores rendimentos foram obtidos nas amostras E4 e E6, ambas réplicas genuínas com as condições: 500°C, 2 h, e 5°C min⁻¹. Já as maiores degradações foram obtidas nas amostras E5 e E16, ambas réplicas genuínas com as condições: 600°C, 3 h e 5°C min⁻¹.

Como, a princípio, a atividade fotocatalítica foi considerada mais importante do que o rendimento da síntese, buscou-se então somente a otimização da degradação da tartrazina. Além disso, em condições relativamente brandas de síntese (como as dos experimentos E4 e E6) há indícios da presença de resquícios de precursores ou intermediários da reação (CHU et al., 2014; WU et al., 2014; YE et al., 2015).

Ajustou-se então um modelo empírico linear (Equação 13) aos dados experimentais de degradação, considerando-se apenas os efeitos principais. Nesta equação, R é a rampa de aquecimento, T a temperatura e t o tempo, em unidades codificadas. Todos os cálculos foram realizados no software Statística[®] 10, utilizando-se um limite de confiança de 95% e modelos sem interações. O erro padrão estimado foi de 3,9%. O diagrama de Pareto (Figura 21) apresenta a significância dos fatores na resposta.

$$\text{Remoção Corante}(\%) = 38,87 + 6,63.T - 4,53.R + 3,97.t \quad (13)$$

Figura 21 – Gráfico de Pareto para a % de degradação de tartrazina (planejamento fatorial, sem interações)

Fonte: Autoria Própria.

A partir da Figura 21, observa-se que todos os fatores foram significativos para este modelo, com 95% de confiança. O fator mais significativo foi a temperatura final, seguido da taxa de aquecimento (rampa) e do tempo de permanência na temperatura final. Mais ainda, na busca da região ótima (caminho de máxima inclinação), dever-se-ia aumentar a temperatura final, o tempo de permanência nela e diminuir a rampa de aquecimento.

De acordo com a Equação 2, nos experimentos a serem realizados na busca da região ótima, a variação aplicada à rampa de aquecimento teria de ser de décimos de grau. Como isso não era possível com a mufla utilizada nas sínteses, fixou-se este fator em seu nível inferior ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$), o que garantiria melhores respostas.

Assim, os experimentos realizados foram aqueles mostrados na Tabela 8 (já com as respostas obtidas). Os experimentos foram realizados a partir do ponto central, somando-se a cada passo um valor proporcional aos coeficientes do modelo. Ou seja, foram somados a cada passo 15°C na temperatura final e entre 7 a 8 min no tempo.

Tabela 8 – Condições de cada passo do caminho de máxima inclinação e suas respostas (rampa = $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$)

Ensaio	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min)	Remoção de Corante (%)
P0	550	150	38,7
P1	565	158	41,4
P2	580	165	44,1
P3	595	173	48,6
P4	610	180	51,8
P5	625	188	46,8

Fonte: Autoria própria.

A melhor resposta foi obtida no ponto P4 (Tabela 8), ou seja, P4 era um máximo local. Em torno deste ponto foi construído um planejamento composto central para se modelar a possível região de melhor resposta, com níveis (novas unidades codificadas) apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Níveis dos fatores do planejamento composto central

Níveis	Temperatura Final ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min)
+1,414	624	187
+1	620	185
0	610	180
-1	600	175
-1,414	596	173

Fonte: Autoria própria.

A matriz dos experimentos do planejamento composto central é apresentada na Tabela 10, juntamente com as respectivas respostas para a remoção do corante tartrazina.

Tabela 10 – Condições do planejamento composto central e suas respostas

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Remoção de Corante (%)
CC1	600	185	55,5
CC2	610	180	53,3
CC3	610	180	52,8
CC4	610	180	55,3
CC5	596	180	49,1
CC6	610	180	53,9
CC7	610	187	50,0
CC8	610	173	42,6
CC9	600	175	44,4
CC10	610	180	53,6
CC11	620	185	48,1
CC12	620	175	46,8
CC13	624	180	47,3

Fonte: Autoria própria.

Ajustou-se então um modelo (Equação 14) aos dados experimentais de degradação, considerando os coeficientes lineares, quadráticos e de interação para as variáveis. Nesta equação, T é a temperatura e t o tempo, em unidades codificadas. Todos os cálculos foram realizados no software Statistica® 10, utilizando-se um limite de confiança de 95%. O diagrama de Pareto (Figura 22) apresenta a significância estatística dos fatores na resposta.

$$\text{Remoção Corante}(\%) = 53,74 - 0,94.T - 2,41.T^2 + 2,86.t - 3,39.t^2 - 2,45.T.t \quad (14)$$

Figura 22 – Gráfico de Pareto para a % de degradação de tartrazina (planejamento composto central)

Fonte: Autoria Própria.

A Tabela 11 apresenta a análise de variância. Para este modelo, o valor de F calculado é de 30,64, aproximadamente 7,72 vezes maior que o tabelado para estes graus de liberdade: 3,97. Sendo assim, como a estatística F é maior que o F crítico para estes graus de liberdade, pode-se dizer que o modelo está bem ajustado aos dados experimentais. Porém como a estatística F não é superior a 10 vezes o F crítico, o modelo não pode ser utilizado para fins preditivos, sendo necessária a realização de experimentos adicionais para confirmar os valores estimados pelo modelo.

Tabela 11 – ANOVA para o composto central

Fonte de variação	SQ	Graus de liberdade	MQ
Regressão	211,0	5	42,2
Resíduos	9,64	7	1,38
Falta de ajuste	0,002	3	$5,4 \cdot 10^{-3}$
Erro puro	3,51	4	0,88
Total	220,6	12	
R^2	0,956		
$R^2_{\max}$	0,984		

Fonte: Autoria própria.

Nota-se que os termos relacionados a falta de ajuste são muito pequenos. Isto se deve ao fato que foram realizadas réplicas apenas para o ponto central e a média entre as respostas destes experimentos ser muito próxima da prevista pelo modelo ajustado.

O erro experimental pôde ser estimado a partir das réplicas realizadas no ponto central, valendo-se do desvio-padrão, do valor tabelado da distribuição “t” de Student em função do número de graus de liberdade: $\pm 0,9\%$.

A Figura 23a apresenta a superfície de respostas, criado a partir do modelo ajustado. Observa-se que o ponto de máxima resposta global se encontra entre os experimentos CC1 e o ponto central (Figura 23b). Mais especificamente, determinou-se o ponto ótimo do tratamento nas coordenadas codificadas $-0,50$ e $+0,60$, ou seja, 605°C e 183 min.

Figura 23 – Remoção de tartrazina: (a) superfície de resposta e (b) localização do ponto ótimo (azul)

Fonte: Autoria Própria.

Para confirmar algumas degradações estimadas pelo modelo, foram realizados experimentos em seis condições diferentes. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 12, juntamente com as respostas estimadas pelo modelo. Estes experimentos incluem o ponto ótimo, o ponto central, a amostra CC1 e outros três pontos que possuem coordenadas exteriores aos limites do composto central.

Tabela 12 – Experimentos adicionais e suas respostas previstas e experimentais

Ensaio	Temperatura Final (°C)	Tempo (min)	Remoção de Corante Estimada (%)	Remoção de Corante Experimental (%)	Desvios do Modelo em Relação aos Experimentos (%)
CF1	590	180	46,0	47,7	1,7
CF2	590	190	47,9	46,7	1,2
CF3	600	185	54,2	55,2	1,0
CF4	610	180	53,7	53,2	0,5
CF5	610	190	45,9	44,5	1,4
OT	605	183	54,8	56,1	1.3

Fonte: Autoria própria.

Os dados experimentais possuem concordância satisfatória com os valores estimados, sendo os desvios observados provavelmente relacionadas à pequenos erros experimentais.

De posse do ponto de melhor resposta fotocatalítica, obteve-se a cinética de remoção da tartrazina. A Figura 24 apresenta os resultados para a adsorção, a fotólise e a fotocatalise (triplicata). Os pontos representam as degradações obtidas e linha representa os valores estimados para um modelo cinético de primeira ordem (Equação 15). Nesta equação C é a concentração do corante em determinado tempo de reação, C_0 é a concentração inicial de tartrazina, k é a taxa de remoção e t o tempo transcorrido.

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt} \quad (15)$$

Observa-se que a remoção por fotocatalise foi superior à fotólise e que não houve adsorção significativa. Por fotocatalise, foi possível remover aproximadamente 90% da concentração inicial de tartrazina em 90 min. A Tabela 13 apresenta as constantes de taxa de remoção estimadas (min^{-1}) e os respectivos coeficientes de determinação. Percebe-se que a degradação fotocatalítica foi 3 vezes mais rápida que a fotólise.

Figura 24 – Cinética de remoção de tartrazina: (■) adsorção, (●) fotólise e (▲) fotocatalise

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 13 – Taxas de remoção do corante tartrazina por fotólise e fotocatalise (g-C₃N₄)

Ensaio	Constantes de Taxa de Remoção (min^{-1})	R ²
Fotólise	$0,0092 \pm 0,0002$	0,993
Fotocatalise	$0,028 \pm 0,003$	0,997

Fonte: Autoria Própria.

Os resultados das fotocatálises não podem ser considerados como uma soma das contribuições da fotólise e fotocatalise propriamente dita, já que o meio fotocatalítico se torna turvo na presença do fotocatalisador. Ou seja, a contribuição da fotólise é pequena nesses experimentos, sendo os resultados primordialmente referentes à atuação do fotocatalisador.

Por fim, é interessante uma visualização do caminho percorrido durante esta otimização, apresentando a sequência de condições experimentais utilizados para a construção dos modelos propostos (Figura 25). Nesta figura, não é representado o fator taxa de aquecimento.

Figura 25 – Condições experimentais para os pontos: (1) planejamento fatorial, (2) caminho de máxima inclinação, (3) planejamento composto central e (4) ponto ótimo

Fonte: Autoria Própria.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO ÓTIMA

Uma série de experimentos de caracterização foram executados para elucidar o motivo de a região encontrada pelo planejamento experimental possuir a melhor resposta fotocatalítica, em especial o ponto ótimo estimado.

Esses ensaios têm condições próximas à região de melhor resposta fotocatalítica e, portanto, são ideais para a tentativa de elucidação dos motivos dos melhores resultados. Do

mesmo modo, a amostra E8, do planejamento inicial, em algumas das caracterizações é utilizada como representativa de condições brandas de síntese. Esta amostra serve de contraponto à região de melhor resposta fotocatalítica, de condições relativamente mais drásticas.

5.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Foram obtidos difratogramas de raios X de amostras de todas as condições de sínteses. Os resultados obtidos possibilitam o seu agrupamento em dois grupos, conforme a similaridade de seu padrão de difração, como demonstrado na Figura 26. Amostras cujas temperaturas de síntese se aproximam de 600°C apresentam o comportamento clássico esperado para o g-C₃N₄ (representadas pela amostra OT) (JCPDS 87-1526, PAPAILIAS et al., 2015; SHI et al., 2014), enquanto as que não atingem este patamar apresentam indícios de interferentes (representadas pela amostra E8) (JÜRGENS et al., 2003).

Figura 26 – Padrão de difração para amostras sintetizadas em condições brandas (500°C) e drásticas (600°C) de temperatura

Fonte: Autoria Própria.

Para as amostras do primeiro grupo, sintetizadas em temperaturas de aproximadamente 600°C, são notados principalmente os picos em torno de 27° e em torno de 13,1°, sendo estes relacionados ao plano (002) e (100) de g-C₃N₄, respectivamente. Picos menos característicos podem ser notados em 17,5 e 22°, relacionados a um maior empacotamento entre as lamelas de g-C₃N₄ (SHI et al., 2014).

Já amostras sintetizadas em temperaturas de aproximadamente 500°C, apresentam pico próximo de 12,8° (e dos de menor intensidade próximos à 19,9°, 26° e 31°) que podem estar relacionados a intermediários de condensação, como o melem (2,5,8-triamino-tri-*s*-triazina) ou seu dímero (JÜRGENS et al., 2003; PAPAILIAS et al., 2015).

O pico em 13,1° é referente ao empacotamento estrutural no plano de unidades de tri-*s*-triazina (DAI et al., 2013; PAPAILIAS et al., 2015), com distâncias interplanares próximas de 0,684 nm (calculado, para 13°). Este pico é evidência de que o nitreto de carbono é formado por anéis heptazínicos.

O pico em torno de 27° corresponde à sobreposição entre camadas aromáticas, (DAI et al., 2013; PAPAILIAS et al., 2015), com distâncias interplanares próximas de 0,339 nm (calculado, para 27°). Esta distância é próxima à encontrada no grafite (0,335 nm) (DATTA et al., 2011), indicando a similaridade das interações entre planos adjacentes (DAI et al., 2013).

Sobre as amostras em que o perfil difratográfico sugere a presença de melem, um estudo recente sobre o uso da fotocatalise para a evolução de gás hidrogênio demonstrou que este material tem piores resultados que o g-C₃N₄, sintetizado a partir de melamina, mesmo que em condições diferentes das ótimas calculadas por esta dissertação (CHU et al., 2014).

Portanto, pode-se inferir que a atividade fotocatalítica do grupo de amostras sintetizadas em condições brandas é prejudicada pela presença de intermediários (provavelmente o melem). Neste grupo estão inclusas todas as amostras que em na matriz do planejamento fatorial possuíam unidade codificada de temperatura –1.

5.2.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Foram realizadas análises FTIR para amostras das condições finais de síntese. Estas amostras apresentam, principalmente, os seguintes picos (Figura 27): o pico em torno de 800 cm⁻¹ pode ser atribuído ao modo de respiração do anel de triazina (WU et al., 2014); as bandas entre 1.570 e 1634 cm⁻¹ e 1.258 e 1.480 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento das ligações

C–N e C=N, respectivamente, pertencentes ao esqueleto aromático (PAPAILIAS et al., 2015; WU et al., 2014); e os picos entre 3000-3300 cm^{-1} são relacionados ao estiramento das ligações dos grupamentos –NH/NH_2 (PAPAILIAS et al., 2015).

Figura 27 – Espectro de FTIR típico de amostra relativa aos experimentos finais

Fonte: Autoria própria.

Para o ciclo final de experimentos esperava-se que a região relacionada ao esqueleto aromático fosse muito similar para todas as amostras. Isto porque, a partir de uma condição limite, os precursores e intermediários deveriam estar já completamente convertidos devido sua condensação. Ou seja, restariam unidades de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, com estrutura interior muito similar, formadas pelos heterocíclis C-N (SHI et al., 2014; CHU et al., 2014; DONG et al., 2013).

Assim, os espectros foram normalizados (Figura 28) a partir da região em que se esperava maior similaridade, no sentido de enfatizar suas maiores diferenças. Como pode ser observado, a região na qual a normalização foi baseada é realmente muito similar em todas as amostras. As maiores diferenças foram observadas entre 3.000 e 3.300 cm^{-1} .

Figura 28 – Espectros FTIR normalizados para amostras da região de melhor resposta

Fonte: Autoria Própria.

Esta região é relacionada à terminações amina oriundas dos anéis heptazínicos (Figura 29), ou seja, pela presença de segmentos pequenos ou mal formados de g-C₃N₄ (WU et al., 2014).

Figura 29 – Localização de grupos aminas terciárias (negrito), secundárias (azul) e primárias (vermelho) em um segmento hipotético com cinco unidades de heptazina

Fonte: Wu et al. (2014).

A permanência destes grupamentos amina pode reduzir parcialmente a característica inerte da superfície do g-C₃N₄ e promover sua interação com determinadas espécies (CAO et

al., 2015). Além disso, um excesso de defeitos ou segmentos incompletos³ podem alterar significativamente a migração e a separação de cargas (CAO et al., 2015).

Portanto, a melhor condição de síntese gera um material com maior eficiência de condensação e de formação de cadeias de heterociclos, já que é a que apresenta a menor intensidade na região de picos relacionados à presença de aminas primárias e secundárias.

Entretanto, pode parecer estranho que a amostra CF5, obtida com alta temperatura e tempo prolongado, possa não ter atingido um grau suficiente de condensação, sendo esta a que possui maior intensidade de picos relacionados a ligações NH. Porém estudos termogravimétricos do g-C₃N₄ apresentam claramente um perfil de decomposição à altas temperaturas (SHI et al., 2014; ZHANG et al., 2012). Sendo assim, supõe-se que simultaneamente à sua condensação, possa ocorrer quebras e falhas na estrutura heterocíclica que, em contato com a atmosfera não inerte, direcionam o produto à reformação de terminais amina.

5.2.3 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (VIA METODOLOGIA BET)

As determinações de ASE foram realizados apenas nas amostras obtidas nos experimentos finais da síntese. A Figura 30 apresenta estes resultados.

Os resultados mostraram que a amostra da melhor condição de síntese possui a maior ASE, 29,54 m² g⁻¹, seguida das amostras CF4 e CF3. As amostras CF1, CF2 e CF5 possuem, comparativamente, uma ASE menor.

Esses resultados são condizentes com os resultados de atividade fotocatalítica das amostras. A região de melhor atividade fotocatalítica é exatamente a mesma da região com maior ASE. Este fato confirma que a ASE impacta positivamente, e de forma significativa, a resposta fotocatalítica.

Figura 30 – Ciclo final de síntese e suas respostas em área superficial BET, em $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$

Fonte: Autoria própria.

A importância da ASE em fotocatalise se deve à maior disponibilidade de sítios ativos (MARTÍN-RAMOS et al., 2015). Além disso, uma maior área superficial pode estar relacionada a menores espessuras de lamelas. Yang et al. (2013) relacionam esta qualidade a uma menor resistência à transferência de elétrons, promovendo uma melhor separação de cargas (YANG et al., 2013).

Como comparação, a ASE de amostras de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ em estado bruto, a partir da melamina, varia muito dependendo da preparação. Entretanto, em condições similares ao do estudo, podem ser encontrados resultados de até $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (CAO et al., 2013; CHEN et al., 2015; SHI et al., 2014).

5.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Os estudos de microscopia foram realizados apenas com as amostras dos experimentos finais da síntese. O intuito destes experimentos foi a tentativa de observação de estruturas morfológicas diferenciadas entre estes pontos, que pudessem ajudar a elucidar suas diferen-

ças. Porém, provavelmente devido à proximidade das condições, uma mudança morfológica grande o suficiente para ser notada não foi observada.

Entretanto, as características gerais da morfologia na região de melhor resposta fotocatalítica podem ser observadas (Figura 31).

A Figura 31 mostra claramente que todas as amostras apresentam morfologia muito similar. São visíveis tanto grandes placas planas, quanto pequenas partículas retorcidas de estruturas não específicas, muito similares às encontradas por outros pesquisadores (GIBOT; SCHNELL; SPITZER, 2016).

Para melhor elucidar as pequenas estruturas não específicas, foram realizadas micrografias SEM-FEG, capazes de maior magnificação (Figura 32).

Novamente, as amostras se mostraram muito similares entre si. É possível notar que as partículas são formadas por uma aglomeração de estruturas lamelares. É interessante observar também que a aglomeração vista nestas partículas de escala nanométrica permanecem mesmo após a preparação para este tipo de microscopia, que é muito similar às estratégias de esfoliação (ZHANG; CHEN; WANG, 2015).

Figura 31 – SEM das amostras dos experimentos finais da síntese: (a) melhor condição, (b) CF1, (c) CF2, (d) CF3, (e) CF4 e (f) CF5

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Fonte: Autoria própria.

Figura 32 – SEM- FEG das amostras dos experimentos finais da síntese: (a) melhor condição, (b) CF1, (c) CF2, (d) CF3, (e) CF4 e (f) CF5

Fonte: Autoria própria.

5.2.5 POTENCIAL ZETA

A Figura 33 apresenta os potenciais zeta medidos em vários pH, com várias amostras, sendo possível a visualização do ponto isoelétrico das amostras. Ele é definido como “O pH no qual a carga elétrica líquida de uma entidade elementar [de uma partícula] é zero. O símbolo pI é comumente usado para este tipo de grandeza. Ele deve ser substituído por pH(I) porque é um pH determinado sob aquela condição particular.” (IUPAC, 2017).

Figura 33 – Variação do potencial zeta em relação ao pH da suspensão

Fonte: Autoria própria.

Num primeiro momento, pode ser observado que no intervalo de pH em que foi realizada a fotocatalise (entre 5,5 e 6) todas as amostras possuem carga superficial muito próximas. Isto permite concluir que as diferentes atividades fotocatalíticas dessas amostras não estão relacionadas pura e simplesmente à uma possível melhor interação entre o fotocatalisador e o corante-alvo.

De fato, era esperado que a interação fotocatalisador-corante fosse relativamente reduzida, sabendo-se que ambos possuem superfície com cargas negativas em meios neutros ou levemente ácidos (ASADPOUR-ZEYNALI; ALESHI, 2014; ZHU et al., 2015). Na curva de adsorção para a melhor amostra (Figura 24) pode-se verificar isto claramente.

As diferenças nos pontos isoelétricos das amostras podem ser explicadas em função dos grupos superficiais presentes nessas amostras. Como discutido no item destinado a análises de FTIR, há a presença de aminas (Figura 29).

As aminas terciárias são capazes de atuar como aceptores de prótons, devido a presença de um par de elétrons não ligantes, e adquirir carga superficial positiva (ZHU et al., 2015). Ao mesmo tempo, aminas primárias e secundárias podem sofrer uma série de reações, tendo por fim uma superfície carregada negativamente (ZHU et al., 2015). A Figura 34 apresenta um esquema das respectivas reações.

Figura 34 – Possíveis reações dos grupamentos amina na superfície do g-C₃N₄: (a) terciárias e (b) primárias e secundárias

Fonte: Zhu et al. (2015).

Assim, a carga de superfície e, consequentemente, o pH(I) dependem intimamente da presença de grupamentos amina na superfície do catalisador e de seu equilíbrio no meio.

A amostra CF1, com condições de síntese mais brandas, provavelmente possui um maior número de aminas primárias e secundárias expostas na superfície, devido à permanência dessas aminas em segmentos pequenos ou malformados de g-C₃N₄. Ou seja, o ponto isoelétrico nessa amostra ocorre em condições mais ácidas porque uma concentração maior de íons hidrônio é necessária para contrabalançar a carga dos ânions gerados.

Na amostra CF5, devido as condições mais drásticas de síntese, a presença de aminas terciárias deve ser elevada, devido ao alto grau de condensação possivelmente atingido. Ou seja, grupos aceptores de carga positiva estariam presentes em alto teor. Assim, uma concentração menor de íons hidrônio seria necessária para a equalização das cargas de superfície.

As demais amostras, agrupadas entre as duas amostras-limite, possuem provavelmente uma disponibilidade intermediária de grupamentos amina passíveis de interferência na carga superficial do semicondutor.

Os pH(I) encontrados são menores que o de outros estudos, entre 4 e 5 (HUANG et al., 2015; XU et al., 2015; ZHU et al., 2015). Entretanto, vale ressaltar que, por ser esta uma análise intimamente ligada aos grupos presentes na superfície, as diferenças estruturais geradas pelas diversas condições de síntese, modificações e precursores podem gerar superfícies muito diferentes, o que poderia impossibilitar uma comparação.

5.2.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A determinação da E_g de materiais semicondutores é de grande importância para a caracterização e interpretação dos resultados fotocatalíticos, uma vez que este parâmetro está diretamente relacionado à quantidade necessária de energia em forma de luz a ser absorvida pelo semicondutor para a excitação eletrônica (PAPAILIAS et al., 2015).

Figura 35 – Espectros de reflectância para todas amostras do ciclo final de experimentos

Fonte: Autoria própria.

A Figura 35 apresenta os espectros de refletância para todas as amostras resultantes dos experimentos finais da síntese. Os resultados de reflectância não permitem conclusões claras, mas a Figura 36 apresenta os gráficos gerados pela abordagem descrita para a aproximação de E_g a partir destes dados.

Os valores de E_g , segundo a literatura (IWANO et al., 2008; PAPAILIAS et al., 2015; SUN et al., 2015), são reduzidos conforme aumenta-se a temperatura final de condensação, sendo este um efeito da extensão de cadeia polimérica pela conexão de mais unidades triazínicas e consequente extensão de conjugados C-N em sp^2 .

Assim, pode-se inferir que, apesar de não ser possível uma comparação entre amostras, elas possuem uma cadeia de heterociclos mais extensa e melhor conjugada, quando comparadas a grande parte dos estudos com g- C_3N_4 em estado bruto. Estes estudos apresentam energias de *band gap* em torno de 2,7 eV, mesmo em preparações a partir de precursores diferentes (CAO et al., 2015). Cao et al. (2015) propõem que a variação do *band gap* em relação à temperatura seja parabólica, com mínimo em torno de 2,58 eV, valor muito próximo do alcançado.

Figura 36 – Valores estimados de E_g para as amostras: (a) OT, (b) CF1, (c) CF2, (d) CF3, (e) CF4 e (f) CF5 (Continua)

Fonte: Autoria própria.

De todo modo, a E_g é estreita o suficiente para esses materiais atuarem também sob radiação visível, um aspecto muito desejável.

5.2.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE OS PRINCIPAIS RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO

Dentre os experimentos de caracterização, foram realizadas análises com o intuito tanto de observar diferenças entre as amostras sintetizadas em condições próximas à ótima, quanto de elucidar os motivos de incremento da atividade fotocatalítica nesta região.

As análises de estrutura, morfologia e cristalinidade apontaram similaridades entre as amostras, em relação a si próprias e em relação à literatura. Entretanto, dois experimentos se destacaram no sentido de terem apresentado comportamentos diferenciados: ASE e E_g .

Estes fatores estão relacionados à atividade fotocatalítica do g-C₃N₄, proporcionando uma maior concentração de sítios ativos (MARTÍN-RAMOS et al., 2015) e uma maior facilidade em ter-se a excitação de elétrons sob radiação visível (CAO et al., 2015), respectivamente. Além disso, estudos relacionam estes fatores à uma melhor formação da estrutura de g-C₃N₄ (IWANO et al., 2008; PAPAILIAS et al., 2015; YANG et al., 2013).

Sendo assim, considerando-se estas análises como parâmetros-chave para a qualidade do material, compararam-se os resultados obtidos nesta otimização com os relatados na literatura. A Tabela 14 apresenta uma série de condições de síntese, os resultados do estado bruto e as suas referências. A Figura 37 apresenta um gráfico de ASE vs E_g para estas condições.

Como se observa, o material sintetizado possui maior ASE e menor *band gap* do que os trabalhos selecionados na literatura (últimos 3 anos). Dessa forma, percebe-se a importância do uso de metodologias de otimização multivariada para a obtenção de materiais de qualidade superior.

Tabela 14 – ASE e E_g relatadas na literatura para materiais obtidos sob diversas condições de temperatura, tempo e taxa de aquecimento

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Taxa (°C min ⁻¹)	E_g (eV)	ASE (m ² g ⁻¹)	Referências
550	240	5,0	2,66	10,6	LIU et al., 2017
620	180	15	3,08	27,0	KOČÍ et al., 2017
520	120	—	2,73	7,00	KRIVTSOV et al., 2017
500	240	—	2,80	4,80	HERNÁNDEZ-URESTI et al., 2016
550	120	5,0	2,65	14,0	LIU; QIN; FAN, 2016
550	240	15	2,60	18,0	MA; WANG; HE, 2016
500	120	—	2,70	7,36	QU et al., 2016
550	180	3,0	2,75	6,71	SHAN et al., 2016
550	240	2,5	2,71	10,0	WANG et al., 2016
550	120	8,0	2,67	9,42	ZOU et al., 2016
550	240	5,0	2,72	13,8	HO et al., 2015
520	120	—	2,72	6,31	PI et al., 2015
460	120	20	2,75	7,26	XU et al., 2015
500	120	20	2,71	23,2	XU et al., 2015
540	120	20	2,62	23,5	XU et al., 2015
580	120	20	2,60	26,0	XU et al., 2015
520	240	10	2,70	9,00	ZHANG, L. et al., 2015
550	240	4,0	2,52	8,53	ZHANG, Y. et al., 2015
605	183	5,0	2,59	29,5	Este trabalho

Fonte: Autoria própria.

Figura 37 – Comparação entre a ASE e a E_g de diversos materiais: (■) relatados na literatura e (●) deste trabalho

Fonte: Autoria própria.

5.3 FORMAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS g-C₃N₄/WO₃

5.3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Dentre as diversas metodologias disponíveis para a síntese do WO₃, escolheu-se a metodologia de síntese via peroxo-complexos (GIANNOULI; LEFTHERIOTIS, 2011; KIM et al., 2010). A metodologia foi escolhida devido à experiência do grupo de pesquisa, relativa simplicidade e possibilidade de incorporação de g-C₃N₄ diretamente em etapas de formação de WO₃.

Ainda, em vista do acoplamento e formação de heteroestruturas com o g-C₃N₄ pré-formado, uma pequena modificação para a síntese clássica via peroxo-complexos foi proposta.

A modificação foi a sonicação da solução dos peroxo-complexos, já na presença do g-C₃N₄ e posterior secagem via liofilização. Esta etapa foi realizada por três motivos principais: (a) uma possível esfoliação do g-C₃N₄ e aumento de sua ASE na etapa de sonicação; (b) melhor homogeneização, na fase de sonicação; (c) aprisionamento de tungstênio na superfície de g-C₃N₄ durante a liofilização .

Quanto à esfoliação, sua eficiência depende da proximidade das tensões superficiais do fotocatalisador e da solução (LIN, Q. et al., 2015; YANG et al., 2013). Não foram realizados ensaios no sentido de avaliar este parâmetro. Porém, a literatura possui estudos em que este tipo de esfoliação foi realizado em meios muito ácidos, como o atingido neste caso pela solubilização de ácido túngstico (TONG et al., 2015). Os resultados demonstram melhores eficiências de esfoliação nestes meios.

Neste processo de calcinação, dependendo da temperatura escolhida, poderia ocorrer o início de decomposição térmica do g-C₃N₄. Em condições muito drásticas, poderia inclusive não restar o polímero (SHI et al., 2014; ZHANG et al., 2012). Assim, foi escolhida uma temperatura suficiente para a formação do WO₃ (400°C), mas incapaz de gerar alterações no g-C₃N₄.

5.3.2 CARACTERIZAÇÃO SIMPLIFICADA

Uma série de experimentos de caracterização foram realizados na tentativa de elucidar se houvera a formação de heteroestruturas g-C₃N₄/WO₃. As condições de análise são análogas às empregadas com o g-C₃N₄. Entretanto, foi realizado um conjunto simplificado de análises.

As amostras foram analisadas termogravimetricamente para se determinar as proporções reais de g-C₃N₄ e WO₃ nelas. A Figura 38 apresenta todas estas análises.

Figura 38 – TGA das amostras de heteroestruturas

Fonte: Autoria própria.

Nesta análise, é de fácil visualização os diferentes comportamentos dos compostos puros. O WO₃ resiste a temperaturas de até 700°C, enquanto o g-C₃N₄ inicia sua degradação térmica próximo aos 500°C. Na literatura, relata-se a temperatura inicial de decomposição do g-C₃N₄ como superior aos 550°C (SHI et al., 2014; ZHANG et al., 2012).

Pode-se calcular a proporção entre os componentes das heteroestruturas a partir da estabilização da massa ocorrida ao final de cada análise. A Tabela 15 apresenta estes valores, assim como os teoricamente planejados para cada ensaio.

Tabela 15 – Proporções planejadas, reais e sua nomeação

Proporção Planejada (%)	Proporção Real (%)	Ensaio
0,00	0,0	CN0
20,0	19,8	CN20
40,0	35,5	CN35
50,0	59,8	CN60
60,0	71,7	CN72
80,0	80,4	CN80
100	100	CN100

Fonte: Autoria própria.

Os resultados mostram uma diferença entre as proporções reais e as planejadas. Entretanto, as primeiras apresentam também uma boa distribuição, sendo ainda possível uma avaliação geral das possíveis heteroestruturas.

Quanto às características cristalinas das amostras, é necessária uma averiguação inicial do padrão cristalino da amostra CN0, de WO_3 puro, para uma melhor comparação e discussão sobre suas características. Esta análise é apresentada na Figura 39.

Este padrão de difração é condizente com a fase cristalina monoclinica do WO_3 (JCPDS 89-4476). Os principais picos, de maior intensidade, são observados em torno de $23,1^\circ$; $23,6^\circ$ e $24,3^\circ$. Estes picos correspondem aos planos cristalinos (002), (020) e (200), respectivamente (KWONG; SAVVIDES; SORRELL, 2012). A fase cristalina monoclinica é considerada a de melhor atividade fotocatalítica (BAMWENDA; ARAKAWA, 2001; KAILASAM et al., 2015; LUEVANO-HIPOLITO et al., 2014).

Figura 39 – Padrão de difração para o WO₃ monoclinico (JCPDS 89-4476) e para a amostra CN0

Fonte: Autoria Própria.

Em estudos de heterojunções com o g-C₃N₄/WO₃, podem ser observadas as fases de WO₃ monoclinicas (CHEN et al., 2015), ortorrômbricas (KAILASAM et al., 2015) e hexagonais (ZHAO et al., 2015). São observadas as formações principalmente destas três fases ao se utilizar a metodologia de peroxo-complexos, porém é comumente observada a formação da fase monoclinica quando em altas temperaturas ou tempos de calcinação. Os difratogramas das demais amostras de heteroestruturas são mostrados na Figura 40.

Como esperado, é notado um acréscimo na intensidade do pico característico de g-C₃N₄ conforme é aumentada a sua proporção. Mesmo em CN20 é possível notar uma leve alteração na região 2θ característica. Para os picos referentes ao WO₃, desde suas menores proporções (como em CN80), eles se apresentam em alta intensidade. Nota-se ainda uma distorção e pior definição dos seus picos característicos. Isto pode estar relacionado a interferências na cristalização de WO₃, na presença de lamelas de g-C₃N₄.

Figura 40 – Difratomogramas das amostras CN0, CN20, CN35, CN72, CN80 e CN100

Fonte: Autoria Própria.

Foram obtidas micrografias com o intuito de se observar a morfologia das estruturas e compará-las com a literatura. Também foram obtidas micrografias com detecção de elétrons retroespalhados. Esta análise permite uma melhor visualização de heteroestruturas, gerando uma diferenciação dos compostos a partir do número atômico dos elementos que os compõem (Figura 41).

As amostras CN0 e CN100 apresentaram a morfologia esperada. A CN100 apresentou uma estrutura formada pela aglomeração de lamelas. A amostra CN0 apresentou uma estrutura granular, típica do WO_3 monoclinico (LI et al., 2010; NOGUEIRA et al., 2004; XIE et al., 2012).

Figura 41 – MEV-FEG das amostras: (a) CN0, (b) CN20, (c) CN20 com elétrons retroespalhados, (d) CN35, (e) CN35 com elétrons retroespalhados, (f) CN72, (g) CN72 com elétrons retroespalhados, (h) CN80, (i) CN80 com elétrons retroespalhados e (j) CN100 (Continua)

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Figura 41 – MEV-FEG das amostras: (a) CN0, (b) CN20, (c) CN20 com elétrons retroespalhados, (d) CN35, (e) CN35 com elétrons retroespalhados, (f) CN72, (g) CN72 com elétrons retroespalhados, (h) CN80, (i) CN80 com elétrons retroespalhados e (j) CN100 (Conclusão)

Fonte: Autoria Própria.

As regiões mais claras destas imagens apresentam a localização do WO_3 . Assim, pode-se notar uma deposição homogênea sobre uma base de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nas amostras com menor

porcentagem de WO_3 (CN72 e CN80). Do mesmo modo, pode-se observar boa incorporação do g- C_3N_4 em estruturas maiores frações de WO_3 g- C_3N_4 (CN20 e CN35).

Para se ter uma melhor visualização da interface entre os dois fotocatalisadores, foram obtidas imagens de HRTEM (Figura 42). As amostras analisadas foram: CN100 e CN0, como controle; e CN80, como representativa das heteroestruturas.

Novamente, nas amostras puras pôde-se observar as estruturas esperadas. A amostra CN100 apresenta uma estrutura lamelar e a CN0 uma granular. A imagem de HRTEM claramente mostra seus planos cristalinos, destacados na Figura 42c, referentes ao plano 022, com distância interplanar de 0,27 nm (JCPDS 89-4476).

Já a amostra CN80, representante das heteroestruturas, apresentou características dos dois fotocatalisadores. A Figura 42d, em baixa resolução, apresenta lamelas de baixa espessura (claras) sobrepostas por grânulos escuros bem dispersos. As lamelas são características do g- C_3N_4 , enquanto os grânulos o são do WO_3 .

Apesar da difícil observação em alta resolução do g- C_3N_4 , a Figura 42e indica uma possível interface entre os dois fotocatalisadores. Há regiões de presença de planos cristalográficos sobre estruturas que não os apresentam. Estes planos têm distância de 0,38 nm, sendo relativos aos índices 020 (JCPDS 89-4476).

Com intuito de confirmar a boa dispersão de grânulos de WO_3 e sua boa homogeneidade na amostra representativa de heteroestruturas, foi realizado uma análise de EDX (Figura 43), acoplado ao HRTEM.

Observam-se boas homogeneidade e dispersão dos fotocatalisadores na heteroestrutura. Pode-se notar que os pontos mais claros na imagem original são os de maior concentração de tungstênio e oxigênio.

Figura 42 – Imagens de TEM das amostras: (a) CN100, (b) CN0, (c) CN0 em alta resolução, (d) CN80, (e) CN80 em alta resolução.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Fonte: Autoria própria.

Figura 43 – Região original e mapeamento dos elementos: C (amarelo), N (lilás), W (azul) e O (verde)

Fonte: Autoria Própria.

Enfim, foi realizada a determinação da E_g via espectroscopia de reflectância difusa. A Figura 44 apresenta os resultados de reflectância, enquanto a Figura 45 apresenta as estimativas dos *band gaps*.

Figura 44 – Espectros de reflectância das amostras de heteroestruturas

Fonte: Autoria própria.

Figura 45 – Valores estimados de E_g para as amostras: (a) CN100, (b) CN80, (c) CN71, (d) CN35, (e) CN20 e (f) CN0

Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado, as amostras que possuem massa maior de g-C₃N₄ possuem E_g próximo ao encontrado para o g-C₃N₄ puro, origem das heteroestruturas, em torno de 2,6 eV. Já as amostras CN35 e CN20 apresentaram menor E_g , em torno de 2,4 eV. A amostra CN0, composta de WO₃ puro, apresenta novamente E_g levemente superior, em torno de 2,5 eV.

Segundo a literatura, o WO₃ tem E_g entre 2,4 e 2,8 eV (BAMWENDA; ARAKAWA, 2001; GRANQVIST, 2000; KWONG; SAVVIDES; SORRELL, 2012). Sendo assim, as amostras que possuem em sua composição uma maior porcentagem de WO₃ possuem E_g nessa faixa.

A redução das energias em composições intermediárias e consequente maior absorção de luz visível (deslocamento para o vermelho), pode indicar uma superior interação dos fotocatalisadores nas heteroestruturas formadas.

5.3.3 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Com o intuito de se avaliar uma possível melhora na atividade fotocatalítica após a formação das heteroestruturas, foram realizados experimentos de fotocatalise com estas amostras. A fotocatalise foi realizada nas mesmas condições que as do g-C₃N₄ bruto, exceto pelo tempo de irradiação, 20 min. Os resultados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Remoção de tartrazina por fotocatalise com as heteroestruturas

Ensaio	Remoção de Corante (%)
CN0	20,2
CN20	26,4
CN35	31,2
CN60	62,8
CN72	84,2
CN80	95,0
CN100	39,0

Fonte: Autoria própria.

Comparando-se com os resultados do g-C₃N₄ puro (CN100), pode-se observar que as amostras CN0, CN20 e CN35 são inferiores em atividade fotocatalítica. Por outro lado, a

amostra CN60 é levemente superior e as amostras CN72 e CN80 se mostraram muito superiores, principalmente a CN80.

Interessante notar que, mesmo possuindo E_g menores, as amostras CN20 e CN35 não possuem os melhores resultados fotocatalíticos. Isto pode ser devido a uma maior recombinação de cargas. Em contrapartida, as amostras CN60, CN72 e CN80, apesar de não possuírem E_g menor que o do g-C₃N₄ bruto, as cargas geradas devem ter maior dificuldade de se recombinarem.

Estudos de outros autores que abordaram a heteroestrutura g-C₃N₄ apresentam uma faixa de melhor resposta fotocatalítica para proporções mássicas entre 70 e 90% de g-C₃N₄ (ASLAM, 2014; CHEN et al., 2015; KAILASAM et al., 2015; KATSUMATA et al., 2013; ZHAO et al., 2015). Os resultados obtidos neste trabalho estão condizentes tais autores.

A Figura 46 apresenta a cinética de remoção da tartrazina a partir de fotocatalise com a amostra CN80 (triplicata). Novamente, os pontos representam as degradações obtidas e as linhas os valores estimados por modelos cinéticos de primeira ordem (Equação 15).

Figura 46 – Cinética de remoção da tartrazina: (■) fotólise, (●) fotocatalise com g-C₃N₄ e (▲) fotocatalise com g-C₃N₄/WO₃ (CN80)

Fonte: Autoria Própria.

Pode-se notar que a amostra CN80 (heteroestrutura g-C₃N₄/WO₃) é bem mais ativa do que o g-C₃N₄. A Tabela 17 apresentam os valores calculados para a taxa de degradação.

Tabela 17 – Taxas de remoção do corante tartrazina por fotólise e fotocatalise (g-C₃N₄ e g-C₃N₄/WO₃)

Ensaio	Material	Constantes de Taxa de Remoção (min ⁻¹)	R ²
Fotólise	—	0,0092 ± 0,0002	0,993
Fotocatalise	g-C ₃ N ₄	0,028 ± 0,003	0,997
	g-C ₃ N ₄ /WO ₃	0,133 ± 0,003	0,998

Fonte: Autoria própria.

Observa-se, então, que a taxa de degradação fotocatalítica usando-se o g-C₃N₄/WO₃ é aproximadamente quatorze vezes maior que a fotólise e cinco vezes maior que o g-C₃N₄.

6 CONCLUSÕES

A utilização da metodologia de superfícies de resposta (via planejamentos experimentais) foi capaz de definir as melhores condições de síntese do g-C₃N₄ (dentro das faixas estudadas para cada variável), utilizando a degradação da tartrazina como variável-resposta.

As análises de difração de raios X deram indícios importantes da presença de interferentes em amostras sintetizadas em condições brandas (não ótimas). Os sinais observados estão provavelmente relacionados ao melém e/ou outros intermediários da condensação em fase sólida e podem ter prejudicado a atividade fotocatalítica destas condições.

O material assim formado apresentou ASE e E_g mais favoráveis do que àqueles relatados na literatura.

A taxa de degradação fotocatalítica da tartrazina, usando-se o material sintetizado, foi aproximadamente três vezes maior que a fotolítica. O fotocatalisador mostrou-se capaz de remover 90% do corante, inicialmente a 20 mg L⁻¹, em 90 min de irradiação.

As análises realizadas confirmaram a formação de heteroestruturas entre o g-C₃N₄, previamente sintetizado, e o WO₃. Outro indício da formação das heteroestruturas, foi o aumento significativo da atividade fotocatalítica.

A heteroestrutura formada aumentou aproximadamente cinco vezes a taxa de degradação da tartrazina. Comparativamente ao g-C₃N₄, a mesma remoção foi obtida em 20 min de irradiação.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Realizar experimentos de degradação na presença de sequestrantes de elétrons, lacunas e radicais, com o objetivo de entender melhor o mecanismo de degradação;
- Utilizar o fotocatalisador sintetizado para a degradação de compostos de interesse recente;
- Aplicar diferentes estratégias de esfoliação do fotocatalisador sintetizado;
- Utilizar outras técnicas de caracterização complementares: fotoluminescência, fotoluminescência resolvida no tempo, tamanho de poros, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e espectroscopia Raman;
- Otimizar a formação de heteroestruturas com o trióxido de tungstênio;
- Melhorar a caracterização das heteroestruturas.

REFERENCIAS

- ASADPOUR-ZEYNALI, K.; ALESHI, M. Electrochemical modification of glassy carbon electrode by bismuth-chitosan nanosheets for electrocatalytic reduction and determination of tartrazine. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 32, n. 6, p. 369–379, 2014.
- ASLAM, I. The synergistic effect between WO_3 and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ towards efficient visible-light-driven photocatalytic performance. **New Journal of Chemistry**, v. 38, p. 5462–5469, 2014.
- BAMWENDA, G. R.; ARAKAWA, H. The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders. **Applied Catalysis A: General**, v. 210, n. 1–2, p. 181–191, 2001.
- BARBENI, M.; MINERO, C.; PELIZZETTI, E. Chemical degradation of chlorophenols with fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 16, p. 2225–2237, 1987.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.; BRUNS, R. **Como fazer experimentos: aplicações na ciência e na indústria**. 3. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2007. 480 p.
- BEZERRA, M. A.; SANTELI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA L. A. Response surface methodology (RMS) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008.
- BICA, E.; STEFAN, M.; MURESAN, L. E.; INDREA, E.; POPESCU, I. C.; POPOVICI, E. J. Characterization of some tungsten trioxide thin films obtained by dip-coating. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 1, n. 6, p. 1011–1014, 2009.
- BOJDYS, M. J.; MÜLLER, J.; ANTONIETTI, M.; THOMAS, A. Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride. **Chemistry - A European Journal**, v. 14, n. 27, p. 8177–8182, 2008.
- BOONPRAKOB, N.; WTTCHAKUN, N.; PHANICHPHANT, S.; WAXLER, D.; SHERRELL, A. N.; CHEN, J.; INCEESUNGVORN, B. Enhanced visible-light photocatalytic activity of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ films. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 417, p. 402–409, 2014.
- BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), 2002. Resolução n. 572, 5 de abril de 2002. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 5 abril 2002. Seção 1, p. 243.
- BYRNE, J. A.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; FERNÁNDEZ-IBÁÑES, P.; POLO-LÓPEZ, I.; SHARMA, P. K.; VENNARD, A. S. M. A review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection. **Molecules**, v. 20, n. 4, p. 5574–5615, 2015.
- CALOW, J. T.; DEASLEY, P. J.; OWEN, S. J. T.; WEBB, P. W. A review of semiconductor heterojunctions. **Journal of Materials Science**, v. 2, n. 1, p. 88–96, 1967.

- CAO, S.; YUAN, Y.; FANG, J.; SHAHJAMALI, M. M.; BOEY, F. Y. C.; BARBER, J.; LOO, S. C. J.; XUE, C. In-situ growth of CdS quantum dots on g-C₃N₄ nanosheets for highly efficient photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 3, p. 1258–1266, 2013.
- CAO, S.; LOW, J.; YU, J.; JARONIEC, M. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride. **Advanced Materials**, v. 27, n. 13, p. 2150–2176, 2015.
- CHANG, F.; XIE, Y.; LI, C.; CHEN, J.; LUO, J.; HU, X. A facile modification of g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic activity for degradation of methylene blue. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 967–974, 2013.
- CHEN, S.; HU, Y.; JIANG, X.; MENG, S.; FU, X. Fabrication and characterization of novel Z-scheme photocatalyst WO₃/g-C₃N₄ with high efficient visible light photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 149, p. 512–521, 2015.
- CHEN, X.; LIU, Q.; WU, Q.; DU, P.; ZHU, J.; DAI, S.; YANG, S. Incorporating graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) quantum dots into bulk-heterojunction polymer solar cells leads to efficiency enhancement. **Advanced Functional Materials**, v. 26, p. 1719–1728, 2016.
- CHENG, E.; YIN, W.; BAI, S.; QIAO, R.; ZHONG, Y.; LI, Z. Synthesis of vis/NIR-driven hybrid photocatalysts by electrostatic assembly of NaYF₄:Yb, Tm nanocrystals on g-C₃N₄ nanosheets. **Materials Letters**, v. 146, p. 87–90, 2015.
- CHU, S.; WANG, C.; FENG, J.; WANG, Y.; ZOU, Z. Melem: a metal-free unit for photocatalytic hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 25, p. 13519–13526, 2014.
- DAI, H.; GAO, X.; LIU, E.; YANG, Y.; HOU, W.; KANG, L.; FAN, J.; HU, X. Synthesis and characterization of graphitic carbon nitride sub-microspheres using microwave method under mild condition. **Diamond and Related Materials**, v. 38, p. 109–117, 2013.
- DATTA, K. K. R.; BALASUBRAMANIAN, V. V.; ARIGA, K.; MORI, T.; VINU, A. Highly crystalline and conductive nitrogen-doped mesoporous carbon with graphitic walls and its electrochemical performance. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 12, p. 3390–3397, 2011.
- DEJAEGER, B.; HEYDEN, Y. VANDER. Experimental designs and their recent advances in set-up, data interpretation, and analytical applications. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 56, n. 2, p. 141–158, 2011.
- DING, J.; LIU, Q.; ZHANG, Z.; LIU, X.; ZHAO, J.; CHENG, S.; ZONG, B.; DAI, W. Carbon nitride nanosheets decorated with WO₃ nanorods: ultrasonic-assisted facile synthesis and catalytic application in the green manufacture of dialdehydes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 511–518, 2015.
- DONG, F.; WU, L.; SUN, Y.; FU, M.; WU, Z.; LEE, S. C. Efficient synthesis of polymeric g-C₃N₄ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 15171–15174, 2011.

DONG, F.; WANG, Z.; SUN, Y.; HO, W.; ZHANG, H. Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 401, p. 70–79, 2013.

DONG, P.; HOU, G.; XI, X.; SHAO, R.; DONG, F. WO₃-based photocatalysts: morphology control, activity enhancement and multifunctional applications. **Environmental Science: Nano**, v. 4, p. 539–557, 2017.

FAGERLUND, G. Determination of specific surface by the BET method. **Matériaux et Construction**, v. 6, n. 3, p. 239–245, 1973.

FLORES-MENA, J. E.; DÍAZ-REYES, J.; BALDERAS-LÓPEZ, J. A. Structural properties of WO₃ dependent of annealing temperature deposited by hot-filament metal oxide deposition. **Revista Mexicana de Física**, v. 58, p. 504–509, 2012.

FRACCA, M. P. **Acoplamento das micro-ondas ao processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ para a degradação de corantes ácidos**. 2014. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

FU, M.; LIAO, J.; DONG, F.; LI, H.; LIU, H. Growth of g-C₃N₄ layer on commercial TiO₂ for enhanced visible light photocatalytic activity. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, n. 44, p. 1–8, 2014.

GAO, H.; YAN, S.; WANG, J.; HUANG, Y. A.; WANG, P.; LI, Z.; ZOU, Z. Towards efficient solar hydrogen production by intercalated carbon nitride photocatalyst. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 41, p. 18077–18084, 2013.

GEORGAKI, I. V. I.; KENANAKIS, D. V. G.; KATSARAKIS, N. Synthesis of WO₃ catalytic powders : evaluation of photocatalytic activity under NUV/visible light irradiation and alkaline reaction ph. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 1, p. 120–128, 2015.

GIANNOULI, M.; LEFTHERIOTIS, G. The effect of precursor aging on the morphology and electrochromic performance of electrodeposited tungsten oxide films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 7, p. 1932–1939, 2011.

GIBOT, P.; SCHNELL, F.; SPITZER, D. Enhancement of the graphitic carbon nitride surface properties from calcium salts as templates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 42–47, 2016.

GONZALEZ, M. G.; OLIVEROS, E.; WÖRNER, M.; BRAUN, A. M. Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 5, n. 3, p. 225–246, 2004.

GONZÁLEZ-BORRERO, P. P.; SATO, F.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M. L.; BENTO, A.C. Optical band-gap determination of nanostructured WO₃ film. **Applied Physics Letters**, v. 96, p. 1–4, 2010.

GRANQVIST, C. G. Electrochromic tungsten oxide: review of progress 1993–1998. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 60, p. 201–262, 2000.

HAN, Q.; WANG, B.; ZHAO Y.; HU, C.; QU, L. A graphitic-C₃N₄ “seaweed” architecture for enhanced hydrogen evolution. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 39, p. 11433–11437, 2015.

HAN, Q.; ZHAO, F.; HU, C.; LV, L.; ZHANG, Z.; CHEN, N.; QU, L. Facile production of ultrathin graphitic carbon nitride nanoplatelets for efficient visible-light water splitting. **Nano Research**, v. 8, n. 5, p. 1718–1728, 2015.

HERNÁNDEZ-URESTI, D. B.; VÁZQUEZ, A.; SANCHEZ-MARTINEZ, D.; OBRÉGON, S. Performance of the polymeric g-C₃N₄ photocatalyst through the degradation of pharmaceutical pollutants under UV–vis irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 324, p. 47–52, 2016.

HO, W.; ZHANG, Z.; XU, M.; ZHANG, X.; WANG, X. Enhanced visible-light-driven photocatalytic removal of NO: effect on layer distortion on g-C₃N₄ by H₂ heating. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 106–112, 2015.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69–96, 1995.

HOSMANE, R. S.; ROSSMAN, M. A.; LEONARD, N. J. Synthesis and structure of tri-s-triazine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 20, p. 5497–5499, 1982.

HU, S.; MA, L.; YOU, J.; LI, F.; FAN, Z.; LU, G.; LIU, D.; GUI, J. Enhanced visible light photocatalytic performance of g-C₃N₄ photocatalysts co-doped with iron and phosphorus. **Applied Surface Science**, v. 311, p. 164–171, 2014.

HUANG, Q.; YU, J.; CAO, S.; CUI, C.; CHENG, B. Efficient photocatalytic reduction of CO₂ by amine-functionalized g-C₃N₄. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 350–355, 2015.

HUANG, Z. F.; SONG, J.; PAN, L.; ZHANG, X.; WANG, L.; ZOU, J. Tungsten oxides for photocatalysis, electrochemistry, and phototherapy. **Advanced Materials**, v. 27, n. 36, p. 5309–5327, 2015.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**. 2. ed. Oxford, 1997. Disponível em: < <http://goldbook.iupac.org/I03275.html> >. Acesso em: 29 abr. 2017.

IWANO, Y.; KITAKA, T.; TANUCHI, H.; SOUKAWA, M.; KUNITSUGU, S.; TAKARABE, K.; ITOH, K. Study of amorphous carbon nitride films aiming at white light emitting devices. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 10, p. 7842–7844, 2008.

JANÁKY, C.; RAJESHWAR, K.; TACCONI, N. R.; CHANMANEE, W.; HUDA, M. N. Tungsten-based oxide semiconductors for solar hydrogen generation. **Catalysis Today**, v. 199, n. 1, p. 53–64, 2013.

JÜRGENS, B.; IRRAN, E.; SENKER, J.; KROLL, P.; MÜLLER, H.; SCNICK, W. Melem (2,5,8-triamino-tri-s-triazine), an important intermediate during condensation of melamine rings to graphitic carbon nitride: synthesis, structure determination by X-ray powder diffraction, solid-state NMR, and theoretical studies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 34, p. 10288–10300, 2003.

KAILASAM, K.; FISHER, A.; ZHANG, G.; ZHANG, J.; SCWARZE, M.; SCHRÖDER, M.; WANG, X.; SCHOMÄCKER, R.; THOMAS, A. Mesoporous carbon nitride-tungsten oxide composites for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. **Chemsuschem**, v. 8, n. 8, p. 1404–1410, 2015.

KATSUMATA, K.; MOTOYOSHI, R.; MATSUSHITA, N.; OKADA, K. Preparation of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)/WO₃ composites and enhanced visible-light-driven photodegradation of acetaldehyde gas. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 475–482, 2013.

KIM, C. Y.; LEE, M.; HUH, S.; KIM, E. WO₃ thin film coating from H₂O-controlled peroxotungstic acid and its electrochromic properties. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 53, n. 2, p. 176–183, 2010.

KOČÍ, K.; RELI, M.; TROPPOVÁ, I.; SIHOR, M.; KUPKOVÁ, J.; KUSTROWSKI, P.; PRAUS, P. Photocatalytic decomposition of N₂O over TiO₂/g-C₃N₄ photocatalysts heterojunction. **Applied Surface Science**, v. 396, p. 1685–1695, 2017.

KRIVTSOV, I.; GARCÍA-LOPEZ, E.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L.; AMGHOUS, Z.; GRACÍA, J. R.; ORDÓÑES, S.; DÍAZ, E. Selective photocatalytic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural to 2,5-furandicarboxyaldehyde in aqueous suspension of g-C₃N₄. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 430–439, 2017.

KUANG, P. Y.; SU, Y.; CHEN, G.; LUO, Z.; XING, S.; LI, N.; LIU, Z. g-C₃N₄ decorated ZnO nanorod arrays for enhanced photoelectrocatalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 296–303, 2015.

KWONG, W. L.; SAVVIDES, N.; SORRELL, C. C. Electrodeposited nanostructured WO₃ thin films for photoelectrochemical applications. **Electrochimica Acta**, v. 75, p. 371–380, 2012.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993.

LI, J.; ZHAO, Q.; ZHANG, G.; CHEN, J.; ZHONG, L.; LI, L.; HUANG, J.; MA, Z. Synthesis of monoclinic WO₃ nanosphere hydrogen gasochromic film via a sol-gel approach using PS-b-PAA diblock copolymer as template. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 8, p. 1393–1398, 2010.

LIN, B.; XUE, C.; YAN, X.; YANG, G.; YANG, G.; YANG, B. Facile fabrication of novel SiO₂/g-C₃N₄ core-shell nanosphere photocatalysts with enhanced visible light activity. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 346–355, 2015.

LIN, L.; YE, P.; CAO, C.; JIN, Q.; XU, G.; SHEN, Y.; YUAN, Y. Rapid microwave-assisted green production of a crystalline polyimide for enhanced visible-light-induced photocatalytic hydrogen production. **Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability**, v. 3, p. 10250–10208, 2015.

- LIN, Q.; LI, L.; LIANG, S.; LIU, M.; BI, J.; WU, L. Efficient synthesis of monolayer carbon nitride 2D nanosheet with tunable concentration and enhanced visible-light photocatalytic activities. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 135–142, 2015.
- LIN, Z.; WANG, X. Nanostructure engineering and doping of conjugated carbon nitride semiconductors for hydrogen photosynthesis. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 6, p. 1735–1738, 2013.
- LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.
- LIU, H.; CHEN, D.; WANG, Z.; JING, H.; ZHANG, R. Microwave-assisted molten-salt rapid synthesis of isotype triazine-/heptazine based g-C₃N₄ heterojunctions with highly enhanced photocatalytic hydrogen evolution performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 300–313, 2017.
- LIU, X.; QIN, H.; FAN, W. Enhanced visible-light photocatalytic activity of a g-C₃N₄/m-LaVO₄ heterojunction: band offset determination. **Science Bulletin**, v. 61, n. 8, p. 645–655, 2016.
- LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Niobium oxides: an overview of the synthesis of Nb₂O₅ and its application in heterogeneous photocatalysis. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2014.
- LU, X.; XU, K.; CHEN, P.; JIA, K.; LIU, S.; WU, C. Facile one step method realizing scalable production of g-C₃N₄ nanosheets and study of their photocatalytic H₂ evolution activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 44, p. 18924–18928, 2014.
- LUÉVANO-HIPÓLITO, E.; CRUZ, A. M.; YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. Precipitation synthesis of WO₃ for NO_x removal using PEG as template. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, part A, p. 12123–12128, 2014.
- MA, J.; WANG, C.; HE, H. Enhanced photocatalytic oxidation of NO over g-C₃N₄-TiO₂ under UV and visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 184, p. 28–34, 2016.
- MARQUES, A. C.; SANTOS, L.; COSTA, M. N.; DANTAS, J. M.; DUARTE, P.; GONÇALVES, A.; MARTINS, R.; SLAGUEIRO, C. A.; FORTUNATO, E. Office paper platform for bioelectrochromic detection of electrochemically active bacteria using tungsten trioxide nanopores. **Scientific Reports**, v. 3, n. 5, p. 1–7, 2015.
- MARTÍN-RAMOS, P.; MARTÍN-GIL, J.; DANTE, R. C.; VAQUERO, F.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. C. A simple approach to synthesize g-C₃N₄ with high visible light photoactivity for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 23, p. 7273–7281, 2015.
- MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 22, n. 6, p. 417–425, 1993.

- MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.
- MOUTINHO, I. L. D.; BERTGES, L. C.; ASSIS, R. V. C. Prolonged use of the food dye tartrazine (FD&C yellow nº 5) and its effects on the gastric mucosa of wistar rats. **Brazilian Journal of Biology**, v. 67, n. 1, p. 141–145, 2007.
- NOGUEIRA, H. I. S.; CAVALEIRO, A. M. V.; ROCHA, J.; TRINDADE, T.; DE JESUS, J. D. P. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids. **Materials Research Bulletin**, v. 39, n. 4–5, p. 683–693, 2004.
- OVCHAROV, M.; SCHERBAN, N.; FILONENKO, S.; MISHURA, A.; SKORYK, M.; SHVALAGIN, V.; GRANCHAK, V. Hard template synthesis of porous carbon nitride materials with improved efficiency for photocatalytic CO₂ utilization. **Materials Science and Engineering: B**, v. 202, p. 1–7, 2015.
- PADOVAN, R. N.; AZEVEDO, E. B. Combining a sequencing batch reactor with heterogeneous photocatalysis (TiO₂/UV) for treating a pencil manufacturer's wastewater. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 1, p. 99–106, 2015.
- PAPAILIAS, I.; GIANNAKOPOULOU, T.; TODOROVA, N.; DEMOTIKALI, D.; VAIMAKIS, T.; TRAPALIS. Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 278–286, 2015.
- PI, L.; JIANG, R.; ZHOU, W.; ZHU, H.; XIAO, W.; WANG, D.; MAO, X. g-C₃N₄ modified biochar as an adsorptive and photocatalytic material for decontamination of aqueous organic pollutants. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 231–239, 2015.
- QU, A.; XU, X.; XIE, H.; ZHANG, Y.; LI, Y.; WANG, J. Effects of calcining temperature on photocatalysis of g-C₃N₄/TiO₂ composites for hydrogen evolution from water. **Materials Research Bulletin**, v. 80, p. 167–176, 2016.
- SAYAMA, K.; HAYASHI, H.; ARAI, T.; YANAGIDA.; GUNJI, T.; SUGIHARA, H. Highly active WO₃ semiconductor photocatalyst prepared from amorphous peroxo-tungstic acid for the degradation of various organic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, n. 1–2, p. 150–157, 2010.
- SENGUPTA, R.; BHATTACHARYA, M.; BANDYOPADHYAY, S.; BHOWMICK, A. K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 5, p. 638–670, 2011.
- SHAN, W.; HU, Y.; BAI, Z.; ZHENG, M.; WEI, C. In situ preparation of g-C₃N₄/bismuth-based oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 188, p. 1–12, 2016.
- SHI, L.; LIANG, L.; WANG, F.; MA, J.; SUN, J. Polycondensation of guanidine hydrochloride into a graphitic carbon nitride semiconductor with a large surface area as a visible light photocatalyst. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, p. 3235–3243, 2014.

SHI, L.; LIANG, T.; LIANG, L.; WANG, F.; LIU, M.; SUN, J. High temperature promoted synthesis of graphitic carbon nitride with porous structure and enhanced photocatalytic activity. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 5, p. 1393–1399, 2015.

SHU, T.; YANG, W.; LI, K.; YAN, L.; DAI, Y.; GUO, H. Design of silver-deposited carbon nitride nanotubes by a one-step solvothermal treatment strategy and their efficient visible-light photocatalytic activity toward methyl orange degradation. **Energy and Environment Focus**, v. 4, p. 107–115, 2015.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 838 p.

SUN, Y.; XIONG, T.; NI, Z.; LIU, J.; DONG, F.; ZHANG, W. Improving g-C₃N₄ photocatalysis for NO_x removal by Ag nanoparticles decoration. **Applied Surface Science**, v. 358, n. 358, p. 356–362, 2015.

TAHIR, M.; CAO, C.; BUTT, F. K.; BUTT, S.; IDREES, F.; ALI, Z.; ASLAM, I.; TANVEER, M.; MAHMOOD, A.; MAHMOOD, N. Large scale production of novel g-C₃N₄ micro strings with high surface area and versatile photodegradation ability. **Crystengcomm**, v. 16, n. 9, p. 1825–1830, 2014.

TAHIR, M.; MAHMOOD, N.; ZHU, J.; MAHMOOD, A.; BUUT, F. K.; IZWAN, S.; ASLAM, I.; TANVEER, M.; IDREES, F.; SHAKI, I.; CAO, C.; HOU, Y. One dimensional graphitic carbon nitrides as effective metal-free oxygen reduction catalysts. **Scientific Reports**, v. 5, n. 3, p. 12389, 2015.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica Status Solidi**, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966.

TONG, J.; ZHANG, L.; LI, F.; LI, M.; CAO, S. An efficient top-down approach for the fabrication of large-aspect-ratio g-C₃N₄ nanosheets with enhanced photocatalytic activities. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 17, p. 23532–23537, 2015.

WANG, H.; ZHANG, L.; CHEN, Z.; HU, J.; LI, S.; WANG, Z.; LIU, J.; WANG, X. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 15, p. 5234–44, 2014.

WANG, L.; YU, M.; WU, C.; DENG, N.; WANG, C.; YAO, X. Synthesis of Ag/g-C₃N₄ composite as highly efficient visible-light photocatalyst for oxidative amidation of aromatic aldehydes. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 358, n. 16, p. 2631–2641, 2016.

WANG, X.; MAEDA, K.; THOMAS, A.; TAKANABE, K.; XIN, G.; CARLSSON, J. M.; DOMEN, K.; ANTONIETTI, M. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. **Nature Materials**, v. 8, n. 1, p. 76–80, 2009.

WANG, X.; WANG, S.; HU, W.; CAI, J.; ZHANG, L.; DONG, L.; ZHAO, L.; HE, Y. Synthesis and photocatalytic activity of SiO₂/g-C₃N₄ composite photocatalyst. **Materials Letters**, v. 115, p. 53–56, 2014.

WANG, Y.; WANG, X.; ANTONIETTI, M.; ZHANG, Y. Facile one-pot synthesis of nanoporous carbon nitride solids by using soft templates. **Chemsuschem**, v. 3, n. 4, p. 435–439, 2010.

WU, P.; WANG, J.; ZHAO, J.; GUO, L.; OSTERLOH, F. E.. Structure defects in g-C₃N₄ limit visible light driven hydrogen evolution and photovoltage. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 47, p. 20338–20344, 2014.

XIANG, Q.; YU, J.; JARONIEC, M. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity of graphene/C₃N₄ composites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 15, p. 7355–7363, 2011.

XIAO, J.; XIE, Y.; NAWAZ, F.; JIN, S.; DUAN, F.; LI, M.; CAO, H. Super synergy between photocatalysis and ozonation using bulk g-C₃N₄ as catalyst: a potential sunlight/O₃/g-C₃N₄ method for efficient water decontamination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 420–428, 2016.

XIE, Y. P.; LIU, G.; YIN, L.; CHENG, H. Crystal facet-dependent photocatalytic oxidation and reduction reactivity of monoclinic WO₃ for solar energy conversion. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 14, p. 6746, 2012.

XING, Z.; CHEN, Z.; ZONG, X.; WANG, L. A new type of carbon nitride-based polymer composite for enhanced photocatalytic hydrogen production. **Chemical Communications**, v. 50, n. 51, p. 6762–6764, 2014.

XU, H. Y.; WU, L.; ZHAO, H.; JIN, L.; QI, S. Synergic effect between adsorption and photocatalysis of metal-free g-C₃N₄ derived from different precursors. **Plos One**, v. 10, n. 11, p. 1–20, 2015.

XU, L.; XIA, J.; XU, H.; YIN, S.; WANG, K.; HUANG, L.; WANG, L.; LI, H. Reactable ionic liquid assisted solvothermal synthesis of graphite-like C₃N₄ hybridized α-Fe₂O₃ hollow microspheres with enhanced supercapacitive performance. **Journal of Power Sources**, v. 245, p. 866–874, 2014.

XU, X.; LIU, G.; RANDORN, C.; IRBINE, J. T. S. g-C₃N₄ coated SrTiO₃ as an efficient photocatalyst for H₂ production in aqueous solution under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 21, p. 13501–13507, 2011.

YANG, S.; FENG, X.; WANG, X.; MÜLLEN, K. Graphene-based carbon nitride nanosheets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reactions. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 23, p. 5339–5343, 2011.

YANG, S.; GONG, Y.; ZHANG, J.; ZHAN, L.; MA, L.; FANG, Z.; VAJTAI, R.; WANG, X.; AJAYAN, P. M. Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light. **Advanced Materials**, v. 25, n. 17, p. 2452–2456, 2013.

YE, S.; WANG, R.; WU, M.; YUAN, Y. A review on g-C₃N₄ for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 15–27, 2015.

YU, J.; QI, L. Template-free fabrication of hierarchically flower-like tungsten trioxide assemblies with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1–3, p. 221–227, 2009.

YUAN, B.; CHU, Z.; LI, G.; JIANG, Z.; HU, T.; WANG, Q.; WANG, C. NaCl water-soluble ribbon-like graphitic carbon nitride (g-C₃N₄): green synthesis, self-assembly and unique optical properties. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 39, p. 8212–8215, 2014.

YUAN, P.; YIN, L.; CAO, S.; GU, L.; XU, G.; DU, P.; CHAI, H.; LIAO, Y.; XUE, C. Microwave-assisted heating synthesis: a general and rapid strategy for large-scale production of highly crystalline g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic H₂ production. **Green Chemistry**, v. 16, n. 11, p. 4663–4668, 2014.

YUAN, P.; CAO, S.; LIAO, Y.; YIN, L.; XUE, C. Red phosphor/g-C₃N₄ heterojunction with enhanced photocatalytic activities for solar fuels production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140–141, p. 164–168, 2013.

ZHANG, G.; ZHANG, J.; ZHANG, M.; WANG, X. Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 16, p. 8083–8091, 2012.

ZHANG, J.; CHEN, Y.; WANG, X. Two-dimensional covalent carbon nitride nanosheets: synthesis, functionalization, and applications. **Energy Environmental Science**, v. 3092, n. 8, p. 3092–3108, 2015.

ZHANG, L.; WANG, X.; NONG, Q.; LIN, H.; TENG, B.; ZHANG, Y.; ZHAO, L.; WU, T.; HE, Y. Enhanced visible-light photoactivity of g-C₃N₄ via Zn₂SnO₄ modification. **Applied Surface Science**, v. 329, p. 143–149, 2015.

ZHANG, S.; LI, J.; ZENG, M.; XU, J.; WANG, X.; HU, W. Polymer nanodots of graphitic carbon nitride as effective fluorescent probes for the detection of Fe³⁺ and Cu²⁺ ions. **Nanoscale**, v. 6, n. 8, p. 4157–4162, 2014.

ZHANG, Y.; ZHANG, Q.; SHI, Q.; CAI, Z.; YANG, Z. Acid-treated g-C₃N₄ with improved photocatalytic performance in the reduction of aqueous Cr(VI) under visible-light. **Separation and Purification Technology**, v. 142, p. 251–257, 2015.

ZHAO, J.; JI, Z.; SHEN, X.; ZHOU, H.; MA, L. Facile synthesis of WO₃ nanorods/g-C₃N₄ composites with enhanced photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 41, n. 4, p. 5600–5606, 2015.

ZHU, B.; XIA, P.; HO, W.; YU, J. Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄. **Applied Surface Science**, v. 344, p. 188–195, 2015.

ZHUIYKOV, S.; KATS, E.; KALANTAR-ZADEH, K. Enhanced electrical properties in sub-10-nm WO₃ nanoflakes prepared via a two-step sol-gel-exfoliation method. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 401–410, 2014.

ZOU, J. P.; WANG, L.; LUO J.; NIE, Y.; XING, Q.; LUO, X.; DU, H.; LUO, S.; SUIB, S. Synthesis and efficient visible light photocatalytic H₂ evolution of a metal-free g-C₃N₄/graphene quantum dots hybrid photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 193, p. 103–109, 2016.