



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



**Preparação e caracterização de heterojunções de nitreto de carbono
grafítico e nanocristais de diamante visando a degradação
fotocatalítica de azul de metileno**

Natalya Emmanuely Mohr Kublik

Orientador: Prof. Dr. Heberton Wender Luiz dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Julio Alberto Peres Ferencz Júnior

Campo Grande – Julho de 2019



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



Preparação e caracterização de heterojunções de nitreto de carbono grafítico e nanocristais de diamante visando a degradação fotocatalítica de azul de metileno

Natalya Emmanuely Mohr Kublik

*Dissertação de mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência dos Materiais da Fundação
Universidade Federal de Mato Grosso
do Sul para obtenção do título de
Mestre em Ciência dos Materiais*

Orientador: Prof. Dr. Heberthon Wender Luiz dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Julio Alberto Peres Ferencz Júnior

Campo Grande – Julho de 2019

*“E ainda que [...] eu conhecesse
todos os mistérios e toda a ciência [...] e não tivesse amor, nada seria.”*

- 1ª Carta aos Coríntios 13.2

Dedico este trabalho à minha família, avós, tios e primos, os quais sempre se empenharam e me motivaram ao máximo para que eu pudesse sonhar grande e tivesse o privilégio de seguir tais sonhos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, supremo e benfeitor, que a todos Graça dispõe em todo tempo, inclusive a mim. Uma vida inteira seria pouco para agradecer-Lo por tudo o que é e por todos os benefícios que me têm feito.

À minha grande família, pai, mãe, Lyta, maninho e Dan, que ininterruptamente me proporcionaram (e proporcionam) todo o suporte e apoio que precisei, sempre muito além do que imaginam, sonhando comigo, pensando comigo, sofrendo comigo e comemorando comigo.

Ao meu orientador Heberon e ao meu coorientador Julio, excelentes pessoas e profissionais, por incontáveis direcionamentos, desafios, impulsos e ouvidos atentos não só a mim e meus desabafos, mas a todos de nosso grupo.

À minha incrível equipe de pesquisa Nano&Photon, carinhosamente apelidada de ‘Hbt_team’, por todas as mútuas contribuições e discussões de dados, bem como pelo companheirismo desde os cafés nas pausas aos churrascos comemorativos. Dentre estes, em especial, aos colegas Praça, Gomes, Fran e Adailton, sem todos vocês, dificilmente eu teria conseguido chegar até aqui.

Ao querido técnico de nosso laboratório (LNNA), Flavio, por tamanho auxílio e suporte sempre que necessário.

Aos demais professores e institutos (INFI-UFMS, INQUI-UFMS, Laboratório de Metalurgia IFMS-Corumbá), pela contribuição generosa com os equipamentos e caracterizações necessárias a este projeto.

A todos os professores que, de alguma forma contribuíram para a minha presente formação e conhecimento até aqui. O empenho de cada um me inspirou e me inspira a, do mesmo modo, querer contribuir a outros da melhor forma que eu puder.

Aos meus amados amigos, ao meu PGM, minha equipe DnL e todos que torceram, torcem e oram por mim. Vocês me sustentam! Também agradeço todos os momentos de compreensão, as motivações e palavras de apoio. Em especial, à Lauri, Lana e Jr, vocês são incríveis!

Às instituições de fomento, CAPES e CNPq, pela oportunidade de participar do desenvolvimento da pesquisa no Brasil, por meio do fornecimento de bolsa e de apoio direto e indireto à estrutura do laboratório.

A todos, de coração, meu sincero muitíssimo obrigada!

“Ninguém chega só em algum lugar”

- Alexandre Magnani

RESUMO

Frente à necessidade de remoção de micropoluentes em meio aquoso, os quais não são eliminados por completo em sistemas de tratamento convencionais, como alguns corantes e fármacos, a degradação destes poluentes por fotocatalise heterogênea surge como uma alternativa promissora, compreendendo uma vasta gama de possibilidades quanto à escolha dos materiais a serem aplicados para tal. Os desafios relacionados a estas escolhas consistem em conciliar materiais fotocatalisadores que sejam eficientes sob luz solar, de baixo custo, pouco ou não tóxicos e que sejam livres de metal, a fim de não ocasionar em agressões secundárias ao meio ambiente, uma vez inseridos em meio aquoso. Dentre a variedade de fotocatalisadores estudados, o nitreto de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) é um semicondutor livre de metal que apresenta boa estabilidade físico-química, baixa toxicidade e custo-efetividade. A fim de minimizar a baixa eficiência fotocatalítica deste material, reduzir a alta taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna fotogerados e aumentar a capacidade de adsorção deste material, a realização da heterojunção com nanocristais de diamante (NCD) foi proposta. Uma vez que poucos trabalhos da literatura abordam a junção destes materiais para aplicação no estudo da fotodegradação de poluentes, este trabalho propõe a preparação e caracterização de heterojunções a partir destes materiais por dois métodos distintos: impregnação física (IFs), com agitação e secagem simples dos materiais puros já preparados; e metodologia *in situ* (IS), acrescentando os NCDs em síntese similar à do $g\text{-C}_3\text{N}_4$. As proporções em massa de NCD foram variadas entre 0,5% m e 10% m, sendo as atividades fotocatalíticas destes materiais preparados avaliadas quanto a degradação do corante azul de metileno (AM). As caracterizações físico-químicas dos materiais obtidos foram realizadas a partir das técnicas de TGA-DSC, MEV, DRX, FT-IR, PZ e DRS. Com os resultados obtidos por meio de TGA-DSC, foram estimadas as proporções reais de NCD em cada amostra preparada, indicando que os cálculos realizados para as amostras preparadas por IF são mais assertivas que os realizados para as amostras preparadas por IS. Foi constatado por MEV, DRX e FT-IR que o acréscimo de NCD em baixas concentrações não alterou significativamente as propriedades morfológicas e estruturais do $g\text{-C}_3\text{N}_4$, sendo identificados picos e bandas correspondentes aos grupos orgânicos bastante similares ao material de suporte. Por outro lado, como observado por PZ, houve mudanças nas cargas associadas à superfície dos materiais para menores valores, sobretudo nas amostras IS, indicando interações eletrostáticas mais significativas com o corante AM quanto menor o valor de PZ encontrado. As melhorias nas propriedades ópticas de absorção observadas para as amostras IS por meio do emprego da técnica de DRS, quando comparadas ao $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro e às heterojunções preparadas por IF, foram constatadas como pouco significativas. Estes resultados corroboraram com os obtidos a partir dos testes fotocatalíticos de degradação do AM, apontando o processo de preparo IS como sendo mais eficiente que o IF em termos de eficiência de remoção do AM por parte das amostras preparadas. A heterojunção IS com 10% em massa de NCD (IS-10) apresentou o melhor desempenho fotocatalítico, removendo 71% da concentração inicial do corante, um aumento de 42% na eficiência na remoção do corante, quando comparado ao $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro (50%). Quanto à adsorção, a amostra apresentou remoção de 46% do corante, resultando em 85% de eficiência no processo geral. Os resultados foram corroborados por meio do coeficiente de cinética de reação para a amostra IS-10, calculado em 0.0104 min^{-1} , 76% maior que o do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro. Por fim, os possíveis fatores que influenciaram a melhoria da atividade fotocatalítica foram: o aumento da capacidade de adsorção, promovida pela presença do NCD com menor PZ; a diminuição da taxa de recombinação por interações eletrônicas na heterojunção do tipo II formada e, possivelmente, o aumento da eficiência de absorção do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ por meio do alto índice de refração do NCD.

Palavras-chave: Fotodegradação; fotocatalise heterogênea; $g\text{-C}_3\text{N}_4$; remoção de poluentes; semicondutores livre de metais.

ABSTRACT

In view of the need to remove micropollutants in aqueous media, which are not completely eliminated in conventional treatment systems, such as some dyes and drugs, the degradation of these pollutants by heterogeneous photocatalysis appears as a promising alternative, comprising a wide range of possibilities for the choice of materials to be applied. Those choices of photocatalyst materials become challenging when considering reconciliation among sunlight efficiency, low cost, low or non-toxicity features and metal-free composition, so that secondary harms on the environment are not caused once in aqueous media. Among a variety of photocatalysts explored on literature, graphite carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) is a metal-free semiconductor with good physico-chemical stability, low toxicity and great cost-effectiveness. In order to minimize its low photocatalytic efficiency, its high rate of recombination, as well as to increase its adsorption capacity, a heterojunction formation with diamond nanocrystals (NCD) was proposed. Since few papers in the literature deal with the junction of these materials for application in the study of photodegradation of pollutants, this work proposes the preparation and characterization of heterojunctions from these materials by two different methods: physical impregnation (IF), with simple agitation and drying procedures of pure materials already prepared; and *in situ* (IS) methodology, by adding NCDs in a synthesis similar to that of $g\text{-C}_3\text{N}_4$. The mass proportions of NCD were varied between 0.5wt% and 10wt%, and the photocatalytic activities of the prepared materials were then evaluated for degradation of the methylene blue (MB) dye. The characterizations were performed using the TGA-DSC, SEM, XRD, FT-IR, ZP and DRS techniques. Based on results obtained by means of TGA-DSC, the actual proportions of NCD in each prepared heterojunction were estimated, indicating that the calculations performed for the samples prepared by IF method were more assertive than those performed for samples prepared by IS method. It was found by SEM, XRD, and FT-IR that the addition of NCD at low concentrations did not alter significantly the morphological and structural properties of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, with peaks and bands corresponding to very similar organic groups identified on supporting material. On the other hand, as observed by ZP, there were changes on surface associated charges of the materials for lower values, especially on samples prepared by IS method, indicating more significant electrostatic interactions with the AM dye the lower the PZ value found. Improvements in optical absorption properties observed for IS samples using DRS technique, were not found to be significant, when compared to pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and IF prepared heterojunctions. The results corroborate with those obtained from the photocatalytic tests on MB degradation, pointing out that IS preparation process to be more efficient than the IF in terms of the removal efficiency of MB dye. The best efficiency was performed by the IS sample with 10wt% of NCD (IS-10), which removed 71% of initial dye concentration, a 42% increase in dye removal efficiency when compared to pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$ efficiency (50%). For adsorption tests alone, the same sample showed 46% dye removal, resulting in an 85% efficiency in the overall process. Results for this sample were confirmed by the reaction kinetic coefficient calculation, which was estimated as 0.0104 min^{-1} , a 76% higher value than the one found for pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Finally, the possible factors considered as the most probable causes of this improvement were: the increase in the adsorption capacity, promoted by the presence of NCD with lower ZP value; the decrease of recombination rates by electronic interactions in the type II heterojunction formed, and; less possibly, the increase of the absorption efficiency of the $g\text{-C}_3\text{N}_4$ through the high refraction index of NCD.

Keywords: Photodegradation; heterogeneous photocatalysis; $g\text{-C}_3\text{N}_4$; removal of pollutants; metal-free semiconductors.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Demandas de água global observadas para o ano de 2000 e projetadas para o ano de 2050..... | 14 |
| Figura 2. Estrutura química da molécula de AM. | 16 |
| Figura 3. Número de publicações anuais contendo o termo "Processos Oxidativos Avançados" e os termos com o radical "Fotocatali*" em inglês..... | 17 |
| Figura 4. Representação ilustrativa do mecanismo de fotocatalise de semiconductor em meio aquoso. | 18 |
| Figura 5. Ilustração dos diferentes tipos de heterojunções formadas com dois materiais distintos, com base nas posições de bandas: (a) tipo I, (b) tipo II e (c) tipo III. SC: Semiconductor..... | 21 |
| Figura 6. Representação ilustrativa da estrutura cristalográfica tri-s-triazina do g-C ₃ N ₄ | 22 |
| Figura 7. Número de publicações anuais contendo os termos referentes aos catalisadores utilizados e destes em conjunto com os termos com o radical da palavra "Fotocatali*" em inglês. | 23 |
| Figura 8. Fluxograma do procedimento padrão de síntese do g-C ₃ N ₄ , com ilustração esquemática da rota química de formação de estruturas gráficas tri-s-triazina do g-C ₃ N ₄ sintetizado a partir da ureia..... | 26 |
| Figura 9. Fluxograma do procedimento padrão de preparação das heterojunções do tipo g-C ₃ N ₄ /NCD por impregnação física (IF). (*) A quantia de amostra misturada total, para preparo do fotocatalisador, consiste na soma das quantias de g-C ₃ N ₄ e NCD conforme proporção em massa indicados na Tabela 2..... | 27 |
| Figura 10. Fluxograma do procedimento padrão de síntese das heterojunções g-C ₃ N ₄ /NCD pela metodologia IS. | 28 |
| Figura 11. Representação ilustrativa do funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura para obtenção de micrografias por MEV. | 32 |
| Figura 12. Ilustração do fenômeno de difração de raios X sobre amostra cristalina, satisfazendo a lei de Bragg. | 33 |
| Figura 13. Esquema representativo do funcionamento de um espectrofotômetro de infravermelho (IR) por transformada de Fourier com uso de ATR. | 35 |
| Figura 14. Ilustração representativa de uma partícula negativamente carregada imersa em solução, bem como dos potenciais e sentido do movimento associados à mesma em medição de PZ. | 36 |
| Figura 15. Fluxograma do procedimento padrão de teste de fotodegradação do corante AM a partir do emprego dos materiais preparados como fotocatalisadores. | 41 |
| Figura 16. Curvas de TG para as amostras puras e heterojunções preparadas..... | 42 |
| Figura 17. Curvas de TG, DTG e DSC referentes às amostras g-C ₃ N ₄ , IS-10 e NCD..... | 44 |
| Figura 18. Micrografias das amostras de (a) g-C ₃ N ₄ e (b) NCD puras e heterojunções preparadas por (c-e) impregnação física (IFs) e (d-f) método in-situ (IS) em diferentes concentrações. Ampliação de 20000X..... | 45 |

| | |
|--|----|
| Figura 19. Difratomogramas adaptados das amostras puras (g-C ₃ N ₄ e NCD) e heterojunções preparadas (IFs e IS) com detalhamento referente ao difratograma do NCD no intervalo de 12 ° a 30 °..... | 47 |
| Figura 20. (a) Espectros de FT-IR das amostras puras e heterojunções formadas em função do número de onda, com (b) destaque do espectro do NCD em escala ampliada..... | 48 |
| Figura 21. Potencial Zeta das amostras analisadas: g-C ₃ N ₄ em preto, IFs em vermelho, IS em azul e NCD em magenta. | 50 |
| Figura 22. Refletância óptica em porcentagem observada por DRS nas amostras puras e nas heterojunções obtidas: (a) por impregnação física (IFs) e (b) por metodologia in-situ (IS). Os gráficos (c) e (d) apresenta os valores referentes à refletância a 700 nm em função da concentração de NCD para IFs e IS, respectivamente. | 52 |
| Figura 23. Curvas referentes à equação de Kubelka-Munk (KM) para as amostras puras, juntamente com (a) as amostras IFs e (c) com as amostras IS. Os retângulos laranja em (a) e (c), referentes à região de 400 a 700 nm, estão ampliados e exibida nos gráficos (b) e (d), respectivamente..... | 52 |
| Figura 24. Gráficos de Tauc para transições permitidas (a) diretas em g-C ₃ N ₄ e IFs; (b) diretas em g-C ₃ N ₄ e IS; (c) indiretas em NCD. | 54 |
| Figura 25. Curvas de desempenho fotocatalítico para a fotodegradação de solução de AM das amostras puras e preparadas (a,b) por impregnação física e (c,d) por síntese in-situ. Os resultados estão apresentados com relação a (a,c) C/C ₄₀ e (b,d) C/C ₀ em função do tempo. | 56 |
| Figura 26. Curvas de atividade fotocatalítica e capacidade de adsorção do NCD com relação à C/C ₄₀ de AM ao longo do tempo..... | 56 |
| Figura 27. Ajustes lineares das curvas de cinética de fotodegradação de pseudo-primeira ordem para as amostras puras e heterojunções preparadas..... | 59 |
| Figura 28. Curvas de desempenho fotocatalítico de degradação do AM da amostra IS-10 com o acréscimo de diferentes agentes sequestradores..... | 60 |
| Figura 29. Diagrama de bandas para as amostras puras de g-C ₃ N ₄ e NCD, em escala normal de Hidrogênio..... | 62 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Potenciais padrões para geração de radicais típicos. | 19 |
| Tabela 2. Nomenclaturas das amostras preparadas por método de impregnação física, segundo proporções nominais de NCD (% m) e os valores em massa correspondentes utilizados para síntese. | 28 |
| Tabela 3. Nomenclaturas das amostras preparadas por método in situ, segundo proporções nominais de NCD (% m) e os valores em massa correspondentes utilizados para síntese. | 29 |
| Tabela 4. Proporções em massa de NCD nas heterojunções preparadas estimadas por TG. | 43 |
| Tabela 5. Valores médios de PZ das amostras preparadas. | 50 |
| Tabela 6. Valores de E_{BG} encontrados por meio do emprego do gráfico de Tauc, para as amostras puras e junções preparadas, juntamente com o R^2 associado a cada um. | 54 |
| Tabela 7. Valores de constantes de velocidade de cinética (k) para primeira ordem da reação de fotodegradação do AM do g- C_3N_4 e heterojunções preparadas e seus respectivos coeficientes de determinação ajustados (R^2). | 59 |
| Tabela 8. Valores de E_{BV} , E_{BG} e E_{BC} estimados para as amostras puras e sintetizadas. | 62 |

LISTA DE ABREVIACOES, SIGLAS E SIMBOLOS

| | |
|-----------------------------------|---|
| AM: | Azul de Metileno; |
| ATR: | Refletância Total Atenuada (<i>Attenued Total Reflection</i>); |
| BC: | Banda de Conduo; |
| BG: | Banda proibida (<i>Band-gap</i>); |
| BV: | Banda de Valência; |
| DI: | Deionizada; |
| DRS: | Espectroscopia de Refletância Difusa (<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>); |
| DRX: | Difraco de Raios X (<i>X-Ray Diffraction</i>); |
| DSC: | Calorimetria Exploratrria Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>); |
| DTG: | Derivada da curva de Análise Termogravimétrica (<i>Derivative of Thermogravimetric Analysis</i>); |
| E _{BG} : | Energia de <i>band-gap</i> ; |
| FT-IR: | Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>); |
| g-C ₃ N ₄ : | Nitreto de carbono grafitico; |
| IF: | Heterojuno preparada a partir de g-C ₃ N ₄ e NCD por método de impregnao física; |
| IFMS: | Instituto Federal de Mato Grosso do Sul; |
| IS: | Heterojuno sintetizada <i>in situ</i> a partir de ureia e NCD |
| IR: | Infravermelho (<i>Infrared</i>); |
| KM: | Kubelka-Munk; |
| MEV: | Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>Scanning Electron Microscopy</i>); |
| NCD: | Nanocristais de Diamante; |
| NHE: | Eletrodo Normal de Hidrognio (<i>Normal Hydrogen Electrode</i>); |
| POA: | Processo Oxidativo Avanado |
| PZ: | Potencial Zeta (<i>Zeta Potential</i>); |
| TGA: | Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>); |
| UFMS: | Fundao Universidade Federal de Mato Grosso do Sul; |
| UV-Vis: | Espectro na regio do Ultravioleta Visível. |

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| AGRADECIMENTOS | v |
| RESUMO | vi |
| ABSTRACT | vii |
| LISTA DE FIGURAS | viii |
| LISTA DE TABELAS | x |
| LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS | xi |
| 1. INTRODUÇÃO | 14 |
| 1.1. Contaminação ambiental | 14 |
| 1.2. Corante azul de metileno | 15 |
| 1.3. Processos Oxidativos Avançados | 16 |
| 1.4. Conceitos básicos de fotocatalise e fotodegradação de poluentes | 17 |
| 1.5. Propriedades dos materiais fotocatalisadores | 19 |
| 1.6. Heterojunções semicondutoras | 20 |
| 1.7. Nitreto de carbono grafítico | 22 |
| 1.8. Nanocristais de diamante e a heterojunção g-C ₃ N ₄ /NCD | 23 |
| 2. OBJETIVOS | 25 |
| 2.1. Objetivo Geral | 25 |
| 2.2. Objetivos Específicos | 25 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 25 |
| 3.1. Obtenção e preparação das amostras puras | 26 |
| 3.1.1. Preparação do nitreto de carbono grafítico (g-C ₃ N ₄) | 26 |
| 3.1.2. Obtenção dos nanocristais de diamante (NCD) | 26 |
| 3.2. Preparação das heterojunções | 27 |
| 3.2.1. Preparação das heterojunções g-C ₃ N ₄ /NCD por impregnação física (IF) | 27 |
| 3.2.2. Síntese <i>in situ</i> (IS) das heterojunções g-C ₃ N ₄ /NCD | 28 |
| 3.2.3. Preparação da amostra adicional MIX-5 | 29 |
| 3.3. Métodos de caracterização | 30 |
| 3.3.1. Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial (TGA-DSC) | 30 |
| 3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 31 |
| 3.3.3. Difração de Raios X (DRX) | 32 |
| 3.3.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) | 34 |
| 3.3.5. Potencial Zeta (PZ) | 35 |
| 3.3.6. Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) | 37 |

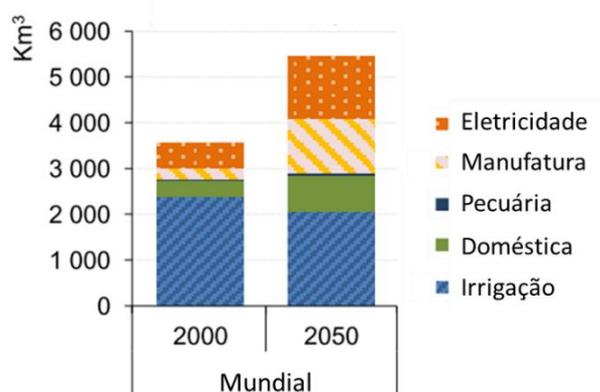
| | | |
|--------|---|----|
| 3.4. | Experimentos fotocatalíticos para degradação do AM..... | 39 |
| 3.4.1. | Efeito dos inibidores de radicais (testes com <i>scavengers</i>) | 41 |
| 4. | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 41 |
| 4.1. | Caracterização dos fotocatalisadores..... | 42 |
| 4.1.1. | Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial (TGA-DSC) 42 | |
| 4.1.2. | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 44 |
| 4.1.3. | Difração de Raios X (DRX) | 46 |
| 4.1.4. | Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) | 47 |
| 4.1.5. | Potencial Zeta (PZ)..... | 49 |
| 4.1.6. | Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)..... | 51 |
| 4.2. | Propriedades fotocatalíticas..... | 55 |
| 4.2.1. | Cinética das reações de fotodegradação | 58 |
| 4.2.2. | Experimentos com agentes sequestradores (<i>scavengers</i>) | 60 |
| 4.2.3. | Proposta de mecanismo eletrônico | 61 |
| 5. | CONCLUSÕES..... | 63 |
| | REFERÊNCIAS | 65 |

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contaminação ambiental

Dentre as problemáticas envolvidas neste trabalho, são inicialmente expostos os problemas ambientais que amparam o tema de estudo. Estes, por sua vez, possuem respaldo nos cenários presumidos pela Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD) para o ano de 2050 [64]. Segundo os dados da OECP, é esperado o aumento do número de habitantes de cerca de 7 bilhões atuais para mais de 9 bilhões, conseqüentemente, aumentando a demanda de água. Com este aumento populacional e outras crescentes demandas, como de energia e recursos naturais, o aumento da necessidade total de água está previsto para 55%, como observado a partir da Figura 1 [64]. Sendo assim, em virtude dos debates concernentes à preservação do meio ambiente, este capítulo versa sobre as justificativas fundamentadas na questão ambiental, incluindo os benefícios que a fotocatalise pode proporcionar à remoção dos micropoluentes encontrados em meio aquoso.

Figura 1. Demandas de água global observadas para o ano de 2000 e projetadas para o ano de 2050.



Fonte: Adaptado de OECD, 2012 [64].

Tendo em vista, portanto, a importância da conservação e do tratamento da água, vale destacar que os sistemas convencionais de tratamento de água e esgoto consistem em processos físicos, químicos e biológicos, que majoritariamente incluem etapas básicas de separação de fases, coagulação, sedimentação, filtração e biodegradação [33, 43, 80]. Parte dos micropoluentes é removida durante etapas iniciais por absorção ou adsorção no precipitado que é removido nas etapas de sedimentação e filtração. Outra parte é parcialmente mineralizada ou degradada na etapa seguinte de biodegradação [43]. Todavia, além da remanescente presença dos poluentes em concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} , dispersos em meio aquoso devido à baixa eficiência de remoção por separação física de fases, há formação de subprodutos gerados de alto risco ambiental, por serem resultantes da degradação incompleta, formando novos compostos resistentes a mineralização [33, 43, 80]. Para sistemas de tratamento de efluentes, algumas estações de tratamento ainda incluem um tratamento terciário em seus processos para fins

específicos, tais como a ozonização, radiação ultravioleta e a filtração por membrana ou por areia. Entretanto, são sistemas de alto custo, inviabilizando sua ampla execução [43, 80]. Assim, uma vez que não são completamente removidos ao longo dos processos convencionais de tratamento da água ou promovem produtos secundários indesejáveis, a remoção dos micropoluentes consiste em um grande desafio ambiental.

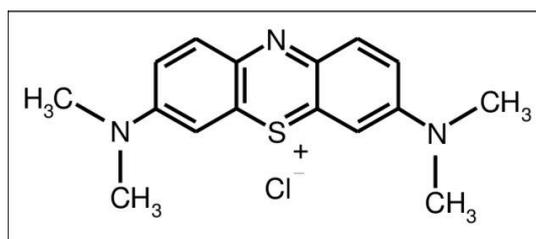
As principais categorias dos poluentes são os corantes e fármacos, em geral [28, 33, 60, 82, 97]. Todavia, os micropoluentes podem ainda ser classificados quanto à sua origem, sendo orgânica ou inorgânica [21, 62]. Dentre os micropoluentes orgânicos, os corantes compreendem uma grande variedade de compostos, os quais são principalmente provenientes das indústrias têxteis, mas também amplamente oriundos de indústrias de cosméticos, papel, plástico, couro e alimentos processados [8, 82, 97]. No que diz respeito à sua composição, os corantes são tidos como compostos aromáticos complexos e insaturados, os quais apresentam características bem definidas de cor, estabilidade química e solubilidade, estes estão categorizados em maior detalhe no trabalho de Julkapi et al (2014) [33, 97].

Mesmo em baixas concentrações, mais da metade destes poluentes podem apresentar índices significativos de toxicidade e carcinogenicidade, além de serem persistentes e bioacumulativos, podendo comprometer o funcionamento dos rins, fígado e sistema nervoso em humanos [33, 34, 82]. Além disto, quando descartados indevidamente em meios aquáticos, os corantes diminuem drasticamente a capacidade de penetração da luz e o índice de oxigênio dissolvido no meio, prejudicando diretamente a atividade fotossintética da flora presente e, conseqüentemente, causando danos à biota local [33, 34, 97]

1.2. Corante azul de metileno

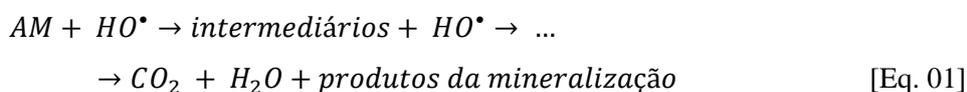
Para estudo da degradação destes corantes, são usualmente utilizadas moléculas-modelo a fim de representar um grupo de compostos de características similares. Um composto comumente utilizado é o azul de metileno (AM), o qual consiste em uma molécula catiônica, isto é, uma molécula que possui potencial positivo. Sua fórmula molecular é $C_{16}H_{18}N_3SCl$, resultando em massa molar aproximada de 319,85 g/mol. Sua estrutura química também está representada na Figura 2 [83]. Além de sua aplicação como corante, o AM é também empregado como agente anti-microbiano e anti-vírus, dentre outras aplicações clínicas fotoinduzidas, as quais são possíveis devido à sua alta absorção do espectro visível, carga positiva de superfície e demais características [13, 54, 90].

Figura 2. Estrutura química da molécula de AM.



Fonte: Sharifi et al., 2018 [83].

A remoção deste corante, por sua vez, pode ocorrer por diferentes mecanismos, como a redução, degradação, adsorção e precipitação, como apontado por Sun e colabores [88]. Dentre estes, o processo de degradação da molécula pode ser representado a partir da Eq. 01 abaixo, tendo-se a degradação por meio de interações sucessivas com radicais hidroxila (HO[•]) [88].



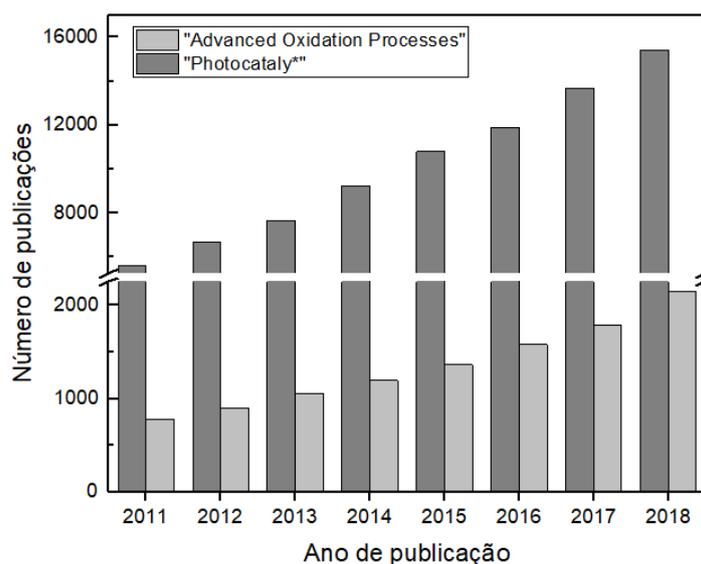
1.3. Processos Oxidativos Avançados

Como alternativa aos processos convencionais de tratamento de água e de efluentes quanto à remoção de corantes e de micropoluentes em geral, são propostos os Processos Oxidativos Avançados (POAs). **Error! Reference source not found.** abaixo apresenta o número crescente de publicações dos últimos 10 anos contendo o termo referente aos POAs em língua inglesa, obtido por meio da plataforma de base de dados aqui utilizada, *Web of Knowledge*, revelando a contínua relevância da pesquisa destes processos.

Os POAs consistem na produção de radicais intermediários altamente reativos e não-seletivos, como os radicais hidroxila (HO[•]), superóxido (O₂^{•-}) e o hidroperoxilo (HO₂[•]), visando a mineralização completa ou majoritária das moléculas poluentes por meio de sucessivas reações de oxidação entre os radicais formados e as moléculas do poluente, formando produtos menos ou não prejudiciais, como CO₂ e H₂O [15, 28, 46, 77]. Os processos de descontaminação que incluem a ozonização em meio alcalino, H₂O₂, Fenton, foto-Fenton e fotocatalise são exemplos de POAs [2, 28, 33, 46, 73]. Estes métodos baseiam-se na formação de radicais hidroxila (HO[•]), os quais são menos seletivos que os demais e, principalmente, agentes extremamente oxidativos devido ao grande potencial de redução de 2,69 eV (vs. NHE), como mostra a Tabela 1 (p. 19) [28, 94]. Todavia, outros radicais reativos também podem ser formados ao longo destes processos, como o radical superóxido (O₂^{•-}) e o hidroperoxila (HO₂[•]), cujos potenciais de formação também estão expostos na Tabela 1 (p. 19).

De modo geral, estes processos são empregados como métodos de tratamentos complementares para a remoção das concentrações remanescentes de poluentes ou como uma etapa preliminar ao tratamento biológico afim de aumentar a biodegradabilidade dos compostos. Todavia, a remoção apenas em baixas concentrações por parte destes processos e a utilização de reagentes usualmente caros nos mesmos [2], aponta para a importância do estudo de materiais de baixo custo. Dentre os POAs supracitados, a fotocatalise heterogênea foi recentemente reconhecida pela Agência de Proteção Ambiental (*Environmental Protection Agency*) como método eficiente para a degradação de poluentes na água e tem sido apontada como uma tecnologia promissora [33], além de possibilitar o uso de diferentes materiais, viabilizando a escolha de materiais de baixo custo e fácil síntese [73]. O aumento expressivo no número de publicações contendo termos com o radical “fotocatali-”, referente às palavras “fotocatalise”, “fotocatalisador” e “fotocatalítico”, como exemplo, também está apresentado na **Error! Reference source not found.**, corroborando o grande interesse e potencial na fotocatalise.

Figura 3. Número de publicações anuais contendo o termo "Processos Oxidativos Avançados" e os termos com o radical "Fotocatali*" em inglês.



Fonte: *Web of Knowledge*, 2019 [83].

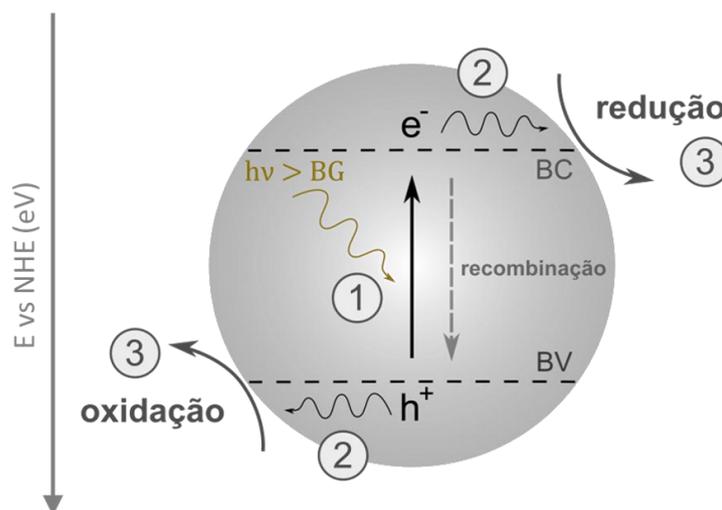
1.4. Conceitos básicos de fotocatalise e fotodegradação de poluentes

Por ser um POA, a remoção de poluentes na fotocatalise ocorre por meio da degradação dos mesmos [26, 46, 80]. Em princípio, tal processo consiste na aceleração ou incitação de reações fotoinduzidas por meio da incidência de luz solar ou artificial. Estas reações comumente ocorrem na superfície de semicondutores fotocatalisadores no meio aquoso, os quais absorvem a energia luminosa recebida, alterando as condições e cinética das reações de degradação presentes [19, 50, 51]. Assim, na superfície do fotocatalisador ocorrem reações de oxirredução, nas quais são

formados radicais altamente reativos e, como produto da interação do fotocatalisador com o meio aquoso, estes radicais formados são capazes de degradar os poluentes presentes no meio [19, 27].

O mecanismo de operação fotocatalítico ocorre em três etapas simples, as quais encontram-se ilustradas na Figura 4: (1) o semicondutor absorve os fótons sobre ele incididos, os quais, tendo energia maior ou igual à energia referente à banda proibida do material (habitualmente referida como energia de *band gap* (E_{BG})), excitam os elétrons (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), deixando potenciais positivos – tipicamente nomeados como lacunas ou buracos (h^+) – na BV; (2) em seguida, estes pares de elétron-lacuna fotogerados podem sofrer recombinação dentro do mesmo material de origem ou migrar para a superfície do material, gerando sítios oxidantes e redutores (3) onde participam de reações redox [14, 61]. Uma vez que ambos, elétrons e lacunas, atingem a superfície, estes podem reagir com as moléculas da água ou com os íons HO^- e produzir radicais redutores ou oxidativos, como os radicais $O_2^{\cdot-}$ e HO^{\cdot} , respectivamente. Tanto os radicais a serem formados, como os próprios elétrons e lacunas requerem um potencial mínimo (caso participem em processos oxidativos) ou um potencial máximo (caso participem em processos redutivos) para sua geração em escala de nível de energia. Deste modo, a formação e participação destes agentes redutivos ou oxidativos no mecanismo fotocatalítico de degradação de poluentes, dependem das posições de banda características do fotocatalisador e das condições do meio em que se encontram, as quais serão expostas em maior detalhe posteriormente.

Figura 4. Representação ilustrativa do mecanismo de fotocatalise de semicondutor em meio aquoso.



Fonte: Próprio autor.

Além do processo de fotodegradação de poluentes, o qual é o foco deste trabalho, outras atividades fotocatalíticas, como a evolução de H_2 e a redução de CO_2 , são também investigadas, contudo, a fotodegradação em meio aquoso consiste em uma das mais conhecidas e abordadas [44, 49, 103]. Tal qual a degradação de compostos orgânicos em geral, o mecanismo de

degradação do AM é efetuado, em sua maioria, por meio das reações com os radicais hidroxila (HO^\bullet) e superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) [12, 72]. Todavia, ainda que em menor frequência, outros radicais redutivos e oxidativos também podem ser formados e podem participar da degradação do poluente ao longo do processo, possuindo cada qual um potencial para formação. A Tabela 1 lista os potenciais de energia necessários para formação de alguns dos radicais mais comuns relativos ao processo de fotocatalise [95]. Assim, o semiconductor a ser utilizado precisa atender aos potenciais de formação dos radicais necessários para a degradação do poluente de estudo, isto é, no caso dos radicais supracitados, possuindo o valor de energia da BV menor que $-0,33\text{ V}$ e a da BC maior que $2,69\text{ V}$, como apresentado na Tabela 1 [95].

Tabela 1. Potenciais padrões para geração de radicais típicos.

| Equação de reação | $E^0(\text{V})$ vs NHE com pH 0 |
|---|---|
| $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g})$ | 0 |
| $\text{O}_2 (\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} (\text{aq})$ | -0,33 |
| $\text{O}_2 (\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^\bullet (\text{aq})$ | -0,05 |
| $\text{O}_2 (\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$ | 0,70 |
| $\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$ | 1,44 |
| $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ | 1,14 |
| $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,76 |
| $2\text{H}_2\text{O} (\text{aq}) + 4\text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 4\text{H}^+$ | 1,23 |
| $\text{OH}^- + \text{h}^+ \rightarrow \text{HO}^\bullet$ | 2,69 |
| $\text{H}_2\text{O} (\text{aq}) + \text{h}^+ \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{H}^+$ | - |
| $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) \rightarrow 2\text{HO}^\bullet$ | - |
| $\text{R} + \text{h}^+ \rightarrow \text{R}^{\bullet+}$ | - |

Fonte: Adaptado de WEN et al., 2017 [95].

1.5. Propriedades dos materiais fotocatalisadores

Diversos semicondutores têm sido explorados como fotocatalisadores, tendo em vista suas excelentes capacidades de degradar os poluentes por completo, ainda que estes estejam em baixas concentrações. Além da eficiência do semiconductor a ser utilizado, devem ser também levados em consideração seu baixo custo, reciclabilidade, composição química pouco ou minimamente prejudicial ao meio ambiente e, principalmente, o uso da luz solar como uma fonte de energia renovável e abundante para sua ativação [28, 33].

De modo geral, para que um semiconductor apresente atividade fotocatalítica significativa, algumas propriedades são necessárias. Há três principais características exigidas, como indicado por Masih et al. [49]: (1) a capacidade de captação e utilização eficientes da energia luminosa, a qual envolve um baixo valor de energia de BG (E_{BG}) para absorção da luz na região do visível e a baixa taxa de recombinação dos elétrons e lacunas fotogerados [29, 49], (2) bem como dispor de posições de bandas de valência (BV) e de condução (BC) apropriadas, a fim de atender aos potenciais mínimos e máximos, respectivamente, para a geração para dos radicais reativos

desejados; e, além destes (3), deve apresentar boa estabilidade química sob condições experimentais [18, 49, 61]. Notoriamente, além destas características exigidas, é de igual modo desejável que os materiais apresentem baixo custo de fabricação [61] e fácil síntese.

Os semicondutores fotocatalíticos são, em sua maioria, formados por óxidos metálicos, sulfetos metálicos, oxissulfetos, oxinitretos ou combinações destes [61]. Contudo, a maioria destes fotocatalisadores podem liberar cátions metálicos no meio reacional, os quais são prejudiciais ao meio ambiente, uma vez que a presença de metais dispersos em meio aquoso pode, não somente contaminar a água e ser bioacumulada na biota, como também alterar as propriedades do fluido, como composição, temperatura e velocidade [3, 9, 52, 84], portanto, além dos requisitos necessários, é significativamente desejável que materiais livres de metais sejam utilizados como fotocatalisadores [106].

Dentre a grande variedade de semicondutores, o dióxido de titânio (TiO_2) pode ser apontado como o fotocatalisador de maior destaque, uma vez que consiste em um material quimicamente estável, amplamente disponível, de fácil síntese, baixo custo e bastante reativo. Entretanto, em sua forma mais comum (anatase), apresenta elevado valor de energia de BG, de aproximadamente 3,2 eV. Este valor de E_{BG} está associado à absorção no ultravioleta (UV) que, por sua vez, corresponde a apenas uma pequena faixa do espectro solar, equivalente a 4% apenas, limitando sua aplicação devido a sua consequente baixa absorção de luz solar [59, 95].

Como alternativa aos fotocatalisadores de elevada E_{BG} , outros semicondutores têm sido explorados na literatura por apresentarem superior atividade no visível, todavia ainda há grandes desafios com relação à alta taxa de recombinação destes materiais [48, 68]. Sendo ainda válido ressaltar que, em sua maioria, são fotocatalisadores à base de metais, como os tantalatos, vanadatos e molibdatos [48]. O que não é desejável, como previamente relatado. Deste modo, a escolha de materiais que satisfaçam as propriedades requeridas e desejáveis, sobretudo de materiais livres de metais, faz-se de notável importância.

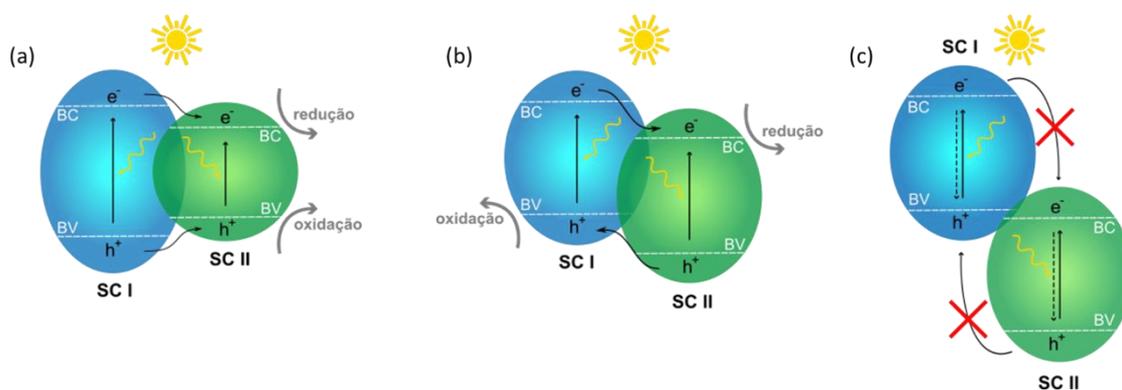
1.6. Heterojunções semicondutoras

É amplamente discutido na literatura que a eficiência de um fotocatalisador é significativamente suprimida quanto maior for sua taxa de recombinação das cargas fotogeradas. Isto porque as cargas que recombinam dentro do material não chegam à superfície do mesmo, onde ocorrem as principais reações, dissipando, assim, a energia luminosa absorvida em forma de calor e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência geral do processo de fotocatalise [42]. Como via de regra, pode-se dizer que a taxa de recombinação dos semicondutores diminui quanto maior for a cristalinidade do material, assim como quanto maior for a área superficial específica [36, 66, 81]. Todavia, muitas outras estratégias têm sido investigadas a fim de reduzir a taxa de

recombinação de cargas dos fotocatalisadores, as quais incluem dopagem ou introdução de defeitos, uso de co-catalisadores e a síntese de heterojunções [61, 95].

Destacando-se a redução da taxa de recombinação através da formação de uma heterojunção, esta, de modo geral, consiste na união de um ou mais semicondutores com um outro material, podendo este ser um outro semiconductor, um metal nobre ou uma estrutura de carbono, a título de exemplo [20, 92]. A heterojunção visa, predominantemente, atenuar o processo de recombinação de cargas, cuja diminuição de taxa se dá a partir das novas possibilidades de interações que os elétrons e lacunas foto gerados tem entre os materiais, uma vez que as heterojunções formam um diagrama de bandas escalonadas. Há duas classificações mais frequentes das heterojunções, as quais são baseadas nos tipos de cargas predominantes nos semicondutores (tipos p-p, p-n e n-n) ou nas posições das bandas (tipos I, II e III) [18, 42]. A Figura 5 ilustra os diferentes tipos de heterojunções formadas, considerando apenas a classificação por posição das bandas entre os materiais.

Figura 5. Ilustração dos diferentes tipos de heterojunções formadas com dois materiais distintos, com base nas posições de bandas: (a) tipo I, (b) tipo II e (c) tipo III. SC: Semiconductor.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5 estão representadas estas possibilidades de interação entre dois semicondutores (SC I e SC II). Na heterojunção tipo I (Figura 5a), tanto os elétrons quanto as lacunas foto geradas do SC I migram para a BC e BV do SC II, respectivamente. No caso da heterojunção tipo II (Figura 5b), enquanto os elétrons do SC I migram para a BC do SC II, as lacunas foto geradas no SC II migram para a BV do SC I, devido ao posicionamento distinto das bandas. Assim, neste caso, cada semiconductor compreende o acúmulo de uma das espécies foto geradas, contribuindo para uma separação mais eficiente destas cargas. Já na heterojunção tipo III (Figura 5c), não há interação entre os elétrons e lacunas foto gerados dos diferentes semicondutores, isto devido ao distanciamento significativo das bandas.

Além das duas classificações mais usuais apontadas, há ainda uma terceira classificação possível, dentro das heterojunções de tipo II, que se dá segundo o tipo de transporte das cargas, incluindo a de tipo II, de fato, como representada acima, e a via esquema Z, também conhecida

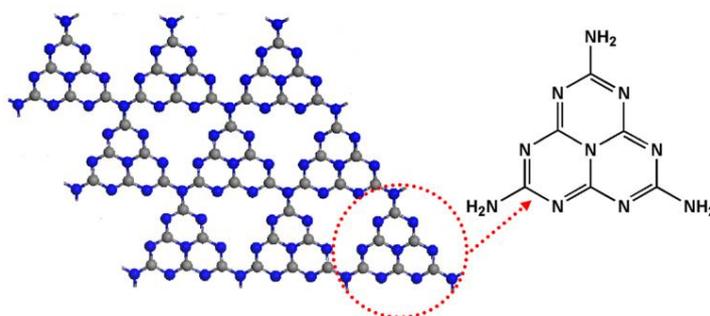
como junção Tandem. Nesta configuração, os e^- foto gerados na BC do SC II tendem a recombinar com os h^+ foto gerados na BV do SC I, possibilitando o isolamento das cargas em potenciais mais reativos [18, 42, 92].

1.7. Nitreto de carbono grafítico

Dentre os fotocatalisadores livres de metais, foi observado que, desde os estudos pioneiros de Wang et al. em 2009 [93], o nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) tem atraído a atenção de muitos pesquisadores e tem sido notoriamente empregado em ambas as atividades catalíticas de fotodegradação de poluentes e de evolução de H_2 [49]. A Figura 7 indica o número de publicações contendo os termos referentes aos catalisadores aqui utilizados nos últimos 10 anos, bem como estes termos em conjunto com as palavras relativas à fotocatalise e da heterojunção posteriormente proposta.

O $g-C_3N_4$ é um semiconductor livre de metais, com boa estabilidade físico-química, baixo custo e que pode ser sintetizado a partir de uma variedade de precursores [49, 102]. A toxicidade deste material quanto à atividade de larvas e bactérias em meio aquoso, como *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* e *B. subtilis* por exemplo, foi apontada com índice de letalidade insignificante [85]. Sua estrutura nomeadamente grafítica faz referência à estrutura do grafeno, sendo usualmente representada pela estrutura bidimensional heptzina (tri-s-triazina), como na Figura 6 abaixo. Além destes fatores, o material apresenta E_{BG} entre 2,70 eV e 2,87 eV [102], sendo esta E_{BG} relativamente média-alta e associado à parcial atividade do material na luz visível (aproximadamente entre 400-700 nm), uma vez que tais energias estão associadas a comprimentos de onda aproximados em 459 nm e 432 nm, respectivamente. Além disso, há outros desafios relevantes em sua utilização, os quais consistem em sua baixa eficiência de separação dos pares elétron-lacuna foto gerados, alta taxa de recombinação e número insuficiente de sítios ativos [95].

Figura 6. Representação ilustrativa da estrutura cristalográfica tri-s-triazina do $g-C_3N_4$.

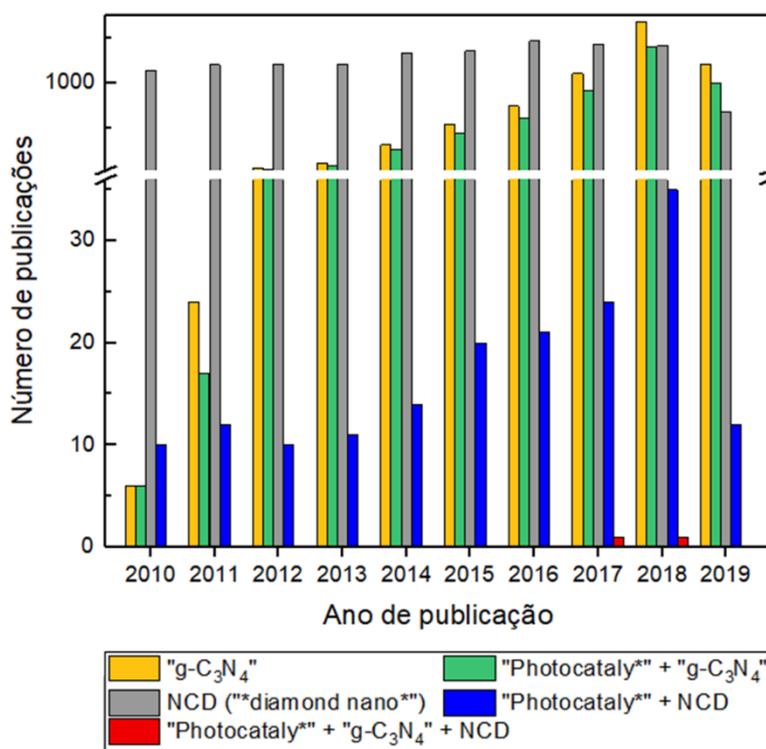


Fonte: Cao, Yu, 2014 [10].

1.8. Nanocristais de diamante e a heterojunção g-C₃N₄/NCD

Com relação à eficiência quanto à separação de cargas, os nanocristais de diamante (NCD), por outro lado, possuem grande capacidade de operar com sítios ativos para ambas as reações de oxidação e redução, devido à alta mobilidade de cargas e à possibilidade de estados *intragap* causados por defeitos na superfície dos cristais e por ligações não-saturadas [1, 100]. No entanto, mesmo que o NCD não apresente atividade fotocatalítica por causa de seu elevado valor de energia de BG, de aproximadamente 5,4 eV, o NCD é um material livre de metal que apresenta grande capacidade de adsorção, além de apresentar menor custo que os materiais de platina amplamente utilizados. O material também apresenta baixa ou nula citotoxicidade [63, 79, 104]. Com isto, o NCD, juntamente com os compósitos à base de grafeno, tem sido reconhecido como um material de destaque em fotocatalise [67]. Em comparação a outros catalisadores, são relativamente poucos ainda os trabalhos com aplicações de NCD em atividades fotocatalíticas de degradação de poluentes [35, 67, 76, 112], como mostra a Figura 7 e raros têm explorado a heterojunção do NCD com o g-C₃N₄ [24, 87, 112], como indicado em cor vermelha na Figura 7. De fato, apenas cerca de 5 trabalhos foram encontrados, os quais fazem uso de ambos os catalisadores, assemelham-se ao aqui proposto em termos de aplicações em fotocatalise.

Figura 7. Número de publicações anuais contendo os termos referentes aos catalisadores utilizados e destes em conjunto com os termos com o radical da palavra “Fotocatali*” em inglês.



Fonte: *Web of Knowledge*, 2019 [83].

Um destes trabalhos, desenvolvido por Su et al. [87], sintetizou a ureia a partir da melamina e preparou os híbridos com os NCDs por meio de um método simples composto por maceração e calcinação a 580°C. Neste trabalho, a eficiência dos fotocatalisadores foram avaliados frente à geração de H₂, não para a degradação de poluentes, como aqui proposto. As proporções em massa de NCD variaram entre 4% e 30% (m/m), sendo que a heterojunção contendo 10% (m/m) de NCD apresentou resultados de aproximadamente 5,6 vezes melhores quando comparados com o desempenho da amostra de g-C₃N₄ pura. A melhoria no desempenho fotocatalítico foi atribuída à formação de heterojunção do tipo II e à considerável diferença no índice de refração dos materiais que proporcionou o maior espalhamento da luz na interface da junção e a consequente absorção mais eficiente por parte do g-C₃N₄.

No trabalho de Haleem et al. [24], também voltado à produção de H₂, a preparação das heterojunções se deu a partir da inserção de massa adequada de NCD, em diferentes proporções, na ureia solubilizada em água deionizada (DI), sendo esta mistura levada a 550°C. A proporção em massa de NCD variou entre 0,2% (m/m) e 40% (m/m), sendo que a heterojunção com 0,4% (m/m) apresentou aumento aproximado de 50% no desempenho fotocatalítico de evolução de H₂, comparado ao g-C₃N₄. O melhor desempenho foi atribuído à melhor transferência de carga nesta amostra, bem como à baixa taxa de recombinação e à maior área superficial encontradas nesta amostra.

Visando a aplicação da heterojunção para o processo fotocatalítico de degradação de poluentes, destaca-se o trabalho de Zhou et al. [112] que sintetizou a junção por método solvotermal a 150°C e avaliou a eficiência referente à degradação fotocatalítica do corante AM. A síntese das amostras foi preparada em solução de N-dimetilformamida (DMF), com proporções em massa de NCD iguais a 9%, 33%, 43% e 50%. Dentre estas, o melhor desempenho fotocatalítico e de capacidade de adsorção foi observado na amostra contendo 33%, os quais foram fundamentados na maior absorção de luz, maior densidade de corrente e maior área superficial encontradas.

Neste contexto, frente à demanda em utilizar materiais sustentáveis para a degradação de poluentes na água, é aqui proposta a síntese e caracterização da heterojunção dos materiais g-C₃N₄ e NCD – ambos livres de metais – como fotocatalisadores sustentáveis e alternativos. Sendo a escolha do g-C₃N₄ baseada em seu amplo, recente e crescente desempenho em atividades fotocatalíticas, sobretudo em fotodegradação de poluentes, bem como em sua boa estabilidade físico-química, baixo custo, fácil síntese e propriedades ópticas que permitem sua atividade no espectro visível da radiação solar. Por sua vez, o NCD foi empregado devido à sua alta capacidade de adsorção, sendo menos oneroso que a renomada platina. Portanto, as heterojunções de g-C₃N₄

e NCD foram preparadas, caracterizadas e avaliadas em termos de suas atividades fotocatalíticas concernentes à fotodegradação da molécula-modelo do corante AM.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho propõe a obtenção de heterojunções semicondutoras livres de metais, formadas entre nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) e nanocristais de diamante (NCD), utilizando duas metodologias de preparação distintas, bem como investigar suas atividades fotocatalíticas para a degradação do corante azul de metileno (AM).

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Sintetizar nanofolhas de nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$);
- Preparar heterojunções de $g-C_3N_4$ /NCD em diferentes proporções de NCD por meio de dois diferentes métodos, a saber: por impregnação física e por adição de NCD *in-situ* durante a síntese do $g-C_3N_4$;
- Caracterizar e estudar as propriedades físicas e químicas dos materiais obtidos;
- Estudar a atividade fotocatalítica dos materiais frente à fotodegradação do AM;
- Avaliar a influência do processo de preparação das heterojunções no desempenho fotocatalítico;
- Compreender a contribuição das diferentes espécies ativas na degradação do AM, utilizando diferentes agentes sequestradores de radicais;
- Propor um mecanismo eletrônico para a heterojunção formada.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

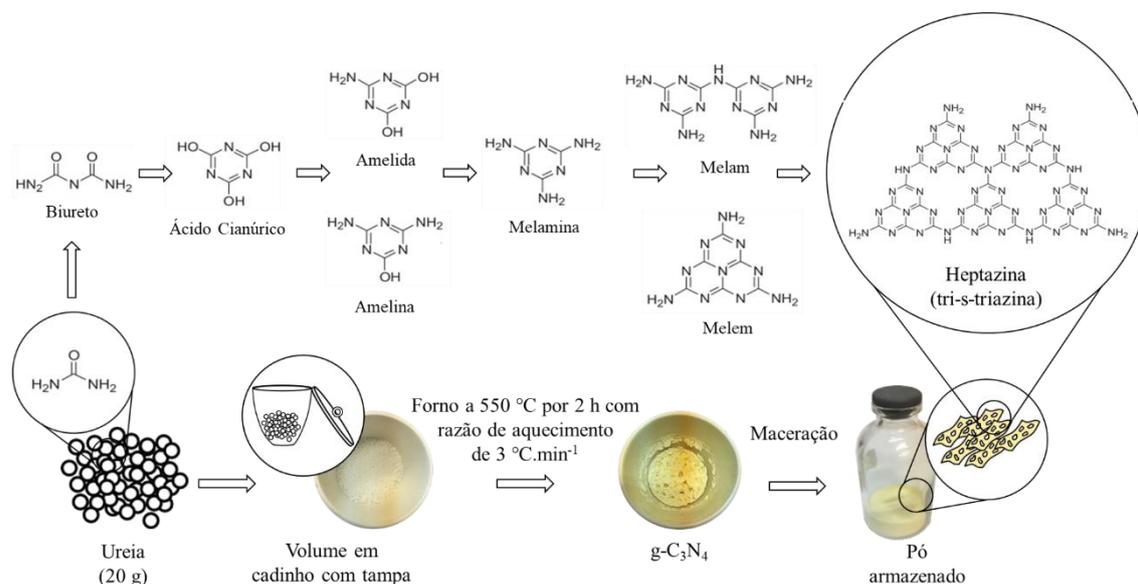
Nesta sessão, os procedimentos relativos à preparação das amostras puras e heterojunções propostas por ambas as metodologias estão descritas, bem como os métodos de caracterização e instrumentação utilizados para estudo dos materiais, suas propriedades e desempenhos fotocatalíticos.

3.1. Obtenção e preparação das amostras puras

3.1.1. Preparação do nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄)

A ureia P.A (99,49% de pureza), como precursora par obtenção do nitreto de carbono, foi adquirida comercialmente da marca *Neon*, sem posterior tratamento físico ou químico. O processo de síntese convencional por método de decomposição térmica foi fundamentado no trabalho de Yang et al. [101], sendo adaptado com base nos resultados obtidos por Zheng et al. [109]. Sendo assim, 20 g de ureia foram pesados e transferidos para um cadinho de porcelana com tampa e termicamente tratadas a 550 °C por 2 h em forno mufla, utilizando uma razão de aquecimento de 3 °C min⁻¹, partindo-se da temperatura ambiente. Após resfriamento natural, o material sintetizado por decomposição térmica foi macerado, obtendo-se um pó homogêneo de cor amarela clara, como esperado. A massa final obtida foi, em média, igual a 0,880 g, correspondendo a um rendimento de aproximadamente 4,4% da massa inicial do precursor. A Figura 8 exemplifica o fluxograma do processo de síntese descrito, bem como uma ilustração de rota sintética de formação do g-C₃N₄ e as imagens das amostras de ureia e g-C₃N₄ sintetizados após tratamento térmico.

Figura 8. Fluxograma do procedimento padrão de síntese do g-C₃N₄, com ilustração esquemática da rota química de formação de estruturas grafíticas tri-s-triazina do g-C₃N₄ sintetizado a partir da ureia.



Fonte: Adaptado de Zheng et al., (2017) [109].

3.1.2. Obtenção dos nanocristais de diamante (NCD)

Os nanocristais de diamante (99,9% de pureza) utilizados neste trabalho foram obtidos comercialmente, sendo provenientes da indústria *NaBond Technologies Co. Limited*, sem posterior purificação ou qualquer outro tratamento físico ou químico.

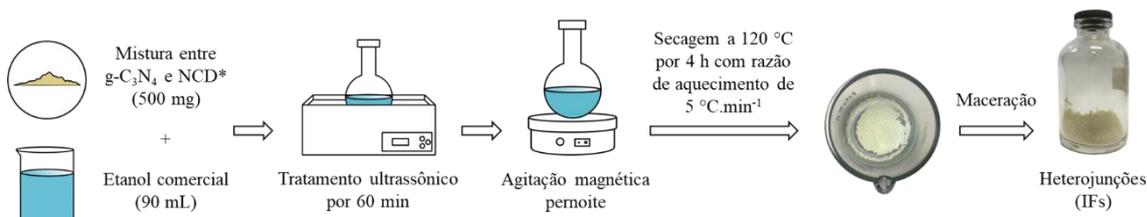
3.2. Preparação das heterojunções

As heterojunções foram obtidas por duas diferentes metodologias: impregnação física e síntese *in situ*. Resumidamente, a impregnação física foi baseada na agitação das amostras puras em solução, com posterior secagem, sem tratamento térmico, resultando nas amostras denominadas como IF. Já as amostras sintetizadas por rota de síntese *in situ* (IS), foram obtidas ao acrescentar o NCD na síntese no g-C₃N₄ supramencionada. Ambas as metodologias estão detalhadas a seguir.

3.2.1. Preparação das heterojunções g-C₃N₄/NCD por impregnação física (IF)

Para preparo das heterojunções por impregnação física, massas das amostras puras de g-C₃N₄ e de NCD, em diferentes proporções, como indicado na Figura 9, foram inseridas em um balão volumétrico contendo 90 mL de etanol comercial (92,8% de pureza, da marca Santa Cruz). As quantidades de massa nas diferentes proporções propostas foram calculadas, visando a obtenção de massa aproximada de 500 mg de fotocatalisador no final do processo. Após 60 min de tratamento ultrassônico, a mistura foi mantida sob agitação magnética por aproximadamente 12 h. Em seguida, o conteúdo foi transferido para um béquer para secagem na mufla a 120 °C por 4 h com razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Por fim, a massa restante foi macerada e armazenada. O fluxograma apresentado na Figura 9 ilustra a preparação das heterojunções.

Figura 9. Fluxograma do procedimento padrão de preparação das heterojunções do tipo g-C₃N₄/NCD por impregnação física (IF). (*) A quantidade de amostra misturada total, para preparo do fotocatalisador, consiste na soma das quantias de g-C₃N₄ e NCD conforme proporção em massa indicados na Tabela 2.



Fonte: Próprio autor.

As amostras foram então nomeadas com o prefixo 'IF', fazendo alusão a este método, seguido de numeração referente à porcentagem de NCD com relação à massa total de fotocatalisador utilizado (500 mg), sendo nominalmente: 0,5 %, 1,0 % e 5,0 %. As nomenclaturas estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2. Nomenclaturas das amostras preparadas por método de impregnação física, segundo proporções nominais de NCD (% m) e os valores em massa correspondentes utilizados para síntese.

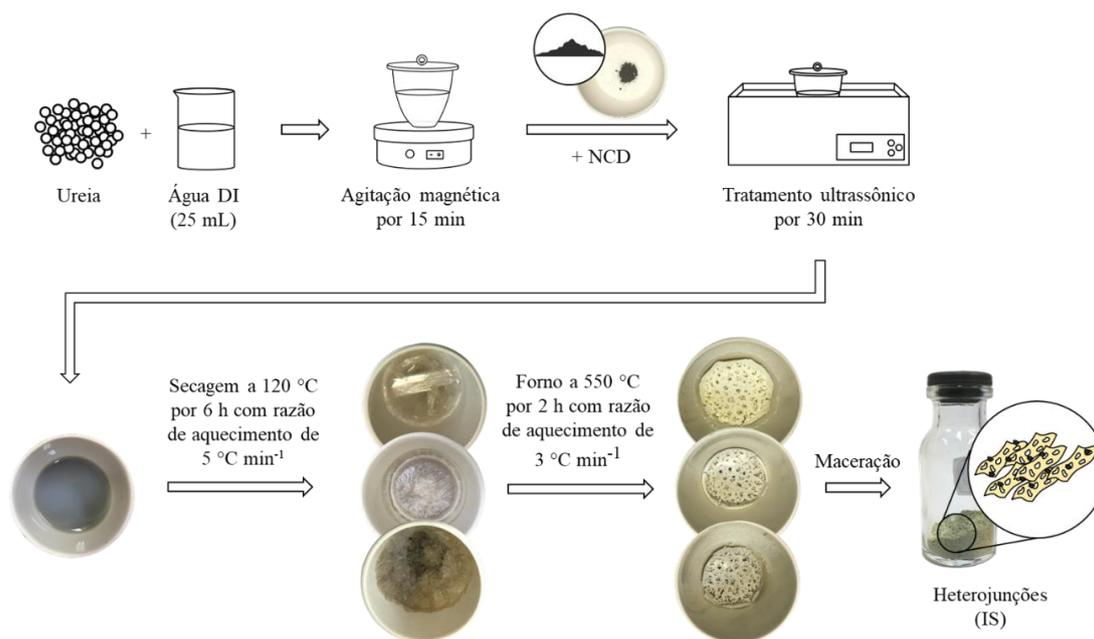
| Amostra | NCD | | g-C ₃ N ₄ | |
|---------|----------------|------------|---------------------------------|------------|
| | Proporção (%m) | Massa (mg) | Proporção (%m) | Massa (mg) |
| IF-05 | 0,5 | 2,5 | 99,5 | 497,5 |
| IF-1 | 1,0 | 5,0 | 99,0 | 495,0 |
| IF-5 | 5,0 | 25,0 | 95,0 | 475,0 |

Fonte: Próprio autor.

3.2.2. Síntese *in situ* (IS) das heterojunções g-C₃N₄/NCD

A metodologia de preparo das amostras aqui adotada tem base no trabalho de Haleem et al. [24], todavia, com adaptações correspondentes à variação das concentrações individuais dos precursores e à correlação com a síntese do g-C₃N₄ supramencionada. Portanto, as heterojunções foram preparadas a partir da solubilização da ureia em 25 mL de água deionizada (DI), em um cadinho de porcelana, por 15 minutos sob agitação magnética. Em seguida, a massa de NCD foi adicionada à solução e a mistura foi submetida a tratamento ultrassônico por 30 min. Feito isto, as soluções foram secas a 120 °C por 6 h, com razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, em cadinho sem tampa. Após secagem, foi realizado o tratamento térmico utilizando parâmetros idênticos aos da síntese do g-C₃N₄, isto é, a 550 °C por 2 h, com razão de aquecimento de 3 °C min⁻¹. Por fim, as amostras foram maceradas e armazenadas. O fluxograma apresentado na Figura 10 abaixo ilustra a preparação das heterojunções por este método.

Figura 10. Fluxograma do procedimento padrão de síntese das heterojunções g-C₃N₄/NCD pela metodologia IS.



Fonte: Próprio autor.

As quantidades de ureia e NCD foram variadas conforme a porcentagem final em massa desejada de $g-C_3N_4$ e NCD, respectivamente, estimando-se a obtenção de 750 mg para cada fotocatalisador. Conforme síntese anterior, o rendimento do nitreto de carbono foi de aproximadamente 4,4%. Já para o NCD, a massa final dos mesmos após 2 h de tratamento térmico a 550 °C foi estimada a partir da taxa de perda de massa obtidos por análise termogravimétrica (TG). Isto, presumindo-se que a amônia produzida pela ureia no processo de formação do nitreto limita o processo de oxidação dos cristais ao reduzir o contato destes com o oxigênio inicialmente presente no cadinho. Posto isto, as amostras foram nomeadas conforme a quantidade de massa de NCD adicionada, nominalmente: 1,0 %, 5,0 % e 10,0 %. Todas estas nomenclaturas estão também resumidas na Tabela 3.

Tabela 3. Nomenclaturas das amostras preparadas por método *in situ*, segundo proporções nominais de NCD (% m) e os valores em massa correspondentes utilizados para síntese.

| Amostra | NCD | | g-C ₃ N ₄ | |
|---------|----------------|-----------|---------------------------------|-----------|
| | Proporção (%m) | Massa (g) | Proporção (%m) | Massa (g) |
| IS-1 | 1,0 | 0,0086 | 99,0 | 17,0480 |
| IS-5 | 5,0 | 0,0043 | 95,0 | 16,3592 |
| IS-10 | 10,0 | 0,0865 | 90,0 | 15,4982 |

Fonte: Próprio autor.

Analogamente ao cálculo feito para o nitreto, os rendimentos aproximados observados para as amostras IS-05, IS-1 e IS-5 foram de 3,0 %, 2,3 % e 1,9 %, respectivamente.

3.2.3. Preparação da amostra adicional MIX-5

Como teste adicional, a título de comparação de desempenho das amostras na fotodegradação, uma nova amostra, nomeada como MIX-5, foi preparada e avaliada em termos de sua eficiência fotocatalítica, sob mesmas condições de teste. Esta nova amostra consistiu em uma mistura simples das amostras individuais de $g-C_3N_4$ e NCD em pó em proporção idêntica às amostras IF-5 e IS-5, isto é, com 5% nominais de NCD em massa. Neste caso, não foram realizados tratamentos ou fornecimento de condição adicional favorável à formação de uma junção física entre ambos os semicondutores. O propósito da preparação desta amostra e comparação de seu desempenho fotocatalítico foi avaliar a eficácia das metodologias de preparação IF e IS quanto à sinergia atingida entre o $g-C_3N_4$ e NCD na atividade fotocatalítica, isto é, se houve, de fato, melhorias no desempenho fotocatalítico das junções ou se, por outro lado, ambos os materiais desempenharam suas atividades de adsorção e de fotodegradação individualmente ao longo dos testes.

3.3. Métodos de caracterização

As propriedades térmicas e concentrações reais de NCD dos materiais foram estimadas por meio da Análise Termogravimétrica (TG) e da Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV), em conjunto com a observação da derivada da curva de TG (DTG). Para o estudo das propriedades morfológicas e estruturais das heterojunções g-C₃N₄/NCD, foram empregadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios X (DRX), respectivamente. A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) foi empregada com a finalidade de indicar os grupos funcionais presentes e suas ligações químicas e a carga superficial das amostras foi estimada por meio de medidas de Potencial Zeta (PZ). Ademais, a técnica de Espectroscopia de Reflectância Difusa no ultravioleta e visível (DRS-UV-Vis) foi explorada para obtenção das propriedades ópticas dos fotocatalisadores, incluindo as estimativas dos perfis de absorção de luz e valores de E_{BG} óptico dos materiais. Nesta seção, são descritos mais detalhadamente cada um dos métodos, bem como os equipamentos e parâmetros utilizados.

3.3.1. Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial (TGA-DSC)

Em análises térmicas, uma grandeza ou característica da amostra é monitorada durante seu aquecimento ao longo do tempo e/ou temperatura. Aqui, as técnicas de Análise Termogravimétrica (TG) e a Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV) são empregadas simultaneamente, em atmosfera controlada, proporcionando assim a medição da massa e da variação de entalpia das amostras com relação à temperatura e ao tempo, respectivamente. Por meio da TG, é possível identificar as mudanças de massa da amostra, que podem ocorrer por meio dos processos de evaporação, desidratação, decomposição e oxidação [56].

As concentrações em massa de NCD das heterojunções preparadas também podem ser estimadas por meio desta técnica. Para isto, o valor de temperatura onde o g-C₃N₄ perde toda sua massa é observado por meio de sua curva termogravimétrica e é então adotado como temperatura de referência (t_R) para cálculo. Nesta temperatura, são também observados os valores de porcentagem de massa correspondentes a cada uma das amostras contendo NCD em suas respectivas curvas de TG. Uma vez que a massa de g-C₃N₄ é considerada nula nesta temperatura, os valores obtidos hipoteticamente correspondem somente à massa de NCD presente na amostra, sendo então divididos pelo valor remanescente de NCD encontrado em sua curva de TG nesta mesma temperatura. Sendo assim, as proporções em massa de NCD nas amostras são estimadas conforme a Eq. 02 abaixo.

$$\text{Massa de NCD estimada na amostra (\%m)} = \frac{\text{Massa de amostra em } t_R (\%m)}{\text{Massa de NCD em } t_R (\%m)} \times 100 \text{ (Eq. 02)}$$

Ainda, a fim de identificar com maior precisão os valores de temperaturas aonde ocorrem os eventos térmicos, bem como as taxas de crescimento e decrescimento da temperatura ao longo do tempo, foram também avaliadas as derivadas das curvas de TG (DTG) [56].

No tocante ao DSC, são determinadas as variações de entalpia dadas pelas alterações de fluxo de calor, as quais também podem indicar as mudanças de fase do material [56]. Para esta análise, as configurações do aparelho aqui utilizadas designam que os picos com concavidade voltada para cima indicam processos exotérmicos, enquanto as de concavidade para baixo correspondem a processos endotérmicos.

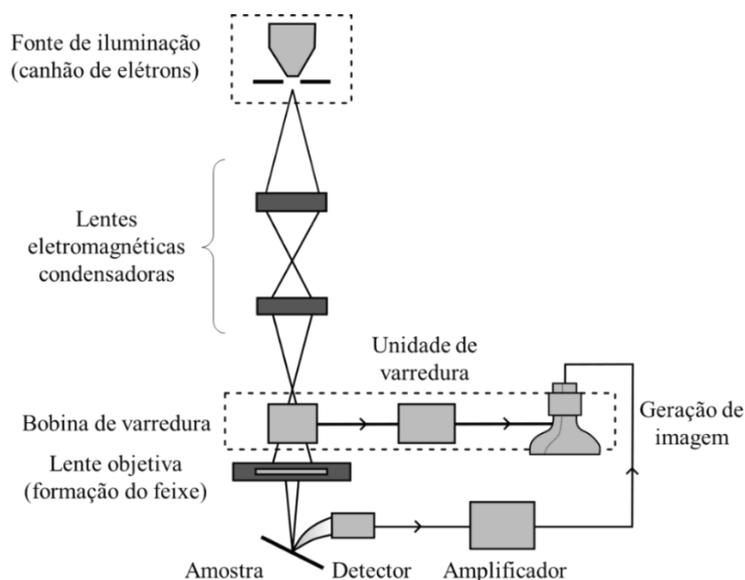
O analisador térmico utilizado foi o *Netzsch* (STA 449 F3 Jupiter). Este analisador foi configurado para coletas de dados simultânea de ambas as análises TG e CDV dentro da faixa de 25 °C até 900 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em intervalos de 1 °C por medida, em atmosferas inerte (N₂) e de ar sintético.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Analogamente aos microscópios ópticos, que ampliam as imagens por meio de uma fonte de iluminação e de lentes de ampliação, os microscópios eletrônicos fazem uso de um canhão de elétrons e de lentes eletromagnéticas. Em um microscópio eletrônico de varredura, os elétrons emitidos pelo canhão de elétrons são acelerados e convergidos ao longo da coluna do aparelho por meio de um conjunto de lentes eletromagnéticas condensadoras e com pequenas aberturas, formando um feixe que varre a amostra, o qual é controlado pela unidade de varredura e corrigido por meio da bobina de varredura, que faz ajustes quanto à intensidade das lentes e à quantidade de corrente aplicada. Uma vez que o feixe incide sobre a amostra, são por ela emitidos elétrons com grande índice de espalhamento, os quais são recebidos pelo detector, ampliados, e transformados em sinais elétricos para formação da imagem [32, 47]. A Figura 11 abaixo mostra o esquema simplificado dos componentes e funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura.

Para realizar as análises de MEV, as amostras obtidas em pó foram inicialmente dispersas em álcool isopropílico em um tubo de centrifugação do tipo *ependorf*®, sob tratamento ultrassônico durante 5 minutos e, posteriormente, gotejadas em placas de silício fixadas no porta-amostras (*stub*). Para amostras não condutoras, como as deste estudo, é feita a deposição de uma fina camada de ouro pela técnica de *sputtering* por 5 min, com o objetivo de melhorar a condução elétrica nas amostras, por meio do equipamento *Desk III*, da marca *Denton Vacuum LLC*. Após este procedimento, as morfologias dos materiais foram analisadas através o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6380 LV, o qual está localizado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (MULTILAM-UFMS).

Figura 11. Representação ilustrativa do funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura para obtenção de micrografias por MEV.



Fonte: Próprio autor.

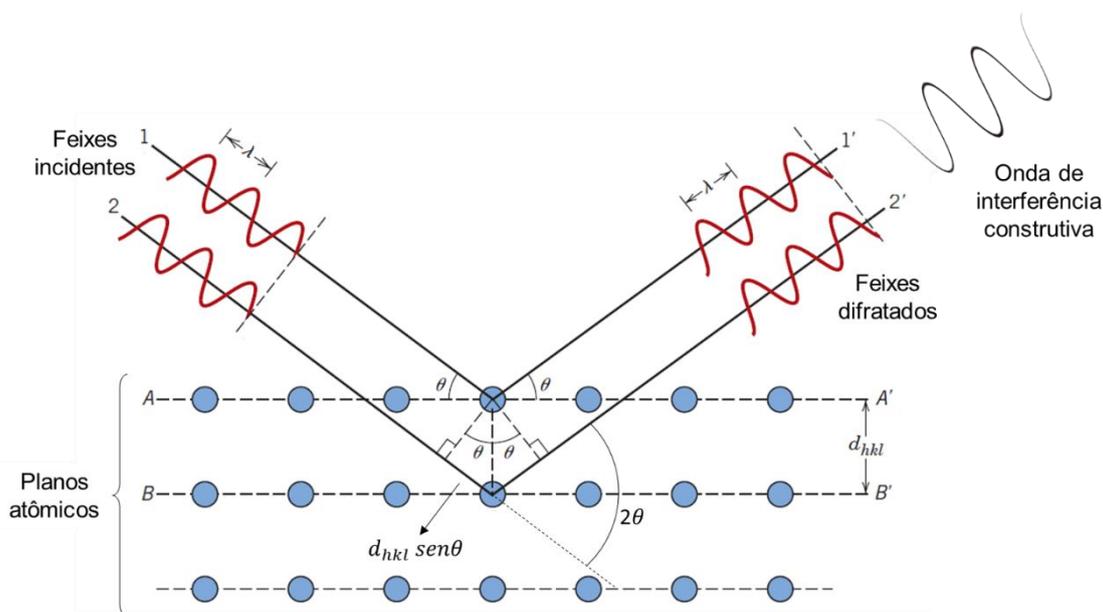
3.3.3. Difração de Raios X (DRX)

A estrutura cristalina de um material, concernente à identificação dos planos cristalinos (e suas respectivas distâncias interplanares), pode ser determinada por meio do fenômeno da difração de raios X. Isto devido ao fato que, quando uma onda eletromagnética monocromática incide sobre uma amostra contendo uma série de obstáculos regularmente espaçados (rede de difração), cujas distâncias são comparáveis ao comprimento de onda incidido, em termos de magnitude, é possível verificar o fenômeno da difração, isto é, quando os feixes são difratados em todas as direções. Portanto, a fim de que a rede cristalina da amostra, com átomos regularmente espaçados na ordem de alguns angstroms, funcione como uma rede de difração, a fonte de ondas eletromagnéticas empregada deve apresentar comprimento de onda menor que tal espaçamento, compreendendo, assim, a faixa espectral dos raios X. Uma vez difratados, os feixes que atingem os átomos da estrutura em planos paralelos distintos, por ocasião da presença de estrutura cristalina, resultam em feixes difratados de mesma direção, os quais podem sofrer interferência construtiva (como exemplificado na Figura 12) e apresentar maior intensidade ou, também, sofrer interferência destrutiva entre si, anulando a intensidade da onda. As ondas e suas intensidades são medidas pelo detector para cada ângulo de incidência aplicado. A identificação de picos, causados pela maior intensidade das ondas construtivas, indica a existência de determinado plano cristalino em dado ângulo. Para tal, a relação dada pela lei de Bragg descrita abaixo na Eq. 03 deve ser satisfeita, sendo n um número inteiro [9].

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Eq. 03})$$

Em que n corresponde à ordem de reflexão, equivalente à diferença entre as distâncias percorridas pelos dois feixes incididos na amostra, λ refere-se ao comprimento de onda da fonte de raios X, d_{hkl} é a distância entre os planos cristalinos da amostra e θ é o ângulo de incidência do feixe com relação ao plano de átomos. A Figura 12 ilustra o fenômeno da difração de raios X nos planos atômicos de uma amostra cristalina, resultando em um sinal a partir da onda de interferência construtiva formada, sendo satisfeita a lei de Bragg. Sendo assim, como resultado da caracterização, é obtido um difratograma, com picos característicos relativos a cada material e sua estrutura cristalina, donde também é possível obter a distância interplanar, por meio da mesma Eq. 03 supracitada (p. 32). Todavia, vale ressaltar que a lei de Bragg é uma condição necessária, mas não suficiente para a identificação da estrutura cristalina, uma vez que os átomos situados em outras posições que não nos vértices da célula unitária, podem difratar os feixes defasados, interferindo na leitura do detector, podendo ocasionar na omissão de alguns picos no difratograma resultante [9].

Figura 12. Ilustração do fenômeno de difração de raios X sobre amostra cristalina, satisfazendo a lei de Bragg.



Fonte: Adaptado de Callister Jr, Retwisch, 2009 [9].

Para este estudo, as amostras foram analisadas por um difratômetro de raios X da marca *Shimadzu*, modelo XRD-6100, localizado no Laboratório de Metalurgia do Instituto Federal de Mato Grosso do Sul (IFMS) no Campus Corumbá-MS. O equipamento foi operado com tensão de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA. A varredura 2θ foi feita entre 5° e 85° , com velocidade de $2,0000^\circ \text{ min}^{-1}$, passo de $0,05^\circ$ e tempo de aquisição igual a 5,0 segundos. As amostras IS, diferentemente das demais, foram analisadas com o emprego de vaselina sólida como resina de suporte, a qual é utilizada em condições de quantidade insuficiente de amostra. A fonte de radiação aqui utilizada foi de cobalto (Co $K\alpha$). Todavia, como a fonte de cobre (Cu $K\alpha$) é a mais

usualmente abordada na literatura, a obtenção de um difratograma adaptado, a título de comparação com aqueles reportados na literatura, foi realizada a partir da Eq. 04 abaixo, que consiste em uma adaptação da lei de Bragg (Eq. 03, p. 32), considerando-se que os valores de d_{hkl} e n invariavam para diferentes fontes de radiação.

$$\text{sen}(2\theta)_{em \lambda_{Cu}} = \frac{n \lambda_{Cu}}{2 d_{hkl}} = \frac{n \lambda_{Cu}}{2} \times \frac{2 \text{sen}(2\theta)}{n \lambda_{Co}} = \text{sen}(2\theta) \times \frac{\lambda_{Cu}}{\lambda_{Co}} \quad (\text{Eq. 04})$$

Sendo assim, os comprimentos de onda concernentes a ambas as fontes foram adotados como sendo $\lambda_{Cu} = 1,544390 \text{ \AA}$ e $\lambda_{Co} = 1,792850 \text{ \AA}$, conforme reportado no trabalho de Barden [4]. Por fim, feitas as adaptações, os difratogramas foram restringidos e apresentados dentro do intervalo de 10° a 70° .

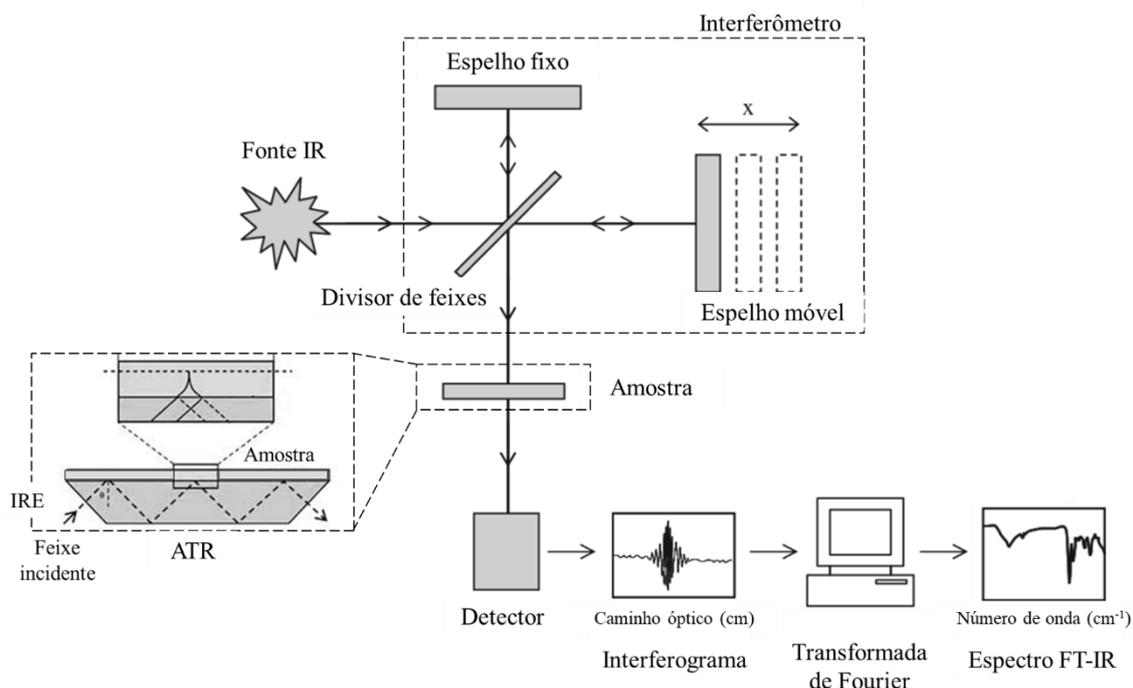
3.3.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Por meio da espectroscopia FT-IR é possível identificar os grupos funcionais presentes nas amostras. Isto é possível devido à interação da onda eletromagnética com a matéria, que ocorre quando há a incidência de radiação infravermelha (IR) sobre as moléculas fazendo com que estas, por sua vez, recebam energia suficiente para vibrar ou rotacionar. Os modos de vibração mais comuns são: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, balanço, dobramento e torção. Estes movimentos são característicos de cada grupo funcional presente na amostra, apresentando um determinado pico ou banda, específicos em um dado comprimento de onda ou faixa bem definida, podendo, assim, serem identificados nos espectros obtidos a partir das amostras [23, 86]. Em princípio, o espectro infravermelho é usualmente subdividido em IR distante (número de onda menor que 400 cm^{-1}), IR médio (número de onda entre 4000 e 400 cm^{-1}) e IR próximo (número de onda entre 13000 e 4000 cm^{-1}), sendo a região de escopo do FT-IR a do IR médio [86].

A Figura 13 ilustra o esquema de funcionamento do equipamento de FT-IR utilizado. Inicialmente, o feixe de radiação IR emitida pela fonte IR é fracionado em dois ao passar por um divisor de feixes. Um dos feixes é refletido por um espelho fixo, enquanto o outro o é por um espelho móvel. A diferença de caminho óptico causa uma defasagem entre os feixes agora combinados e direcionados à amostra. A técnica aqui empregada fez uso do acessório ATR (*Attenuated Total Reflection*), que requer pouco ou nenhum preparo de amostras. Nesta técnica, uma amostra é colocada sobre um elemento de reflexão interna (IRE), comumente referido como “cristal”, sobre o qual a amostra é disposta e levemente pressionada. O feixe então transcorrido por um interferômetro é incidido na parte inferior do IRE. O IRE é composto de um material que não absorve na região do IR, fazendo com que o feixe incidido seja continuamente refletido em seu interior e, a cada contato com a amostra em sua extremidade superior, parte do comprimento de onda é absorvido por ela para algum modo de vibração, reduzindo assim a intensidade final do

feixe. Assim, após incidências na amostra, os valores de intensidade do feixe são então detectados e representados como um interferograma resultante da soma das diferentes ondas detectadas, o qual é convertido em um espectro em unidades de transmitância em função do número de onda, o que se dá por meio da transformada de Fourier, a qual leva o nome da técnica [23, 86].

Figura 13. Esquema representativo do funcionamento de um espectrofotômetro de infravermelho (IR) por transformada de Fourier com uso de ATR.



Fonte: Adaptado de Mojet et al. (2010) e Ojeda e Dittrich (2012) [55, 65].

As amostras em pó foram, portanto, diretamente inseridas no porta amostras do Espectrofotômetro Spectrum 100 da marca *Perkin Elmer* equipado com acessório ATR, localizado no Laboratório de Óptica e Fotônica da UFMS. O aparelho foi configurado para 20 varreduras por amostra, com leitura dentro do intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} .

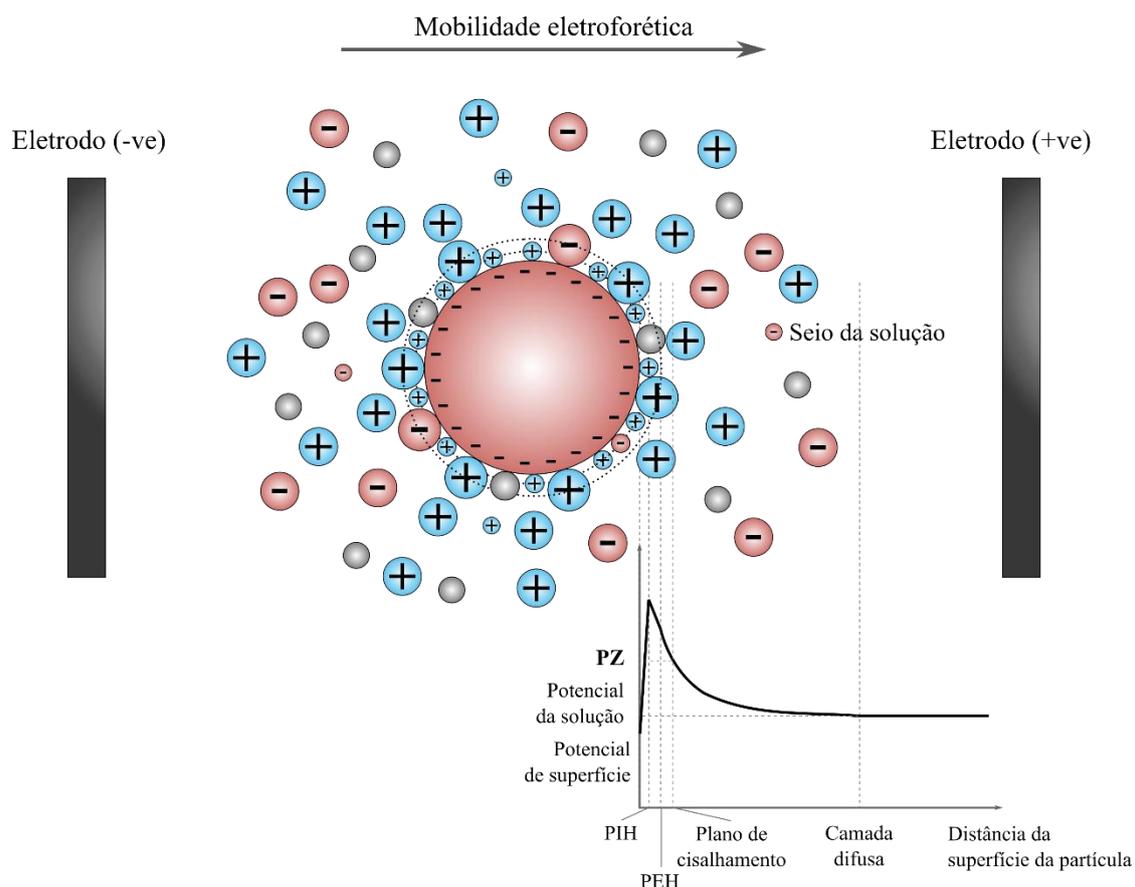
3.3.5. Potencial Zeta (PZ)

Visto que a carga de superfície das partículas não pode ser diretamente medida, o Potencial Zeta (PZ), também conhecido como potencial eletrocinético, é então utilizado como referência para indicar o potencial associado à superfície das partículas, bem como para estipular a estabilidade das mesmas em meio aquoso. Uma vez imerso em solução, o material dotado de determinada carga majoritariamente interage, por ligações de Van der Waals, com íons (solvatados ou não) de carga oposta presentes no meio, adsorvendo-os e criando uma camada em torno da superfície, conhecida como camada de Stern. Dentro desta camada, ainda há dois limites importantes para entendimento dos potenciais envolvidos: o Plano Interno de Helmholtz (PIH) e

o Plano Externo de Helmholtz (PEH), definidos pelo plano que passa no centro dos íons não solvatados e solvatados, respectivamente. Neste modelo, o potencial torna-se abruptamente maior com o acréscimo da camada de *Stern* [16, 22].

Devido à carga ainda remanescente das partículas, uma segunda camada se forma em torno da primeira por adsorção, denominada dupla camada elétrica (*EDL – electric double layer*) ou de camada a *Gouy–Chapman*, contendo íons de ambas as cargas, cujo potencial associado decresce exponencialmente com o aumento da distância da partícula ao ponto de igualar-se ao potencial do seio da solução. Dentro desta segunda camada e próximo ao fim da primeira, tem-se o plano de deslizamento, que representa um limite referente aos íons mais fortemente associados à partícula, cujo potencial de superfície refere-se ao PZ [6, 16]. A Figura 14 abaixo representa uma partícula eletronegativamente carregada, imersa em meio aquoso para medição de PZ, indicando as camadas de íons formadas em sua superfície e a nomenclatura dos potenciais associados às mesmas.

Figura 14. Ilustração representativa de uma partícula negativamente carregada imersa em solução, bem como dos potenciais e sentido do movimento associados à mesma em medição de PZ.



Fonte: Adaptada de Wikimedia Commons (2011) e Bhattacharjee (2016) [6, 105].

Quando submetidas a um campo elétrico, as partículas eletricamente carregadas e inseridas na solução movem-se em direção ao eletrodo de carga oposta (mobilidade eletroforética), juntamente com as camadas de íons associada às mesmas. No exemplo dado pela Figura 14, a partícula negativamente carregada move-se em direção ao eletrodo positivo. Assim, o PZ é obtido com base na variação dos valores de velocidade de movimento das partículas, por meio da técnica de medição óptica do deslocamento de frequência do espalhamento de luz (deslocamento *Doppler*) [6]. Vários parâmetros podem influenciar nos valores de PZ, como o pH, a força iônica de ligação e a concentração das partículas. Dentre estes, o pH exerce maior influência nas medições de PZ, uma vez que altera significativamente o número de íons de carga positiva ou negativa no meio que podem associar-se com as partículas [6, 16].

Para este estudo, vale ressaltar que o processo de adsorção consiste em uma das etapas fundamentais no processo de degradação fotocatalítica, uma vez que as moléculas do poluente precisam estar adsorvidas ao fotocatalisador para que as reações redox aconteçam como parte da decomposição delas [40]. Sendo assim, os valores de PZ fornecem notável suporte no estudo da adsorção e fotodegradação, por apresentarem os potenciais associados à superfície dos materiais que, por sua vez, indiciam as possíveis interações das amostras com as moléculas do corante por interações eletrostáticas, bem como a estabilidade coloidal das partículas dispersas no meio aquoso [108].

Para emprego da técnica, cerca de 0,5 mg de cada amostra foram dispersos em água DI por meio de tratamento ultrassônico por 10 min. Cada valor equivale à média das medidas realizadas em triplicata a partir de 12 corridas cada, à temperatura de 25 °C, realizadas com o equipamento *Zetasizer Nano ZS* da marca *Malvern*, atualmente instalado no Instituto de Química (INQUI) da UFMS.

3.3.6. Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)

Quando um feixe de luz incide em uma superfície, a luz pode ser absorvida, refratada, transmitida ou refletida simetricamente ao plano normal (especular) ou em direções distintas (difusa) pela amostra. Posto isto, o produto resultante de luz incidente sobre uma amostra consiste em uma combinação de todas estas possibilidades.

Os modelos que elucidam apenas a absorbância e o espalhamento de uma camada de material, isto é, que desprezam ou minimizam as possíveis transmissões de luz através do material e fotoluminescências, são nomeados modelos '*two-flux*' [7, 58]. Uma das teorias para estudo deste tipo de modelo é a de *Kubelka-Munk* (KM), sendo amplamente empregada em análises quantitativas. Nesta, com a amostra em pó, que é o caso deste trabalho, assume-se que a refração e transmissão ocorrem em cada grão, sendo a radiação posteriormente refletida ou absorvida por

grãos vizinhos. Já a reflexão especular é minimizada por meio da incidência em ângulo de 0° com relação à superfície da amostra. Assim sendo, o espectro total incidente sobre a amostra é em parte absorvido por ela, e em parte difusamente refletido (espalhado). Os feixes, então, continuam a ser refletidos no interior de uma esfera integradora que é fixada ao redor da amostra, o que ocorre devido ao alto índice de reflexão de seu material constituinte. Após isto, os feixes são coletados por um detector, também encontrado no interior da esfera [7]. Posto isto, para representação deste modelo, a função de KM pode ser expressa como na Eq. 05 abaixo:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (\text{Eq. 05})$$

O termo R_∞ refere-se à reflectância difusa relativa, cujo valor é obtido por meio da técnica de DRS, o qual é dado por $R_\infty = \Phi_{amostra}/\Phi_{padrão}$, em que o subscrito ‘ ∞ ’ denota a condição da amostra possuir “espessura infinita”, com o intuito de que a luz penetrada não atinja e interaja com o porta amostra. Esta condição é normalmente satisfeita para espessuras maiores ou iguais a 5 mm. Ainda, $F(R_\infty)$ consiste em um parâmetro dado pela razão entre os coeficientes de absorção (K) e de espalhamento (S) da amostra [7, 37, 45, 75].

Dentre os métodos ópticos, a DRS no UV-Vis é um dos mais utilizados para determinação da energia de BG (E_{BG}), uma vez que a fotoexcitação de elétrons da BV para a BC está diretamente relacionada à absorção de luz em um dado comprimento de onda [41]. A equação que descreve esta relação entre o a absorção da energia do fóton (α) e a E_{BG} é assumida como sendo:

$$(\alpha hv) = B(hv - E_{BG})^n \quad (\text{Eq. 06})$$

Ou ainda,

$$(\alpha hv)^{1/n} = B(hv - E_{BG}) \quad (\text{Eq. 07})$$

Onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da onda incidente, B é uma constante e, por sua vez, o expoente n está associado com a transição eletrônica, indicando o tipo de BG a ser estimado, onde $n = 2$ é atribuído para BGs diretos enquanto que $n = 1/2$ faz referência a BGs indiretos. Vale ressaltar que, de modo geral, são abordadas apenas as transições permitidas, relacionadas aos valores supracitados, todavia, n pode ainda assumir os valores de 3 e 3/2 para as bandas proibidas direta e indireta, respectivamente [45, 89].

Com isto, é possível estimar o valor de E_{BG} de uma amostra com base no método de extrapolação dos ajustes lineares das curvas obtidas a partir dos valores modificados da função de *Kubelka-Munk* (ver Eq. 05) em função da energia dos fótons (hv). Este é o método mais empregado na literatura e é comumente referido como método de *Tauc*. Tendo-se, portanto, o

parâmetro $F(R_{\infty})$ como sendo proporcional à absorção (α), o termo proveniente da modificação da função de KM, que corresponde à ordenada das curvas, é dado por $(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^{1/n}$, enquanto que o das abscissas é igual a energia do fóton ($h\nu$), a qual está associada a um determinado comprimento de onda, a partir da seguinte relação (Eq. 08) [9, 30, 41, 45].

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \cong \frac{1239,8}{\lambda} \quad (\text{Eq. 08})$$

Neste estudo, as amostras foram medidas, sem posterior preparação, com configuração de medição dentro da faixa espectral de 200 a 800 nm, em passos de comprimento de onda de 1 nm. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro multiusuário da marca Perkin Elmer, com esfera integradora de 60 mm, do Grupo de Pesquisa em Síntese e Caracterização Molecular, vinculado ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da UFMS.

3.4. Experimentos fotocatalíticos para degradação do AM

A eficiência das heterojunções preparadas como fotocatalisadores para a remoção de poluentes em meio aquoso foi avaliada por meio de experimentos que auxiliam na avaliação do desempenho das amostras na fotodegradação, sendo utilizado o corante Azul de Metileno (AM) como molécula-modelo, como previamente destacado. Para isto, foram preparadas soluções de AM com concentração inicial de 20 mg L⁻¹ em água deionizada. A Figura 15 ilustra as etapas dos experimentos de degradação por fotocatalise realizados. Inicialmente, uma alíquota de 400 µL, contendo somente a solução de AM (pH = 6,6 a 22,7°C) sem o fotocatalisador, foi coletada e analisada por meio da espectroscopia de UV-Vis e o valor lido foi adotado como o ponto associado ao tempo ‘-40 min’ (C₋₄₀). Como procedimento padrão neste estudo, foi adotada a proporção de 1 mg de fotocatalisador para cada 1 mL de solução. Assim, 40 mg de fotocatalisador foram adicionados à 40 mL de solução de AM já inseridos em um béquer totalmente revestido com papel alumínio, obstruindo a entrada de luz exterior. Primeiramente, neste teste, a capacidade de adsorção das amostras foi quantificada por meio do monitoramento da concentração de AM ao longo dos 40 minutos iniciais, na ausência de irradiação. Ainda sem a incidência de luz, a mistura foi mantida sob tratamento ultrassônico nos primeiros 20 minutos, com coleta e medição feita e associada ao ponto de tempo igual a ‘-20 min’. A partir deste ponto, as alíquotas de 400 µL coletadas da solução foram centrifugadas por duas vezes consecutivas, com duração de 5 minutos cada e os sobrenadantes foram então retirados e analisados no espectrofotômetro, a partir dos dados de absorbância da solução. Após os 20 minutos subsequentes, decorridos com o béquer sob agitação magnética, a coleta e medição realizadas foram estabelecidas como o ponto ‘0’ (C₀), indicando o fim da parte do teste referente à adsorção, sem a incidência de luz, e o início da seção do teste sob irradiação, com uso de um simulador solar.

Em seguida, para os experimentos fotocatalíticos realizados sob simulação de irradiação solar, o recobrimento superior de papel alumínio do béquer foi retirado e o béquer com a solução de AM e amostra foi submetido à irradiação de 1 Sol (100 mW/cm²) constante. Para isso, utilizou-se um simulador solar modelo “low Cost” da marca ABET *technology* que contém uma lâmpada de Xenônio de 150 W de potência. Os experimentos sob irradiação solar foram realizados sob agitação magnética constante, com coletas e análises de alíquotas a cada 20 minutos, durante um período de 120 min. Considerando-se, portanto, os 40 min em ausência de irradiação e os 120 min de experimento sob irradiação simulada, a duração total do teste foi de 160 minutos.

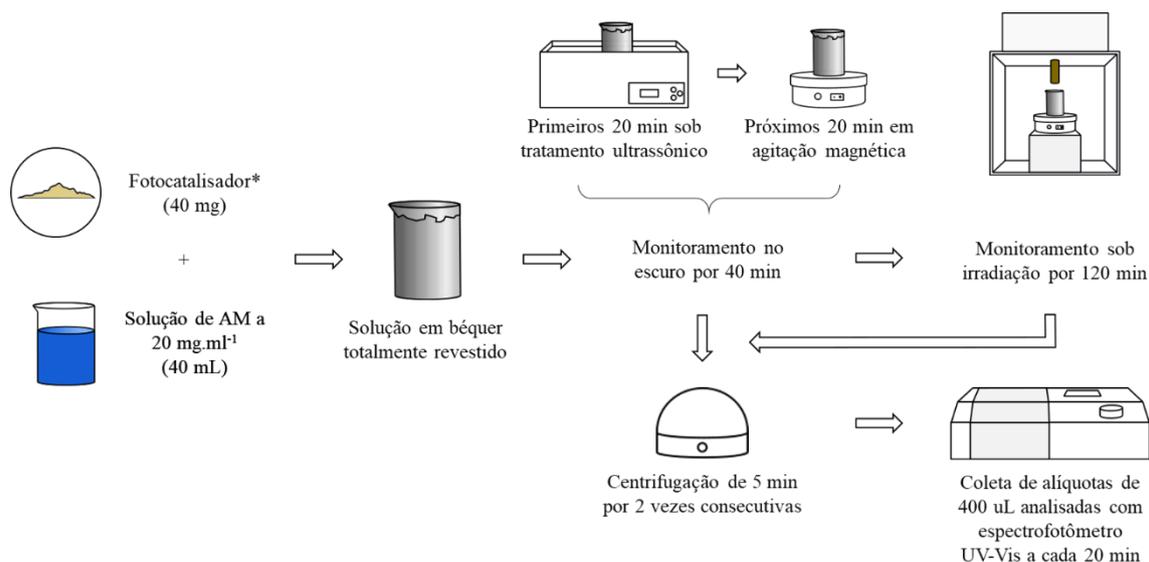
Ao longo do teste, o monitoramento da concentração de AM foi possível devido à correlação da concentração (C) do corante com os valores de absorvância (A) da solução por meio da lei de *Lambert-Beer*, descrita na Eq. 09, donde ϵ corresponde à absorvância molar, l ao caminho óptico percorrido pela luz ao longo da amostra [75]. Considerando-se que os valores de intensidade associados à absorvância, observados por meio de espectrofotômetro UV-Vis, são normalizados com relação aos valores encontrados no início dos períodos de adsorção e de irradiação, como previamente mencionado, a proporção da concentração se mantém, como visualizado na Eq. 10, baseada na Lei de *Lambert-Beer* (Eq. 09).

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon \times l \times C \quad (\text{Eq. 09})$$

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\epsilon \times l \times C_1}{\epsilon \times l \times C_2} = \frac{C_1}{C_2} \quad (\text{Eq. 10})$$

Os valores de absorvância foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV-Vis, de modelo 0898DTP da marca *Quimis*, localizado no Laboratório de Nanomateriais e Nanotecnologia Aplicada (LNNA), na UFMS. O aparelho foi configurado para a leitura em comprimento de onda de 664 nm, uma vez que este valor corresponde ao comprimento de onda de maior intensidade de absorção do AM para identificação em água [5].

Figura 15. Fluxograma do procedimento padrão de teste de fotodegradação do corante AM a partir do emprego dos materiais preparados como fotocatalisadores.



Fonte: Próprio autor.

3.4.1. Efeito dos inibidores de radicais (testes com *scavengers*)

Por fim, o acréscimo de agentes sequestradores (*scavengers*) nos experimentos fotocatalíticos para capturar as espécies ativas que possam ser geradas durante a ativação dos fotocatalisadores foi realizado a fim de elucidar as possíveis espécies ativas no sistema e propor mecanismos de degradação do corante AM. A interação eficiente entre estes agentes e os possíveis radicais formados pelos fotocatalisadores sob irradiação modifica a cinética de degradação do corante observada, promovendo a discussão dos principais radicais formados e atuantes no sistema [11, 113]. Sendo assim, para os mesmos 40 mL de solução, 4,3 mg de 1,4-benzoquinona ($C_6H_4O_2$), 3,8 µL de terc-butanol ($C_4H_{10}O$), 2,7 µL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e 5,4 mg de oxalato de sódio ($Na_2C_2O_4$) foram utilizados como sequestradores para radicais superóxido ($O_2^{\cdot-}$) [39, 113], hidroxila (HO^{\cdot}) [11], elétrons e lacunas [11], respectivamente, representando concentração de 1 mmol L⁻¹ cada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos estão aqui subdivididos em duas principais seções: propriedades dos fotocatalisadores, as quais foram obtidas por meio das técnicas de caracterização empregadas, a fim de observar e discorrer a despeito da influência destas propriedades na atividade fotocatalítica dos materiais; e propriedades fotocatalíticas, que compreende os dados observados de desempenho fotocatalítico das heterojunções preparadas quanto à degradação do AM, bem

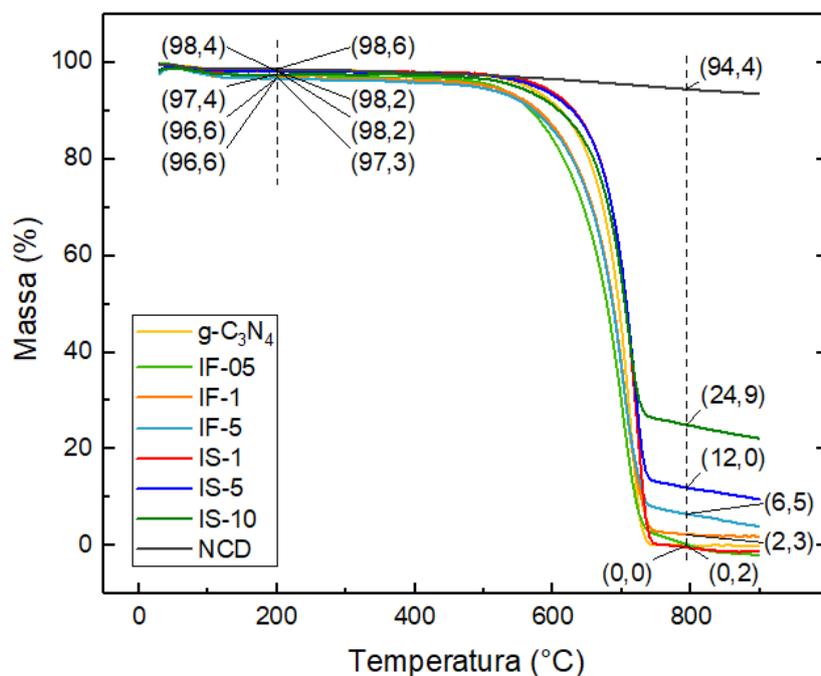
como o estudo da cinética destas reações e a proposição de mecanismo eletrônico de interação entre os materiais.

4.1. Caracterização dos fotocatalisadores

4.1.1. Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial (TGA-DSC)

As curvas termogravimétricas das amostras puras e preparadas por ambos os métodos, com valores em massa (%) em função da temperatura, foram obtidas e estão apresentadas na Figura 16. Nesta figura, a temperatura de referência (t_R), na qual a massa (%) da amostra $g\text{-C}_3\text{N}_4$ é aproximadamente nula, foi observada em torno de 794 °C. Assim, a Figura 16 também indica os valores de massa de amostra (%m) a 794 °C utilizados para cálculo da massa de NCD estimada, por meio da Eq. 02 (p. 30), os quais estão expostos na Tabela 4. Os valores estimados demonstram maiores proporções de NCD para as amostras preparadas por método IS quando comparadas às preparadas por método IF, mesmo que com mesma proporção nominal. Isto pode indicar que o método de preparação IF, por não envolver processos químicos relevantes em seu processo de formação, apresenta ser mais assertivo na predição da proporção de NCD nas amostras a serem preparadas por este método.

Figura 16. Curvas de TG para as amostras puras e heterojunções preparadas.



Fonte: Próprio autor.

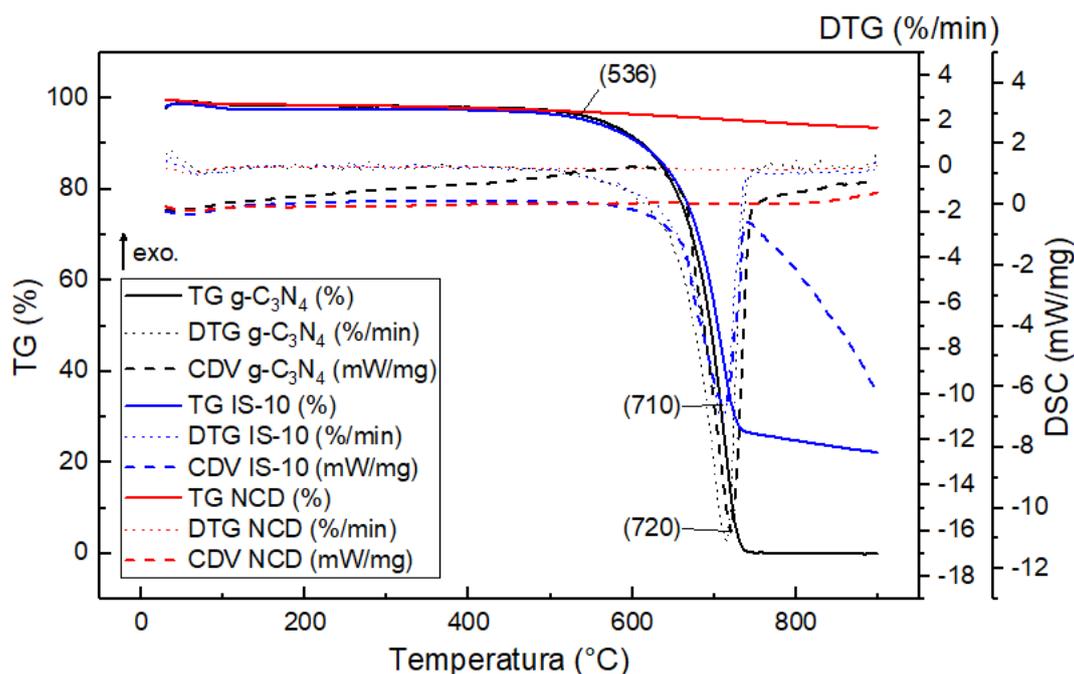
Tabela 4. Proporções em massa de NCD nas heterojunções preparadas estimadas por TG.

| Amostra | Massa NCD nominal (%m) | Massa de amostra a 794 °C (%m) | Massa NCD estimada (%m) |
|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| g-C₃N₄ | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| IF-05 | 0,5 | 0,2 | 0,2 |
| IF-1 | 1,0 | 2,3 | 2,4 |
| IF-5 | 5,0 | 6,5 | 6,9 |
| IS-1 | 1,0 | 0,0 | 0,0 |
| IS-5 | 5,0 | 12,0 | 12,7 |
| IS-10 | 10,0 | 24,9 | 26,4 |
| NCD | 100,0 | 94,4 | 100,0 |

Fonte: Próprio autor.

Para elucidação dos resultados obtidos, as curvas de TG das amostras puras e da heterojunção de maior concentração de NCD (IS-10) estão reproduzidas na Figura 17 em conjunto com as curvas de DTG e DSC correspondentes a estas amostras. Nesta figura, as curvas referentes ao g-C₃N₄ puro e à heterojunção IS-10 indicam que os materiais são estáveis até os 536°C, aproximadamente. Após isto, inicia-se o processo de decomposição térmica, sendo completamente decomposto ao atingir a t_R em 794 °C, como previamente relatado. Estes valores são próximos aos encontrados por Liu et al. para o g-C₃N₄ puro a 550 °C e 700 °C, todavia, tal temperatura de 550 °C reportada esta overestimada em comparação com o gráfico também presente neste trabalho [39]. Um único e significativo pico endotérmico foi identificado em aproximadamente 720 °C e 710 °C para o g-C₃N₄ puro e amostra IS-10, respectivamente. Esta região onde se encontram estes picos é reportada como referente à formação de N₂ gasoso durante o processo de pirólise do g-C₃N₄ [31, 57]. Já para os NCDs, ao fim desta medição, a massa residual de NCD observada foi de cerca de 94,4%, valor equivalente ao apresentado por Piña-Salazar et al., com experimentos também realizados sob condições de atmosfera inerte também [70]. Esta perda refere-se à liberação de gases adsorvidos em sua superfície, tais como CO, CO₂ e H₂O [70], cujas ligações foram, portanto, identificadas posteriormente por FT-IR.

Figura 17. Curvas de TG, DTG e DSC referentes às amostras g-C₃N₄, IS-10 e NCD.



Fonte: Próprio autor.

4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

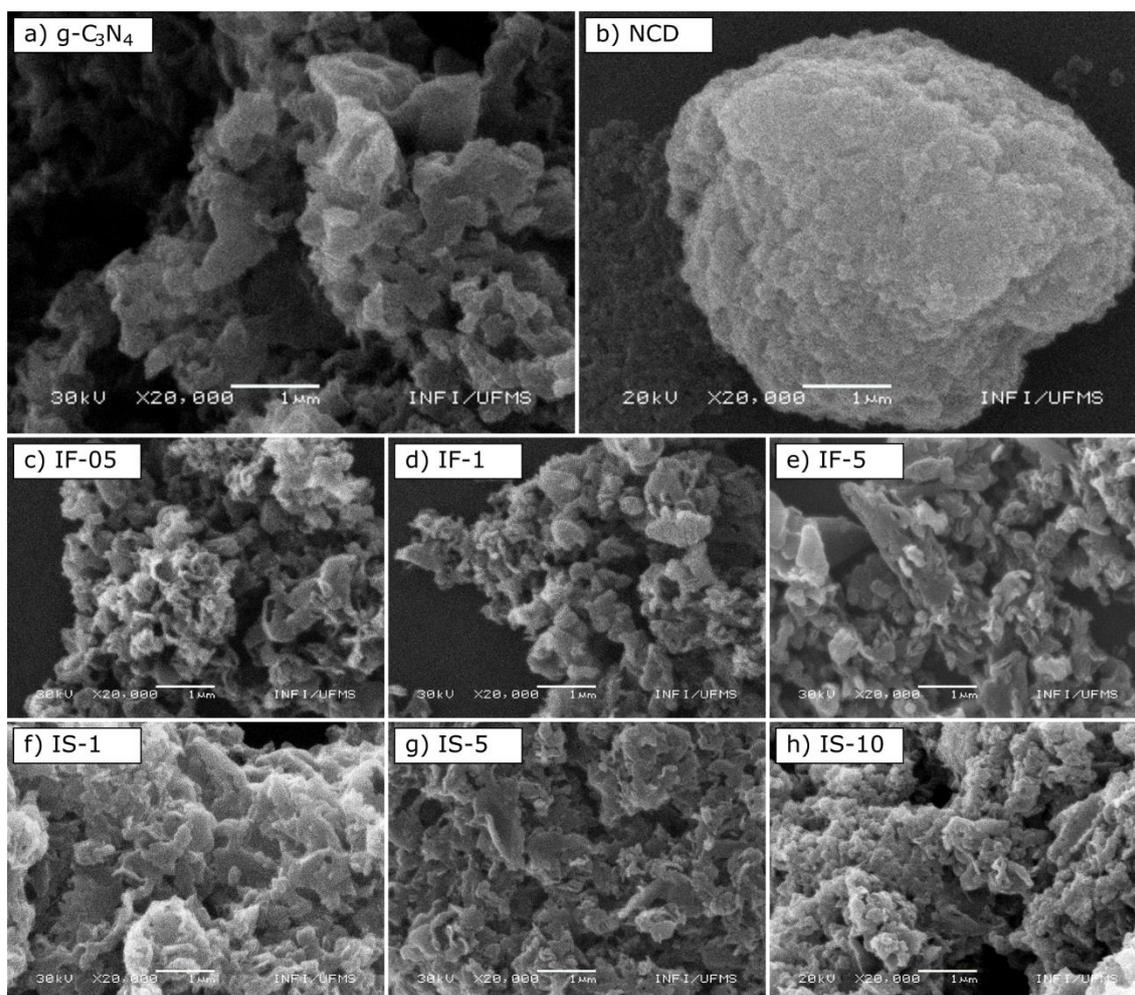
As imagens representativas das amostras geradas a partir da MEV podem ser visualizadas na Figura 18. Inicialmente, nota-se que a morfologia do g-C₃N₄ puro é composta por aglomerados irregulares, constatados como nanofolhas em micrografias encontradas na literatura de g-C₃N₄ sintetizado a partir da ureia [99, 101, 109]. Já as micrografias dos NCDs puros os revelam como aglomerados micrométricos compostos de partículas menores, sendo possivelmente nanopartículas de formato não-uniforme [70, 71]. Futuros estudos, tais como o Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), são necessários para melhor descrever a presença de nanopartículas nos aglomerados micrométricos vistos nas amostras de NCD e a comparação da formação de nanofolhas para as amostras de g-C₃N₄.

As amostras preparadas por impregnação física (IFs) estão apresentadas nos itens (c-e) da Figura 18, em ordem crescente de porcentagem de NCD. Todas as amostras IFs aparentam ter sido ligeiramente mais fragmentadas em partículas menores e menos aglomeradas que as nanofolhas do g-C₃N₄ puro devido à presença do NCD, todavia, não há diferenças significativas nas morfologias visualizadas das amostras com o aumento da massa de NCD. Esta sutil alteração pode ter sido ocasionada pelo choque mecânico dos NCDs nas nanofolhas de g-C₃N₄ ao longo da etapa de agitação durante o preparo das amostras, uma vez que os NCDs apresentam alto índice de dureza. Além disto, as insignificantes diferenças nas morfologias observadas, mesmo com o aumento da proporção em massa de NCD, podem ser atribuídas à pequena variação em massa de

NCD entre as amostras, sendo de apenas 22,5 mg entre a de menor concentração de NCD (IF-05) (ver Figura 18c) e a de maior concentração de NCD (IF-5) (ver Figura 18e), no tocante ao processo de preparação por impregnação física.

É também possível observar nas imagens da Figura 18 que a fragmentação constatada nas amostras IS, preparadas *in-situ* (ver Figura 18g-i), aparenta ser levemente mais intensa. Presumidamente, esta diferença se deu, principalmente, como consequência da interferência dos NCDs presentes na síntese das nanofolhas de g-C₃N₄ ao longo do processo de decomposição térmica, causando obstruções na formação das mesmas, bem como pela maior proporção de NCD estimada por TG em comparação ao método IF. Em todo o caso, o fato de estas alterações na morfologia serem pouco expressivas, em ambas as metodologias, pode ainda indicar que as nanofolhas de g-C₃N₄ possivelmente atuam como suporte para os NCDs nas heterojunções, o que poderia impedir a formação de aglomerados dos cristais e, conseqüentemente, permitir uma maior interação entre os materiais, sugerindo melhorias no desempenho sinérgico das heterojunções na atividade fotocatalítica [87].

Figura 18. Micrografias das amostras de (a) g-C₃N₄ e (b) NCD puras e heterojunções preparadas por (c-e) impregnação física (IFs) e (d-f) método *in-situ* (IS) em diferentes concentrações. Ampliação de 20000X.



Fonte: Próprio autor.

4.1.3. Difração de Raios X (DRX)

Uma vez que não foram constatadas mudanças expressivas nas morfologias das amostras com o acréscimo de NCDs a baixas concentrações, em ambos os métodos de preparação (IF e IS), como constatado por MEV, foram também avaliadas as possíveis mudanças estruturais das amostras por meio da análise de DRX, como se segue.

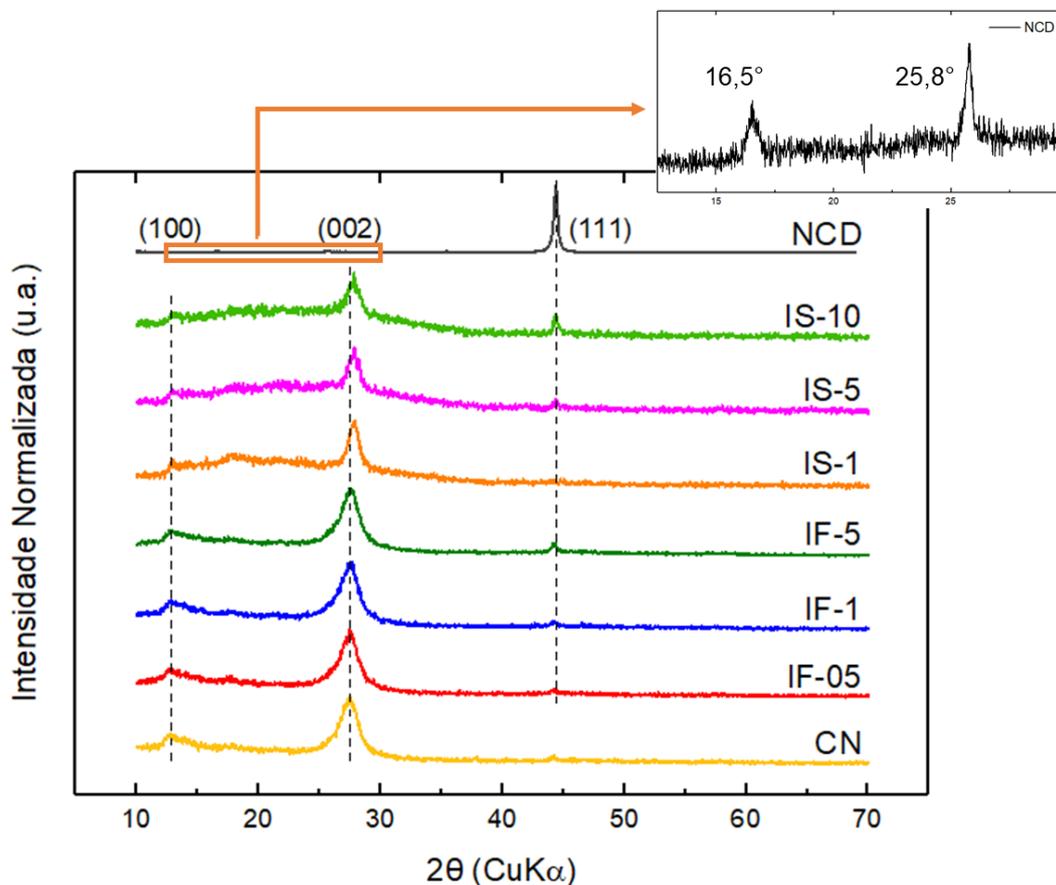
A Figura 19 apresenta os difratogramas normalizados e adaptados de raios X obtidos das amostras puras (localizadas nas extremidades do gráfico), bem como das heterojunções formadas por impregnação física (IF) inicialmente, em ordem decrescente de concentração de NCD e, em sequência, das heterojunções preparadas por método *in situ* (IS), na mesma ordem. O difratograma do g-C₃N₄ demonstrou grau de amorfia por parte da amostra, devido a notória largura dos picos. O pico de maior intensidade no difratograma do g-C₃N₄, identificado em 27,5°, está associado ao plano (002), que corresponde ao empilhamento das camadas intermediárias dos sistemas aromáticos, sendo característico de materiais de aspecto gráfitico [17, 93]. Já o pico de menor intensidade relativa, localizado em 12,8°, está associado ao plano (100), confirmando o ordenamento da estrutura tri-s-triazina do g-C₃N₄. Estes dois picos estão em concordância com a ficha JCPDS 87-1526 [17, 91, 95, 111].

No difratograma referente ao NCD, o pico intenso encontrado em 44,4° corresponde ao plano (111), um dos planos característicos da estrutura cúbica do diamante, de ficha correspondente JCPDS 03-065-0537 [71, 87, 114]. Posteriores estudos realizados a partir da técnica de microscopia de transmissão de alta resolução (HR-TEM), poderão estimar os tamanhos dos cristalitos de NCDs, assim, em comparação com o estudo realizado por Pina-Salazar et al., espera-se que o tamanho do cristalito associado a este pico (111) seja de cerca de 4,4 nm [71]. Os demais planos associados à estrutura cúbica são listados em $2\theta = 75,2^\circ$ e $91,1^\circ$, aproximadamente, os quais, devido às limitações das medições realizadas, não puderam ser verificados neste trabalho [114]. Ainda, o destaque representado pelo quadro laranja no difratograma do NCD (ver Figura 19), revela outros dois picos de menor intensidade em 16,5° e 25,8°, sendo aqui associados como advindos de possíveis impurezas no NCD e aos planos cristalinos do grafite (002), respectivamente [38].

As amostras preparadas por impregnação física (IFs) e por metodologia *in situ* (IS) apresentaram perfil de difratograma bastante similar ao do g-C₃N₄, mostrando que a estrutura cristalina do g-C₃N₄ não foi significativamente alterada com o acréscimo dos cristais. Todavia, vale ressaltar que, para as amostras IS, há um halo de aspecto amorfo identificado no intervalo entre 12° e 35°. Este halo foi atribuído à utilização da resina para leitura destas amostras, a qual mostrou-se evidente e interferiu na identificação dos picos desta região devido à baixa intensidade de resposta do g-C₃N₄, com conseqüente baixa diferenciação entre as respostas do material e da

resina. Por fim, há também traços do pico característico dos nanocristais de diamante ($44,4^\circ$) nas amostras IFs e IS, cujas intensidades mostraram aumentar com concentração de NCD (ver Figura 19).

Figura 19. Difratogramas adaptados das amostras puras ($g\text{-C}_3\text{N}_4$ e NCD) e heterojunções preparadas (IFs e IS) com detalhamento referente ao difratograma do NCD no intervalo de 12° a 30° .



Fonte: Próprio autor.

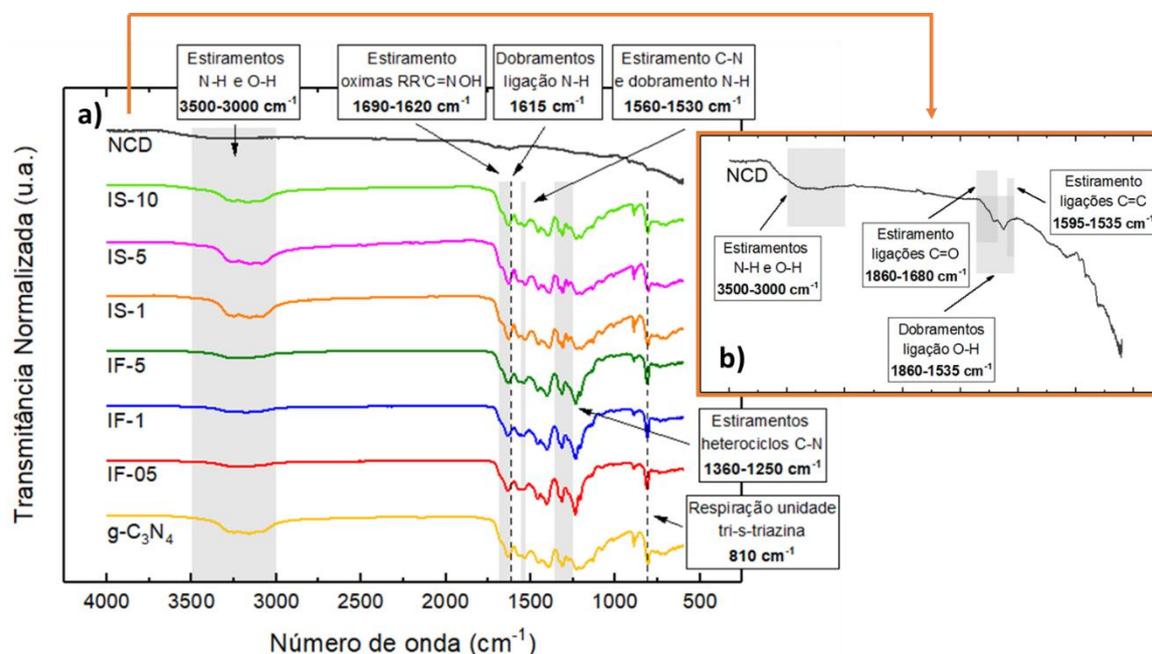
4.1.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

De modo a confirmar algumas das ligações presentes nas estruturas constatadas por DRX, foram também avaliados os espectros obtidos por FT-IR. Esta técnica de medição também promoveu a identificação dos demais grupos funcionais presentes nas amostras, inclusive os relativos à superfície dos materiais, os quais são essenciais à etapa de adsorção, como parte do processo de fotodegradação de poluentes.

A Figura 20a apresenta os perfis das curvas do espectro de IR para as amostras puras e heterojunções preparadas. Na parte inferior do gráfico exibido na Figura 20a, encontra-se o espectro obtido FT-IR referente ao $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (espectros em cor amarela), o qual mostrou-se em conformidade com os espectros de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ reportados na literatura que tem a ureia como precursor [17, 102, 109]. Já na parte superior da Figura 20a e ampliado em escala no quadro laranja (Figura

20b), está o espectro referente ao NCD puro (espectros em cor cinza). Por fim, entre ambos, de baixo para cima, estão os espectros das junções em ordem crescente de concentração de NCD, primeiramente as por impregnação física (IFs) e seguidos das sínteses *in-situ* (IS).

Figura 20. (a) Espectros de FT-IR das amostras puras e heterojunções formadas em função do número de onda, com (b) destaque do espectro do NCD em escala ampliada.



Fonte: Próprio autor.

Nos espectros do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e junções, a banda registrado em 810 cm^{-1} é característico do $g\text{-C}_3\text{N}_4$, o qual é atribuído ao modo de respiração¹ das unidades da estrutura tri-s-triazina [95, 102] apresentando uma pequena variação quando sintetizado a partir de outros precursores, como a melamina [98, 109]. Ainda, a região em torno de $1690\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ é principalmente atribuída aos estiramentos dos heterociclos de C-N aromáticos ($1360\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$), incluindo o estiramento da ligação sp^2 (C=N) e o dobramento externo ao plano das ligações sp^3 (C-N). Todavia, esta faixa do espectro também corresponde às regiões de estiramento de oximas $RR'C=NOH$ ($1690\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$), de dobramento da ligação N-H (1615 cm^{-1}), bem como dos movimentos relativos às amidas secundárias, como o estiramento de C-N e dobramento de N-H ($1560\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$) [86, 95, 101, 110]. Por fim, a banda larga na faixa entre $3500\text{ e }3000\text{ cm}^{-1}$ é comumente registrada como a indicação dos estiramentos das ligações O-H ($3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$) e N-H ($3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$) residuais na superfície, provenientes de moléculas de água adsorvidas fisicamente e das ligações entre as unidades de C-NH-C, respectivamente [86, 95, 110]. Uma vez que a última etapa de preparação das amostras IFs consiste em um processo de secagem a partir dos materiais $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e NCD já preparados, é válido destacar que esta banda é menos pronunciada nas amostras IFs que nas IS,

¹ Este modo de vibração corresponde a expansão e contração dos anéis aromáticos presentes nesta estrutura (tri-s-triazina), comumente identificadas por espectroscopia Raman [107].

cuja última etapa de preparação constitui-se do processo principal de síntese, tendo água como solvente.

Com relação ao NCD puro, além da mesma banda de estiramento referente à ligação de O-H entre 3500-3000 cm^{-1} , a banda identificada na região de 1860-1535 cm^{-1} é apontada como o resultado das vibrações por dobramento da ligação OH e estiramentos das ligações de C=O (1860-1680 cm^{-1}) [35, 69, 86]. Estas bandas ratificam as afirmações realizadas quanto aos resultados obtidos por TGA-DSC.

Posto isto, como observado na Figura 20, a inserção de nanocristais em pequenas concentrações mostrou-se insuficiente para ser identificado em conjunto com as propriedades vibracionais do g-C₃N₄ por FT-IR. Além das baixas concentrações de NCD acrescentadas e dos poucos grupos funcionais presentes nestes, como previamente mencionado, isto também se deve ao fato de que a absorção do NCD em IR é muito pequena (ver espectro de cor cinza na Figura 20), quando compara à do g-C₃N₄. Com relação aos grupos funcionais presentes, os grupamentos amina foram preservados mesmo após inserção dos NCD e tratamento térmico a 550 °C, como também observados nos demais trabalhos com heterojunções de g-C₃N₄ e NCD [24, 87].

4.1.5. Potencial Zeta (PZ)

Devido à presença de ligações e grupos funcionais nos NCD que incluem oxigênio (O-H e C=O), como constatados por FT-IR (ver Figura 20), há a possibilidade de serem encontradas cargas negativas associadas a eles, uma vez que os oxigênios presentes nestes compostos apresentam elétrons livres. Estas cargas associadas aos materiais podem ser determinadas por meio da técnica de potencial Zeta, sendo assim esperado um menor valor do PZ para os NCDs e para as heterojunções, comparados com o g-C₃N₄ puro. Além da influência da adição de NCD quanto às cargas associadas aos materiais, a técnica pode ser empregada a fim de verificar se há influência do processo de fabricação das heterojunções, o que, possivelmente, causaria mudanças nas propriedades de adsorção dos materiais.

Os valores de PZ obtidos para cada uma das amostras são mostrados na Tabela 5 e graficamente dispostos na Figura 21. Na figura, as cores diferenciam os grupos de amostras como sendo: a amostra pura de g-C₃N₄ em preto, as preparadas por impregnação física (IFs) em vermelho, as por metodologia *in-situ* (IS) em azul e, por fim, a amostra pura de NCD em magenta. A partir destes, foi possível observar que os potenciais referentes às junções formadas por ambos os métodos se encontram predominantemente entre o PZ do g-C₃N₄ ($-17,2 \pm 5,3$ mV) e do NCD ($-29,5 \pm 6,8$ mV). Isto é, o acréscimo de NCD com o PZ negativo, tornou o PZ das junções também menores quando comparados ao g-C₃N₄, o que é um indicativo de que a cinética de adsorção do

corante AM aos materiais deve ser mais acelerada, uma vez que a molécula do AM é catiônica [25, 88].

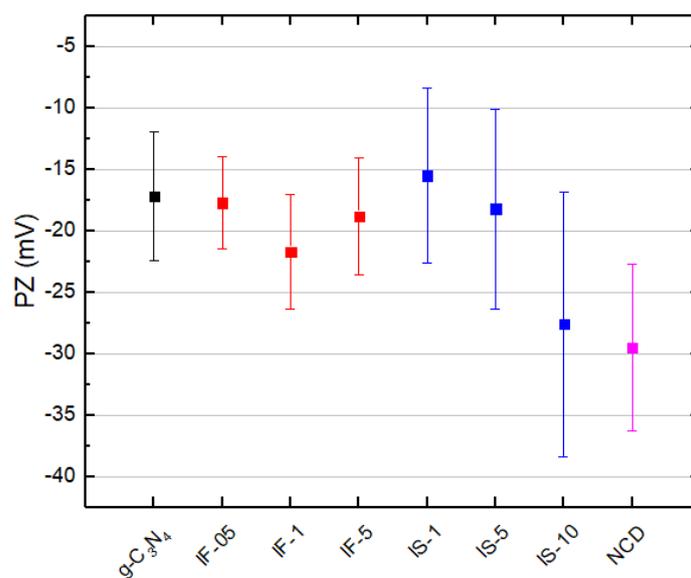
Tabela 5. Valores médios de PZ das amostras preparadas.

| Amostra | Zeta Potential (mV) | ± Desvio Padrão (mV) |
|-------------------------------------|---------------------|----------------------|
| g-C₃N₄ | -17,2 | 5,3 |
| IF-05 | -17,7 | 3,7 |
| IF-1 | -21,7 | 4,6 |
| IF-5 | -18,8 | 4,7 |
| IS-1 | -15,5 | 7,2 |
| IS-5 | -18,2 | 8,1 |
| IS-10 | -27,6 | 10,8 |
| NCD | -29,5 | 6,8 |

Fonte: Próprio autor.

Por fim, vale notar que alguns grupos funcionais se encontram em todas as amostras (g-C₃N₄, IFs, IS e NCD) como previamente apontado por FT-IR, especialmente os que compreendem átomos de oxigênio. Assim, por estarem associados à uma carga negativa, tais resultados estão em concordância com os valores negativos de PZ encontrados para ambos os materiais, sendo mais ainda expressivos no NCD. Todavia, o maior valor de PZ do g-C₃N₄, com relação ao NCD, faz-se também coerente com o fato de que, além destes radicais associados a cargas negativas, o g-C₃N₄ também apresenta grupamentos amina, os quais, de modo geral, apresentam ausência de elétrons, sendo assim associados a cargas positivas.

Figura 21. Potencial Zeta das amostras analisadas: g-C₃N₄ em preto, IFs em vermelho, IS em azul e NCD em magenta.



Fonte: Próprio autor.

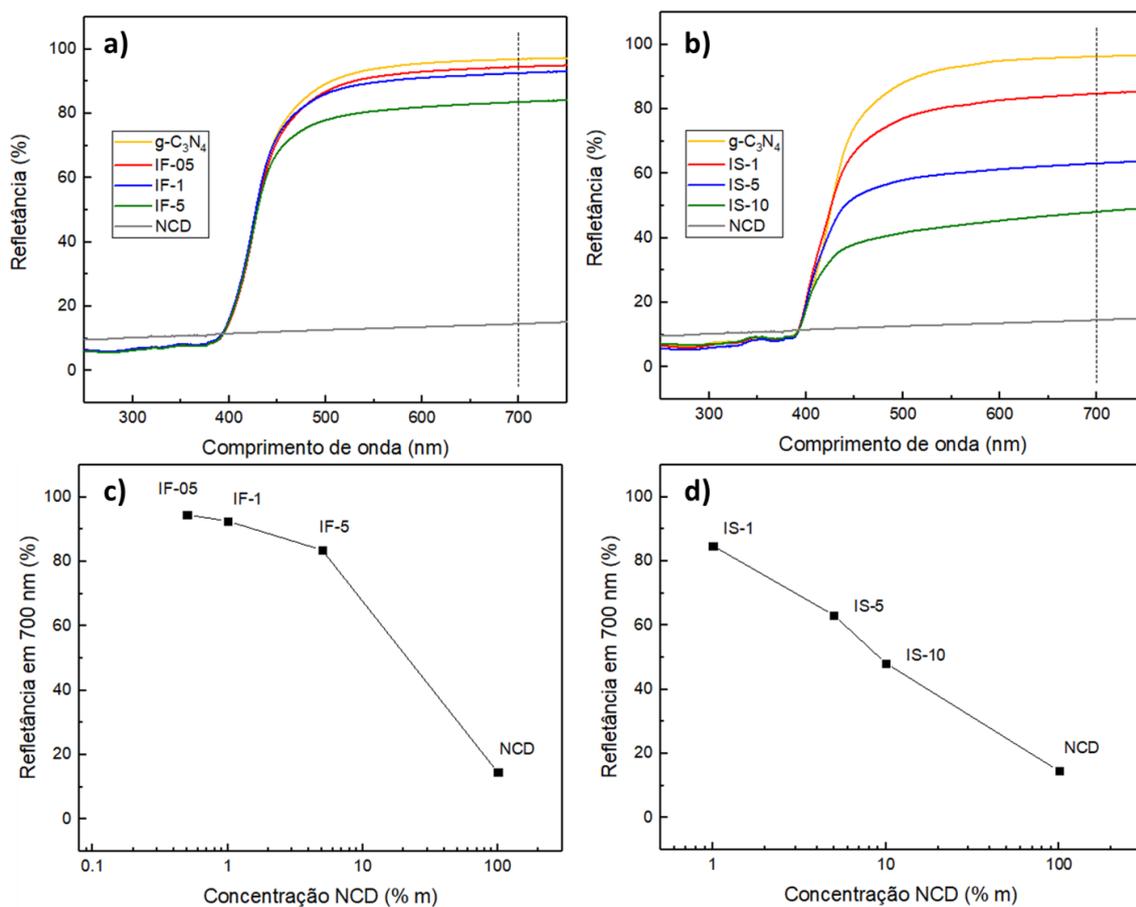
4.1.6. Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)

Até aqui, foram feitas observações quanto à possível formação das junções a partir das propriedades morfológicas (MEV) e estruturais (DRX), assim como foram inferidas as possíveis mudanças quanto às capacidades de adsorção dos materiais, com base nas características de superfície apontadas pelos grupos funcionais (FT-IR) e cargas associadas (PZ). Além destas, o estudo das propriedades ópticas das amostras preparadas por meio de DRS mostra-se de fundamental importância, uma vez que as interações dos materiais com a luz irradiada estão diretamente associadas aos requisitos necessários para o bom desempenho de um fotocatalisador, como abordado na introdução deste trabalho.

A Figura 22 apresenta os encontrados de refletância difusa em função do comprimento de onda, obtidos por meio de DRS, para ambas as metodologias de preparação das junções. Os gráficos (a) e (b) retratam a refletância das amostras IFs e IS, respectivamente, incluindo as curvas referentes às amostras puras (g-C₃N₄ e NCD) em ambos os gráficos. O aumento da concentração de NCD resultou na diminuição da refletância total, indicando um aumento da absorção (ou do espalhamento) de luz visível, isto é, entre 400 e 700 nm, aproximadamente. Observando-se as curvas de mesma concentração, como a curva verde referente à IF-5 em (a) e a curva azul referente à IS-5 em (b), ambas com 5% em massa de NCD, nota-se uma diminuição na refletância ainda mais significativa para as amostras IS, sugerindo uma absorção (ou espalhamento) mais eficiente dos fótons nas amostras IS. A diminuição pode ser melhor constatada nos gráficos (c) e (d), os quais retratam os valores absolutos de refletância para as amostras a 700 nm de incidência, como indicado por meio das linhas verticais tracejadas nos gráficos (a) e (b), respectivamente. Este comprimento de onda foi arbitrariamente escolhido a partir do atingimento de estado de platô das curvas, por questões de comparação, apenas.

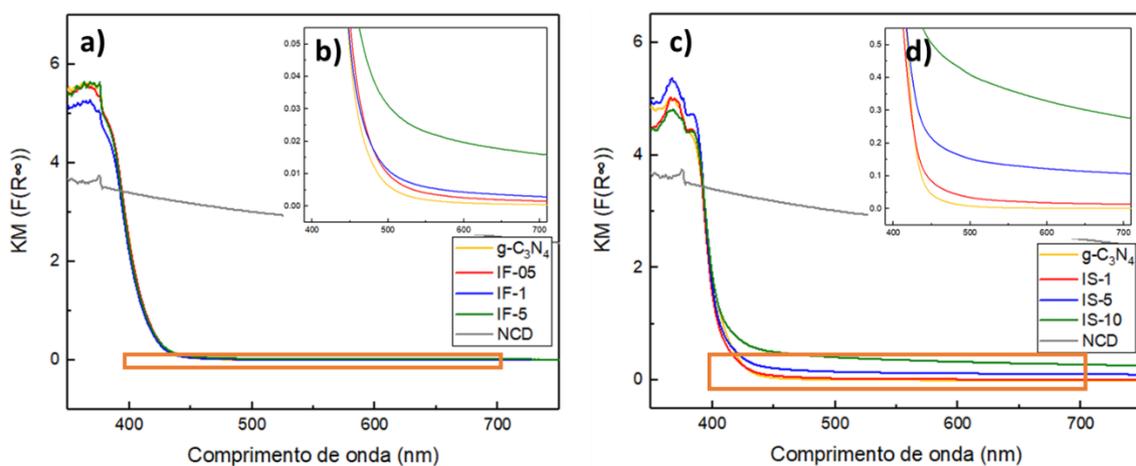
Por meio da equação de KM (Eq. 05, p. 38) previamente abordada na metodologia, foram obtidas as curvas referentes aos valores proporcionais aos coeficientes de absorção dos materiais de estudo, como mostra a Figura 23. Tais curvas estão hipoteticamente em concordância com as afirmações concernentes às variações de absorção inferidas a partir dos gráficos anteriores (ver Figura 22). Nas quais também pode ser observado um aumento dos valores de $F(R_{\infty})$ quanto maior a concentração de NCD, para ambas as metodologias de preparação das amostras. Ainda na Figura 23, os gráficos internos (b) e (d) destacam tal aumento, os quais estão indicados pelo quadro laranja em (a) e (c), respectivamente, para a região de comprimentos de onda entre 400 e 700 nm. Desse modo, ainda que pouco significativo, há um aumento da absorção para as heterojunções preparadas por ambas as metodologias, sendo ainda menor para as amostras IFs, como igualmente inferido anteriormente.

Figura 22. Refletância óptica em porcentagem observada por DRS nas amostras puras e nas heterojunções obtidas: (a) por impregnação física (IFs) e (b) por metodologia *in-situ* (IS). Os gráficos (c) e (d) apresenta os valores referentes à refletância a 700 nm em função da concentração de NCD para IFs e IS, respectivamente.



Fonte: Próprio autor.

Figura 23. Curvas referentes à equação de Kubelka-Munk (KM) para as amostras puras, juntamente com (a) as amostras IFs e (c) com as amostras IS. Os retângulos laranja em (a) e (c), referentes à região de 400 a 700 nm, estão ampliados e exibida nos gráficos (b) e (d), respectivamente.



Fonte: Próprio autor.

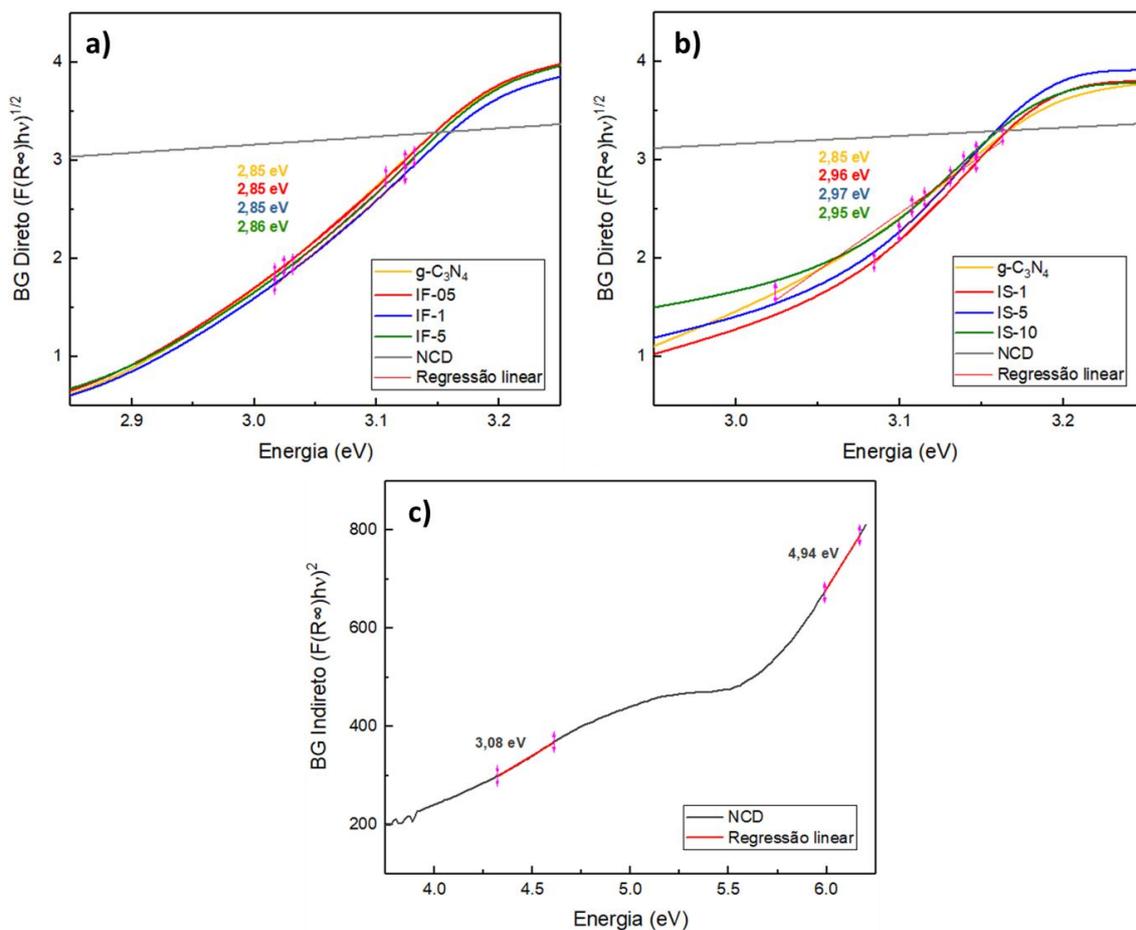
O suposto aumento da absorção de luz nas amostras pode estar associado ao acréscimo de NCD, uma vez que seu índice de refração ($\sim 2,4$), sendo maior que o do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro ($< 1,5$), promoveria a propagação da luz incidente ao refratá-la, aumentando seu caminho óptico na interface das junções [63, 87] e, assim, a probabilidade de absorção dos fótons pelo $g\text{-C}_3\text{N}_4$ das heterojunções. Isto também poderia ser um indício de que as heterojunções IS formadas possuem contato mais íntimo entre as amostras puras que as IFs. Contudo, ainda há a possibilidade de este suposto aumento de absorção estar associado apenas à maior quantidade de cristais nas amostras IS, uma vez que as proporções reais em massa de NCD encontradas nas amostras IF-5 e IS-5, como apresentado nos resultados de termogravimetria (ver item 3.3.1.), foram de 6,9% e 12,7%, respectivamente. Um aumento de 38% e 154%, respectivamente, quando comparados aos 5% nominais.

Subsequentemente, a partir dos valores de KM, foram feitos os gráficos de $Tauc$ concernentes às transições permitidas de BG direto e indireto, isto é, para n igual a 2 e 1/2, respectivamente (ver Eq. 07, p. 38). A Figura 24 exhibe as curvas referentes à transição direta com estimativa dos valores de E_{BG} direto por regressão linear do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ juntamente com as junções provenientes (a) da impregnação física (IFs) e (b) por metodologia *in-situ* (IS). O $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro apresentou BG direto, com valor estimado em 2,85 eV. Este valor está próximo aos valores de 2,86 eV e 2,84 eV, os quais foram também estimados pelo gráfico de $Tauc$ nos trabalhos de Yang et al para o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sintetizado a partir da ureia, respectivamente [102].

Para a outra amostra pura, o NCD, o ajuste mais assertivo para estimativa da E_{BG} foi observado no gráfico de transições indiretas (ver Figura 24c), isto é, um BG indireto foi associado ao NCD com valor de energia em 4,94 eV e, ainda, um possível estado *intragap* foi constatado a partir do ajuste linear encontrado em 3,08 eV. O valor de E_{BG} mais comumente associado aos NCDs sintetizados por diversos métodos é de aproximadamente 5,4 eV [1, 53, 78]. Tal valor está, portanto, relativamente próximo ao aqui estimado (4,94 eV). Outros pesquisadores, ainda, encontraram outras E_{BG} menores, variando entre 2,28 eV e 3,25 eV [38, 74, 87] que, possivelmente, revelam este estado *intragap* estimado de 3,08 eV, proveniente de defeitos ou impurezas.

Contudo, o acréscimo de NCD em baixas concentrações ao $g\text{-C}_3\text{N}_4$, por meio de ambas as sínteses, não promoveu mudanças significativas nos valores de E_{BG} . A Tabela 6 apresenta todos os valores de E_{BG} estimados para as amostras puras e junções preparadas por ambos os métodos, bem como os valores de R^2 associados a cada ajuste linear realizado.

Figura 24. Gráficos de $Tauc$ para transições permitidas (a) diretas em $g-C_3N_4$ e IFs; (b) diretas em $g-C_3N_4$ e IS; (c) indiretas em NCD.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 6. Valores de E_{BG} encontrados por meio do emprego do gráfico de $Tauc$, para as amostras puras e junções preparadas, juntamente com o R^2 associado a cada um.

| | Amostra | E_{BG} direto (eV) | E_{BG} indireto (eV) | R^2 |
|------------------------------|---------------------|----------------------|------------------------|---------|
| g-C_3N_4 | $g-C_3N_4$ | 2,85 | - | 0,99935 |
| IFs | IF-05 | 2,85 | - | 0,99879 |
| | IF-1 | 2,85 | - | 0,99847 |
| | IF-5 | 2,86 | - | 0,99861 |
| IS | IS-1 | 2,96 | - | 0,99649 |
| | IS-5 | 2,97 | - | 0,99849 |
| | IS-10 | 2,95 | - | 0,99991 |
| NCD | NCD | - | 4,94 | 0,99970 |
| | NCD <i>intragap</i> | - | 3,08 | 0,99831 |

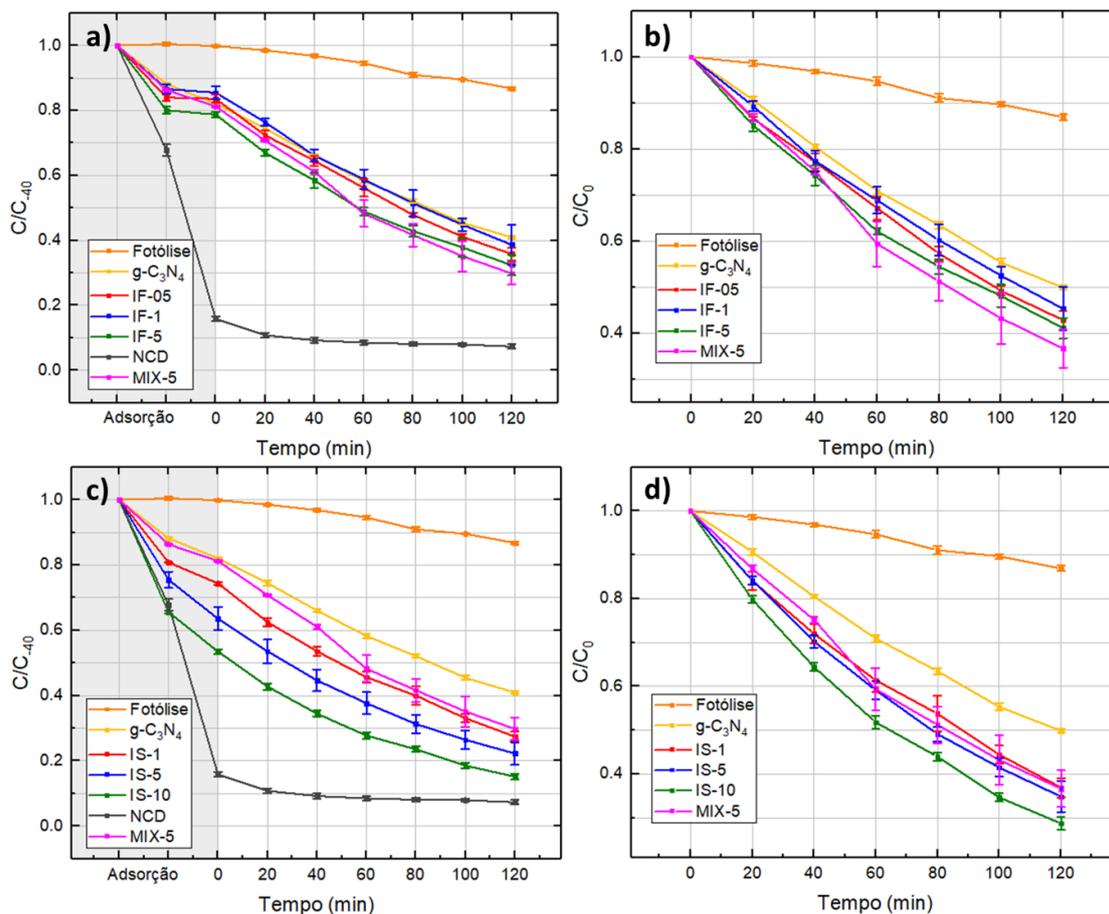
Fonte: Próprio autor.

4.2. Propriedades fotocatalíticas

Após as etapas de caracterizações e discussões a despeito das propriedades dos fotocatalisadores preparados por diferentes metodologias, nesta seção são apresentados os resultados que estas amostras demonstraram com relação às propriedades fotocatalíticas para a degradação do AM, o qual é um dos objetivos deste trabalho. Portanto, tendo em vista a avaliação do desempenho fotocatalítico dos materiais preparados quanto à degradação do AM em solução, os gráficos que apresentam as curvas de decaimento da concentração normalizada do corante foi relatada em função do tempo de experimento, como mostra a Figura 25. Os gráficos (a) e (c) exibem os experimento realizados com os diferentes fotocatalisadores em sua totalidade de tempo, isto é, incluindo o período de adsorção sem incidência de luz nos primeiros 40 minutos do experimento, os quais estão destacados em cinza no quadro dos gráficos, com os valores normalizados em relação ao valor de absorvância da solução inicial de AM sem adição do catalisador em estudo. Já os gráficos (b) e (d) abordam somente o período do experimento sob irradiação, com valores normalizados com relação ao ponto zero, isto é, após o período de adsorção, ou seja, após 40 min de contato da solução com o catalisador no escuro.

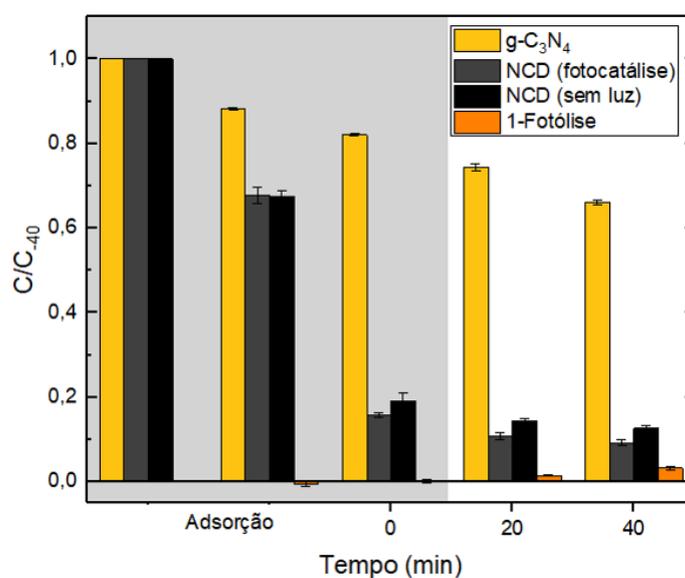
Primeiramente, nota-se a grande capacidade de adsorção do NCD, como já esperado, reduzindo cerca de 82% da concentração inicial de AM em 40 min de adsorção. Todavia, percebe-se uma diminuição contínua da concentração de AM, mesmo depois de iniciada a fase do experimento sob irradiação, isto é, a partir do ponto zero. Porém, não há atividade fotocatalítica significativa por parte dos NCDs, uma vez que sua alta E_{BG} exige fótons com alta energia (UV) para provocar a formação de pares elétron-lacuna, os quais correspondem a apenas 4% do espectro, como abordado na introdução deste trabalho. Sendo assim, a continuidade da curva observada no período de irradiação remete ao prolongamento do processo de adsorção, levando cerca de 60 minutos totais até atingir a saturação de sua capacidade de adsorção, com aproximadamente 87% de remoção do AM. A Figura 26 comprova esta hipótese ao evidenciar a notável semelhança entre as barras que representam os experimentos de desempenho fotocatalítico do NCD previamente reportado (fotocatálise, em cor cinza escuro) e o teste de adsorção realizado do mesmo (sem luz, em cor preta). O experimento de adsorção foi realizado sob as mesmas condições, porém, sem irradiação, isto é, somente no escuro, apresentando remoção de 89% do AM inicial, aproximadamente. Vale notar que esta pequena melhoria de atividade está associada ao processo de fotólise, que consiste na realização do experimento de fotodegradação do corante AM na ausência de qualquer fotocatalisador, isto é, somente com a solução de AM exposta à irradiação, sendo esta diferença indicada pelas barras de cor laranja (1- fotólise) no mesmo gráfico (Figura 26).

Figura 25. Curvas de desempenho fotocatalítico para a fotodegradação de solução de AM das amostras puras e preparadas (a,b) por impregnação física e (c,d) por síntese in-situ. Os resultados estão apresentados com relação a (a,c) C/C_{40} e (b,d) C/C_0 em função do tempo.



Fonte: Próprio autor.

Figura 26. Curvas de atividade fotocatalítica e capacidade de adsorção do NCD com relação à C/C_{40} de AM ao longo do tempo.



Fonte: Próprio autor.

Já para a amostra de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, representada pela curva em amarelo, foi observada a capacidade de remoção de aproximadamente 60% do AM, tendo em vista o processo geral de adsorção e fotodegradação (gráficos (a) e (c)). Este resultado corrobora com o obtido por Yang et al., cujo trabalho também avaliou a atividade fotocatalítica do $g\text{-C}_3\text{N}_4$, sintetizado a partir da ureia para adsorção e fotodegradação do AM, também obtendo aproximados 60% de remoção do corante[99].

Para as amostras preparadas pelo método de IF, a adsorção dos fotocatalisadores com relação ao $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro apresentou resultados ainda piores, isto é, de menor remoção da concentração de AM para as amostras IF-05 e IF-1, diminuindo de 18% de remoção para 16% e 14% (ver região sombreada, Figura 25a). A pequena quantidade de NCD acrescida foi insuficiente para contribuir positivamente no processo de adsorção neste método de preparação das amostras. Apenas para a amostra IF-5, com maior concentração de NCD, foram observadas melhorias na remoção de AM por adsorção, sendo de 21% de remoção da concentração inicial. Com relação ao processo de fotodegradação somente (Figura 25b, p. 56) e ao processo geral (Figura 25a, p. 56), foram constatados apenas pequenos incrementos no desempenho fotocatalítico de todas as amostras preparadas por este método (IF). Dentre estas, a amostra de melhor desempenho observada foi a IF-5, com remoção aproximada de 59% da concentração de AM levando em consideração apenas o processo de fotodegradação (Figura 25b, p. 56) e de 68% para o processo geral (Figura 25a). Os resultados mostram que a amostra MIX-5 apresentou desempenho bastante similar às amostras obtidas pelo método de impregnação física (IFs), indicando que não há ganho significativo por separação de cargas, mas apenas a ação individual dos semicondutores.

Já para as amostras preparadas por método IS foram constatadas melhorias nas atividades, tanto no processos de adsorção como no processo de fotodegradação (Figura 25c e Figura 25d, p. 56). Em ambos os resultados, uma maior eficiência no processo fotocatalítico foi observada quanto maior foi a concentração de NCD na junção. A remoção da concentração de AM pelo processo de adsorção para as amostras IS-1, IS-5 e IS-10 foi de 26%, 36% e 46%, respectivamente. Quanto ao processo de fotodegradação somente, as mesmas amostras apresentaram maiores eficiências, atingindo 63%, 65% e 71% de remoção do corante após 120 min de irradiação, respectivamente, sendo este valor equivalente a 50% para o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro. Assim, o acréscimo dos NCDs ao $g\text{-C}_3\text{N}_4$ por este método, não somente promove o aumento da adsorção, como pode ser sugerido através dos resultados de PZ.

Vale destacar também que a amostra IS-1 (que apresentou menor eficiência para o conjunto de amostras IS), quando comparada a amostra IF-5 (que apresentou o melhor desempenho em seu conjunto de amostras – IF), verifica-se que a amostra IS-1 é mais eficiente, tanto no processo de adsorção (26% para a IS-1 e 21% para a IF-5), quanto no processo de

fotodegradação somente (63% para a IS-1 e 59% para a IF-5) e no processo como um todo (73% para a IS-1 e 68% para a IF-5). Assim, de modo geral, as amostras preparadas por síntese *in situ* (IS) apresentam maior atividade fotocatalítica que as amostras preparadas pelo método de impregnação física (IF). Isto implica que a metodologia *in situ* é, de fato, mais eficiente para preparação de heterojunções de g-C₃N₄/NCD para a fotodegradação do AM quando comparada à impregnação física.

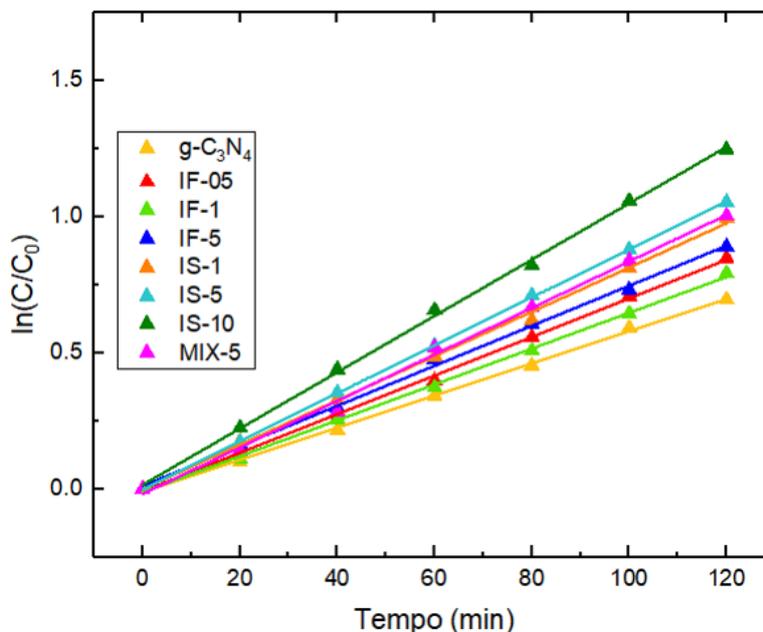
Observa-se ainda que a amostra IS-10 apresentou a melhor atividade global para remoção do AM, sendo igual a 85%. O destaque também foi constatado com 71% de remoção, aproximadamente, levando-se em consideração o processo de fotodegradação apenas. Quanto à adsorção, o acréscimo de NCD aumentou a capacidade de interação eletrostática da IS-10 com as moléculas catiônicas de AM, o que pode ser constatado pelo menor valor de PZ observado dentre todas as heterojunções preparadas (-27,6 mV, Figura 21, p. 50). Com relação ao processo de fotodegradação em si, isto é, considerando-se apenas o processo sob irradiação, a melhora na atividade fotocatalítica pode estar relacionada a dois fatores principais: (i) aumento da absorção da luz visível destes materiais, como examinado nos dados de DRS e (ii) formação de uma heterojunção que facilita a separação das cargas fotogeradas. Assim, mesmo com a diminuição em massa de material fotoabsorvedor (g-C₃N₄), a refração proporcionada pelo NCD propagou a luz visível próxima à superfície do g-C₃N₄, possibilitando a maior absorção deste e, conseqüentemente, aumentou sua eficiência fotocatalítica [87]. Além disso, a transferência de carga aumenta o tempo de vida das mesmas e, assim, a probabilidade de atingir os sítios ativos para as reações de oxi-redução.

4.2.1. Cinética das reações de fotodegradação

A fim de averiguar as eficiências dos fotocatalisadores, foram feitas as regressões lineares das curvas referentes à cinética de pseudo-primeira ordem, sendo então observado-se os ajustes às taxas de degradação do AM, como observado na Figura 25 (p. 56). O ajuste à cinética de pseudo-primeira ordem é comumente adotado em processos de degradação, uma vez que somente o composto contaminante é considerado, desprezando-se a influência da espécie ativa dominante. A Tabela 7 apresenta os valores das constantes de velocidade de reação (k) obtidos a partir destas regressões, bem como dos coeficientes de determinação ajustado (R²) para cada um. Com isto, confirmou-se que os ajustes à cinética de pseudo-primeira ordem foram adequados ao constatar que todos os valores de R² encontrados foram maiores que 0,99. A Figura 27 apresenta as regressões lineares obtidas para o g-C₃N₄ e para as heterojunções preparadas. A partir dos gráficos apresentados quanto à cinética de pseudo-primeira ordem (Figura 27a), é possível confirmar que, de fato, a amostra IS-10 apresenta melhora mais significativa na cinética de fotodegradação, com

constante de velocidade aproximada de $0,0104 \text{ min}^{-1}$, cerca de 76% maior que o valor do coeficiente de velocidade para o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ puro. Também foi possível averiguar que ambas as amostras preparadas por método IS apresentaram maiores valores de constante de velocidade que todas as amostras preparadas por método de IF.

Figura 27. Ajustes lineares das curvas de cinética de fotodegradação de pseudo-primeira ordem para as amostras puras e heterojunções preparadas.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 7. Valores de constantes de velocidade de cinética (k) para primeira ordem da reação de fotodegradação do AM do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e heterojunções preparadas e seus respectivos coeficientes de determinação ajustados (R^2).

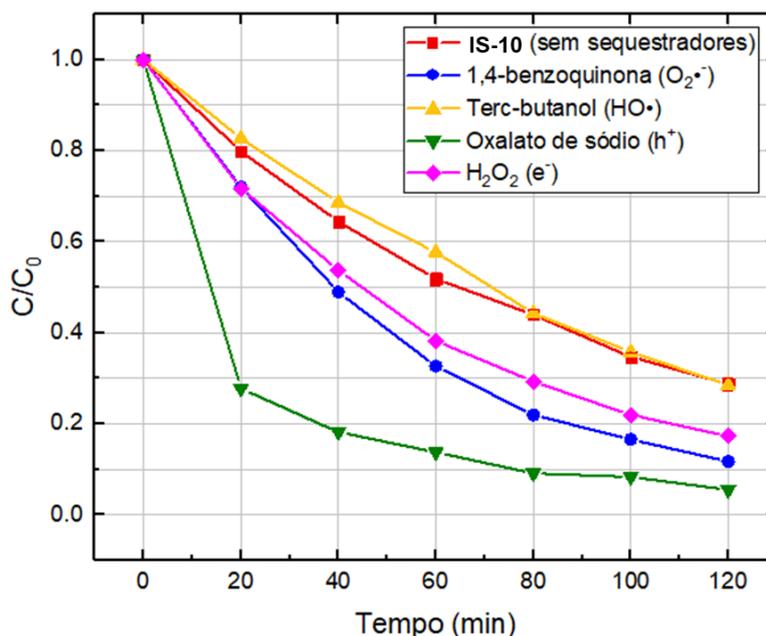
| Amostra | k (min^{-1}) | R^2 |
|--|---------------------------|---------|
| $\text{g-C}_3\text{N}_4$ | 0,0059 | 0,99857 |
| IF-05 | 0,0071 | 0,99808 |
| IF-1 | 0,0066 | 0,99860 |
| IF-5 | 0,0074 | 0,99798 |
| IS-1 | 0,0081 | 0,99763 |
| IS-5 | 0,0088 | 0,99989 |
| IS-10 | 0,0104 | 0,99795 |
| MIX-5 | 0,0086 | 0,99609 |

Fonte: Próprio autor.

4.2.2. Experimentos com agentes sequestradores (*scavengers*)

Para melhor compreensão do mecanismo de fotodegradação das moléculas de AM por meio do estudo da contribuição das espécies ativas neste processo, os experimentos com adição de agentes sequestradores foram realizados para a amostra de melhor desempenho fotocatalítico observado (IS-10). A Figura 28 exibe os resultados obtidos dos testes de desempenho da amostra IS-10 para a fotodegradação do AM, com a inserção dos agentes sequestradores de possíveis radicais formados e atuantes durante este processo.

Figura 28. Curvas de desempenho fotocatalítico de degradação do AM da amostra IS-10 com o acréscimo de diferentes agentes sequestradores.



Fonte: Próprio autor.

O acréscimo de terc-butanol na solução de AM com o fotocatalisador não resultou em diferenças significativas no processo de remoção do corante por fotodegradação, indicando que há pouca ou nula formação e influência de radicais $HO\bullet$ na heterojunção preparada (IS-10) com respeito à degradação fotocatalítica de AM. Este resultado é confirmado por meio da análise das posições de bandas constatadas pela literatura e abordada no próximo item deste trabalho, em que nenhum dos materiais aqui utilizados apresenta potencial suficiente para a formação destes radicais, isto é, valor de BV maior que 2,69 eV (vs. NHE) [95, 109]. Os experimentos realizados com o acréscimo de 1,4-benzoquinona, oxalato de sódio e peróxido de hidrogênio, referentes aos radicais $O_2^{\bullet-}$, h^+ e e^- , respectivamente, apresentaram aumento na remoção da concentração inicial do corante. Esta melhoria no desempenho fotocatalítico pode ser atribuída à atuação dos *scavengers* como agentes de sacrifício. Como exemplo, o oxalato de sódio aprisionaria eficientemente as lacunas (h^+), diminuindo a taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna e,

consequentemente, tornando a degradação do AM por meio de e^- e radicais $O_2^{\cdot-}$ mais eficiente [11]. Portanto, é aqui proposto que, no mecanismo de fotodegradação do AM por meio do uso da amostra IS-10, a degradação das moléculas de AM ocorre por meio dos elétrons, lacunas e radicais $O_2^{\cdot-}$.

4.2.3. Proposta de mecanismo eletrônico

Por fim, remetendo-se às vantagens de uma heterojunção, previamente mencionadas, o aumento da eficiência pode também ser observado como produto da nova interação de elétrons e lacunas fotogerados entre os materiais, os quais ocorrem a partir das posições e proximidades das bandas destes, representada pelo diagrama de bandas escalonadas. Assim, com base nos valores de E_{BG} encontrados por DRS (ver Tabela 6, p. 54), nos valores de BV adotados da literatura e da relação entre as energias da BC (E_{BC}), BV (E_{BV}) e BG (E_{BG}) descrita abaixo (Eq. 11), os valores de BC e estado *intragap* dos NCDs foram calculados e o diagrama de bandas proposto foi delineado, como mostrado na Figura 29 [96].

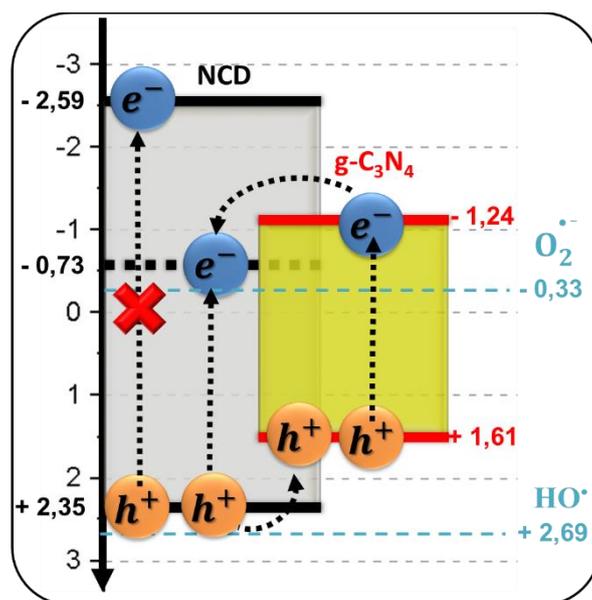
$$E_{BC} = E_{BV} - E_{BG} \quad (\text{Eq. 11})$$

Assumindo os valores de BV para o g-C₃N₄ puro e NCD puros como sendo iguais a 1,61 eV (vs. NHE) e 2,35 eV (vs. NHE), respectivamente [87]. Sendo assim, os fótons absorvidos pelo g-C₃N₄ excitam os elétrons (e^-) de sua BV para sua BC, os quais, devido ao contato com o NCD, podem ser transferidos para o estado *intragap* do NCD, sendo capazes de formar radicais superóxidos ($O_2^{\cdot-}$), já que possuem potencial menor que $-0,33$ vs. NHE. Os valores de BC para as junções preparadas, calculados a partir da Eq; 05 estão apresentados na Tabela 8. Por outro lado, as lacunas fotogerados na BV do NCD através da excitação de elétrons para o estado *intragap*, por sua vez, tendem a migrar para a BV do g-C₃N₄. Todavia, pelo diagrama proposto (Figura 29) e resultados obtidos por testes de agentes sequestradores, é também possível observar que nenhum dos potenciais de BV dos materiais aqui propostos possuem potencial maior que $+2,69$ V, indicando que não há força motriz suficiente para a formação do radical hidroxila (HO^{\cdot}). Posto isto, com base no diagrama de bandas e mecanismo eletrônico propostos, a heterojunção formada é, portanto, de tipo II.

Tabela 8. Valores de E_{BV} , E_{BG} e E_{BC} estimados para as amostras puras e sintetizadas.

| Amostras | E_{BV} | E_{BG} | E_{BC} |
|-------------------------------------|----------|----------|----------|
| g-C₃N₄ | 1,61 | 2,85 | -1,24 |
| IF-05 | 1,61 | 2,85 | -1,24 |
| IF-1 | 1,61 | 2,85 | -1,24 |
| IF-5 | 1,61 | 2,86 | -1,25 |
| IS-1 | 1,61 | 2,96 | -1,35 |
| IS-5 | 1,61 | 2,97 | -1,36 |
| IS-10 | 1,61 | 2,95 | -1,34 |
| NCD | 2,35 | 4,94 | -2,59 |
| NCD <i>intragap</i> | 2,35 | 3,08 | -0,73 |

Fonte: Próprio autor.

Figura 29. Diagrama de bandas para as amostras puras de g-C₃N₄ e NCD, em escala normal de Hidrogênio.

Fonte: Próprio autor.

Ainda, vale destacar que, em condições puras, isto é, sem formação de junção, o NCD não geraria pares de elétron-lacuna sob irradiação visível somente, devido à sua alta E_{BG} , como constatado por DRS. Contudo, considerando seu estado *intragap*, observa-se que, mesmo que elétrons fotoexcitados ocupem este estado, estes devem recombinar rapidamente devido ao fato de não terem apresentado atividade fotocatalítica (ver Figura 26, p. 56).

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi proposto o estudo das heterojunções entre dois materiais livres de metais e de baixo custo, sendo estes: o nitreto de carbono grafitico ($g-C_3N_4$) e os nanocristais de diamante (NCD). As heterojunções foram preparadas por dois diferentes métodos, a saber: por impregnação física (IF) e pelo método *in-situ* (IS), visando a avaliação da atividade fotocatalítica destas quanto à degradação do corante azul de metileno (AM).

Em baixas concentrações, observou-se que o NCD não altera significativamente as propriedades morfológicas, estruturais e grupos funcionais presentes do $g-C_3N_4$. Todavia, os dados de PZ revelaram que a presença dos NCDs interfere na interação eletrostática dos materiais com moléculas orgânicas catiônicas em meio aquoso, expressivamente para as amostras preparadas pelo método IS, aumentando a capacidade de adsorção destas.

Constatou-se ainda, que a partir do método IF de preparação de amostras, para baixas concentrações de NCD, as heterojunções $g-C_3N_4$ /NCD não demonstraram melhorias significativas na eficiência de fotodegradação do AM quando comparada à atividade do $g-C_3N_4$ puro. Por outro lado, as amostras preparadas pela rota IS, pautadas no menor valor de PZ proporcionados pelo acréscimo de NCD na síntese do $g-C_3N_4$ e na diminuição da taxa de recombinação por meio da interação entre os pares elétrons-lacunas provenientes da formação de heterojunção tipo II, mostraram-se mais eficientes para fotodegradação do AM.

Em destaque, a amostra contendo 10% em massa de NCD nominais (IS-10) apresentou cerca de 47% de remoção da concentração de AM por adsorção. Para o processo de fotodegradação, a remoção do corante, por parte da amostra, representou cerca de 71% da concentração inicial do AM ao longo de 120 min, com ajuste obtido para cinética de pseudo-primeira ordem e constante de velocidade aproximada de $0,0104 \text{ min}^{-1}$, sendo a degradação do corante por fotólise equivalente a apenas 13% para este período. Considerando-se o processo global de fotodegradação do AM, a amostra apresentou remoção de 85%, aproximadamente em 160 min, representando um aumento de 44% na eficiência quando comparada ao desempenho obtido como $g-C_3N_4$ puro, sob as mesmas condições.

Ainda com relação ao mecanismo de fotodegradação do AM, foi aqui proposto que a degradação das moléculas de AM, por parte da amostra IS-10, ocorre por meio dos elétrons, lacunas e radicais O_2^- , todavia, ainda foi inferida a presença de alta taxa de recombinação entre os pares de elétron-lacuna fotogerados. Posteriores estratégias para diminuição ainda mais significativa desta taxa podem revelar desempenhos ainda mais promissores para a heterojunção por método IS estes materiais.

Com isto, foi possível observar que a interação entre o $g-C_3N_4$ e NCD, enquanto heterojunção, possui grande potencial de melhoria na atividade fotocatalítica de degradação do

AM. Sobretudo, a metodologia *in situ* mostrou-se superior à metodologia de impregnação física, em termos de eficiência. Contudo, uma vez que a amostra de melhor desempenho (IS-10) consiste na maior concentração de NCD avaliada, maiores concentrações de NCD, por meio da metodologia *in situ*, podem revelar melhorias ainda mais relevantes quanto à fotodegradação do AM. Outro ponto de melhoria a ser considerado consiste na estimativa de massa de NCD a serem acrescidos durante método IS de modo mais assertivo, visto que as proporções de NCD estimadas por TG foram distintas das nominais e das obtidas pelo outro método de preparação (IF), dificultando na comparação eficiente de desempenho fotocatalítico entre os métodos.

REFERÊNCIAS

- [1] Aharonovich, I. et al. 2011. Diamond photonics. *Nature Photonics*. 5, 7 (Jul. 2011), 397–405. DOI:<https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.54>.
- [2] Andrezzi, R. et al. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. 53, (1999), 51–59.
- [3] Batool, S. et al. 2014. Study of modern nano enhanced techniques for removal of dyes and metals. *Journal of Nanomaterials*. 2014, (2014). DOI:<https://doi.org/10.1155/2014/864914>.
- [4] Bearden, J.A. 1967. *X-Ray Wavelengths and X-Ray Atomic Energy Levels*.
- [5] Bergmann, K. and O’Konski, C.T. 1963. A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite. *Journal of Physical Chemistry*. 67, 10 (1963), 2169–2177. DOI:<https://doi.org/10.1021/j100804a048>.
- [6] Bhattacharjee, S. 2016. DLS and zeta potential - What they are and what they are not? *Journal of Controlled Release*. 235, (2016), 337–351. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>.
- [7] Blitz, J.P. 1998. *5 Diffuse Reflectance Spectroscopy*.
- [8] Brillas, E. and Martínez-Huitle, C.A. 2015. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 166–167, (2015), 603–643. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>.
- [9] Callister Jr., W.D. and Rethwisch, D.G. 2009. *Materials Science and Engineering - An Introduction*.
- [10] Cao, S. and Yu, J. 2014. G-C₃N₄-based photocatalysts for hydrogen generation. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 5, 12 (2014), 2101–2107. DOI:<https://doi.org/10.1021/jz500546b>.
- [11] Carvalho, K.T.G. et al. 2017. Synthesis of g-C₃N₄/Nb₂O₅ heterostructures and their application in the removal of organic pollutants under visible and ultraviolet irradiation. *Ceramics International*. 43, 4 (2017), 3521–3530. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.063>.
- [12] Chen, C. et al. 2010. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. *Chemical Society Reviews*. 39, 11 (2010), 4206–4219. DOI:<https://doi.org/10.1039/b921692h>.
- [13] Chen, J. et al. 2010. Time resolved spectroscopic studies of methylene blue and phenothiazine derivatives used for bacteria inactivation. *Chemical Physics Letters*. 498, 1–3 (2010), 81–85. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.08.042>.
- [14] Chen, S. et al. 2017. Particulate photocatalysts for overall water splitting. *Nature Reviews Materials*. 2, (2017), 1–17. DOI:<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.50>.
- [15] Chong, M.N. et al. 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*. 44, 10 (2010), 2997–3027. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
- [16] Delgado, A. V. et al. 2007. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science*. 309, 2 (2007), 194–224. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.075>.

- [17] Dong, F. et al. 2011. Efficient synthesis of polymeric g-C₃N₄ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry*. 21, 39 (2011), 15171. DOI:<https://doi.org/10.1039/c1jm12844b>.
- [18] Du, H. et al. 2017. Nanoheterostructured photocatalysts for improving photocatalytic hydrogen production. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*. 38, 8 (2017), 1295–1306. DOI:[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62866-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62866-3).
- [19] Fox, A.A. and Dulay, M.T. 1993. Heterogeneous Photocatalysis. *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water: Fundamentals and Applications*. 93, (1993), 341–357. DOI:<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53178-0.00004-3>.
- [20] Gonçalves, R. V. et al. 2017. *Photocatalytic Water Splitting by Suspended Semiconductor Particles*.
- [21] Graca, B. et al. 2018. Origin and fate of nanoparticles in marine water - Preliminary results. *Chemosphere*. 206, (2018), 359–368. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.022>.
- [22] Grahame, D.C. 1947. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chemical Reviews*. 41, 3 (1947), 441–501. DOI:<https://doi.org/10.1021/cr60130a002>.
- [23] Griffiths, P.R. and Haseth, J.A. 2007. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*.
- [24] Haleem, Y.A. et al. 2017. Facile synthesis of mesoporous detonation nanodiamond-modified layers of graphitic carbon nitride as photocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *RSC Advances*. 7, 25 (2017), 15390–15396. DOI:<https://doi.org/10.1039/c7ra02178j>.
- [25] Heffernan, A.H. et al. 2017. Nanodiamond arrays on glass for quantification and fluorescence characterisation. *Scientific Reports*. July (2017), 1–8. DOI:<https://doi.org/10.1038/s41598-017-09457-x>.
- [26] HERRMANN, J.-M. 1999. WATER TREATMENT BY HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS. *Environmental Catalysis - Catalytic Science Series - Vol. 1*. E.J.J.G. Janssen and R.A. Santen, Van, eds. Imperial College Press. 171–194.
- [27] Hoffmann, M.R. et al. 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*. 95, 1 (1995), 69–96. DOI:<https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.
- [28] Homem, V. and Santos, L. 2011. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. *Journal of Environmental Management*. 92, 10 (2011), 2304–2347. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023>.
- [29] Ismail, A.A. and Bahnemann, D.W. 2014. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 128, (2014), 85–101. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.04.037>.
- [30] J. Tauc 1968. OPTICAL PROPERTIES AND ELECTRONIC STRUCTURE OF AMORPHOUS Ge AND Si. 34, 2 (1968), 78–86.
- [31] Jiang, G. et al. 2017. A study of spherical TiO₂/g-C₃N₄ photocatalyst: Morphology, chemical composition and photocatalytic performance in visible light. *Molecular Catalysis*. 432, (2017), 232–241. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2016.12.026>.
- [32] Jorge Jr., A.M. and Botta Filho, W.J. 2012. Microscopia Eletrônica de Varredura e sua Utilização na Resolução de Problemas Industriais. *Introdução à Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*. LCE-DEMa-UFSCar. 1–137.
- [33] Julkapli, N.M. et al. 2014. Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic

- Decolorization of Synthetic Dyes Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic Decolorization of Synthetic Dyes. 2014, June (2014). DOI:<https://doi.org/10.1155/2014/692307>.
- [34] Kadirvelu, K. et al. 2003. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology*. 87, 1 (2003), 129–132. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00201-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00201-8).
- [35] Kim, K.D. et al. 2011. Photocatalytic decomposition of toluene by nanodiamond-supported TiO₂ prepared using atomic layer deposition. *Applied Catalysis A: General*. 408, 1–2 (2011), 148–155. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.09.019>.
- [36] Kisch, H. 2013. Semiconductor photocatalysis - Mechanistic and synthetic aspects. *Angewandte Chemie - International Edition*. 52, 3 (2013), 812–847. DOI:<https://doi.org/10.1002/anie.201201200>.
- [37] Kortum, G. et al. 1963. Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2, 7 (1963), 333–404.
- [38] Lin, Z. et al. 2015. Nanodiamond-Embedded p-Type Copper(I) Oxide Nanocrystals for Broad-Spectrum Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Advanced Energy Materials*. 6, 4 (2015), 1501865. DOI:<https://doi.org/10.1002/aenm.201501865>.
- [39] Liu, C. et al. 2019. Enhancement of visible-light-driven photocatalytic activity of carbon plane/g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposite by improving heterojunction contact. *Chemical Engineering Journal*. 371, April (2019), 706–718. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.089>.
- [40] Liu, X. et al. 2017. Synergy of adsorption and visible-light photocatalytic degradation of methylene blue by a bifunctional Z-scheme heterojunction of. *Applied Surface Science*. 405, (2017), 359–371. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.025>.
- [41] López, R. and Gómez, R. 2012. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 61, 1 (2012), 1–7. DOI:<https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>.
- [42] Low, J. et al. 2017. Heterojunction Photocatalysts. *Advanced Materials*. 29, 20 (2017). DOI:<https://doi.org/10.1002/adma.201601694>.
- [43] Luo, Y. et al. 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*. 473–474, (2014), 619–641. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>.
- [44] Maeda, K. and Domen, K. 2010. Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 1, 18 (2010), 2655–2661. DOI:<https://doi.org/10.1021/jz1007966>.
- [45] Makuła, P. et al. 2018. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 9, 23 (2018), 6814–6817. DOI:<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>.
- [46] Malato, S. et al. 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*. 147, 1 (2009), 1–59. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>.
- [47] Maliska, A.M. *Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*. LCMAl-LABMAT-EMC-UFSC.

- [48] Man, Y. et al. 2007. Preparation and Photoelectrochemical Properties of Bi₂MoO₆ Films. *Acta Physico - Chimica Sinica*. 23, 11 (2007), 1671–1676. DOI:https://doi.org/10.1007/978-3-319-41267-2_36.
- [49] Masih, D. et al. 2017. Graphitic C₃N₄based noble-metal-free photocatalyst systems: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 206, (2017), 556–588. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.061>.
- [50] Michelin, C. and Hoffmann, N. 2018. Photosensitization and Photocatalysis - Perspectives in Organic Synthesis. *ACS Catalysis*. 8, 12 (2018), 12046–12055. DOI:<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03050>.
- [51] Mills, A. and Le Hunte, S. 1997. An Overview of Semiconductor Technology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 108, 1 (1997), 1–35.
- [52] Mittal, S.K. and Ratra, R.K. 2000. Toxic effect of metal ions on biochemical oxygen demand. *Water Research*. 34, 1 (2000), 147–152. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00104-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00104-9).
- [53] Mochalin, V.N. et al. 2012. The properties and applications of nanodiamonds. *Nature Nanotechnology*. 7, 1 (2012), 11–23. DOI:<https://doi.org/10.1038/nnano.2011.209>.
- [54] Mohr, H. et al. 1992. No evidence for neoantigens in human plasma after photochemical virus inactivation. *Annals of Hematology*. 65, 5 (1992), 224–228. DOI:<https://doi.org/10.1007/BF01703949>.
- [55] Mojet, B.L. et al. 2010. Light at the interface: The potential of attenuated total reflection infrared spectroscopy for understanding heterogeneous catalysis in water. *Chemical Society Reviews*. 39, 12 (2010), 4643–4655. DOI:<https://doi.org/10.1039/c0cs00014k>.
- [56] Mojumdar, S.C. et al. 2007. Selected thermoanalytical methods and their applications from medicine to construction: Part i. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 90, 3 (2007), 653–662. DOI:<https://doi.org/10.1007/s10973-007-8518-5>.
- [57] Montigaud, H. et al. 2000. C₃N₄: Dream or reality? Solvothermal synthesis as macroscopic samples of the C₃N₄graphitic form. *Journal of Materials Science*. 35, 10 (2000), 2547–2552. DOI:<https://doi.org/10.1023/A:1004798509417>.
- [58] Murphy, A.B. 2007. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 91, 14 (2007), 1326–1337. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.005>.
- [59] Nakata, K. and Fujishima, A. 2012. TiO₂photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 13, 3 (2012), 169–189. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>.
- [60] Natarajan, T.S. et al. 2018. Visible light driven redox-mediator-free dual semiconductor photocatalytic systems for pollutant degradation and the ambiguity in applying Z-scheme concept. *Applied Catalysis B: Environmental*. 227, December 2017 (2018), 296–311. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.015>.
- [61] Navarro, R.M. et al. 2010. A framework for visible-light water splitting. *Energy and Environmental Science*. 3, 12 (2010), 1865–1882. DOI:<https://doi.org/10.1039/c001123a>.
- [62] Nowack, B. and Bucheli, T.D. 2007. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution*. 150, 1 (2007), 5–22. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.006>.

- [63] Nunn, N. et al. 2017. Nanodiamond: A high impact nanomaterial. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 21, 1 (2017), 1–9. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2016.06.008>.
- [64] OECD 2012. Environmental outlook to 2050: the consequences of inaction. *Organisation for Economic Co-Operation and Development*.
- [65] Ojeda, J.J. and Dittrich, M. 2012. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Molecular Analysis of Microbial Cells. *Microbial Systems Biology. Methods in Molecular Biology (Methods and Protocols)*. Humana Press. 187–211.
- [66] Osterloh, F.E. 2013. Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting. *Chemical Society Reviews*. 42, 6 (2013), 2294–2320. DOI:<https://doi.org/10.1039/c2cs35266d>.
- [67] Pastrana-martínez, L.M. et al. 2018. Photocatalytic activity of functionalized nanodiamond-TiO₂ composites towards water pollutants degradation under UV/Vis irradiation. *Applied Surface Science*. 458, July (2018), 839–848. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.102>.
- [68] Peng, Y. et al. 2017. Structure Tuning of Bi₂MoO₆ and Their Enhanced Visible Light Photocatalytic Performances. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 43, 6, June (2017), 1–26. DOI:<https://doi.org/10.1080/10408436.2016.1200009>.
- [69] Petit, T. and Puskar, L. 2018. FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation. *Diamond and Related Materials*. 89, July (2018), 52–66. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.005>.
- [70] Piña-Salazar, E.-Z. et al. 2018. Water-selective adsorption sites on detonation nanodiamonds. *Carbon*. 139, (Nov. 2018), 853–860. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.07.036>.
- [71] Pina-Salazar, E.Z. et al. 2017. Water Adsorption Property of Hierarchically Nanoporous Detonation Nanodiamonds. *Langmuir*. 33, 42 (2017), 11180–11188. DOI:<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02046>.
- [72] Rauf, M.A. et al. 2010. Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS. *Chemical Engineering Journal*. 157, 2–3 (2010), 373–378. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.11.017>.
- [73] Rauf, M.A. and Ashraf, S.S. 2009. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*. 151, 1–3 (2009), 10–18. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.026>.
- [74] Ridley, B.K. 1999. Large-Bandgap semiconductors. *Turkish Journal of Physics*. 23, 4 (1999), 577–582.
- [75] Rocha, F.S. et al. 2018. Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 96, 12 (2018), 2512–2517. DOI:<https://doi.org/10.1002/cjce.23344>.
- [76] Sampaio, M.J. et al. 2015. Nanodiamond TiO₂ composites for photocatalytic degradation of microcystin-LA in aqueous solutions under simulated solar light. *RSC Advances*. 5, 72 (2015), 58363–58370. DOI:<https://doi.org/10.1039/c5ra08812g>.
- [77] Saravanan, R. et al. 2017. Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis. (2017), 19–41. DOI:<https://doi.org/10.1007/978-3-319-62446-4>.
- [78] Saslow, W. et al. 1966. BAND STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF DIAMOND*. *Physical Review Letters*. 9 (1966), 354–356.

- [79] Schrand, A.M. et al. 2007. Are diamond nanoparticles cytotoxic? *Journal of Physical Chemistry B*. 111, 1 (2007), 2–7. DOI:<https://doi.org/10.1021/jp066387v>.
- [80] Schwarzenbach, R.P. et al. 2006. The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. *Science*. 313, 5790 (Aug. 2006), 1072–1077. DOI:<https://doi.org/10.1126/science.1127291>.
- [81] Serpone, N. 1997. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 104, 1–3 (1997), 1–12. DOI:[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(96\)04538-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(96)04538-8).
- [82] Shanker, U. et al. 2017. Degradation of hazardous organic dyes in water by nanomaterials. *Environmental Chemistry Letters*. 15, 4 (2017), 623–642. DOI:<https://doi.org/10.1007/s10311-017-0650-2>.
- [83] Sharifi Pajaie, S.H. et al. 2018. Optimization of Process Parameters by Response Surface Methodology for Methylene Blue Removal Using Cellulose Dusts. *Civil Engineering Journal*. 4, 3 (2018), 620. DOI:<https://doi.org/10.28991/cej-0309121>.
- [84] Singh, R. et al. 2011. Heavy metals and living systems: An overview. *Indian Journal of Pharmacology*. 43, 3 (2011), 246. DOI:<https://doi.org/10.4103/0253-7613.81505>.
- [85] Sivaprakash, K. et al. 2018. Facile synthesis of metal free non-toxic Boron Carbon Nitride nanosheets with strong photocatalytic behavior for degradation of industrial dyes. *Materials Research Bulletin*. 100, December 2017 (2018), 313–321. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.12.039>.
- [86] Stuart, B. 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley.
- [87] Su, L.X. et al. 2018. Effective light scattering and charge separation in nanodiamond@g-C₃N₄ for enhanced visible-light hydrogen evolution. *Carbon*. 139, (2018), 164–171. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.06.048>.
- [88] Sun, X. et al. 2015. Removal of cationic dye methylene blue by zero-valent iron: Effects of pH and dissolved oxygen on removal mechanisms. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 50, 10 (2015), 1057–1071. DOI:<https://doi.org/10.1080/10934529.2015.1038181>.
- [89] Suram, S.K. et al. 2016. High Throughput Light Absorber Discovery, Part 1: An Algorithm for Automated Tauc Analysis. *ACS Combinatorial Science*. 18, 11 (2016), 673–681. DOI:<https://doi.org/10.1021/acscombsci.6b00053>.
- [90] Tardivo, J.P. et al. 2005. Methylene blue in photodynamic therapy: From basic mechanisms to clinical applications. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*. 2, 3 (2005), 175–191. DOI:[https://doi.org/10.1016/S1572-1000\(05\)00097-9](https://doi.org/10.1016/S1572-1000(05)00097-9).
- [91] Tian, Y. et al. 2018. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry Mechanisms on the enhanced sterilization performance of fluorocarbon resin composite coatings modified by g-C₃N₄ / Bi₂MoO₆ under the visible-light. “*Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*.” 350, (2018), 10–16. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.09.043>.
- [92] Wang, H. et al. 2014. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews*. 43, 15 (2014), 5234–5244. DOI:<https://doi.org/10.1039/c4cs00126e>.
- [93] Wang, X. et al. 2009. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature Materials*. 8, 1 (2009), 76–80. DOI:<https://doi.org/10.1038/nmat2317>.

- [94] Wen, J. et al. 2017. A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. *Applied Surface Science*. 391, (2017), 72–123. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>.
- [95] Wen, J. et al. 2017. A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. *Applied Surface Science*. 391, (2017), 72–123. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>.
- [96] Xu, Y. and Schoonen, M.A.A. 2000. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*. 85, 3–4 (Mar. 2000), 543–556. DOI:<https://doi.org/10.2138/am-2000-0416>.
- [97] Yagub, M.T. et al. 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption : A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 209, (2014), 172–184. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
- [98] Yan, S.C. et al. 2009. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine. *Langmuir*. 25, 17 (2009), 10397–10401. DOI:<https://doi.org/10.1021/la900923z>.
- [99] Yang, L. et al. 2018. Enhanced photocatalytic activity of g-C₃N₄ 2D nanosheets through thermal exfoliation using dicyandiamide as precursor. *Ceramics International*. 44, 17 (2018), 20613–20619. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.105>.
- [100] Yang, N. et al. 2016. Diamond electrochemistry at the nanoscale: A review. *Carbon*. 99, (Apr. 2016), 90–110. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.061>.
- [101] Yang, Y. et al. 2017. Ultrathin g-C₃N₄ nanosheets with an extended visible-light-responsive range for significant enhancement of photocatalysis. *RSC Adv.* 7, 4 (2017), 2333–2341. DOI:<https://doi.org/10.1039/C6RA26172H>.
- [102] Yang, Y. et al. 2017. Ultrathin g-C₃N₄ nanosheets with an extended visible-light-responsive range for significant enhancement of photocatalysis. *RSC Advances*. (2017), 2333–2341. DOI:<https://doi.org/10.1039/c6ra26172h>.
- [103] Ye, S. et al. 2015. A review on g-C₃N₄ for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction. *Applied Surface Science*. 358, (2015), 15–27. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.173>.
- [104] Yu, S.J. et al. 2005. Bright fluorescent nanodiamonds: No photobleaching and low cytotoxicity. *Journal of the American Chemical Society*. 127, 50 (2005), 17604–17605. DOI:<https://doi.org/10.1021/ja0567081>.
- [105] Zeta Potential for a particle in dispersion medium: 2011. .
- [106] Zhang, H. et al. 2016. Carbon dots decorated graphitic carbon nitride as an efficient metal-free photocatalyst for phenol degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 180, (2016), 656–662. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.056>.
- [107] Zhang, X. et al. 2011. Contrastive analysis of the Raman spectra of polychlorinated benzene: Hexachlorobenzene and benzene. *Sensors*. 11, 12 (2011), 11510–11515. DOI:<https://doi.org/10.3390/s111211510>.
- [108] Zhao, J. et al. 1993. Photodegradation of Surfactants. 11. ζ-Potential Measurements in the Photocatalytic Oxidation of Surfactants in Aqueous TiO₂ Dispersions. *Langmuir*. 9, 7 (1993), 1646–1650. DOI:<https://doi.org/10.1021/la00031a008>.
- [109] Zheng, Y. et al. 2017. A comparison of graphitic carbon nitrides synthesized from different precursors through pyrolysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 332, (Jan. 2017), 32–44. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.08.005>.
- [110] Zheng, Y. et al. 2017. Atomic Interface Engineering and Electric-Field Effect in

- Ultrathin Bi₂MoO₆Nanosheets for Superior Lithium Ion Storage. *Advanced Materials*. 29, 26 (2017), 1–8. DOI:<https://doi.org/10.1002/adma.201700396>.
- [111] Zhou, D. et al. 2009. Bi₂O₃-MoO₃ Binary system: An alternative ultralow sintering temperature microwave dielectric. *Journal of the American Ceramic Society*. 92, 10 (2009), 2242–2246. DOI:<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03185.x>.
- [112] Zhou, L. et al. 2017. Metal-free hybrids of graphitic carbon nitride and nanodiamonds for photoelectrochemical and photocatalytic applications. *Journal of Colloid And Interface Science*. 493, (2017), 275–280. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.038>.
- [113] Zhu, B. et al. 2017. Fabrication and photocatalytic activity enhanced mechanism of direct Z-scheme g-C₃N₄/Ag₂WO₄ photocatalyst. *Applied Surface Science*. 391, (2017), 175–183. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.104>.
- [114] Zou, Q. et al. 2009. Characterization of structures and surface states of the nanodiamond synthesized by detonation. *Materials Characterization*. 60, 11 (2009), 1257–1262. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.05.008>.