



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FRANCISCO TAIRONE LESSA DE OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO BASEADO EM NITRETO DE
CARBONO GRAFÍTICO**

FORTALEZA

2022

FRANCISCO TAIRONE LESSA DE OLIVEIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO BASEADO EM NITRETO DE
CARBONO GRAFÍTICO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Curso de Graduação em Química do Centro de
Ciências da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida
Fechine.

Coorientadora: Dra. Lillian Maria Uchôa Dutra
Fechine.

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O47s Oliveira, Francisco Tairone Lessa de.
Síntese e caracterização de compósito baseado em nitreto de carbono grafítico / Francisco Tairone Lessa de Oliveira. – 2022.
37 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2022.

Orientação: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

Coorientação: Profa. Dra. Lillian Maria Uchôa Dutra Fechine.

1. Nitreto de carbono grafítico. 2. Fotocatalisador. 3. Semicondutor. 4. Compósito. I. Título.

CDD 540

FRANCISCO TAIRONE LESSA DE OLIVEIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO BASEADO EM NITRETO DE
CARBONO GRAFÍTICO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Curso de Graduação em Química do Centro de
Ciências da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Química.

Aprovado em: __/__/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Lillian Maria Uchôa Dutra Fechine (Coorientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Tiago Melo Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À minha família.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Ceará, pelas oportunidades e por todo apoio durante a graduação.

Aos colegas da minha turma, Pedro, Dalton, Kauan, Guthyery, Paulo e Leonardo, que estiveram na caminhada comigo desde o início.

Ao Grupo PET Química, pela oportunidade de crescimento pessoal e profissional. Aos colegas do grupo, pelo apoio e parceria e à Tutora do PET, Profa. Dra. Maria das Graças Gomes, pelos ensinamentos e conselhos.

Ao Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine e à Dra. Lillian Maria Uchôa Dutra Fachine, pela excelente orientação.

Ao Dr. Tiago Melo Freire pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos colegas do Grupo de Química de Materiais Avançados (GQMat), Leticia, Michel, Victor e Eduardo, pelo apoio e colaboração no laboratório.

“A experiência é um troféu composto por todas
as armas que nos feriram.”

– Marco Aurélio.

RESUMO

A poluição ambiental é, indiscutivelmente, um dos principais problemas que a população mundial enfrenta hoje. Novas tecnologias estão, constantemente, sendo desenvolvidas para melhorar a qualidade do ar, da água e do solo. Nesse sentido, o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) vem ganhando destaque pela sua capacidade de adsorção associado à sua ação fotocatalítica na degradação de contaminantes em água. O nitreto de carbono grafítico tem sido amplamente estudado e é considerado como um fotocatalisador semicondutor livre de metal com energia de gap de banda (*band gap*) de 2,7 eV. No entanto, várias aplicações são dificultadas por vários obstáculos e deficiências do g-C₃N₄ puro, como por exemplo, a alta taxa de recombinação dos portadores de carga, a baixa condutividade elétrica e a falta de absorção acima de 460 nm. A construção de compósitos semicondutores é uma abordagem eficiente para melhorar a atividade fotocatalítica. Com isso, o presente trabalho visa sintetizar e caracterizar compósitos baseados em nitreto de carbono grafítico e óxido de zinco (g-C₃N₄/ZnO) com diferentes proporções de ZnO (5, 10 e 15%). Para sintetizar o compósito g-C₃N₄/ZnO foi realizado o método da precipitação *in situ*. Os compósitos sintetizados foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) e Análise Termogravimétrica (TGA). A caracterização dos materiais por espectroscopia de infravermelho revelou que as bandas características das funções orgânicas e ligações esperadas estão presentes nas estruturas dos compósitos. A partir dos dados de absorbância e pelas estimativas da E_g pelo método de Tauc, à medida que se aumenta a proporção de ZnO observa-se um aumento da energia de *band gap* dos compósitos, indicando a presença de interações fortes do ZnO com as folhas do polímero. A análise da estabilidade térmica dos compósitos mostrou que todos os materiais apresentam resistência a altas temperaturas (até ~350 °C) e que as perdas de massa por degradação dos compósitos são proporcionais a quantidade de g-C₃N₄ nos compostos.

Palavras-chave: Nitreto de Carbono Grafítico; fotocatalisador; semicondutor; compósito.

ABSTRACT

The environment is undoubtedly one of the main problems that the world population faces today. New technologies are constantly being developed to improve air, water, and soil quality. In this sense, graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) has been gaining prominence for its adsorption capacity associated with its photocatalytic action in the degradation of contaminants in water. However, many applications are hampered by various obstacles and shortcomings of pure g-C₃N₄, such as the recombination rate of high charging costs, low electrical conductivity, and lack of transport above 460 nm. The construction of semiconductor composites is an efficient approach to improve photocatalytic activity. Thus, the present work aims to synthesize and characterize a composite based on graphitic carbon nitride and zinc oxide (g-C₃N₄/ZnO) with different proportions of ZnO (5, 10, and 15%). To synthesize the composite g-C₃N₄/ZnO, the in-situ precipitation method was performed. The synthesized composites were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), and Thermogravimetric Analysis (TGA). The characterization of the materials by infrared spectroscopy revealed that the characteristic bands of the expected organic functions and bonds are present in the structures of the composites. From the absorbance data and the estimates of E_g by the Tauc plot method, as the proportion of ZnO increases, an increase in the bandgap energy of the composites is observed, indicating the presence of strong interactions of the ZnO with the polymer sheets. The analysis of the thermal stability of the composites showed that all materials are resistant to high temperatures (up to ~350 ° C) and that the mass losses due to degradation of the composites are proportional to the amount of g-C₃N₄ in the composites.

Keywords: Graphitic Carbon Nitride; photocatalyst; semiconductor; composite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Abordagens utilizadas na remediação do meio ambiente	15
Figura 2	– Representação das bandas em um sólido	18
Figura 3	– Estrutura do g-C ₃ N ₄ baseado na <i>s</i> -triazina e na tri- <i>s</i> -triazina	20
Figura 4	– Estrutura cristalina da forma wurtzita do ZnO	21
Figura 5	– Via de reação utilizando cianamida como precursor para a síntese de g-C ₃ N ₄	22
Figura 6	– Resumo do procedimento experimental da síntese do g-C ₃ N ₄	25
Figura 7	– Resumo do procedimento experimental da síntese do composto g-C ₃ N ₄ /ZnO	26
Figura 8	– Amostras sintetizadas: (a) g-C ₃ N ₄ ; (b) g-C ₃ N ₄ /ZnO 5%; (c) g-C ₃ N ₄ /ZnO 10%; (d) g-C ₃ N ₄ /ZnO 15% e (e) ZnO	29
Figura 9	– Espectro de infravermelho das amostras obtidas	30
Figura 10	– Espectro de absorvância das amostras obtidas	31
Figura 11	– Estimativa da E _g das amostras obtidas	32
Figura 12	– Curvas termogravimétricas para as amostras de g-C ₃ N ₄ , de ZnO e para os compostos obtidos	34
Figura 13	– Curvas termogravimétricas derivadas (DTG)	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes e soluções utilizados na síntese dos materiais	24
Tabela 2 – Quantidade de precursores calculados na síntese de 3g de cada compósito	26
Tabela 3 – Energias de <i>band gap</i> das amostras analisadas por DRS	33
Tabela 4 – Temperaturas iniciais e máximas do evento de degradação dos compósitos e a perda de massa de cada amostra sintetizada	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
DRS	<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>
DTG	<i>Derivative Thermogravimetric</i>
BSU	<i>Basic Structural Unit</i>
LDHs	<i>Layered Double Hydroxides</i>
DOX	<i>Doxycycline Hydrochloride</i>
BPA	<i>Bisphenol A</i>
NOR	<i>Norfloxacin</i>
IBF	<i>Ibuprofen</i>
(IBU)	
BZF	<i>Bezafibrate</i>
S.	<i>Staphylococcus aureus</i>
<i>aureus</i>	
<i>E. Coli</i>	<i>Escherichia coli</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
h	Constante de Planck
λ	Comprimento de onda
ν	Frequência
$\tilde{\nu}$	Número de onda
α	Coefficiente de absorção
W	Watt
E_g	Energia de <i>band gap</i>
®	Marca Registrada

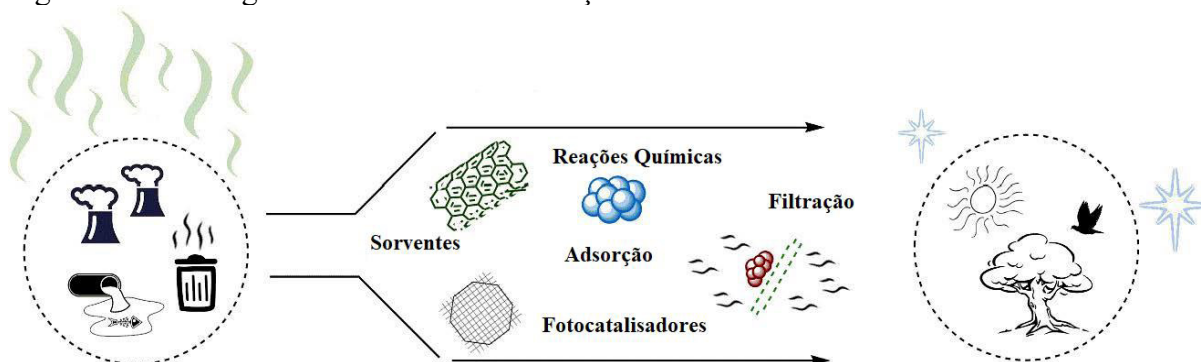
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivos gerais	17
2.2	Objetivos específicos	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1	Semicondutor	18
3.1.1	<i>Semicondutores intrínsecos</i>	19
3.1.2	<i>Semicondutores extrínsecos</i>	19
3.2	Nitreto de carbono grafítico (g-C ₃ N ₄)	19
3.2.1	<i>Compósitos baseados em nitreto de carbono grafítica</i>	20
3.3	Óxido de Zinco (ZnO)	21
3.4	Síntese	22
3.4.1	<i>Síntese do g-C₃N₄</i>	22
3.4.2	<i>Síntese de compósitos baseados em g-C₃N₄</i>	22
3.5	Aplicações	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1	Materiais	24
4.2	Síntese do g-C ₃ N ₄	24
4.3	Síntese do compósito g-C ₃ N ₄ /ZnO	25
4.4	Caracterização	26
4.4.1	<i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	26
4.4.2	<i>Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)</i>	27
4.4.3	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1	Síntese do g-C ₃ N ₄ e dos compósitos de g-C ₃ N ₄ /ZnO	29
5.2	Caracterização	29
5.2.1	<i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	29
5.2.2	<i>Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)</i>	31
5.2.3	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	33
6	CONCLUSÃO	36
	REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é, indiscutivelmente, um dos principais problemas que a população mundial enfrenta hoje. Novas tecnologias estão, constantemente, sendo desenvolvidas para melhorar a qualidade do ar, da água e do solo. Diferentes tipos de materiais podem ser empregados na remediação ambiental, conseqüentemente diferentes tipos de abordagens podem ser explorados, conforme é mostrado na Figura 1. Estudos recentes têm focado na tecnologia fotocatalítica e na utilização de fotocatalisadores para a remediação ambiental (ABBASI-ASL; SABZEHMEIDANI; GHAEDI, 2021; SUN *et al.*, 2021).

Figura 1 – Abordagens utilizadas na remediação do meio ambiente.



Fonte: Guerra *et al.* (2018), com adaptações.

Dentro da perspectiva da melhoria na qualidade do meio ambiente, a tecnologia fotocatalítica surge como uma alternativa a tratamentos de poluentes, principalmente devido a possibilidade de produzir materiais de alta eficiência e baixo custo (ZAHID; ABD-ELSALAM, 2021). Nesse sentido, o nitreto de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) vem ganhando destaque pela sua capacidade de adsorção associado à sua ação fotocatalítica na degradação de contaminantes em água (NIU *et al.*, 2012).

O nitreto de carbono grafítico tem sido amplamente estudado e é considerado como um fotocatalisador semiconductor livre de metal com energia de gap de banda (*band gap*) de 2,7 eV, exibindo uma excelente habilidade de absorção da luz azul/violeta com comprimento de onda menor que 475 nm (ZHAO *et al.*, 2021). No entanto, várias aplicações são dificultadas por vários obstáculos e deficiências do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro, como por exemplo, a alta taxa de recombinação dos portadores de carga, a baixa condutividade elétrica e a falta de absorção acima de 460 nm (ONG *et al.*, 2016).

Várias modificações, incluindo técnicas de síntese, modificações eletrônicas na estrutura e *design* estrutural têm sido, sistematicamente, conduzidas para a otimização da

atividade fotocatalítica (INAGAKI *et al.*, 2019). A copolimerização e a dopagem são exemplos de abordagens eficientes de adicionar impurezas no g-C₃N₄, para modificar a configuração eletrônica da estrutura e o *band gap* (ONG *et al.*, 2016). A construção de compósitos semicondutores é uma abordagem eficiente para melhorar a atividade fotocatalítica, pois através dela há uma melhor fotogeração, transferência e separação de cargas na interface entre os dois semicondutores (ISMAEL, 2020). Vários fotocatalisadores semicondutores têm sido largamente usados na combinação com o g-C₃N₄ para a síntese de compósitos, como por exemplo TiO₂, CdS, Bi₂WO₆, BiMoO₆, InO₃, Ag₃PO₄, AgBr e MoS₂ (ISMAEL, 2020).

Com isso, o presente trabalho visa sintetizar e caracterizar compósito baseado em nitreto de carbono grafitico e óxido de zinco (g-C₃N₄/ZnO), com diferentes proporções de ZnO.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Sintetizar e caracterizar compósitos baseados em nitreto de carbono grafitico e óxido de zinco (g-C₃N₄/ZnO), com diferentes proporções de ZnO, a fim de potencilar sua aplicação em fotocatalise.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o g-C₃N₄ pelo método da condensação térmica utilizando como precursor a melamina;
- Sintetizar o compósito g-C₃N₄/ZnO com diferentes proporções de ZnO (5%, 10% e 15% m/m) via método da precipitação *in situ*;
- Sintetizar ZnO puro;
- Caracterizar as amostras obtidas utilizando a técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Reflectância Diferencial (DRS) e Análise Termogravimétrica (TGA);
- Estimar a energia de gap de banda (E_g) das amostras obtidas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

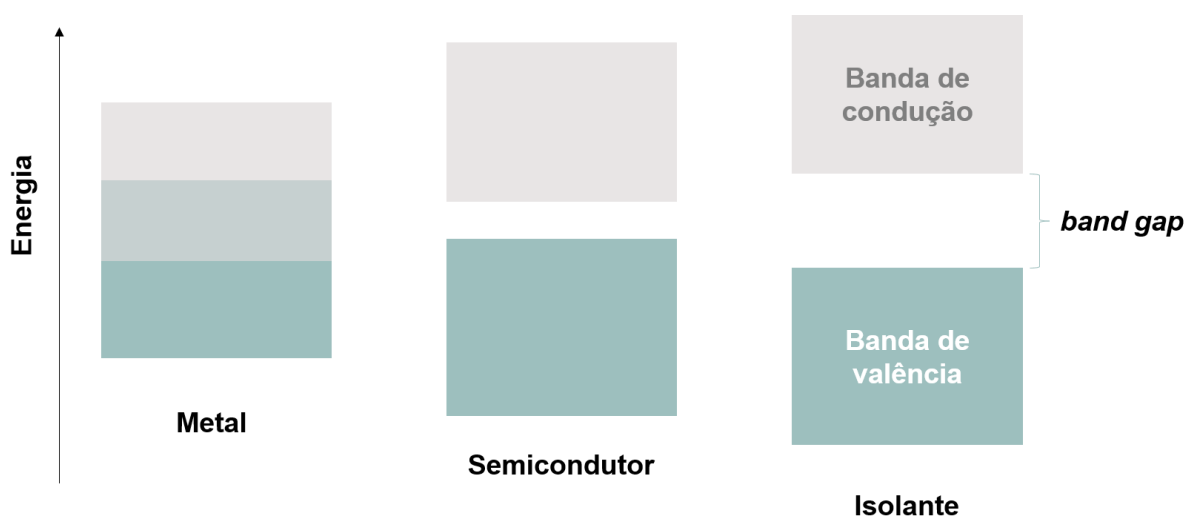
3.1 Semicondutor

Em um semicondutor, a propriedade física característica é o aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura. As condutividades intrínsecas dos semicondutores, à temperatura ambiente, são intermediárias entre as dos metais e a dos isolantes. No entanto, a condutividade elétrica, por si só, não é um parâmetro confiável visto que à medida que a temperatura aumenta, um determinado semicondutor pode ter uma sequência de condutividades baixa, intermediária e alta. Os valores de condutividade elétrica e da separação entre as bandas que são considerados como parâmetros como indicativos de semicondução (WELLER *et al.*, 2017).

Em um sólido, a sobreposição de um grande número de orbitais atômicos produz um grande número de orbitais moleculares com energias próximas, formando assim a chamada banda, na qual possui níveis de energia praticamente contínuas (WELLER *et al.*, 2017). As bandas são separadas por regiões de energia, chamada de *band gaps*, para as quais não existem orbitais moleculares, conforme é mostrado na Figura 2.

Os semicondutores ocorrem em várias diferentes composições químicas com uma larga variedade de estruturas cristalinas. Eles podem ser semicondutores elementares, como o Silício (Si), carbono na forma de nanotubos e selênio (Se) ou vários compostos binários, como o arsenieto de gálio (GaAs). Muitos compostos orgânicos são semicondutores que incluem, por exemplo, o poliacetileno (CH)_n (YU; CARDONA, 2010).

Figura 2 – Representação das bandas em um sólido.



Fonte: elaborado pelo autor.

3.1.1 Semicondutores intrínsecos

Nos semicondutores intrínsecos, a separação das bandas é tão pequena que a energia térmica faz com que alguns elétrons passem da banda de valência para a banda vazia de condução. A passagem dos elétrons de uma banda para outra produz vacâncias ou “buracos” positivos que correspondem a ausência de elétrons na banda inferior, fazendo do sólido um condutor pois tanto os buracos quanto os elétrons podem se mover. Geralmente, à temperatura ambiente, um semiconductor possui condutividade muito menor do que um condutor metálico, pois apenas uns poucos elétrons e buracos podem atuar como transportadores de carga (WELLER *et al.*, 2017).

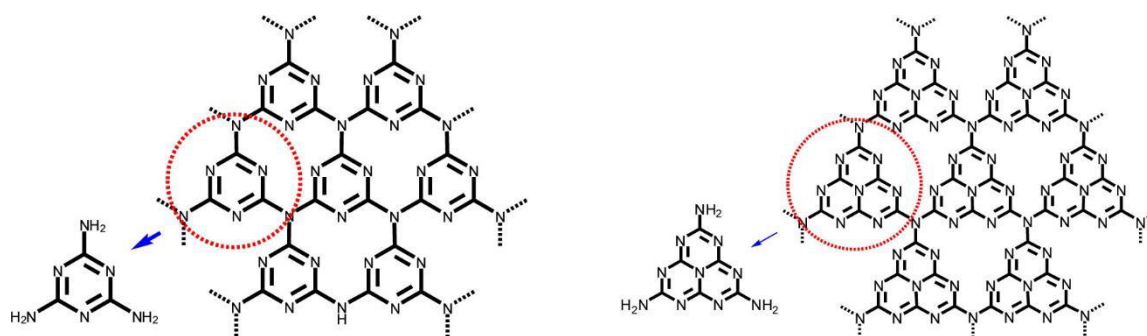
3.1.2 Semicondutores extrínsecos

Os semicondutores extrínsecos são semicondutores cuja característica principal é a presença de impurezas adicionadas propositalmente. A quantidade de transportadores de carga pode aumentar pela introdução de átomos, por dopagem, com mais elétrons do que a substância original (WELLER *et al.*, 2017). Se a substância dopante tiver mais elétrons que a espécie química original, o processo originará a semicondutividade do tipo n, onde “n” significa que os transportadores de carga são negativos. Por outro lado, se tiver menos elétrons do que a espécie química original, a substância dopante introduz uma banda receptora muito estreita e vazia, cujos transportadores de carga são efetivamente “buracos” positivos na banda inferior originando, assim, uma semicondutividade do tipo p.

3.2 Nitreto de carbono grafítico

O nitreto de carbono grafítico, também conhecido como g-C₃N₄, é um polímero constituído somente por dois elementos, carbono (C) e nitrogênio (N), nos quais formam folhas de anéis fundidos. A unidade monomérica ou unidade estrutural básica, do inglês *Basic Structural Unit* (BSU), da estrutura polimérica são os núcleos de anéis planos de *s*-triazina ou de tris-*s*-triazina/heptazina (WANG; BLECHERT; ANTONIETTI, 2012), conforme é mostrado na Figura 3. De acordo com Dong *et al.* (2014), é mais comum que a tri-*s*-triazina forme a BSU do g-C₃N₄, pois é mais estável em relação à *s*-triazina.

Figura 3 – Estrutura do g-C₃N₄ a base de *s*-triazina (esquerda) e de heptazina (direita).



Fonte: Wang, Blechert e Antonietti (2012).

Ambas as estruturas, mostradas na Figura 3, consistem de anéis de 6 membros com ligações entre carbono e nitrogênio, onde as subunidades de *s*-triazina ou de tri-*s*-triazina nas camadas individuais estão ligadas através de grupos amino terciários, que se arranjam e formam folhas em duas dimensões com várias vacâncias (CAO; YU, 2014). As forças envolvidas nas folhas, são forças fracas de van der Waals que as mantem unidas enquanto no plano, as ligações são de natureza covalente (MITTAL; DUTTA, 2021). O polímero g-C₃N₄ formado por folhas 2D é semelhante ao grafite, característica principal pela qual esse material é chamado de nitreto de carbono “grafítico” (INAGAKI *et al.*, 2019).

A presença de vacâncias nessas estruturas e a rotação na ligação NN que conecta duas BSU, dificulta o crescimento das camadas e como consequência pode impedir que os produtos apresentem fases cristalinas (INAGAKI *et al.*, 2019). No entanto, dependendo das condições de síntese e do precursor utilizado, o produto polimérico pode apresentar uma alta cristalinidade (BAI *et al.*, 2003; GAO *et al.*, 2012; KANG *et al.*, 2015).

3.2.1 Compósitos baseados em nitreto de carbono grafítico

O nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) tem atraído bastante atenção devido a sua alta atividade e eficiente absorção da luz visível. Contudo, o desempenho do g-C₃N₄ *bulk* é limitada, pois ele apresenta uma alta taxa de recombinação dos carreadores de cargas, um baixo coeficiente de absorção e uma pequena área superficial específica (ISMAEL, 2020). Nesse sentido, para otimizar as propriedades e tornar eficiente a aplicação do g-C₃N₄, busca-se novas abordagens de modificações como, por exemplo, a preparação de compósitos.

O desenvolvimento de compósitos a base de g-C₃N₄ eficientes necessita de requisitos básicos para a aplicação como fotocatalisador. Os requisitos incluem, uma pequena energia de *band gap* para absorver a luz visível e uma adequada posição de banda para uma

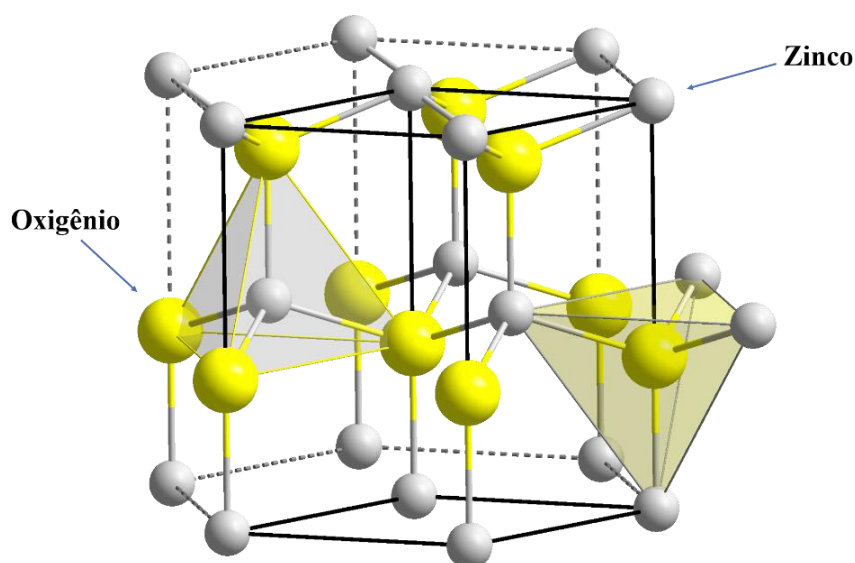
reação redox eficiente (ISMAEL, 2020). Uma vez que somente um semicondutor não pode oferecer essas condições, a alternativa é a construção de compósitos a base de dois semicondutores. Uma variedade de materiais tem sido usada na construção de compósitos a base de g-C₃N₄, eles contêm principalmente óxidos metálicos como: CuO, Cu₂O, ZnO, TiO₂, etc.; sais como: CuS, BiOBr, BiVO₄, Bi₂MoO₆, ZnFe₂O₄, etc.; materiais minerais como: LDHs, diatomita, etc. (ZHAO *et al.*, 2021).

3.3 Óxido de Zinco

O óxido de zinco é um composto inorgânico com fórmula molecular ZnO. É um semicondutor encontrado naturalmente no mineral zincita. O ZnO é um pó fino, amorfo, de coloração branca e apresenta caráter anfótero. É um importante semicondutor com *band gap* de 3,37 eV, alta energia de ligação de excitação e boa mobilidade eletrônica. Apresenta atividade óptica, elétrica e mecânica. É um material de fácil cristalização e quando está na forma de nanopartículas apresenta algumas mudanças em suas propriedades, tais como área superficial e estrutural (MAYRINCK *et al.*, 2014).

O óxido de zinco cristaliza em duas formas principais: a forma hexagonal, wurtzita e a cúbica, blenda de zinco. Em condições ambientes, a fase termodinamicamente estável é a wurtzita, onde cada ânion está cercado por quatro cátions no vértice de um tetraedro, conforme pode ser visto na Figura 4. Essa coordenação tetraédrica é típica da ligação covalente sp³, mas esse material tem um caráter iônico substancial (ÖZGÜR *et al.*, 2005).

Figura 4 – Estrutura cristalina da forma wurtzita do ZnO.



Fonte: Fu *et al.* (2010), com adaptações.

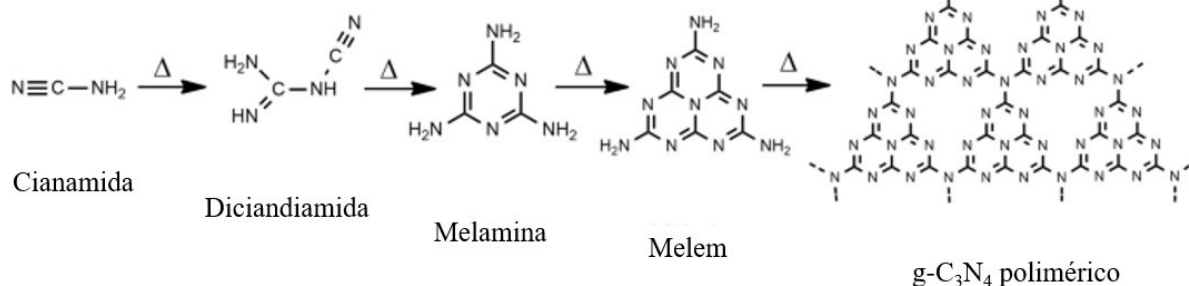
3.4 Síntese

3.4.1 Síntese do $g-C_3N_4$

A abordagem mais comum para a síntese do $g-C_3N_4$ é o método da condensação térmica, onde uma quantidade desejada de um precursor é aquecida em um forno em altas temperaturas à uma taxa constante. O $g-C_3N_4$ e os materiais relacionados com o polímero podem, também, ser preparados utilizando outros métodos de síntese como, por exemplo, pelo método solvotérmico, método de aquecimento por microondas, deposição eletroquímica e etc. (ZHAO *et al.*, 2021).

Para a síntese, são utilizados precursores ricos em nitrogênio como cianamida, ureia, tioureia, melamina, dicianamida e, de precursores menos comuns, tiocianato de guanidina e cloreto de guanidina (ONG *et al.*, 2016). A reação de síntese do $g-C_3N_4$ utilizando como precursor a cianamida, por exemplo, é uma combinação da poliadição e policondensação, onde o precursor é condensado em melamina pela eliminação de amônia (THOMAS *et al.*, 2008), conforme é mostrado na Figura 5.

Figura 5 – Via de reação utilizando cianamida como precursor para a síntese de $g-C_3N_4$.



Fonte: Thomas *et al.* (2008).

A temperatura de calcinação apropriada, na qual se produz um polímero com uma boa estrutura e um grau moderado de condensação é por volta de $520\text{ }^\circ\text{C}$, em temperaturas acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$ a estrutura perde a estabilidade e se decompõe em N_2 e em compostos a base de cianetos (MITTAL; DUTTA, 2021).

3.4.2 Síntese de compósitos baseados em $g-C_3N_4$

De um modo geral, as metodologias de sínteses usadas para preparar esses compósitos incluem o método da mistura de soluções (ou sonicação), onde uma quantidade preparada de g-C₃N₄ é misturada ou sonicada com uma quantidade desejada do metal ou óxido metálico em um solvente orgânico ou água; o método simples de calcinação, no qual o precursor rico em nitrogênio é misturado fisicamente em um cadinho com um catalisador metálico, normalmente óxidos metálicos, (comercial ou pré-sintetizado) e calcinado em forno sob uma determinada temperatura; o método hidrotérmico, que consiste no controle da superfície química, através de um equipamento simples, pelo ajuste da composição do sol, da temperatura e pressão, do tempo e do solvente utilizado; o método sol-gel, no qual os precursores são dispersados em um solvente e misturados a baixas temperaturas, a suspensão formada é chamada de sol e com o tempo as partículas coloidais são agregadas para formar uma rede chamada de gel; o método de aquecimento assistido por microondas, em que os precursores são aquecidos a altas temperaturas sob irradiação microondas; e o método da hidrólise, onde o precursor (normalmente o óxido metálico sólido) é hidrolisado sobre a superfície do g-C₃N₄ levando a formação do nanocompósito precipitado (ISMAEL, 2020).

3.5 Aplicações

Com relação as aplicações, os compósitos à base de nitreto de carbono grafitico (g-C₃N₄) têm sido largamente utilizados em aplicações para a remediação do meio ambiente. As técnicas utilizadas para a eficiente remoção dos contaminantes incluem adsorção, fotocatalise, eletrocatalise, fotoeletrocatalise e membrana de separação (ZHAO *et al.*, 2021).

Os compósitos baseados no g-C₃N₄ são utilizados para remover poluentes como, por exemplo: Azul de Metileno, Rodamina B, Tetraciclina, Cd (II), U (VI), PO₄³⁻, Pb (II), Cr (VI), Hg (II), Atrazina, Tolueno, Fenol, DOX, BPA, NOR, IBF, BZF, *E. coli*, *S. aureus*, e etc., dos diversos espaços do meio ambiente (ZHAO *et al.*, 2021).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

As etapas de síntese dos materiais foram conduzidas no Grupo de Química de Materiais Avançados (GQMat), localizado no Departamento de Química Analítica e Físico-Química (DQAFQ) na Universidade Federal do Ceará (UFC). Os reagentes utilizados na síntese do g-C₃N₄ e na síntese dos compósitos g-C₃N₄/ZnO, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes e soluções utilizados na síntese dos materiais.

Nome	Fórmula Molecular	Pureza	Marca
Melamina	C ₃ H ₆ N ₆	99%	Sigma-Aldrich
Acetato de zinco Dihidratado	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	99,5%	EMSURE [®] ACS
Hidróxido de Potássio	KOH	≥ 85%	Vetec
Álcool Etilico	CH ₃ CH ₂ OH	70%	Fabricado pelo NUTEC*

* NUTEC – Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará

Fonte: elaborado pelo autor.

4.2 Síntese do g-C₃N₄

O g-C₃N₄ foi sintetizado pelo método da policondensation térmica, onde 10 g de melamina foram colocadas em três cadinhos fechado de alumina, coberto por papel alumínio, e em seguida levado ao forno mufla e aquecido a uma taxa de 5 °C. min⁻¹ até 550 °C, durante 3 horas, como mostra a Figura 6.

Figura 6 – Resumo do procedimento experimental para a síntese do g-C₃N₄.



Fonte: elaborada pelo autor.

4.3 Síntese do compósito g-C₃N₄/ZnO

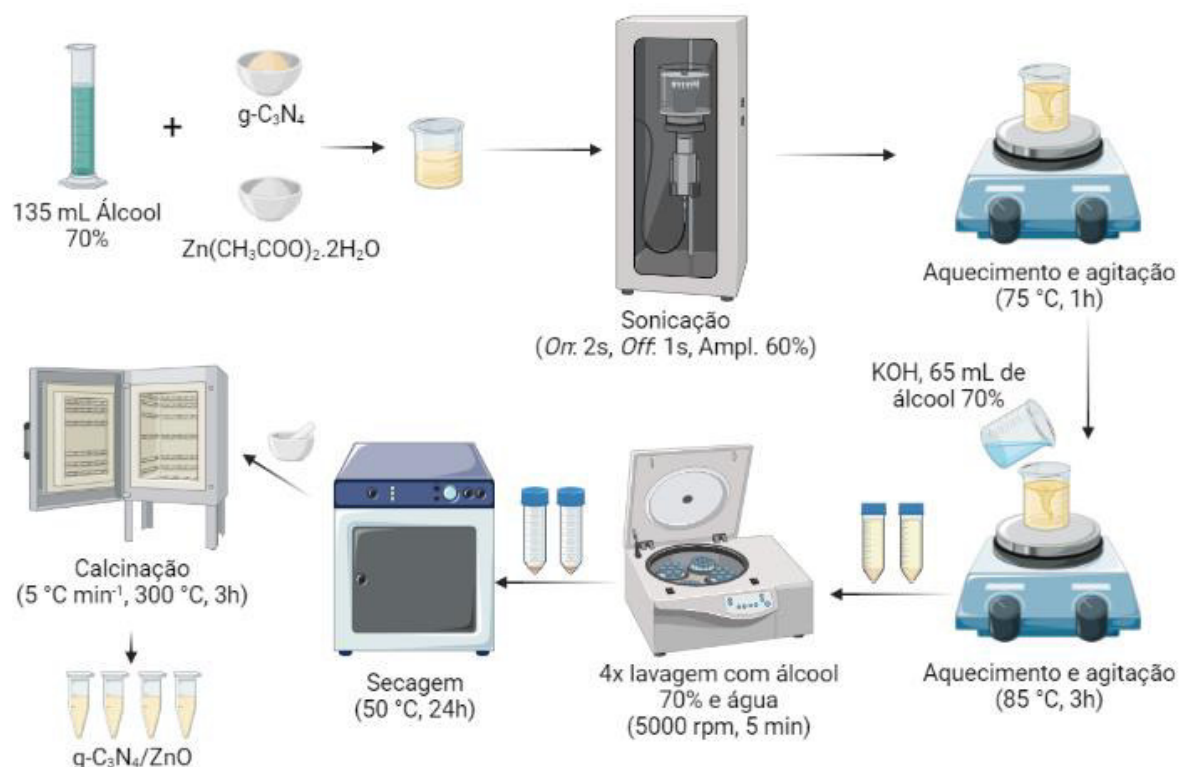
Para sintetizar o compósito g-C₃N₄/ZnO foi realizado o método da precipitação *in situ* baseado em Garg, Gupta e Bansal (2021) e Zhai et al. (2018), com algumas modificações, como mostra a Figura 7. Inicialmente, pesou-se as quantidades desejadas de g-C₃N₄ e de Zn(CH₃COO)₂.2H₂O, de acordo com os valores calculados, apresentados na Tabela 2, e dissolveu-se as massas em 135 mL de etanol 70%. Em seguida, a mistura foi levada ao equipamento de processador ultrassônico Q500 Sonicator-QSonica com sonda sob condições de sonicação de 200 W e regime de pulso de 2 segundos *On*, 1 segundo *Off* com amplitude de 60%. Após a sonicação, a mistura foi agitada a 75 °C por 1 hora e logo depois, uma determinada quantidade proporcional de KOH em 70 mL de etanol foi adicionado a mistura. A mistura resultante foi agitada a 85 °C durante 3 horas. Em seguida, o precipitado foi separado do sobrenadante após a centrifugação sob 5000 rpm e 4 lavagens com álcool 70% e água destilada, respectivamente. Por fim, o precipitado foi secado em estufa a 50 °C por 24 h e em seguida calcinado a 300 °C, durante 3 horas. Para comparação, o óxido de zinco (ZnO) puro foi sintetizado usando exatamente o mesmo procedimento sem a adição do g-C₃N₄.

Tabela 2 – Quantidade dos precursores calculados para a síntese de 3 g de cada compósito.

Compósito	g-C ₃ N ₄ (g)	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O (g)	KOH (g)
g-C ₃ N ₄ /ZnO 5%	2,85	0,4046	0,131
g-C ₃ N ₄ /ZnO 10%	2,7	0,8091	0,372
g-C ₃ N ₄ /ZnO 15%	2,55	1,2317	0,558

Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 7 – Resumo do procedimento experimental para a síntese dos compósitos.



Fonte: elaborada pelo autor.

4.4 Caracterização

Após o processo de síntese, para cada análise foram reservadas cinco amostras, sendo elas: g-C₃N₄, g-C₃N₄/ZnO 5%, g-C₃N₄/ZnO 10%, g-C₃N₄/ZnO 15% e ZnO.

4.4.1 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise espectroscópica no infravermelho se baseia na medida de absorção da amostra de interesse quando submetida à radiação. Quase todos os compostos, sejam orgânicos

ou inorgânicos, que tenham ligações covalente, absorvem radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro eletromagnético, cuja região engloba comprimentos de onda maiores do que da luz visível e menores do que aqueles associados a microondas, aproximadamente de 400 a 800 nm. A maior parte dos químicos refere-se à radiação na região do infravermelho vibracional do espectro eletromagnético em termos de uma unidade chamada de “número de onda” ($\tilde{\nu}$) em vez de comprimento de onda. Isto porque, o número de onda é diretamente proporcional à energia e inversamente proporcional ao comprimento de onda ($1/\lambda$). A absorção no infravermelho corresponde a alterações de energia da ordem de 8 a 40 kJ/mol. A radiação nessa faixa de energia corresponde à faixa que engloba frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações na maioria das moléculas covalentes (PAVIA *et al.*, 2013).

O instrumento que se obtém o espectro de absorção no infravermelho de um composto é chamado espectrofotômetro. Normalmente, encontra-se dois tipos de espectrofotômetros de infravermelho: instrumentos dispersivos e de transformada de Fourier (FT). Com os dois é possível produzir o mesmo espectro para um composto qualquer, no entanto os espectrofotômetros de infravermelho FT produzem espectros mais rapidamente (PAVIA *et al.*, 2013).

As análises das amostras foram realizadas em espectrômetro FTIR PerkinElmer® modelo Spectrum Two, com faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. As leituras foram feitas em partilha de KBr com 5%, em massa, da amostra em pó macerada.

4.4.2 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

A análise espectroscópica conhecido como reflectância difusa é comumente usada em regiões do UV-visível, do infravermelho próximo e do infravermelho médio para obter informações de espectroscopia molecular. Um espectro de reflectância é obtido pela coleta e análise da radiação eletromagnética refletida na superfície da amostra em função da frequência ou do comprimento de onda. Dois tipos de reflexões podem ocorrer: reflexão regular ou especular, normalmente associado com reflexão de superfícies lisas ou polidas como de espelhos; e reflexão difusa que é associada a reflexão de superfícies foscas ou opacas como pós (MIRABELLA, 1998). Medidas de reflectância difusa são, normalmente, feitas usando um espectrômetro UV-visível equipado com um acessório de reflexão difusa (esfera integrada) capaz de coletar o fluxo refletido.

As análises das amostras, por DRS na região do UV-Visível, foram realizadas em Espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 com esfera integrada ISR-2600 plus, usando BaSO₄ como referência. Com o auxílio do *software* do equipamento, o espectro de reflectância obtido foi transformado em um espectro de absorvância pela transformação de Kubelka-Munk.

4.4.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Análise termogravimétrica (TGA) ou termogravimetria (TG) é uma técnica onde a perda de massa de um material é medida em função da temperatura ou do tempo, sob atmosfera e fluxo de gás controlados. As faixas de temperaturas usadas são, normalmente, de temperatura ambiente a 1000 °C ou mais. O sistema de gás que flui através da balança cria uma atmosfera que pode ser inerte, como nitrogênio, argônio ou hélio; oxidante, como ar ou oxigênio; redutora, como gás de formação (8 – 10% de hidrogênio em azoto). A perda de massa pode ser categorizada como componentes voláteis, como umidade absorvida, solventes residuais ou aditivos de massa molecular ou oligômeros que geralmente evaporam entre a temperatura ambiente e 300 °C; produtos de reação, como água; geração de produtos de degradação voláteis resultantes da cisão de cadeias que geralmente requerem temperatura acima de 200 °C, mas não superior a 800 °C (PRIME *et al.*, 2009).

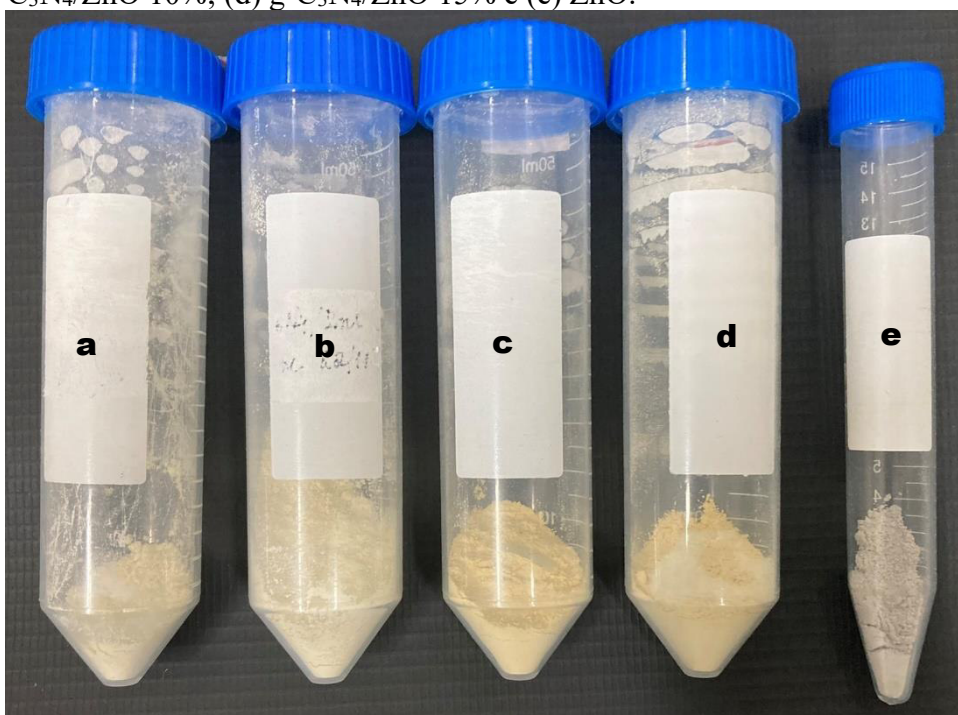
As análises termogravimétricas foram conduzidas em analisador térmico PerkinElmer® modelo STA 6000. As amostras com massa entre 8 e 16 mg foram aquecidas na faixa de temperatura de 50 a 900 °C com taxa de aquecimento de 10° C min⁻¹ sob ar atmosférico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese do g-C₃N₄ e do g-C₃N₄/ZnO

Após a calcinação do material, na síntese do g-C₃N₄, obteve-se um sólido leve, foleado e macio de cor amarelo. Para os compósitos g-C₃N₄/ZnO (5, 10 e 15%), após a calcinação, os sólidos apresentaram as mesmas características no g-C₃N₄ puro, conforme é mostrado na Figura 8.

Figura 8 – Amostras sintetizadas: (a) g-C₃N₄; (b) g-C₃N₄/ZnO 5%; (c) g-C₃N₄/ZnO 10%; (d) g-C₃N₄/ZnO 15% e (e) ZnO.



Fonte: elaborada pelo autor.

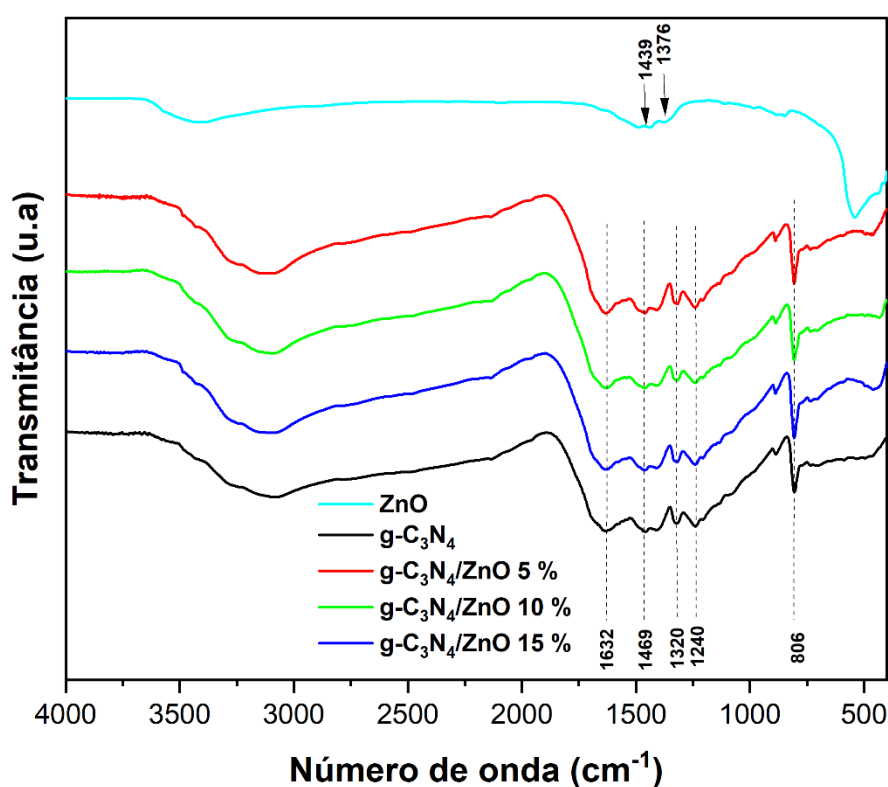
5.2 Caracterização

5.2.1 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 9 mostra o espectro FTIR do g-C₃N₄, do ZnO puro e dos compósitos g-C₃N₄/ZnO (5%, 10% e 15%). As bandas em 806 e 889 cm⁻¹, tanto no g-C₃N₄ puro quanto nos compósitos, podem ser atribuídos aos modos de estiramento dos anéis da tris-s-triazina e dos modos de deformação do retículo da heptazina, respectivamente (YAN; YAN; JING, 2019; ZHAI *et al.*, 2018). As bandas de 1239 a 1629 cm⁻¹ correspondem aos modos de estiramento característicos das ligações C–N heterocíclica, com as bandas em 1456 e 1629 cm⁻¹

correspondendo as ligações C–N, C=N das unidades de heptazina, respectivamente (ZHAI *et al.*, 2018). A formação do dimelem, isto é, a conexão de duas moléculas de melem, pode ser atribuída as bandas em 1239, 1320 e 1408 cm^{-1} , uma vez que esses modos são atribuídos aos estiramentos vibracionais das unidades trigonais conectadas por ligações N(–C)–C ou C–NH–C (condensação parcial) (LI *et al.*, 2014). A banda larga na região de 3000 a 3400 cm^{-1} corresponde aos modos de estiramento vibracionais dos grupos amino terminal não condensados (grupos $-\text{NH}_2$ ou $=\text{NH}$) (XU *et al.*, 2013). Da mesma forma, a banda larga que aparece na faixa de 3200 a 3500 cm^{-1} para o ZnO, é atribuída as vibrações de estiramento das ligações -OH das moléculas de água adsorvidas na estrutura. Os picos médios de 560 a 720 cm^{-1} nos compósitos são atribuídos aos modos vibracionais de flexão/alongamento da ligação Zn–O ou Zn–OH em sistemas com ZnO. (RAJENDRAN *et al.*, 2021). Por fim, nos espectros dos compósitos não se observa as bandas de baixa intensidade (1439 e 1376 cm^{-1}) características do óxido de zinco, pois foram sobrepostas pelas bandas do g- C_3N_4 .

Figura 9 – Espectros FTIR das amostras obtidas ZnO, g- C_3N_4 , g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 5%, g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 10%, g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 15%.

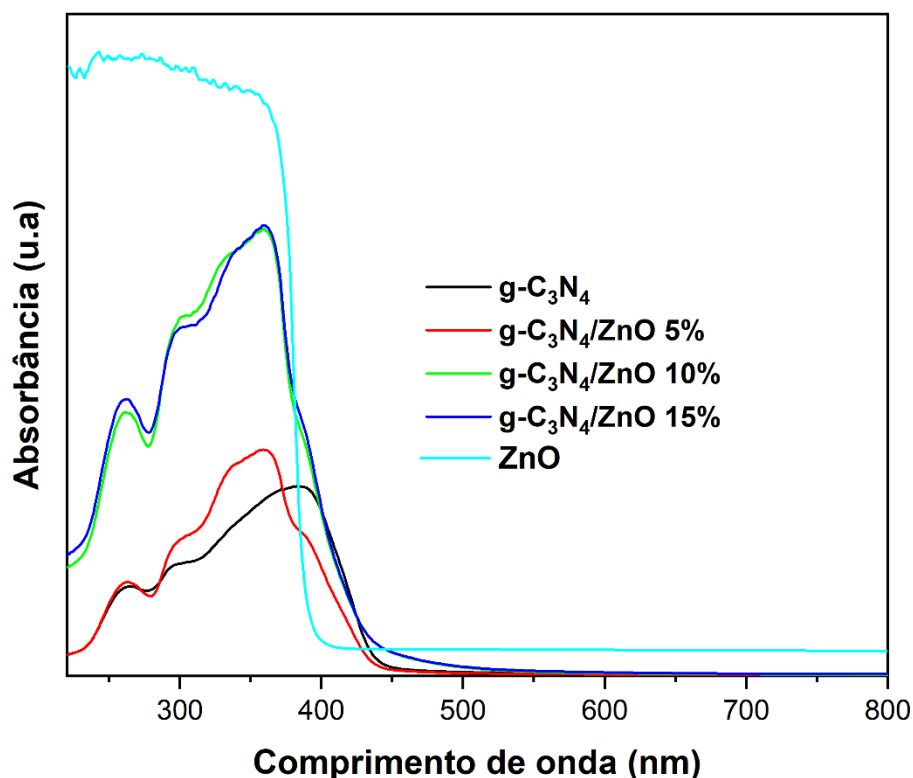


Fonte: elaborado pelo autor.

5.2.2 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

A partir das análises por DRS, foi obtido o espectro de absorbância, conforme é mostrado na Figura 10. As amostras analisadas de g-C₃N₄ puro e dos compósitos g-C₃N₄/ZnO (5%, 10% e 15%) apresentam bandas de absorção em 385 e 359 nm, respectivamente. Verifica-se, portanto que a banda de absorção dos compósitos g-C₃N₄/ZnO mostra um aparente deslocamento de 385 para 359 nm. Esse deslocamento de banda pode ser atribuído a presença do ZnO. Para a amostra de ZnO puro, a região de maior absorção, com vários picos, foi na faixa de 200-350 nm.

Figura 10 – Espectro de absorbância para as amostras ZnO, g-C₃N₄, g-C₃N₄/ZnO 5%, g-C₃N₄/ZnO 10%, g-C₃N₄/ZnO 15%.



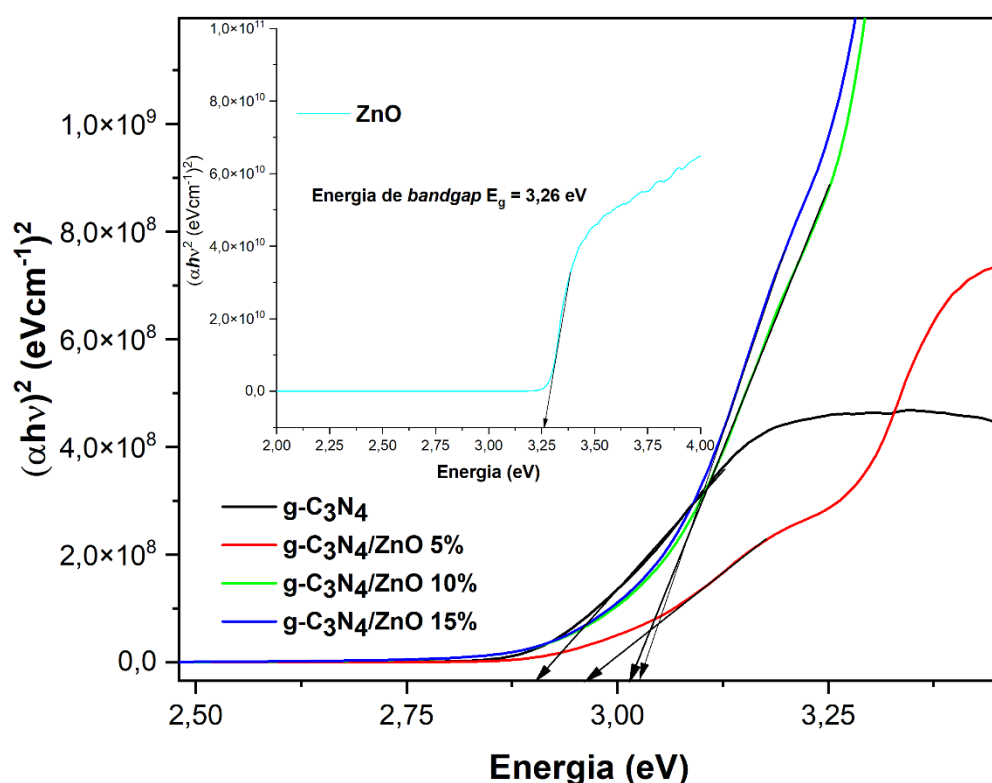
Fonte: elaborada pelo autor.

Com os dados de absorbância, foi possível realizar o cálculo e estimar a energia de *band gap* das amostras preparadas. O método utilizado é o método de Tauc, no qual se baseia na suposição de que o coeficiente de absorção dependente de energia (α) pode ser expresso pela seguinte equação:

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = A x - (h\nu - E_g) \quad (1)$$

Onde A é uma constante, ν é a frequência da radiação incidente, h é a constante de Plank e E_g é a energia de *band gap*. O fator γ depende da natureza da transição eletrônica e é igual $1/2$ ou 2 para as bandas de transição direta e indireta, respectivamente (MAKULA; PACIA; MACYK, 2018). Para a estimativa da E_g , considerou-se a transição eletrônica direta, com $\gamma = 1/2$, para os semicondutores obtidos (GARG; GUPTA; BANSAL, 2021). A Figura 11 mostra as energias estimadas de *band gap* para cada amostra preparada.

Figura 11 – Estimativa da energia de *band gap* das amostras g-C₃N₄, g-C₃N₄/ZnO 5%, g-C₃N₄/ZnO 10%, g-C₃N₄/ZnO 15% e ZnO.



Fonte: elaborada pelo autor.

A partir do gráfico da Figura 11, estimou-se a energia de *band gap* do ZnO, bem como para as amostras de g-C₃N₄ e dos compósitos g-C₃N₄/ZnO (5%, 10% e 15%), conforme é apresentado na Tabela 2. Foi observado que depois da adição de ZnO à matriz do g-C₃N₄, o *band gap* do compósito g-C₃N₄/ZnO aumentou. Isso revela que pode haver interações químicas fortes entre o ZnO e as folhas do g-C₃N₄. Apesar do aumento do *band gap*, a absorção do material na região do ultravioleta pode provocar uma geração de espécies que ajudam no processo de degradação fotocatalítica de poluentes (GARG; GUPTA; BANSAL, 2021).

Tabela 3 – Energia de *band gap* das amostras analisadas por DRS.

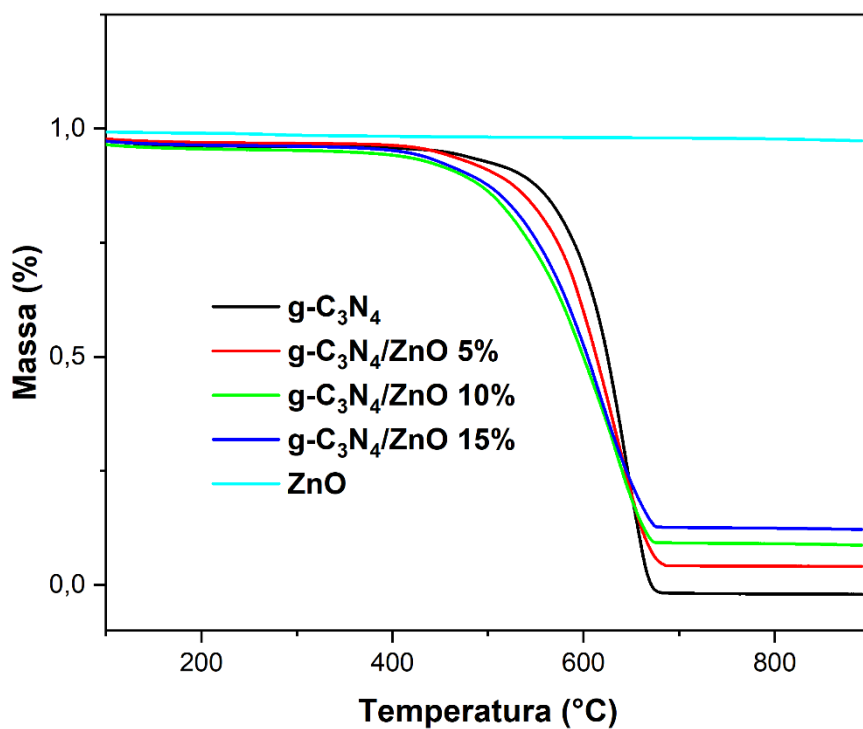
Amostra	E _g (eV)
ZnO	3,26
g-C ₃ N ₄	2,90
g-C ₃ N ₄ /ZnO 5%	2,96
g-C ₃ N ₄ /ZnO 10%	3,01
g-C ₃ N ₄ /ZnO 15%	3,02

Fonte: elaborada pelo autor.

5.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

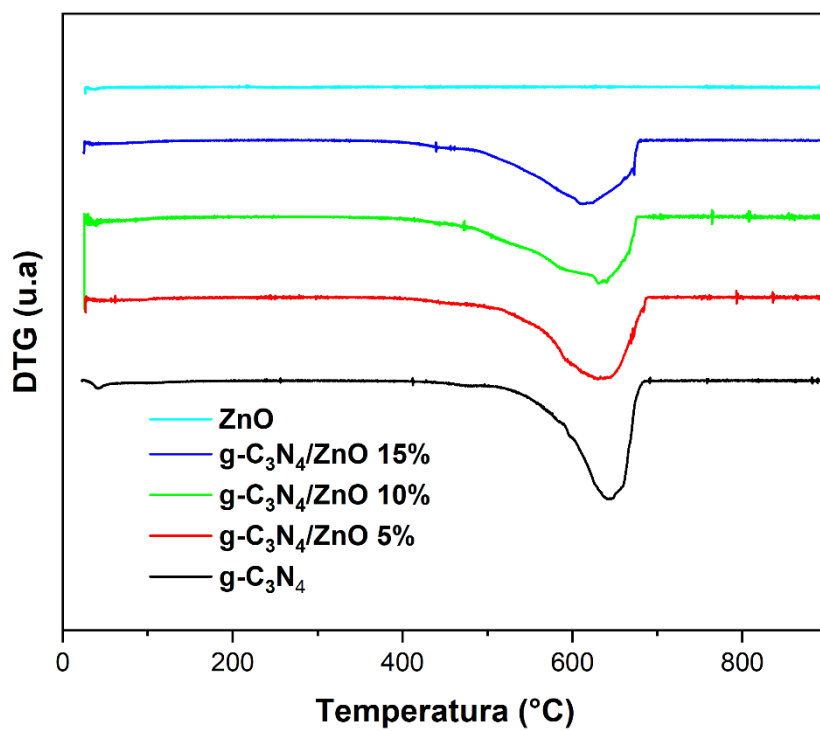
A análise termogravimétrica foi conduzida com as amostras obtidas para verificar a estabilidade térmica do nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) e a influência do óxido de zinco (ZnO) na estabilidade térmica dos compósitos. As curvas termogravimétricas (TGA e DTG) para as amostras g-C₃N₄, g-C₃N₄/ZnO 5%, g-C₃N₄/ZnO 10%, g-C₃N₄/ZnO 15% e ZnO estão apresentadas na Figura 12 e 13 respectivamente. A curva para o ZnO apresenta uma perda de massa muito baixa, que é atribuída a um teor muito baixo de água, conforme pode ser visto na Figura 12. Todos os perfis de TGA dos compósitos foram semelhantes, apesar das diferentes proporções em massa de óxido de zinco. Para a amostra de g-C₃N₄ puro, a decomposição termogravimétrica começa em 411 °C passando a um máximo de degradação em 642 °C e se completando a 690 °C. Isto indica, portanto, que o g-C₃N₄ pode ser completamente decomposto a partir da temperatura de 690 °C, assim como apontado por Mittal e Dutta (2021).

Figura 12 – Curvas termogravimétricas para as amostras de g-C₃N₄, de ZnO e para os compósitos obtidos.



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 13 – Curvas termogravimétricas derivadas (DTG).



Fonte: elaborada pelo autor.

De acordo com a Figura 13, observa-se que para o g-C₃N₄ e para todos os compósitos há somente um evento de degradação, ou seja, ocorre apenas em uma etapa e numa estreita faixa de temperatura. Os valores de temperatura de máximo de degradação para os compósitos são semelhantes, com exceção do g-C₃N₄/ZnO 15%, no entanto não apresentam tendência evidente. Observa-se, também, que à medida que se aumenta a proporção de óxido de zinco no compósito, menor é a porcentagem de degradação. Essa observação é explicada pelo fato de que o resíduo da degradação do compósito é o ZnO, nesse sentido quanto menor a quantidade de g-C₃N₄ presente menor será a porcentagem de degradação. Entre os compósitos, o g-C₃N₄/ZnO 5% teve a maior temperatura inicial de degradação (390 °C) e o g-C₃N₄/ZnO 10% teve a menor (352 °C).

A Tabela 3 resume os valores de temperaturas iniciais e máximas de degradação, bem como o percentual de perda de massa para cada compósito obtido. Todo material obtido apresenta resistência a altas temperaturas, até ~350 °C, e perda de massa por degradação proporcional a quantidade de nitreto de carbono grafitico presente no compósito. Dessa forma, as proporções utilizadas na síntese dos compósitos condizem com o observado na análise termogravimétrica.

Tabela 4 – Temperaturas iniciais e máximas do evento de degradação dos compósitos e a perda de massa de cada amostra sintetizada.

Amostra	Temperatura inicial de degradação (°C)	Temperatura com máximo de degradação (°C)	Temperatura final de degradação (°C)	Perda de massa por degradação (%)
ZnO	200	280	350	2,67
g-C₃N₄	411	642	690	100
g-C₃N₄/ZnO 5%	390	629	690	95,8
g-C₃N₄/ZnO 10%	352	632	676	91,1
g-C₃N₄/ZnO 15%	354	612	680	87,7

Fonte: elaborada pelo autor.

6 CONCLUSÃO

A série de compósitos baseado em nitreto de carbono grafítico formando a heterojunção (g-C₃N₄/ZnO) com diferentes quantidades de óxido de zinco (ZnO) foi sintetizada com sucesso pelo método da precipitação *in situ*.

A caracterização dos materiais por espectroscopia de infravermelho revelou que as bandas características das funções orgânicas e ligações esperadas estão presentes nas estruturas dos compósitos, bem como a comparação dos compostos puros com as misturas apresentam as bandas de cada composto, exceto para o óxido de zinco cujas bandas nos compósitos foram sobrepostas pelas bandas do g-C₃N₄.

Na análise das amostras por espectroscopia de reflectância difusa, mostrou-se que a presença do ZnO nos compósitos provoca um deslocamento de banda para a região do ultravioleta no espectro eletromagnético dos compósitos. A partir dos dados de absorbância e pelas estimativas do método de Tauc, à medida que se aumenta a proporção de ZnO observa-se um aumento da energia de *band gap* dos compósitos, indicando a presença de interações fortes do ZnO com as folhas do polímero. Apesar do aumento do *band gap*, a absorção do material na região do ultravioleta pode provocar uma geração de espécies que ajudam no processo de degradação fotocatalítica de poluentes.

A análise da estabilidade térmica, dos compósitos mostrou que todos os materiais apresentam resistência a altas temperaturas (até ~350 °C) e que as perdas de massa por degradação dos compósitos são proporcionais a quantidade de g-C₃N₄ nos compostos, ou seja, são condizentes com as proporções utilizadas no processo de síntese dos compósitos.

Dessa forma, através das características observadas, é possível concluir que o material tem potencial para ser empregado em aplicações fotocatalíticas.

REFERÊNCIAS

- ABBASI-ASL, H.; SABZEHMEIDANI, M. M.; GHAEDI, M. Efficient degradation of metronidazole antibiotic by $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ternary composite photocatalyst in a continuous flow-loop photoreactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, 1 out. 2021.
- BAI, Y.-J. et al. Solvothermal preparation of graphite-like C_3N_4 nanocrystals. **Journal of Crystal Growth**. Elsevier, 2003.
- CAO, S.; YU, J. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -based photocatalysts for hydrogen generation. **Journal of Physical Chemistry Letters**. American Chemical Society, 19 jun. 2014.
- DONG, G. et al. A fantastic graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. Elsevier, 2014.
- FU, Y. Q. et al. Recent developments on ZnO films for acoustic wave-based bio-sensing and microfluidic applications: a review. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 143, n. 2, p. 606–619, 7 jan. 2010.
- GAO, J. et al. High-yield synthesis of millimetre-long, semiconducting carbon nitride nanotubes with intense photoluminescence emission and reproducible photoconductivity. **Nanoscale**, v. 4, n. 12, p. 3687–3692, 12 jun. 2012.
- GARG, R.; GUPTA, R.; BANSAL, A. Synthesis of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ nanocomposite for photocatalytic degradation of a refractory organic endocrine disrupter. **Materials Today: Proceedings**. Elsevier, 2021.
- GUERRA, F. D. et al. Nanotechnology for environmental remediation: Materials and applications. **Molecules**. MDPI AG, 2018.
- INAGAKI, M. et al. Graphitic carbon nitrides ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) with comparative discussion to carbon materials. **Carbon**. Elsevier, 1 jan. 2019.
- ISMAEL, M. A review on graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis. **Journal of Alloys and Compounds**. Elsevier, 15 dez. 2020.
- KANG, Y. et al. An Amorphous Carbon Nitride Photocatalyst with Greatly Extended Visible-Light-Responsive Range for Photocatalytic Hydrogen Generation. **Advanced Materials**, v. 27, n. 31, p. 4572–4577, 1 ago. 2015.
- LI, X. et al. Synergistic effect of efficient adsorption $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ composite for photocatalytic property. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 75, n. 3, p. 441–446, mar. 2014.
- MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. **Journal of Physical**

Chemistry Letters. American Chemical Society, 6 dez. 2018.

MAYRINCK, C. et al. Synthesis, properties and applications of nanostructured zinc oxide. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185–1204, 2014.

MIRABELLA, F. M. **Modern techniques in applied molecular spectroscopy.** New York: Wiley, 1998.

MITTAL, D.; DUTTA, D. P. Synthesis, structure, and selected photocatalytic applications of graphitic carbon nitride: a review. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics.** Springer, 1 jul. 2021.

NIU, P. et al. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 22, p. 4763–4770, 21 nov. 2012.

ONG, W. J. et al. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability. **Chemical Reviews.** American Chemical Society, 22 jun. 2016.

ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, 15 ago. 2005.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy, 5th Edition.** Cengage Learning, 2013.

RAJENDRAN, R. et al. Investigation on novel Cu₂O modified g-C₃N₄/ZnO heterostructures for efficient photocatalytic dye degradation performance under visible-light exposure. **Colloids and Interface Science Communications**, v. 44, 1 set. 2021.

SUN, S. et al. In-situ design of efficient hydroxylated SiO₂/g-C₃N₄ composite photocatalyst: Synergistic effect of compounding and surface hydroxylation. **Chemical Engineering Journal**, v. 416, 15 jul. 2021.

THOMAS, A. et al. Graphitic carbon nitride materials: Variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 41, p. 4893–4908, 2008.

WANG, X.; BLECHERT, S.; ANTONIETTI, M. Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis. **ACS Catalysis**, 3 ago. 2012.

WELLER, M. et al. **Química inorgânica**, 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2017.

XU, J. et al. Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 46, p. 14766–14772, 14 dez. 2013.

YAN, W.; YAN, L.; JING, C. Impact of doped metals on urea-derived g-C₃N₄ for photocatalytic degradation of antibiotics: Structure, photoactivity and degradation mechanisms. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, p. 475–485, 5 maio 2019.

YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials**

Properties, 4th Edition. Springer, 2010.

ZAHID, M.; ABD-ELSALAM, K. A. Applications of nanomaterials in water remediation: A note from the Editors. In: **Aquananotechnology**. Elsevier, 2021. p. 1–10.

ZHAI, J. et al. UV-light-assisted ethanol sensing characteristics of g-C₃N₄/ZnO composites at room temperature. **Applied Surface Science**, v. 441, p. 317–323, 31 maio 2018.

ZHAO, G. Q. et al. A critical review on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based composites for environmental remediation. **Separation and Purification Technology**. Elsevier, 15 dez. 2021.