

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

Programa de Pós-Graduação em Química

Wanessa Lima de Oliveira

**PROPRIEDADES CATALÍTICAS TIPO FENTON E FOTO-FENTON DE g-C₃N₄ E
HETEROESTRUTURAS g-C₃N₄@x-FE₂O₃ (x= α , β , δ e γ)**

Diamantina

2019

Wanessa Lima de Oliveira

**PROPRIEDADES CATALÍTICAS TIPO FENTON E FOTO-FENTON DE g-C₃N₄ E
HETEROESTRUTURAS g-C₃N₄@x-FE₂O₃ (x= α , β , δ e γ)**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito para obtenção do título de Mestra.

Orientador: Prof. Dr. João Paulo de Mesquita

Diamantina

2019

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

O46p Oliveira, Wanessa Lima de.
Propriedades catalíticas tipo fenton e foto-fenton de g-C₃N₄ e heteroestruturas g-C₃N₄@x-FeOOH (x= α, β, δ e γ). / Wanessa Lima de Oliveira. – Diamantina, 2019. 129 p. : il.

Orientador: Prof. Dr. João Paulo de Mesquita.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-graduação em Química) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2019.

1. Nitreto de carbono grafítico 2. Oxi-hidroxidos 3. Heteroestruturas 4. Fenton 5. Metal-free 6. Conservação de alimentos I. Mesquita, João Paulo de. II. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD 641.4

PROPRIEDADES CATALÍTICAS TIPO FENTON E FOTO FENTON DE g-C₃N₄ E
HETEROESTRUTURAS g-C₃N₄@x-FeOOH (x=α, β, δ e γ)

WANÉSSA LIMA DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química, nível
de Mestrado, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre.

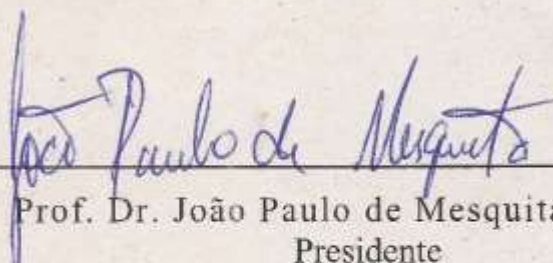
APROVADO EM 26/07/2019



Prof. Dr. Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão – UFVJM



Prof. Dr. Mateus Carvalho Monteiro de Castro – PUC-MG



Prof. Dr. João Paulo de Mesquita – UFVJM
Presidente

DIAMANTINA
2019

*Dedico este trabalho a minha família, em
gradidão por todo o apoio, amor e
exemplos recebidos*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus e a Virgem Maria que permitiram que tudo isso acontecesse, sempre me guiando e oferecendo oportunidades para meu aprendizado intelectual e espiritual, sendo sempre, meus maiores mestres.

Aos meus pais, Acrisio e Vanilde, exemplos de honestidade e perseverança, que apesar de todas as dificuldades sempre me fortaleceram, muitas vezes abrindo mão dos próprios sonhos pelos meus e mostrando que com amor e união podemos sempre ir mais longe.

Ao meu irmão Aquiles Vinicius, por toda a força, apoio e companheirismo no decorrer de todos esses anos mostrando sempre que com calma e carinho podemos resolver qualquer problema.

Aos meus irmãos Vitor e Wagner, por serem a minha inspiração de cada dia buscar ser uma pessoa melhor e também por toda a compreensão e carinho.

Ao meu orientador, João Paulo, por todo o empenho, dedicação, apoio e paciência na elaboração deste trabalho.

A todos os técnicos de laboratório que me auxiliaram na síntese e técnicas de caracterização de materiais descritos neste trabalho.

Aos meus amigos, em especial, Igor, Nádia, Giliane, Thales e Kele, com vocês ao meu lado essa caminhada foi bem mais leve e divertida.

Ao meu amigo e irmão, Rafael que acreditou em nosso potencial desde o início, e que caminhou junto comigo em toda esta trajetória, sem o seu apoio e incentivo, este trabalho não seria realizado.

Ao Igor, meu amigo e companheiro, obrigada por toda a dedicação e compreensão, durante a realização deste trabalho, seu companheirismo e carinho foram muito importantes.

A todos os professores por me proporcionar o conhecimento e aprendizagem, não apenas intelectual e profissional, mas também como ser humano.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha trajetória, minha eterna gratidão.

Wanessa L. Oliveira

RESUMO

Neste trabalho, as propriedades catalíticas tipo-Fenton (sob luz ambiente) e Foto-Fenton (sob luz visível) de g-C₃N₄ e heteroestruturas g-C₃N₄@x-FeOOH (x= α, β, γ, δ) foram avaliadas. Todos os materiais foram caracterizados com uma variedade de técnicas incluindo, DRX, FTIR, UV-Vis, TG, MEV-EDS, CHNS, entre outras. A metodologia utilizada para preparação do g-C₃N₄ foi a policondensação térmica da melamina e os difratogramas de raios X mostraram que a estrutura grafítica do nitreto de carbono começa a formar a partir de 450 °C, com os picos característicos e bem definidos do g-C₃N₄ obtidos nas temperaturas de 500, 550 e 600 °C. Nestas três condições, somente a amostra preparada a 600 °C apresentou uma morfologia tipo “folha de papel amassado”. Por outro lado, todas as amostras apresentaram significantes quantidades de oxigênio na estrutura presente em diferentes grupos funcionais, tais como –OH e C=O, como indicado pelas técnicas de FTIR e titulação potenciométrica. Os resultados obtidos com a degradação fotocatalítica do corante índigo de carmin, na presença de H₂O₂ e radiação visível, mostraram que as amostras de g-C₃N₄ preparadas em 550 e 600 °C apresentaram as melhores atividades fotocatalíticas. As constantes de velocidade aparente de pseudo-primeira ordem foram, de 10,2 x 10⁻³min⁻¹ para ambas as amostras. Por outro lado, a amostra obtida a 600 °C foi a mais eficiente na degradação do corante na ausência de radiação incidente (somente luz ambiente). Neste momento, nós acreditamos que a atividade tipo Fenton heterogêneo é devido a funcionalidades de oxigênio (hidroquinona - quinona) que promovem a redução do H₂O₂, formando o radical hidroxila, o principal responsável pela degradação do corante. Com relação aos compostos metálicos e híbridos, nós observamos que todos os quatro polimorfos de oxi-hidróxidos de ferro (III) foram obtidos com boa cristalinidade e as heteroestruturas g-C₃N₄@x-FeOOH (x= α, β, γ, δ) com percentuais de aproximadamente 5% de g-C₃N₄. No geral, as atividades catalíticas observadas para os compostos de ferro foram similares. Todavia, a heteroestrutura g-C₃N₄/α -FeOOH apresentou o melhor resultado de atividade fotocatalítica (k'=21,5 x 10⁻³min⁻¹). O potencial de aplicação em conservação de frutos, banana prata, da heteroestrutura g-C₃N₄/α-FeOOH foi avaliado através de um experimento visual, no qual se demonstrou eficiente no retardamento do amadurecimento do fruto. Por fim, nós acreditamos que os resultados obtidos são interessantes, principalmente com relação à atividade tipo Fenton heterogêneo, livre de metais, observada para as amostras de g-C₃N₄ ainda não relatado na literatura.

Palavras-chaves: nitreto de carbono grafítico, oxi-hidroxidos, heteroestruturas, Fenton, *metal-free*, conservação de alimentos.

ABSTRACT

In this work, the catalytic properties of Fenton-like (under ambient light) and photo-Fenton (under visible light) of g-C₃N₄ and heterostructures g-C₃N₄@ x-FeOOH (x = α, β, γ, δ) were evaluated. All materials were characterized with a variety of techniques including, XRD, FTIR, UV-Vis, TG, MEV-EDS, CHN-O, among others. The methodology used to prepare g-C₃N₄ was the thermal polycondensation of melamine and X-ray diffractograms showed that the graphite structure of carbon nitride begins to form from 450 °C, with the characteristic and well-defined peaks of g-C₃N₄ being observed at temperatures of 500, 550 and 600 °C. In these three conditions only the sample prepared at 600 °C presented morphology similar to a crumpled paper sheets. On the other hand, all samples presented significant amounts of oxygen in the structure forming different functional groups, such as -OH and C = O, as indicated by the FTIR and potentiometric titration techniques. The results obtained with the photocatalytic degradation of carmine indigo dye in the presence of H₂O₂ and visible radiation showed that g-C₃N₄ samples prepared at 550 and 600 °C presented the best photocatalytic activity. The apparent pseudo-first order rate constants were, from 10,2 x 10⁻³ min⁻¹ for both samples. On the other hand, the sample obtained at 600 °C was the most efficient in the degradation of the dye in the absence of incident radiation (ambient light only). We believe that the heterogeneous Fenton-like activity is due to oxygen functionalities (for example, hydroquinone - quinone) that promote the reduction of H₂O₂, forming the hydroxyl radical, the main responsible for the degradation of the dye. With respect to metallic and hybrid compounds, we observed that all four iron (III) oxyhydroxides polymorphs were obtained with good crystallinity and the g-C₃N₄@ x-FeOOH heterostructures (x = α, β, γ, δ) with percentages of approximately 5% g-C₃N₄. In general, the catalytic activities observed for the iron compounds were similar. However, the heterostructure g-C₃N₄/α-FeOOH had the best result of photocatalytic activity (k = 21,5 x 10⁻³ min⁻¹). Finally, the application potential for fruit preservation (banana) of the g-C₃N₄/α-FeOOH heterostructure was evaluated through a visual experiment, in which it was shown efficient in the fruit ripening retardation. We believe that the results obtained in this dissertation are interesting; especially with respect to the heterogeneous, metal-free Fenton type activity observed for the g-C₃N₄ samples not yet reported in the literature.

Keywords: graphite carbon nitrite, oxyhydroxides, heterostructures, Fenton, metal-free, food conservation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema básico do funcionamento de um fotocatalisador heterogêneo.....	31
Figura2 – Estrutura do g-C ₃ N ₄	31
Figura 1.1 - Esquema básico do funcionamento de um fotocatalisador heterogêneo.....	37
Figura 1.2 – Heptazina (R ₁ , R ₂ e R ₃ são substituintes arbitrários)	38
Figura 1.3 – Estruturas da folha de nitreto de carbono com unidades de triazina e heptazina.....	38
Figura 1.4 – Alguns grupos funcionais presentes na estrutura do g-C ₃ N ₄	39
Figura 1.5 – Rotas sintéticas para a obtenção de nitretos de carbono.....	40
Figura 1.6 - Micrografias de nanoestruturas de nitreto carbono: a) lamelas, b) tubos, c) fibras e d) pontos.....	41
Figura 1.7 – Interdisciplinaridades dos estudos com compostos de ferro.....	42
Figura 1.8 - Os três tipos de alinhamento possível na formação de heteroestruturas.....	44
Figura 1.9 - Mecanismo simplificado de ação do etileno.....	46
Figura 1.10 - Via biosintética do etileno.....	47
Figura 3.1 - Esquema ilustrativo da síntese da Lepidocrocita.....	52
Figura 4.1. Efeito da temperatura de processamento na condensação de melamina e formação do g-C ₃ N ₄	59
Figura 4.2 - Difractogramas de Raio X das amostras de g-C ₃ N ₄	60
Figura 4.3 - Diagrama esquemático da unidade s-heptazina e da estrutura da unidade s-triazina.....	61
Figura 4.4 - Espectros de FTIR-ATR das amostras de melamina tratadas em diferentes temperaturas.....	62
Figura 4.5 - Amplificação da região entre 1800 e 900 cm ⁻¹ dos espectros mostrados em 4.4 - b.....	63
Figura 4.6 - Curvas de titulação potenciométrica obtidas para os materiais preparados em diferentes temperaturas.....	64
Figura 4.7 – Derivados da Melamina.....	65
Figura 4.8 - Imagens de MEV - (A) Melamina, (B) g – C ₃ N ₄ – 450°C, (C) g – C ₃ N ₄ – 500°C, (D) g – C ₃ N ₄ – 600°C.....	67
Figura 4.9 – UV-Vis das amostras de g-C ₃ N ₄	68

Figura 4.10 – <i>Band gap</i> das amostras de g-C ₃ N ₄	69
Figura 4.11 - Cinética de degradação fotocatalítica do corante índigo carmim pelos materiais obtidos com a condensação da melamina em diferentes temperaturas. [H ₂ O ₂]= ~12mol/L e [IC]= 20 mgL ⁻¹	70
Figura 4.12 – Gráfico de Atividade fotocatalítica <i>versus</i> temperatura de condensação.....	71
Figura 4.13 - Modelo de pseudo-primeira ordem para as amostras de g-C ₃ N ₄	72
Figura 4.14 - Mecanismo de foto-degradação do corante índigo carmim pelo g-C ₃ N ₄	73
Figura 4.15 - Cinética de degradação do índigo carmim pelo g-C ₃ N ₄ sob luz ambiente. [H ₂ O ₂] = ~12 mol/L e [IC]= 10 mgL ⁻¹	74
Figura 4.16 - Curvas entre Ln I ₀ /I e o tempo de reação de degradação do corante IC pelo g-C ₃ N ₄ sob luz ambiente.....	75
Figura 4.17 – Gráfico da relação da área superficial e velocidade aparente das amostras de g-C ₃ N ₄	76
Figura 4.18 - Gráfico da relação de grupos funcionais ácidos e velocidade aparente das amostras de g-C ₃ N ₄	77
Figura 4.19 – Curva entre a concentração de oxigênio nas amostras de g-C ₃ N ₄ e constante de velocidade aparente.....	77
Figura 4.20 – Espectros de RMN de ¹³ C obtidos para amostras de g-C ₃ N ₄ obtidas nas temperaturas de 500, 550 e 600 °C.....	79
Figura 4.21 - Medições de RMN de ¹³ C de sólidos obtidas para amostras de g-C ₃ N ₄ obtidas nas temperaturas de 500, 550 e 600 °C – Ampliada.....	79
Figura 4.22 - Cinética de degradação catalítica do corante índigo carmim pelas amostras de g-C ₃ N ₄ , g-C ₃ N ₄ /HNO ₃	81
Figura 4.23 - Curvas entre Ln I ₀ /I e o tempo de reação de degradação do corante IC pelas amostras.....	81
Figura 4.24 - Cinéticas de degradação do corante para a amostra preparada a 550 °C, em diferentes pHs.....	82
Figura 5.1 - Estrutura de bandas dos oxi-hidróxidos de ferro (III) e g-C ₃ N ₄	85
Figura 5.2 – Imagens digitais dos composto obtidos; a) β-FeOOH b) g-C ₃ N ₄ /β-FeOOH, c) δ-FeOOH, d) g-C ₃ N ₄ /δ-FeOOH, e) α-FeOOH, f) g-C ₃ N ₄ /α-FeOOH, g) γ-FeOOH, h) g-C ₃ N ₄ /γ-FeOOH.....	86

Figura 5.3 – Difratoogramas de raios X (DRX) das amostras de oxi-hidróxidos de ferro III preparadas em meio aquoso na ausência e presença de g-C ₃ N ₄	87
Figura 5.4 - Espectros FTIR das amostras de oxi-hidróxido de ferro III (akaganeita e ferroxita) com e sem a presença de g-C ₃ N ₄	88
Figura 5.5 - Espectros de FTIR das amostras de oxi-hidróxidos de ferro III (goethita e lepidocrocita) com e sem a presença de g-C ₃ N ₄	88
Figura 5.6 - Curvas termogravimétricas obtidas para a amostra: a) akaganeita e akaganeita/g-C ₃ N ₄ -550, b) ferroxita e ferroxita/g-C ₃ N ₄ -550, c) goethita e goethita/g-C ₃ N ₄ -550 e d) lepidocrocita/g-C ₃ N ₄ -550. Para fins de comparação todas as figuras apresentam a curva termogravimétrica do g-C ₃ N ₄	90
Figura 5.7 – Imagens de MEV obtidas para os diferentes oxi-hidróxido de ferro (III). a) akaganeita, b) ferroxita, c) goethita, d) lepidocrocita. e) akaganeita/g-C ₃ N ₄ , f) ferroxita/g-C ₃ N ₄ , g) goethita/g-C ₃ N ₄ , h) lepidocrocita/g-C ₃ N ₄	91
Figura 5.8 – <i>Tauc Plot</i> das amostras de oxi-hidróxido de ferro (III) e heteroestruturas.....	92
Figura 5.9 - Cinética de fotodegradação do corante índigo carmim pelas amostras de oxi-hidróxidos de ferro III na presença de H ₂ O ₂ . [IC] = 20 mg/L, [H ₂ O ₂] = ~12mol/L.....	93
Figura 5.10 - Modelo de pseudo-primeira ordem para as amostras de oxi-hidróxidos de ferro III. [IC] = 20mg/L; [H ₂ O ₂] = ~12mol/L.....	94
Figura 5.11 - Cinética da fotodescoloração do corante índigo carmim pelas heteroestruturas. [IC] = 20mg/L; [H ₂ O ₂] = ~12mol/L.....	96
Figura 5.12 - Modelo de pseudo-primeira ordem para as amostras das heteroestruturas.....	96
Figura 5.13 – Heterojunção tipo II.....	97
Figura 5.14 - Mecanismo de foto-degradação do corante índigo carmim pela heteroestrutura g-C ₃ N ₄ /α-FeOOH.....	98
Figura 5.15 - Cinética de degradação catalítica do corante índigo carmim pelos oxi-hidróxidos de ferro (III). [IC] = 10mg/L; [H ₂ O ₂] = ~12 mol/L.....	99
Figura 5.16 - Curvas de $\ln I_0/I$ em função do tempo de reação dos oxi-hidróxidos de ferro (III). [IC] = 10mg/L; [H ₂ O ₂] = ~12mol/L.....	100
Figura 5.17 - Cinética de degradação catalítica do corante índigo carmim pelas heteroestruturas. [IC] = 10mg/L; [H ₂ O ₂] = ~12mol/L.....	101
Figura 5.18 - Curvas de $\ln I_0/I$ em função do tempo de reação pelas heteroestruturas. [IC] = 10mg/L; [H ₂ O ₂] = ~12 mol/L.....	102

Figura 5.19 - 1º dia de experimento. 1 – Branco, 2 – Permanganato de Potássio, 3 – g- C ₃ N ₄ /Goethita (Heteroestrutura), 4 – g-C ₃ N ₄ , 5 – Goethita.....	103
Figura 5.20 - 4º dia de experimento. 1 – Branco, 2 – Permanganato de Potássio, 3 - g- C ₃ N ₄ /Goethita (Heteroestrutura), 4 – g-C ₃ N ₄ , 5 – Goethita.....	104
Figura 5.21 – 5º dia de experimento. 1 – Branco, 2 – Permanganato de Potássio, 3 - g- C ₃ N ₄ /Goethita (Heteroestrutura), 4 – g-C ₃ N ₄ , 5 – Goethita.....	104
Figura 5.22 - 11º dia de experimento. 1 – Branco, 2 – Permanganato de Potássio, 3 - g- C ₃ N ₄ /Goethita (Heteroestrutura), 4 – g-C ₃ N ₄ , 5 – Goethita.....	105
Figura 5.23 - 11º dia de experimento. 1 – Branco, 2 – Permanganato de Potássio, 3 - g- C ₃ N ₄ /Goethita (Heteroestrutura), 4 – g-C ₃ N ₄ , 5 – Goethita (Comparativo).....	105
Figura 1S – Isotermas de adsorção.....	123
Figura 2S – Espectros de fotodegradação do corante índigo carmim pelos g-C ₃ N ₄	123
Figura 3S – Espectros de fotodegradação do corante índigo carmim pelos hidróxidos de ferro (III)	125
Figura 4S – Espectros de fotodegradação do corante índigo carmim pelas heteroestruturas.....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Efeito da temperatura de condensação da melamina sobre a composição elementar CHN-O.....	61
Tabela 4.2 - Efeito da temperatura (300 - 400 °C) de condensação da melamina sobre a concentração de grupos funcionais ácidos e o negativo do logaritmo das constantes de acidez (pKa)	66
Tabela 4.3 - Efeito da temperatura (450 - 600 °C) de condensação da melamina sobre a concentração de grupos funcionais ácidos e logaritmo das constantes de acidez (pKa).	66
Tabela 4.4 – Valores de S_{AM} para as amostras de g-C ₃ N ₄ – 500, 550 e 600 °C.....	68
Tabela 4.5 - Constante de velocidade aparente e coeficiente de correlação (R^2) obtidos com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....	72
Tabela 4.6 - Constante de velocidade aparente e coeficiente de correlação (R^2) pela regressão linear das curvas entre $\ln I_0/I$ e o tempo de reação.....	75
Tabela 4.7 – Porcentagens atômicas das amostras de g-C ₃ N ₄ , g-C ₃ N ₄ /HNO ₃ , g-C ₃ N ₄ /H ₂ O ₂	80
Tabela 4.8 - Constante de velocidade aparente e coeficiente de correlação (R^2) pela regressão linear das curvas entre $\ln I_0/I$ e o tempo de reação.....	82
Tabela 5.1 - Constante de velocidade aparente (k') das amostras de oxi-hidróxido de ferro III e nanocompósitos. Os coeficientes de correlação foram em média de 0,9.....	94
Tabela 5.2 - Constante de velocidade aparente k' das amostras de oxi-hidróxidos de ferro III e nanocompósitos. Os coeficientes de correlação foram em média de 0,95.....	101
Tabela S1 – Média da composição dos g-C ₃ N ₄ e melamina por análise de EDS	126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM – Azul de Metileno

ATR – *Attenuated Total Reflection*

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

CHNS-O – Composição Elementar

DRX – Difração de Raio-X

EDS – Espectroscopia Energia Dispersiva

FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de FOURIER

IC – Índigo Carmin

k' - Constante de velocidade Aparente

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NCQP - Núcleo de Competências em Química do Petróleo

pH - Potencial Hidrogeniônico

POAs - Processos Oxidativos Avançados

RMN - Ressonância Nuclear Magnética

TGA – Análise Termogravimétrica

UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

UFVJM - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	29
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	34
1.1 Processo Fenton Tradicional	34
1.2 Processo Foto-Fenton	35
1.3 Nitreto de Carbono Grafítico (g-C ₃ N ₄)	37
1.4 Oxi-hidróxidos de Ferro (III)	41
1.5 Heteroestruturas	43
1.6 Conservação de Frutos e hortaliças	44
2 OBJETIVOS	49
2.1 Objetivo Geral	49
2.2 Objetivos Específicos	49
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	50
3.1 Materiais e Reagentes	50
3.2 Preparação dos g-C ₃ N ₄	50
3.3 Preparação dos oxi-hidróxidos de Ferro III	50
3.3.1 Akaganeíta (β -FeOOH)	51
3.3.2 Ferroxita (δ -FeOOH)	51
3.3.3 Goethita (α -FeOOH)	51
3.3.4 Lepidocrocita (γ -FeOOH)	51
3.4 Preparação das heteroestruturas	52
3.5 Caracterizações físico-químicas	52

3.5.1	<i>Difração de Raio-X (DRX)</i>	52
3.5.2	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	53
3.5.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	53
3.5.4	<i>Composição elementar</i>	53
3.5.5	<i>Análises termogravimétricas (TGA)</i>	53
3.5.6	<i>Titulação potenciométrica</i>	54
3.5.7	<i>Espectroscopia de UV-VIS</i>	54
3.5.8	<i>Ressonância Nuclear Magnética de Sólidos</i>	55
3.5.9	<i>Adsorção de Azul de Metileno</i>	55
3.6	Avaliação das Propriedades Catalíticas Tipo Fenton	56
3.7	Avaliação das Propriedades Catalíticas Tipo Foto-Fenton	57
3.8	Teste de Oxidação Catalítica do Etileno	57
4	NITRETOS DE CARBONO GRAFÍTICOS	59
4.1	Caracterização g-C₃N₄	59
4.2	Avaliação das propriedades catalíticas Foto-Fenton dos g-C₃N₄	69
4.3	Avaliação das Propriedades de Atividade tipo Fenton Heterogêneo dos g-C₃N₄	74
5	OXI-HIDRÓXIDOS DE FERRO III E HETEROESTRUTURAS	85
5.1	Caracterização dos Oxi-hidróxidos de Ferro III e Heteroestruturas	85
5.2	Avaliação das Propriedades de Atividade Tipo Foto-Fenton dos oxi-hidróxidos de Ferro III e Heteroestruturas	93
5.3	Avaliação das Propriedades de Atividade Fenton Heterogêneo dos Oxi-hidróxidos de Ferro III e Heteroestruturas	98
5.4	Avaliação da Potencialidade de Aplicação da Heteroestrutura g-C₃N₄/α-FeOOH na Conservação de Frutos Através Fotooxidação do Etileno	103

6	CONCLUSÃO.....	107
7	REFERÊNCIAS	109
8	ANEXOS	123
	PRODUÇÃO CIENTÍFICA	127

INTRODUÇÃO

O crescente interesse mundial no desenvolvimento de processos e produtos que levem a um menor impacto ambiental e possuam baixo custo tem motivado a busca pelo aperfeiçoamento dos processos tradicionais. De fato, durante o último século, várias reações industriais foram desenvolvidas com base nos benefícios econômicos causando graves danos ao meio ambiente (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Devido às atividades antrópicas, causadas principalmente pelo crescimento populacional e o aumento da atividade industrial, desde os meados do século passado (com acentuação nas últimas décadas), os problemas relacionados à modificação e destruição dos ecossistemas tornaram-se cada vez mais críticos e frequentes. Talvez a poluição causada pelo descarte de efluentes industriais e outras formas de resíduos em corpos hídricos superficiais e subterrâneos seja o mais grave dos problemas ambientais (PAWAR; GAWANDE, 2015). Por outro lado, os processos catalíticos respondem por mais de 90% dos insumos químicos produzidos ao redor do mundo. Sendo que mais de 20% dos compostos orgânicos industriais são fabricados a partir de oxidação catalítica ou amoxidação de hidrocarbonetos (HABER, 2008). Assim, o desenvolvimento de novos processos catalíticos e/ou catalisadores menos danosos tanto para produção de insumos químicos quanto para tratamento de águas residuais e minimização de impactos ambientais faz-se cada vez mais necessário.

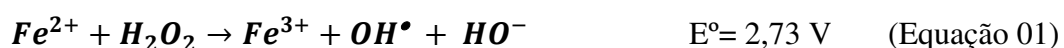
A fotocatalise é um método alternativo ou um complemento para os vários processos reacionais (GRANONE et al., 2018). É um método inovativo em química verde e uma tecnologia de baixo custo, principalmente quando a radiação solar é diretamente usada. Vários estudos têm demonstrado resultados animadores para o seu uso em processos que envolvem a produção de insumos químicos (BAVARESCO, 2018), degradação de compostos recalcitrantes (DIAS et al., 2018) e conversão de energia solar em energia elétrica (WANG et al., 2008). Em adição, como o processo fotocatalítico é conduzido em baixas temperaturas há aumento da seletividade do processo catalítico.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são definidos como os processos baseados na formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e compreende várias técnicas que sob certas condições podem oxidar a maioria dos contaminantes orgânicos até a sua mineralização, ou seja, formação de dióxido de carbono, água e íons inorgânicos devido ao alto potencial de redução deste radical ($E^\circ = 2,73 \text{ V}$) (NOGUEIRA et al., 2007). Apesar do principal foco de

estudo dos POAs serem em processos de descontaminação, seu uso em oxidação seletiva de compostos orgânicos também tem sido relatado (ESPRO et al., 2000).

Dentre os POAs destaca-se a denominada “reação de Fenton”. Esta reação, foi observada pela primeira vez em 1894 por Dr. H. J. H. Fenton, o qual mostrou a rápida oxidação de ácido tartárico por H_2O_2 na presença de íons Fe^{2+} (FENTON, 1894).

Na reação de Fenton as espécies oxidantes são formadas pela redução de um elétron de H_2O_2 na presença de um sal de Fe^{2+} (Equação 01). Os radicais hidroxilas formados apresentam um alto potencial de redução. Apesar da alta capacidade oxidativa dos radicais hidroxilas, a eficiência oxidativa do processo depende de fatores importantes como: pH, temperatura e as concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

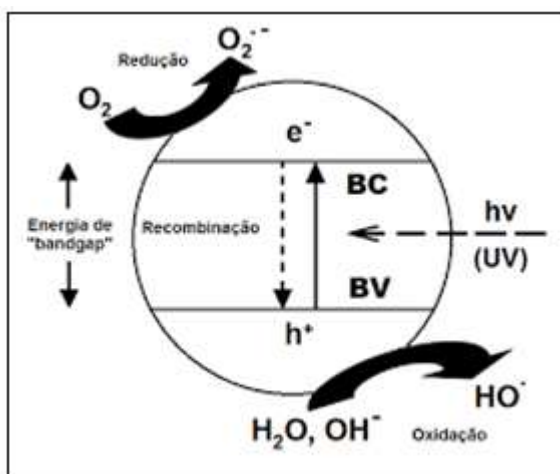


Por outro lado, o processo Fenton apresenta algumas desvantagens, tais como a perda de estabilidade para pH superiores a 3 e a formação de resíduos, o lodo, que é um precipitado de hidróxido de ferro III (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Estes problemas têm motivado o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, em sistemas conhecidos como Fenton heterogêneo (NIDHEESH, 2015). Em adição tem-se o também o processo Foto-Fenton heterogêneo, como alternativa ao processo tradicional (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

O processo foto-Fenton heterogêneo envolve tipicamente o uso de um semicondutor (fotocatalisador) que quando excitado com energia superior à energia de seu *band gap*, lacunas (h^+) são formadas na banda de valência (BV) devido à promoção de elétrons (e^-) da banda de valência para a banda de condução (BC) como apresentado na Figura 1 (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Apesar dos sistemas metálicos heterogêneos melhorarem a eficiência da reação tipo-Fenton há um claro interesse da comunidade científica no desenvolvimento de catalisadores baseados em materiais livres de metais (*Do inglês: metal-free*) (FIGUEIREDO, 2014; QU et al., 2013) devido ao alinhamento deste conceito de catalisador com aqueles relacionados com a “Química Verde” (do inglês: *Green chemistry*), a qual visa garantir o desenvolvimento industrial por meio de processos/ações científicas ecologicamente menos prejudiciais ao meio ambiente.

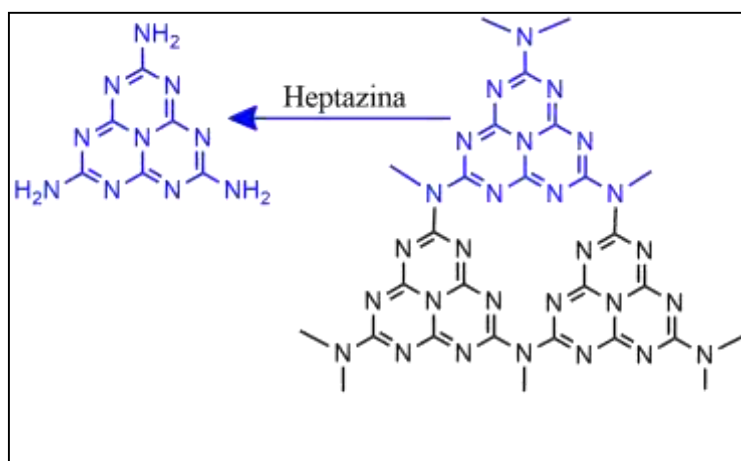
Figura 1 - Esquema básico do funcionamento de um fotocatalisador heterogêneo.



Fonte: NOGUEIRA e JARDIM, 1998 (Adaptado).

Neste contexto, tem-se o $g\text{-C}_3\text{N}_4$, que é um dos alótropos do nitreto de carbono, esta fase gráfitica é a mais estável sob condições ambientes, sua unidade nanométrica é a heptazina, está constituída por um grupo planar triangular, de três anéis triazínicos fundidos (Figura 2) (DOMEN et al., 2009). O $g\text{-C}_3\text{N}_4$ é comumente obtido a partir da decomposição/condensação térmica de compostos orgânicos nitrogenados tais como melamina, cianamida, dicianodiamida e uréia (CAO et al., 2015).

Figura 2 – Estrutura do $g\text{-C}_3\text{N}_4$.



Fonte: DOMEN et al, 2009. (Adaptado).

Este composto, $g\text{-C}_3\text{N}_4$, possui resposta na região visível do espectro eletromagnético com energia de *band gap* de aproximadamente 2,7 eV (YE et al., 2015). Seus níveis de banda de valência (BV) e banda de condução (BC) em relação ao eletrodo normal de

hidrogênio (ENH) são de 1,6 e -1,1 V, respectivamente. Como a energia necessária para a formação de radicais hidroxilas é de 1,6 V e do radical superóxido é de -0,3, e estas são as principais reações de formação de radicais oxidantes, o nitreto de carbono grafítico apresenta grande aplicabilidade em diversos tipos de catálises (LOPES et al., 2014).

Entretanto, apesar do *band gap* e posicionamento das bandas de valência e condução adequados, a atividade fotocatalítica dos g-C₃N₄ é insatisfatória devido a: i) baixa eficiência quântica, devido à rápida recombinação dos pares de elétrons-buracos fotogerados; ii) absorção de radiação somente a partir de 450 nm; iii) baixa área superficial causada pelo alto grau de condensação dos monômeros e; iv) o “efeito fronteira” do grão, que interrompe a deslocalização de elétrons da superfície de um fotocatalisador através da interface. Dessa maneira algumas estratégias usadas para otimizar e melhorar as propriedades catalíticas do g-C₃N₄, como o controle textural e morfológico, a dopagem com outros elementos e o desenvolvimento de heteroestruturas vêm sendo estudados (PATNAIK; MARTHA; PARIDA, 2016).

Os oxi-hidróxido de ferro (III), são compostos ativados por luz visível e apresentam uma estrutura de bandas adequadas para formação de heteroestruturas com g-C₃N₄. Estes materiais são semicondutores do tipo *n*, com um *band gap* pequeno (~ 2,1 eV, absorvem luz visível), elevada estabilidade sob condições ambiente e em solução aquosa com pH superiores a 3, apresentam baixa toxicidade, ampla disponibilidade e baixo custo. Com este *gap*, uma impressionante eficiência de conversão de 15% da energia solar para a produção de hidrogênio é possível, fazendo o uso destes óxidos um método atraente para o armazenamento de energia da nossa maior fonte de energia renovável, a luz solar (SIVULA; LE FORMAL; GRÄTZEL, 2011).

Porém, apesar da possibilidade de conversão de 15% da energia solar para a produção de hidrogênio, alguns problemas como a rápida recombinação do par elétron-buraco e apenas a separação de carga que ocorre suficientemente perto da interface do semiconductor/eletrólito (2 a 4 nm) pode ser utilizada para a oxidação da água (SIVULA et al., 2010). Assim, várias estratégias diferentes, por exemplo, dopagem, redução do tamanho da partícula, uso de heteroestruturas, têm sido exploradas para contornar estas limitações (ARAÚJO et al., 2016).

Desta maneira a proposta deste trabalho é o desenvolvimento (síntese e caracterização) de heteroestruturas a partir das fases α , β , δ e γ dos oxi-hidróxidos de ferro III com nitreto de carbono grafítico e avaliação das propriedades de atividade tipo-Fenton Heterogêneo e Foto-Fenton destes nanocompósitos, assim como dos g-C₃N₄. Além da possível

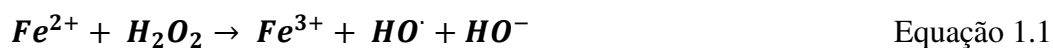
aplicação destas heteroestruturas na oxidação do etileno proveniente de frutos e hortaliças para a conservação de alimentos.

Visto que, tanto os oxi-hidróxidos de ferro III quanto os $g\text{-C}_3\text{N}_4$ não apresentam toxicidade (INAGAKI et al., 2019; SCHWERTMANN; CORNELL, 2000), e que a formação de um nanocompósito a partir destes dois materiais é viável, uma possível aplicação destas heteroestruturas, em um processo do tipo Foto-Fenton, poderia ser na fotoxidação do etileno provenientes de frutos e hortaliças. O etileno por sua vez, é um fitormônio natural precursor de vários processos fisiológicos do desenvolvimento, crescimento, maturação, senescência e principalmente do amadurecimento de vegetais (KOBBLITZ, 2011). Devido às ações do etileno como precursor do amadurecimento, a busca por técnicas que controlem a sua liberação ou que sejam capazes de inibir este fitormônio e assim gerar um aumento na conservação de frutos e hortaliças, diminuindo as perdas, tem sido alvo de muitas pesquisas (KLUGE et al, 2002).

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Processo Fenton Tradicional

A reação de Fenton, apesar de muito utilizada nos dias atuais, foi descoberta em 1894, pelo engenheiro químico Henry John Horstman Fenton. Este processo ocorre basicamente através da reação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com o íon ferroso (Fe^{2+}) e assim há a geração de radicais hidroxilas (Equação 1.1), capazes de oxidar diversos compostos orgânicos (BABUPONNUSAMI, A; MUTHUKUMAR, 2013; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; SYCHEV, A.Y.; ISAK, 1995).



O consumo do H_2O_2 pode ser realizado de diversas maneiras. Entre elas, para formação de água e oxigênio (Equação 1.2), para a formação do radical hidroperoxila ($HO_2\cdot$), através da sua reação com a radical hidroxila (Equação 1.3) ou até mesmo o seu consumo pela reação com os íons de Fe^{3+} recém-gerados, formando novamente os íons Fe^{2+} , o íon H^+ e os radicais $HO_2\cdot$ (Equação 1.4). O consumo pela reação com os íons de Fe^{3+} é importante para a recuperação do catalisador e o estabelecimento da reação como um ciclo, destacando a importância da concentração correta de peróxido de hidrogênio nas reações tipo Fenton para a valorização da cinética desta reação (BABUPONNUSAMI, A; MUTHUKUMAR, 2013; BENATTI, C. T.; COSTA, A. C. S DA; TAVARES, 2009).



Outros fatores que influenciam diretamente na eficiência da reação Fenton, são a concentração do íon de Fe^{2+} , a temperatura e o valor de pH do meio racional (KOSLOWSKI, L. A. D.; LICODIEDOFF, S.; RIELLA, 2016). Diversos autores relatam que o pH ótimo para este tipo de reação é o pH de aproximadamente 3 (BENITEZ et al., 2001; GALLARD; DE LAAT; LEGUBE, 1998; PIGNATELLO; OLVEROS; MACKAY, 2006). Uma vez que, em pH

menor que 2,5, ocorre a formação de complexos, o $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ por exemplo, que reagem de forma muito lenta com o peróxido de hidrogênio, acarretando assim uma menor produção de radicais hidroxilas. Por outro lado, em pH superiores a 3, os íons de hidróxido (HO^-) reagem com o ferro formando hidróxidos de ferro, estes não reagem com o peróxido de hidrogênio, e assim não há a formação de radicais hidroxilas e a reação de Fenton não ocorre (GALLARD; DE LAAT; LEGUBE, 1998).

Apesar das vantagens apresentadas pela reação de Fenton, como a elevada eficiência, baixo custo e fácil operação (KOSLOWSKI, L. A. D.; LICODIEDOFF, S.; RIELLA, 2016), esta reação apresenta alguns inconvenientes em contradição ao seus benefícios, tais como a perda de estabilidade para pH superiores e inferiores a 3, e a formação de resíduos, o Iodo, que é um precipitado de hidróxido de ferro III (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Desta maneira, novas matérias com potencialidade para serem utilizados como catalisadores em processos de descontaminação através da formação de radicais oxidantes estão sendo estudados na última década, como por exemplo, o uso do grafeno como catalisador, uma vez que este, pode atuar como um catalisador heterogêneo efetivo, semelhante a Fenton na ausência de luz (ESPINOSA et al., 2015).

1.2 Processo Foto-Fenton

Apesar das vantagens apresentadas pela reação de Fenton para a degradação de poluentes orgânicos, a partir da década de 90 foi adicionada a este processo a utilização de radiação ultravioleta (PIGNATELLO; OLVEROS; MACKAY, 2006). O processo da reação Foto-Fenton, que é um dos tipos de fotocatalise, baseia-se em uma reação catalisada pela radiação, na qual ocorre a fotólise das espécies de Fe (III) para a geração de radicais hidroxilas e Fe (II), estes por sua vez, apresentam uma formação maior de radicais hidroxilas que a reação de Fenton tradicional. Os íons férricos apresentam-se como aquo-complexos em soluções aquosas e em pH próximo de 0, quando ocorre o aumento do pH, há a formação de compostos hidroxilados através do processo de hidrólise como apresentado na Equação 1.5, na qual foram omitidas as águas de hidratação. Quando os complexos de ferro são irradiados há a formação dos radicais hidroxilas, Equação 1.6 (BABUPONNUSAMI, A; MUTHUKUMAR, 2013; TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, 2014).



Os íons formados na Equação 1.6, Fe^{2+} , reagem com peróxido de hidrogênio, e assim inicia-se a reação de Fenton, como descrito na equação 1.1, gerando ainda mais radicais hidroxilas. A formação de radicais hidroxilas pela fotólise do peróxido de hidrogênio (Equação 1.7), poderia ocorrer, exceto pelo fato de sua baixa absorvitividade molar ($18,7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), que se mostra máxima em 254 nm, diferentemente do $Fe(OH)^{2+}$ que possui seus máximos de absorbância entre 300 e 400 nm, possibilitando a utilização de radiação solar para sua ativação nas reação Foto-Fenton (TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, 2014).

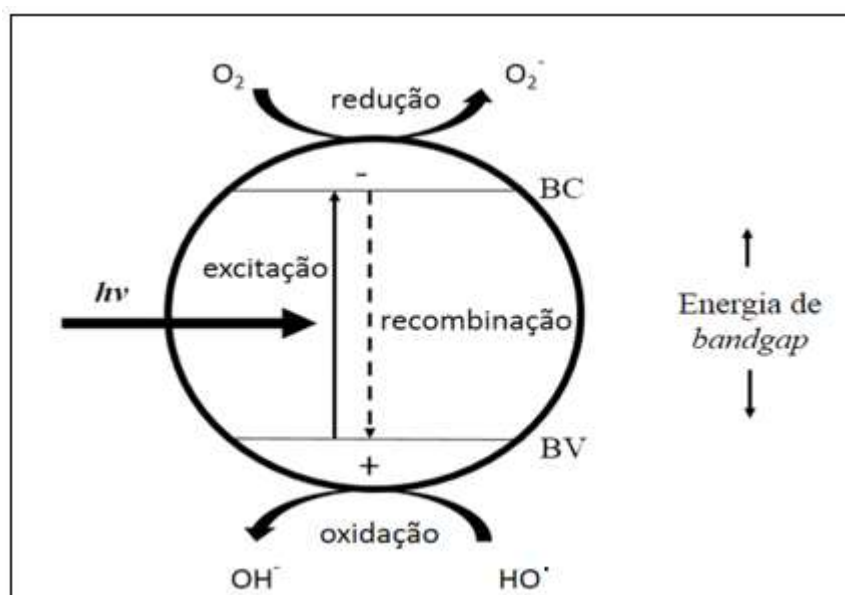


O processo Foto-Fenton, pode ser realizado de maneira homogênea, o que implica na não reutilização dos geradores de radicais livres. Assim a busca pelo desenvolvimento de processos heterogêneos, como alternativa ao processo tradicional, vem ganhando destaque nos estudos (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). O processo heterogêneo é um processo fotocatalítico em que é diretamente influenciado pelos reagentes presentes na superfície de um semicondutor, no caso o fotocatalisador. A reação ocorre através da absorção de fótons, geração, separação e aprisionamento de cargas (GRANONE et al., 2018).

Para tal, é necessário a ativação do semicondutor (Figura 1.1) pelo fornecimento de energia, podendo esta ser a própria energia solar. Para que a ativação ocorra é necessário que o semicondutor receba e absorva uma energia igual ou superior a energia de seu *band gap*, que é a região entre as BV e BC do semicondutor. Essa absorção de energia resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução e na geração simultânea de uma lacuna (h^+) na banda de valência (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

As cargas fotogeradas podem se recombinar, ou se deslocarem para defeitos internos ou na própria superfície do semicondutor, na qual diferentes locais de captura estabilizam as cargas geradas. Desta maneira, na superfície do semicondutor, os orifícios presos originam a oxidação e os elétrons capturados conduzem reações de redução (GRANONE et al., 2018).

Figura 1.1 - Esquema básico do funcionamento de um fotocatalisador heterogêneo.



Fonte: NOGUEIRA e JARDIM, 1998 (Adaptado).

As aplicações de reações de fotocatalise são inúmeras, dentre elas encontram-se: 1) aromatização de ambientes com a utilização de filtros impregnados com TiO_2 , que sob iluminação é capaz de promover a degradação de substâncias geradoras de mal odor; 2) tintas fotocatalíticas para revestimentos assépticos auto-limpantes e com propriedades bactericidas para centros cirúrgicos; 3) degradação de poluentes orgânicos; 4) conservação de alimentos através da oxidação fotocatalítica do etileno; 5) conversão de biomassa através de fotoxidação seletiva. (KRIVTSOV, 2017; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; SONG et al., 2018; WANG et al., 2009).

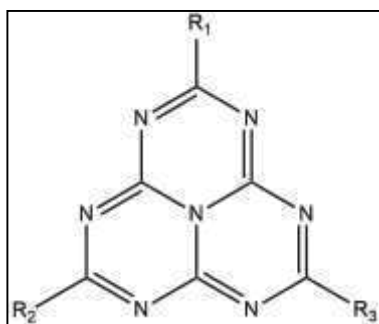
1.3 Nitreto de Carbono Grafítico (g- C_3N_4)

Os nitretos de carbono foram descobertos em 1834 por Berzelius e Liebig, quando estes produziram um polímero, o melon, composto basicamente de nitrogênio e carbono (THOMAS et al., 2008). Em 1922, Franklin, em estudos mais detalhados sobre a estrutura deste composto, o denominou como “nitretos carbônicos”, e relatou ainda que estes eram obtidos através do tratamento térmico do melon (WANG; WANG; ANTONIETTI, 2012). Atualmente, este composto é denominado como “Nitreto de Carbono” e possui diversos alótropos, como α -

C_3N_4 , β - C_3N_4 , p - C_3N_4 , c - C_3N_4 e g - C_3N_4 . O nitreto de carbono gráfico, g - C_3N_4 , é o alótropo mais estável em temperatura ambiente (RUAN et al., 2014; THOMAS et al., 2008).

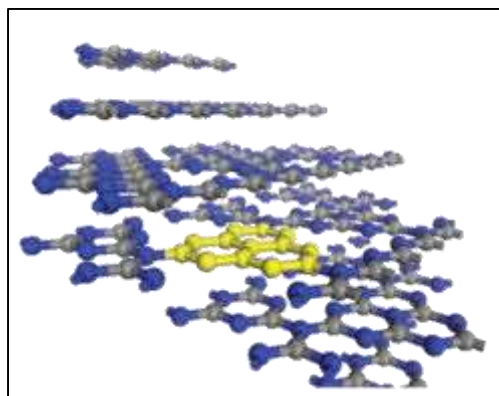
A heptazina, também conhecida como tri-*s*-triazina, é a unidade nanométrica do g - C_3N_4 . Esta é um grupo de três anéis triazínicos fundidos, com três substituintes nos vértices do triângulo (Figura 1.2) e devido a esta disposição ela apresenta a geometria triangular planar. A estrutura do g - C_3N_4 , pode ser formada tanto pelas unidades heptazínicas (C_6N_7) ou por unidades triazínicas (C_3N_3), conforme mostrado na Figura 1.3, porém estudos teóricos relatam que a estrutura mais energeticamente favorável é a formada pelas unidades de heptazina (MISHRA, 2016; WANG; WANG; ANTONIETTI, 2012).

Figura 1.2 – Heptazina (R_1 , R_2 e R_3 são substituintes arbitrários).



Fonte: MISHA (2016). Adaptado.

Figura 1.3 – Estruturas da folha de nitreto de carbono com unidades de triazina e heptazina.

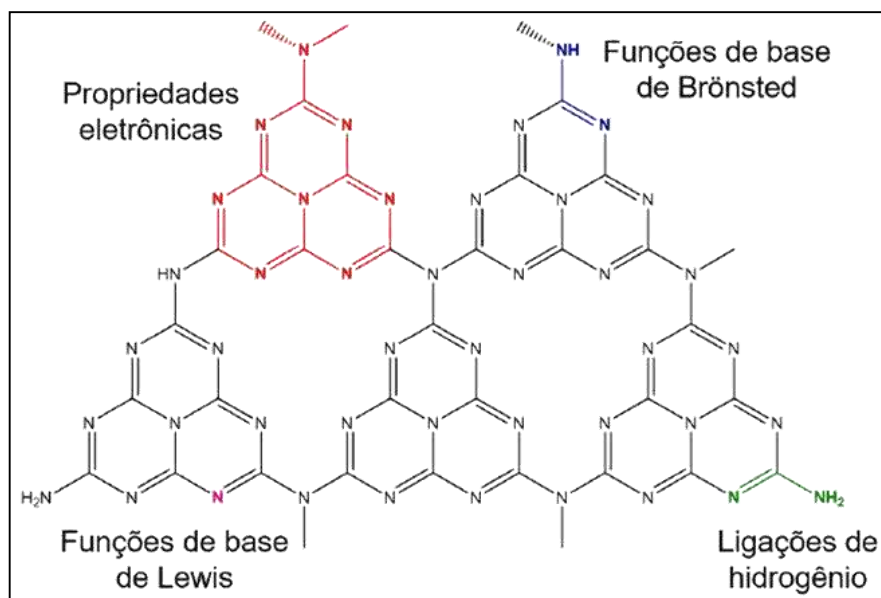


Fonte: BOJDYS et al, (2008). Adaptado.

Como a polimerização dos precursores do g - C_3N_4 é incompleta, na estrutura deste material encontra-se átomos de hidrogênio, sob a forma de aminas primárias, secundárias e terciárias, acarretando defeitos na estrutura do material. Essa característica única do g - C_3N_4 confere a este composto, propriedades úteis para aplicações catalíticas, funcionalidades básicas

e a capacidade de efetuar interações do tipo de ligações de hidrogênio, conforme ilustrado na Figura 1.4 (ZHANG et al., 2012).

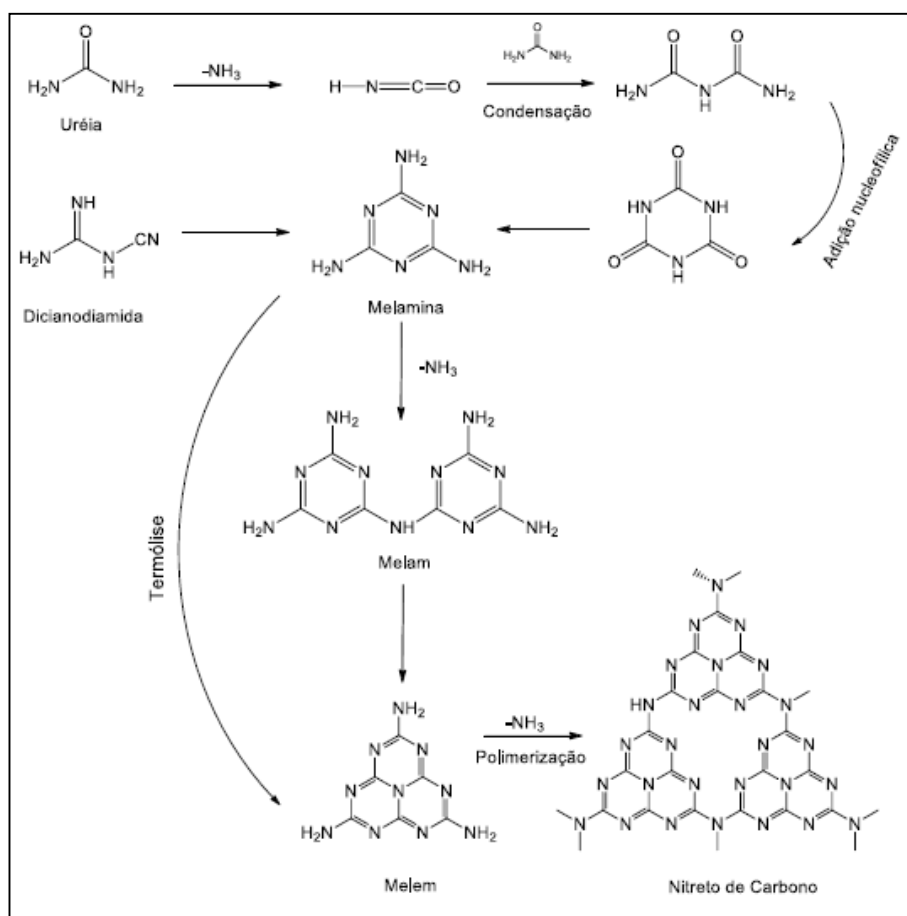
Figura 1.4 – Alguns grupos funcionais presentes na estrutura do g-C₃N₄.



Fonte: ZHANG et al (2012). Adaptado.

A obtenção dos nitreto de carbono gráfiticos é feita através da policondensação de precursores orgânicos ricos em nitrogênio, como por exemplo, a guanidina (SHI et al., 2014), a diaciodiamina (XIAO et al., 2016), a tioureia (ZHANG et al., 2014), a ureia (SUN et al., 2015) e a melamina (SHI et al., 2015). Na figura 1.5 é ilustrado algumas rotas sintéticas para a obtenção dos nitretos de carbono (THOMAS et al., 2008; ZHANG et al., 2012).

Figura 1.5 – Rotas sintéticas para a obtenção de nitretos de carbono.

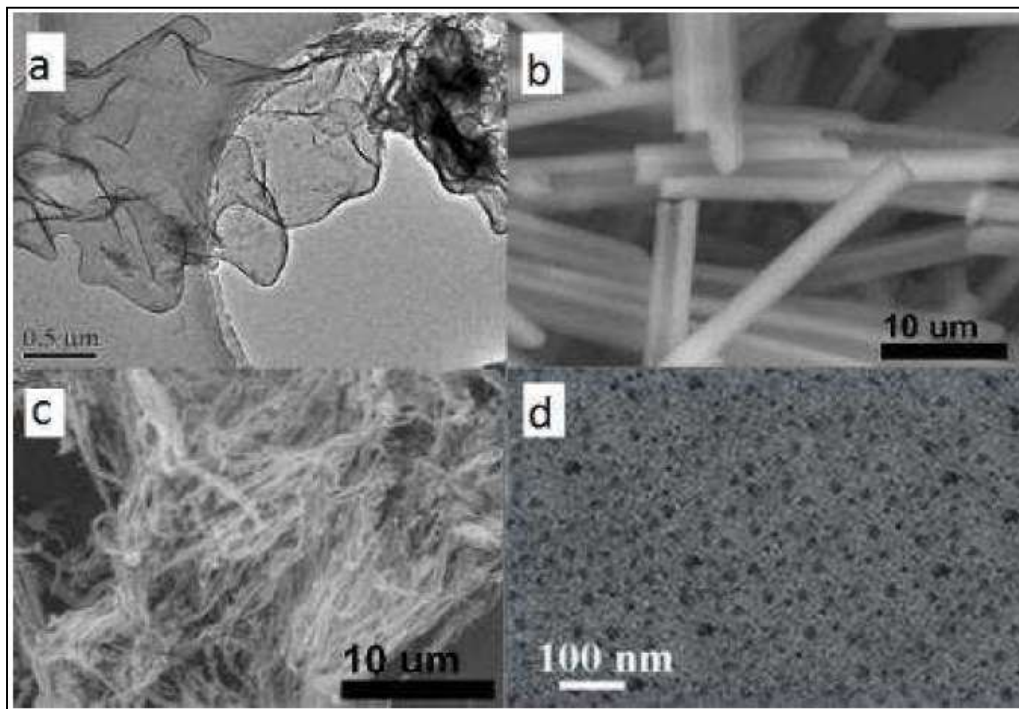


Fonte: THOMAS et al (2008) e ZHANG et al (2012). Adaptado.

Existem várias morfologias, em escala monomérica dos nitretos de carbono descritas na literatura, como tubulares (THAIR et al., 2015), pontos (ZHANG et al., 2014), lamelas (SHI et al., 2014), morfologias sintetizadas por moldes (YANG et al., 2011), fibras entre outras. Na figura 1.6 é denotado algumas destas morfologias.

Os nitretos de carbono grafíticos apresentam um *band gap* de aproximadamente 2,7 eV, o que faz com que este composto absorva energia na região do visível, tornando os $\text{g-C}_3\text{N}_4$ viáveis para a aplicação em reações fotocatalíticas. Com tudo, devido a sua baixa área superficial, decorrente do empilhamento das suas folhas condensadas em sua estrutura, poucos sítios ativos estão disponíveis para interação em sua superfície (LIU; WANG; ANTONIETTI, 2016). Desta maneira, diversas estratégias tem sido estudadas para melhorar a eficiência dos $\text{g-C}_3\text{N}_4$, entre elas, a dopagem com metais, modificações estruturais e a síntese de heteroestruturas (WANG et al., 2017; WU et al., 2016; ZHANG et al., 2013).

Figura 1.6 - Micrografias de nanoestruturas de nitreto carbono: a) lamelas, b) tubos, c) fibras e d) pontos.



Fonte: SHI et al., 2014; TAIR et al., 2015; ZHANG et al., 2014.

1.4 Oxi-hidróxidos de Ferro (III)

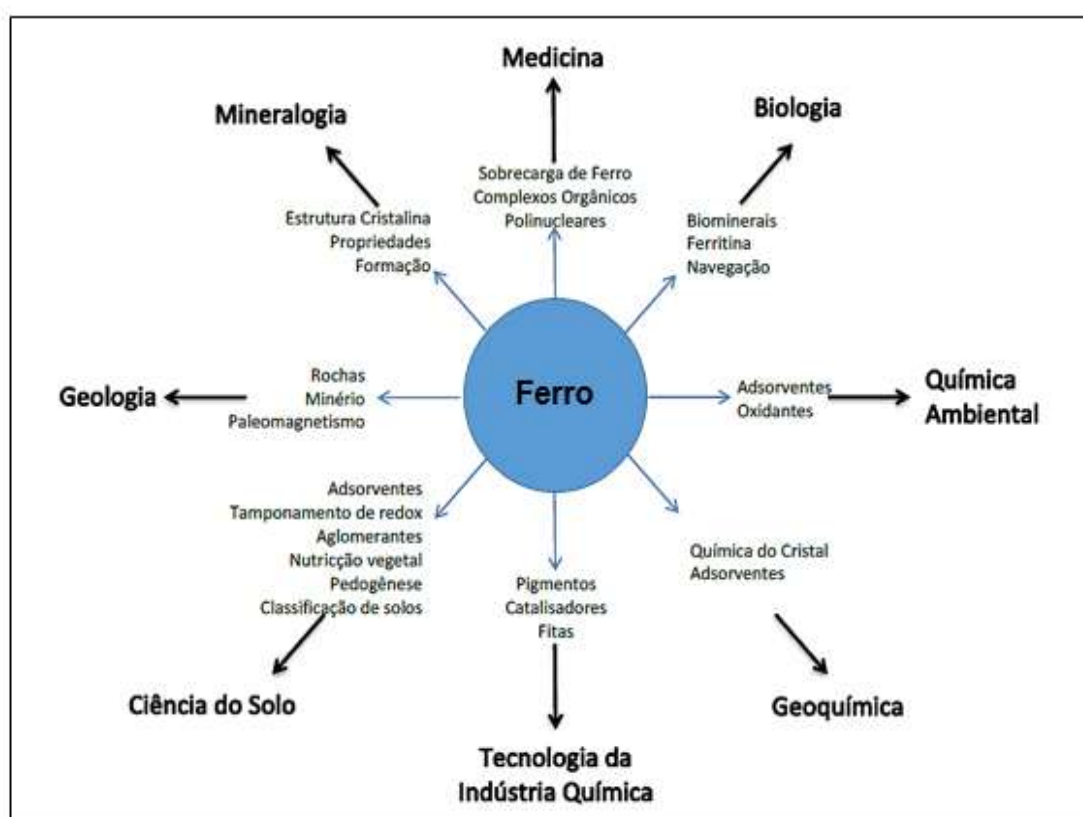
O ferro é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre, e grande parte deste metal de transição encontrasse na forma de Fe^{2+} , podendo ser facilmente oxidado a Fe^{3+} . Na natureza, são encontrados dezesseis tipos de minérios de ferro, entre eles encontram-se os óxidos, os oxi-hidróxidos e os hidróxidos de ferro, podendo estes serem encontrados em diversas formas, conforme o estado de oxidação e estrutura cristalina apresentada por cada tipo de minério (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000).

A unidade básica dos óxidos de ferro é o octaedro, na qual o átomo de ferro encontra-se no centro de três grupos de hidroxilas, esta disposição repete-se formando várias camadas. Os óxidos de ferro podem ser encontrados na natureza tanto na forma anidra, quanto hidratada, sendo os principais a Iozita (FeO), a Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a Magnetita (Fe_3O_4), a Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a Akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$), a Ferroxita ($\delta\text{-FeOOH}$), a Goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), a Lepdocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) e a Limonita ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (SHRIVER; ATKINS; LANGFORD, 1994; SILVER, 1993; WELLS, 1975).

Existem diversas rotas de síntese de óxidos de ferro descritas na literatura, entre elas, métodos em fases gasosa, fase líquida, sol-gel, hidrotérmicos com alta pressão entre outras (CHENG et al., 2005; DESHPANDE et al., 2006; GIRI et al., 2005; HYEON et al., 2001; REYNOLDS et al., 2000; SCHWERTMANN; CORNELL, 2000; TEJA; KOH, 2009; WANG et al., 2004).

Devido a esta ampla diversidade, os compostos de ferro despertam o interesse em diversas áreas de estudo, conforme exemplificado na Figura 1.7.

Figura 1.7 – Interdisciplinaridades dos estudos com compostos de ferro.



Fonte: CORNELL e SCHWERTMANN (2003). Adaptado.

Os óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro são materiais semicondutores do tipo *n*, com *band gap* de aproximadamente 2,1 eV, o que faz com que absorvam energia no comprimento de onda de luz visível. Com este *gap*, uma impressionante eficiência de conversão de 15% da energia solar para a produção de hidrogênio é possível, fazendo o uso destes óxidos um método extremamente atraente para o armazenamento de energia da nossa maior fonte de energia renovável, o sol (SIVULA; LE FORMAL; GRÄTZEL, 2011). Porém apresentam alguns inconvenientes como devido à rápida recombinação do par elétron-buraco e apenas a

separação de carga que ocorre suficientemente perto da interface do semiconductor/eletrólito (2 a 4 nm) pode ser utilizada para a oxidação da água (SIVULA et al., 2010).

Dentre os compostos de ferro (III) encontram-se as quatro fases dos polimorfos dos oxi-hidróxidos, sendo elas, a akaganeita, a ferroxita, a goethita e a lepidocrocita (JELLE et al., 2016). A goethita, fase α , possui geometria ortorrômbica com íons de Fe^{3+} . É uma derivada hidratada da hematita. A Akaganeita, fase β , possui uma geometria hexagonal, os íons de Fe^{3+} ocupam seus sítios octaédricos e tetraédricos. Através da desidratação (acima de 150 °C) desta fase de polimorfo é possível obter a maghemita. A Ferroxita, fase δ , apresenta uma geometria hexagonal semelhante à da hematita, com os íons de Fe^{3+} ocupando seus sítios octaédricos disponíveis. A lepidocrocita, fase γ , também apresenta uma estrutura ortorrômbica, com íons de Fe^{3+} ocupando seus sítios octaédricos. Esta fase é uma forma hidratada da maghemita. As quatro fases dos polimorfos de ferro (III) possuem estrutura cristalina (PEREIRA et al., 2011; SILVER, 1993).

1.5 Heteroestruturas

Uma heteroestrutura é obtida a partir do contato/união de dois compostos diferentes, com características compatíveis. Estes compostos podem ser classificados quanto ao alinhamento das bandas de valência e de condução e do *gap* de energia dos compostos utilizados para formar as heteroestruturas (BEZERRA, 2010).

Este alinhamento de bandas de dois materiais diferentes pode levar a formação de três tipos de heteroestruturas, sendo elas do tipo I, do Tipo II e do Tipo III. No alinhamento do tipo I, o fundo da banda de condução está no mesmo material que o topo da banda de valência, isto é, as bandas de valência e condução de um material estão entre as bandas de valência e condução do segundo material utilizado. Para o alinhamento tipo II, as bandas de valência e condução dos materiais utilizados estão alternadas entre si. No alinhamento do tipo III o topo da banda de condução de um material está abaixo do fundo da banda de valência do outro material (BEZERRA, 2010; PIOTROWSK, 2008). A figura 1.8 ilustra os três tipos de alinhamento possíveis na formação de heteroestruturas.

Figura 1.8 - Os três tipos de alinhamento possível na formação de heteroestruturas.



Fonte: PIOTROWSKI (2008). Adaptado.

1.6 Conservação de Frutos e hortaliças

O mercado de frutas e hortaliças tem apresentado um crescimento contínuo, com uma produção mundial em torno de 830 milhões de toneladas por ano (ANDRADE, 2017). O Brasil representa o terceiro maior produtor, perdendo apenas para a China e a Índia, com uma produção média de 40,2 milhões de toneladas por ano. Apesar da crescente produção, este setor enfrenta sérios problemas devidos ao desperdício, no qual o produto não chega ao consumidor gerando grandes prejuízos (SEBRAE, 2015).

Segundo a Organização de Alimentação e Agricultura (FAO), um terço de toda a produção mundial destinada à alimentação humana é desperdiçada, sendo este valor maior ainda para frutos e hortaliças, chegando até a 45% da produção. O que não é diferente no Brasil, onde este está entre os dez países que mais desperdiçam alimentos, correspondendo a um desperdício de 30% e 35% de frutos e hortaliças produzidos, respectivamente (FAO, 2011; HLPC, 2014).

Esses desperdícios de frutos e hortaliças ocorrem por diversos fatores, como o uso de máquinas inadequadas, mal-uso de práticas de produção, falta de conhecimento técnico, colheita e transporte impróprios, não utilização de cadeia de frio, embalagens inadequadas e principalmente o desconhecimento e não utilização de técnicas de conservação adequadas na etapa de pós-colheita (KLUGE et al, 2002).

Na etapa de pós-colheita, tanto os frutos quanto as hortaliças passam por várias transformações endógenas, resultantes do seu metabolismo de amadurecimento, transformações estas que alteram suas características de cor, textura, sabor e aroma. O amadurecimento é o estágio que representa o conjunto de processos que ocorrem do final da

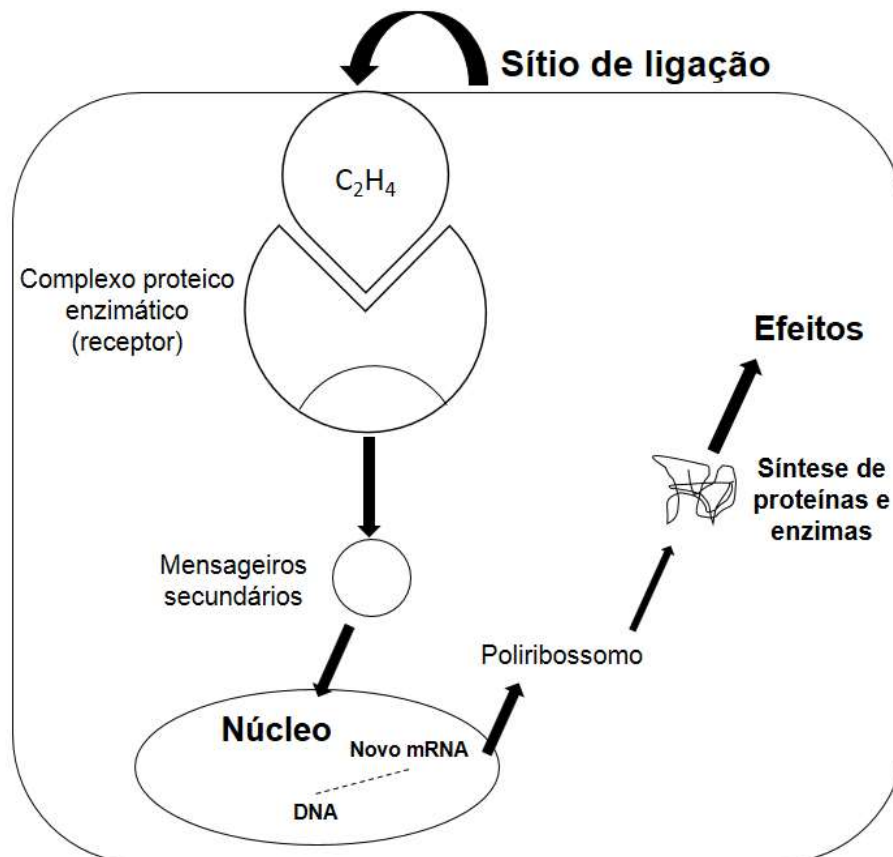
maturação até o início da senescência. Nesta etapa ocorre o aumento na produção autocatalítica de etileno e elevação na respiração, fatores estes determinantes da vida de prateleira dos frutos e hortaliças (KLUGE et al, 2002; CHITARRA e CHITARRA, 2005).

A respiração ocorre de forma contínua na pós-colheita e é realizada devido as reservas energéticas acumuladas durante o desenvolvimento do fruto ou hortaliça, não dependendo assim da planta mãe. A respiração realiza a decomposição de várias substâncias, como o amido, os ácidos orgânicos e os carboidratos, em moléculas mais simples como gás carbônico e água. O processo de respiração é um dos principais metabolismos fisiológicos que ocorre após a colheita e é proporcional a taxa de deterioração dos frutos e hortaliças, sendo acelerada na presença do etileno (KLUGE et al, 2002).

O etileno por sua vez, é um fitormônio natural precursor de vários processos fisiológicos do desenvolvimento, crescimento, maturação, senescência e principalmente do amadurecimento de vegetais. Desta maneira, o conhecimento e entendimento do modo de ação e biossíntese do etileno se torna fundamental para controlar os efeitos do mesmo no processo de amadurecimento e senescência na pós-colheita de frutos e hortaliças (KOBELITZ, 2011).

A ação do etileno no amadurecimento de vegetais, a nível molecular ainda é alvo de estudo. Entretanto, existe a hipótese de que no tecido normal, o fitormônio liga-se a uma molécula receptora (Figura 1.9), desencadeando assim uma série de respostas ao vegetal, como o início do amadurecimento (KLUGE et al, 2002; CHITARRA e CHITARRA, 2005).

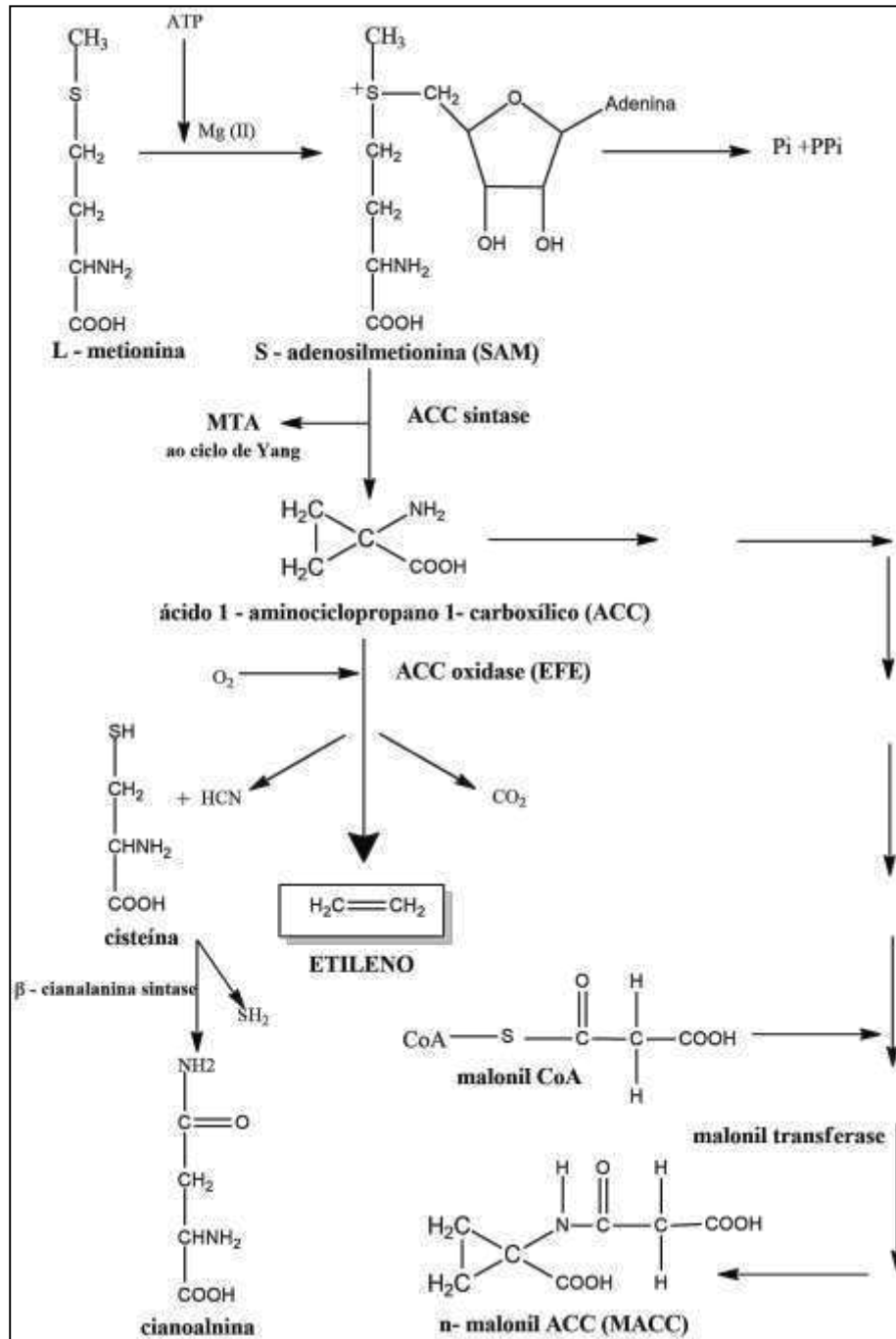
Figura 1.9 - Mecanismo simplificado de ação do etileno.



Fonte: KLEUGE et al, 2002 (Adaptado).

A biossíntese do etileno ocorre através da conversão da L-metionina em S-adenosilmetionina (SAM), que é o precursor chave da síntese do etileno. A molécula SAM é dividida em duas metades, uma convertida a ácido 1-amiociclopropano-1-carboxílico (ACC), a qual forma o etileno em condições aeróbicas. A outra metade é reciclada reproduzindo a L-metionina novamente. Os fatores internos que controlam a síntese do etileno não estão totalmente elucidados (CHITARRA e CHITARRA, 2005). A biossíntese do etileno é representada na Figura 1.10.

Figura 1.10 - Via biosintética do etileno.



Fonte: KLEUGE et al, 2002 (Adaptado).

Devido as ações do etileno como precursor do amadurecimento, a busca por técnicas que controlem a sua liberação ou que sejam capazes de inibir este fitormônio e assim gerar um aumento na conservação de frutos e hortaliças, diminuindo as perdas tem sido alvo de muitas pesquisas (KLUGE et al, 2002). A literatura apresenta diversos estudos de técnicas para

inibir ou atrasar o processo de amadurecimento, como uso da refrigeração (ALVES et al, 2009), aplicação de filmes e ceras comestíveis (SOUZA et al, 2011; FONSECA et al, 2016) e inibidores de etileno (MORAIS et al, 2007, CORDEIRO et al, 2014).

Aliada a estas técnicas ou empregada de forma separada, encontrasse o uso da radiação. Esta, é um processo físico, rápido, que não deixa resíduos e não eleva a temperatura interna dos vegetais, sendo assim, utilizada na conservação dos alimentos (GAVA et al,2008).

Na conservação de alimentos encontra-se tratamentos com dois tipos de radiação, as *radiações não ionizantes*, onde o espectro utilizado inclui a radiação infravermelha, por microondas e energia elétrica; e as *radiações ionizantes*, onde utilizasse radiações eletromagnéticas capazes de ionizar os átomos com os quais interagem (RODRIGUEZ et al,2007). Uma maneira de uso da radiação é através da fotocatalise, esta baseia-se na catálise provocada por radiações eletromagnéticas, podendo ser homogênea ou heterogênea (BRITO e SILVA,2012).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Preparar, caracterizar e avaliar as propriedades catalíticas tipo Fenton heterogêneo (na ausência de radiação) e Foto-Fenton, ativada por radiação visível, de nitreto de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), e heteroestruturas $g\text{-C}_3\text{N}_4@x\text{-FeOOH}$ ($x = \alpha, \beta, \gamma$ e δ).

2.2 Objetivos Específicos

- Preparar o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a partir da decomposição/condensação térmica da melamina em diferentes temperaturas (300-600 °C);
- Caracterizar os materiais obtidos nestas temperaturas com diferentes técnicas, incluindo DRX, FTIR, análise elementar, UV-Vis e MEV/EDS;
- Preparar, em meio aquoso, os quatro polimorfos de oxi-hidróxido de ferro III (α, β, γ e δ) e caracterizá-los com várias técnicas incluindo DRX, FTIR, UV-Vis, MEV/EDS;
- Preparar e caracterizar as heteroestruturas $\text{FeOOH}/g\text{-C}_3\text{N}_4$;
- Elaborar e conduzir ensaios para avaliação da atividade catalítica tipo Fenton heterogêneo e Foto-Fenton de todos os materiais preparados, usando o corante índigo de carmim como molécula modelo;
- Por fim, propor um mecanismo para os processos catalíticos e avaliar a potencialidade da heteroestrutura com melhor atividade fotocatalítica para o retardamento do amadurecimento e degradação de frutos e hortaliças, por meio da oxidação catalítica do etileno.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Reagentes

Ácido nítrico 65% (Neon), água destilada, cloreto de ferro (III) hidratado (Reagentes Analíticos Dinâmica), corante índigo carmin, gás nitrogênio, hidróxido de cálcio (Vetec), hidróxido de potássio (Vetec), hidróxido de sódio (Isofar), melamina (Aldrich), nitrato de ferro (III) nonahidratado (Reagentes Analíticos Dinâmica), permanganato de potássio (Grupo Química), peróxido de hidrogênio 35% (Neon) sulfato de ferro (II) (Reagentes Analíticos Dinâmica), sulfato de ferroso amoniacal (Reagentes Analíticos Dinâmica).

3.2 Preparação dos g-C₃N₄

A síntese do g-C₃N₄ foi realizada pelo grupo do professor Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão a partir da rota tradicional, por meio da policondensação térmica do precursor nitrogenado – melamina (C₃H₆N₆, 99%, Aldrich) (PAPAILIAS et al., 2015). Tipicamente, 5,00 g de melamina foram calcinadas por duas horas em uma mufla nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 3 °min⁻¹.

Para avaliar a influência dos grupos oxigenados na estrutura do g-C₃N₄, a amostra g-C₃N₄-550 passou por um teste de oxidação. Para que oxidação ocorresse, pesou-se 150 mg da amostra de nitreto de carbono grafítico, e colocou-se em 15 ml de solução de ácido nítrico (Neon), 5M. Após a mistura dos materiais, houve a dispersão dos mesmos por 5 minutos em banho de ultrassom (*Digital Ultrasonic Cleaner*, modelo CD-4860). Após a dispersão, a solução foi mantida em refluxo por 120 minutos a temperatura de 80 °C. Após o tempo reacional a amostra foi centrifugada, lavada e seca em estufa por 24 horas a temperatura de 100 °C. Depois das amostras secas, estas foram submetidas a caracterização (EDS) e ao teste Tipo Fenton, para a análise de eficiência de degradação do corante índigo carmin, conforme descrito no item 3.7.

3.3 Preparação dos oxi-hidróxidos de Ferro III

Todos os compostos de ferro foram preparados em meio aquoso seguindo os procedimentos já descritos na literatura (PINTO et al., 2012a; SCHWERTMANN; CORNELL, 2000) e recentemente adaptados no Grupo de Pesquisa em Tecnologias em Materiais Híbridos, Porosos e Poliméricos - UFVJM (LIMA et al., 2017). A seguir é feita uma breve descrição das metodologias empregadas neste trabalho.

3.3.1 Akaganeíta (β -FeOOH)

A β -FeOOH foi obtida a partir da dissolução de 13,7 g de cloreto de ferro (III) hidratado (Reagentes Analíticos Dinâmica) em 500 mL de água destilada. Esta solução foi mantida sob agitação durante 8 dias, a 40°C. Em seguida o material foi centrifugado, lavado e seco em uma estufa a 50 °C por 24 horas.

3.3.2 Ferroxita (δ -FeOOH)

A δ -FeOOH foi obtida a partir da mistura, em temperatura ambiente, de 200 mL de uma solução contendo 5,56 g de sulfato de ferroso amoniacal (Reagentes Analíticos Dinâmica) com 200 mL de uma solução de hidróxido de sódio (Isofar) 2 M. Em seguida, o hidróxido ferro (II) formado foi oxidado com a adição de 5 mL de peróxido de hidrogênio 35 % (Neon). O precipitado obtido foi centrifugado, lavado até um pH próximo ao da água destilada e seco a 50 °C por 24 horas.

3.3.3 Goethita (α -FeOOH)

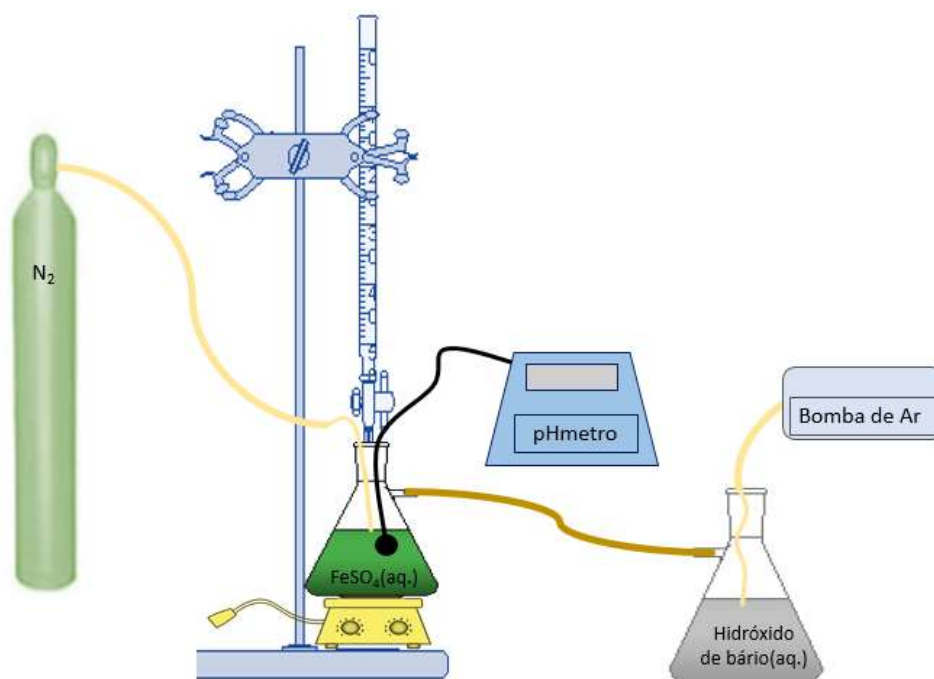
Para preparação da goethita, 25 mL de uma solução de nitrato de ferro (III) 1 M (Reagentes Analíticos Dinâmica) e 45 mL de uma solução de hidróxido de potássio 5 M (Vetec) foram homogeneizadas em um frasco de polietileno e mantidas sob agitação a uma temperatura de 70 °C por 60 horas. Após o tempo de reação, o sólido amarelo obtido foi centrifugado, lavado e seco em estufa por 24 horas a 50 °C.

3.3.4 Lepidocrocita (γ -FeOOH)

A lepidocrocita foi obtida a partir de uma solução de sulfato de ferro (II) (Reagentes Analíticos Dinâmica). Neste procedimento, 370 mL de solução de sulfato de ferro (II) com concentração de 0,1 M foram colocados em um kitassato, sob constante agitação e purga com gás nitrogênio. O pH desta solução foi ajustado para ~6,8 com a adição de NaOH (1 M) e mantido nesta faixa durante todo o experimento por meio da adição de pequenos volumes da solução de NaOH, com o auxílio de um bureta. Uma vez estabilizado o sistema reacional, ou seja, o controle preciso do pH, ar foi borbulhado na solução com o auxílio de uma bomba de aquário (β -3000 Air Pump) com uma pressão 0,011 MPa para oxidação do ferro e obtenção da fase γ do oxi-hidróxido de ferro III. Para minimização da contaminação do sistema com carbonatos, o ar injetado no sistema foi passado por um *trap* (armadilha) contendo hidróxido

de bário (Figura 3.1). A reação foi monitorada por meio da mudança de coloração da solução de verde-cinza para laranja, o que ocorreu durante um período de 4~5 horas.

Figura 3.1 - Esquema ilustrativo da síntese da Lepidocrocita.



Fonte: Acervo dos autores.

3.4 Preparação das heteroestruturas

As heteroestruturas contendo as fases polimorfas dos hidróxidos de ferro (III) e o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ foram preparadas seguindo a mesma metodologia de síntese dos oxi-hidróxidos de ferro (III), porém, em todas as fases aquosas foram adicionadas 5% de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ na razão massa/massa do rendimento obtido em cada uma das sínteses dos oxi-hidróxidos puros. Por exemplo, no procedimento de síntese da $\alpha\text{-FeOOH}$, foi obtido um rendimento de 2g. Com base neste resultado, para a síntese da heteroestrutura $\alpha\text{-FeOOH}/g\text{-C}_3\text{N}_4$, a reação foi conduzida na presença de 100mg de $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

3.5 Caracterizações físico-químicas

3.5.1 Difração de Raio-X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos num difratômetro da marca SHIMADZU modelo XRD 6000 usando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) filtrada com Ni, com intervalo de 2θ (10 a 80°) e velocidade de varredura de 1° min^{-1} .

3.5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos num espectrômetro Varian 640 IR utilizando o acessório de reflexão total atenuada (ATR) modelo GladiATR da PIKE Technologies. Em geral, para cada amostra foram realizadas 64 varreduras com janela espectral de 400 – 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi avaliada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura TESCAN modelo VEGA3 LMH. Para obtenção das imagens, as amostras de nitreto de carbono grafítico foram depositadas sobre uma fita de carbono e posteriormente metalizadas com ouro utilizando um metalizador QUORUM, modelo Q150RS. Por outro lado, os oxidróxidos de ferro (III) e heteroestruturas foram previamente dispersos em isopropanol, com o auxílio de um ultrassom de ponta SONICS Vibra-cell (VC-505), e as suspensões obtidas depositadas sobre um *wafer* de silício.

3.5.4 Composição elementar

As composições elementares das amostras de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ foram avaliadas com um analisador CHNS-O LECO@LECO e também pela técnica de energia dispersiva de raios X (EDS) da *Oxford Instruments*, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura TESCAN modelo VEGA3 LMH. Para esta última caracterização, as amostras foram preparadas conforme descrição da caracterização por microscopia eletrônica de varredura.

3.5.5 Análises termogravimétricas (TGA)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento da Perkim-Elmer, modelo STA 8000. As propriedades térmicas das amostras foram avaliadas num intervalo de temperatura de 30 a 800°C, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 20 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Todos os dados de perda de massa das amostras foram obtidos descontando os resultados do branco (cadinho de alumina) sob as mesmas condições experimentais.

3.5.6 Titulação potenciométrica

As curvas de titulação foram obtidas através de um equipamento de titulação automático Tritoline 7000 (SI Analytics) operando com um eletrodo combinado de Ag/AgCl, modelo N6280 (SCHOTT). Para a realização da análise de titulação foram pesadas 25 mg das amostras de g-C₃N₄, e dispersas, com o auxílio de um banho de ultrassom, em 20 ml de solução HCl (0,0035 molL⁻¹) / NaCl (0,1 molL⁻¹). Após a dispersão as suspensões foram tituladas com solução de NaOH (0,013 molL⁻¹). A solução de NaOH foi preparada através da diluição, em água fervente, de uma solução com concentração de 15 molL⁻¹ de NaOH e posteriormente padronizada com biftalato de potássio (Vetec). O experimento ocorreu em atmosfera inerte, com purga de gás de nitrogênio durante todo o experimento, a fim de reduzir as possíveis contaminações das soluções com a dissolução de dióxido de carbono atmosférico. Os dados experimentais, pH e volume de titulante adicionado, foram ajustados por meio da resolução da Equação 1 utilizando um algoritmo de regressão não-linear multiparamétrico (ALVES et al., 2016; DE MESQUITA; MARTELLI; GORGULHO, 2006).

$$f(V_i, [H^+]_i) = (V_i - V_{HA_0})Cb + \left\{ [H^+]_i - \frac{K_w}{[H^+]_i} \right\} (V_0 + V_i) - \sum_{j=1}^n (V_{HA_n} - V_{HA_{n-1}}) Cb \frac{K_{HA_n}}{K_{HA_n} + [H^+]_i} \quad \text{Equação 3.1}$$

A equação é resolvida por meio da entrada dos parâmetros conhecidos, isto é, pH e volume de titulante adicionado (V_i), volume inicial presente na célula de titulação (V_0), K_w na respectiva força iônica e valores estimados ou esperados para o número de grupos funcionais estimados (n), K_{HA_n} (constante de ionização ácida) e V_{HA_n} (volume de equivalência do grupo funcional ácido). Estes dois últimos parâmetros são otimizados pelo algoritmo durante os cálculos iterativos para aproximar os valores teóricos de pH dos valores determinados experimentalmente usando a Equação 3.2 (DE MESQUITA; MARTELLI; GORGULHO, 2006; MOMCILOVIC et al., 2013).

$$S = \sum_{i=1}^m [pH_i(Exp) - pH_i(calc)]^2 \quad \text{Equação 3.2}$$

3.5.7 Espectroscopia de UV-VIS

A espectroscopia UV-Vis foi usada para determinação do *band gap* das amostras de g-C₃N₄. Para esta análise dispersou-se ~2mg de amostra em 5 ml de água com auxílio do equipamento de ultrassom (*Sonics*, marca Ultra Cell). Após a dispersão, a suspensão foi depositada sobre uma placa de quartzo, a qual posicionada em frente ao feixe de radiação para

obtenção do espectro de absorção. Todos os espectros foram obtidos em Espectrômetro UV-Vis Varian, modelo *Cary 50*.

Para o cálculo do coeficiente de absorção das amostras de g-C₃N₄ utilizou-se a medida da reflectância difusa obtida através dos espectros na região do UV-Vis, e aplicando o modelo de Kubelka-Munk, que é utilizado para amostra em pó (MANIKANDAN et al., 2014). O coeficiente de absorção (α) é diretamente proporcional à função de Kubelka-Munk ($F(R)$), assim temos pela Equação 3.3:

$$\alpha = F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Equação 3.3}$$

A partir do coeficiente de absorção, podemos obter a energia de *band gap*, através da Equação 3.4 (WOOD; TAUC, 1972).

$$\alpha = (h\nu) = k(h\nu - E_{gap})^n \quad \text{Equação 3.4}$$

Na qual, k , é a constante de absorção do material e n o expoente que depende da natureza de transição eletrônica do material.

3.5.8 Ressonância Nuclear Magnética de Sólidos

As análises por RMN de ¹³C foram realizadas utilizando o espectrômetro Varian-Agilent 400 MHz, instalado no Laboratório de RMN de Alto Campo da UFES, localizado no Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP). Trata-se de um equipamento, com sondas de análises para líquidos e sólidos, operando em frequências de 399,73 MHz para prótons e 100,52 MHz para ¹³C, o que corresponde a um campo magnético de 9,4 T.

3.5.9 Adsorção de Azul de Metileno

Pelo teste de adsorção do azul de metileno (AC) é possível estimar a área superficial de materiais de carbono (BORGES et al., 2016). Para tal, preparou-se uma solução de 1000 mg/L de AC, o qual seria nosso adsorbato. Então, pesou-se 10 mg das amostras de g-C₃N₄ sintetizados nas temperaturas de 500, 550 e 600 °C, e adicionou-se a cada amostra 10 ml da solução de azul de metileno, as amostras ficaram sobre agitação em mesa agitadora por 24 horas a temperatura ambiente. Após o decorrer deste tempo a solução foi centrifugada para a

separação dos sólidos, e o sobrenadante foi analisado por um espectrofotômetro de UV-Vis (Varian Cary 50) no comprimento de onda de 665 nm para se obter a concentração restante do AM.

As isotermas de adsorção foram obtidas conforme descrito por Brum et al (2008), na qual variou-se a concentração da solução de 10 a 1000 mg/L. Desta maneira, aplicando o coeficiente de adsorção máxima (b) na Equação 3.4 é possível obter os valores estimados da área superficial do material (BRUM et al., 2008).

$$S_{AM} = S_{AM^0} \times b \quad \text{Equação 3.5}$$

Onde S_{AM} é a área superficial do AM (1,93 m²/g), e b é a capacidade máxima de adsorção do material de carbono.

3.6 Avaliação das Propriedades Catalíticas Tipo Fenton

Primeiramente, foram avaliadas as propriedades catalíticas dos materiais sintetizados na degradação do corante índigo de carmim na presença de H₂O₂ e ausência de radiação (luz visível), uma reação tipo Fenton heterogêneo (YI et al., 2012). Tipicamente, 15 mg de g-C₃N₄, foram dispersas com auxílio do equipamento de ultrassom (*Digital Ultrasonic Cleaner*, modelo CD-4860), em 30 mL de uma solução aquosa do corante índigo carmim com concentração de 10 mgL⁻¹. Logo após a dispersão, foram adicionados 25 µL de peróxido de hidrogênio 35% (Neon) a solução.

A reação ocorreu a temperatura ambiente, sem luz, sob agitação constante pelo tempo de 90 minutos. Durante este tempo, a degradação do corante foi monitorada (em intervalos de 10 minutos) por espectroscopia de UV-VÍIS utilizando um espectrofotômetro UV/VÍIS da marca Varian, modelo Cary 50. Uma vez que o pH interfere significativamente na tradicional reação de Fenton (PEREIRA; MURAD, 2012), neste trabalho, a atividade catalítica do g-C₃N₄ foi avaliada sob condições ácidas (pH= 3), próximo a neutralidade (pH= 6) e básicas (pH= 11).

Para o cálculo das constantes de velocidade aparente do material, utilizou-se as o modelo de cinético Langmuir–Hinshelwood, este considera o processo de degradação fotocatalítica do corante como uma reação de pseudo-primeira ordem (Equação 3.6) (SONG et al., 2018).

$$\ln \frac{I_0}{I} = k' t \quad \text{Equação 3.6}$$

Onde I_0 é a absorvância inicial, I as absorvâncias medidas no decorrer da reação fotocatalítica, k' a constante de velocidade aparente (min^{-1}) e t o tempo de reação (min^{-1}).

3.7 Avaliação das Propriedades Catalíticas Tipo Foto-Fenton

Para a avaliação das propriedades de atividade Foto-Fenton de todas as amostras obtidas a partir da decomposição térmica da melamina foi também investigada monitorando a degradação corante índigo carmim (Neon). As amostras, 15 mg, foram dispersas em 30 mL de solução aquosa de índigo carmim com concentração de 20 mg L^{-1} , em equipamento de ultrassom, *Digital Ultrasonic Cleaner*, modelo CD-4860. Após a dispersão foi adicionada a solução $25 \mu\text{L}$ de peróxido de hidrogênio 35% (Neon) e a solução foi submetida a radiação de luz visível (Lâmpada de luz branca, 12 W, marca Avant). A reação ocorreu a temperatura ambiente, sob agitação constante pelo tempo de 90 minutos, sendo a mesma acompanhada por espectroscopia de UV-VÍIS (Espectrofotômetro marca Varian, modelo Carry 50), em intervalos de 10 minutos para a análise da descoloração do corante.

3.8 Teste de Oxidação Catalítica do Etileno

Para avaliação da potencialidade do material com melhor atividade fotocatalítica, no emprego do retardamento de amadurecimento e degradação de frutos e hortaliças, por meio da oxidação catalítica do etileno, preparou-se quatro soluções, a primeira de permanganato de potássio, a segunda de nitreto de carbono grafítico (g- C_3N_4 -550), a terceira de goethita e a quarta solução, a heteroestrutura (goethita+g- C_3N_4 -550). Toda as soluções foram preparadas na concentração de 3g/L . Após o preparo das soluções estas foram solubilizadas em banho de ultrassom (*Digital Ultrasonic Cleaner*, modelo CD-4860) por 15 minutos. Após a solubilização, as soluções foram filtradas com auxílio da bomba a vácuo (*Primatec*, modelo 131, tipo 2VC), em papel filtro JP42-faix azul. Em seguida os papeis filtro com os sólidos filtrados foram depositados nas paredes dos recipientes de vidro juntamente com as amostras do fruto, banana prata. Nomeou-se cada recipiente de acordo com a solução empregada, sendo o recipiente 1 - permanganato de potássio, recipiente 2 - Padrão (este contém apenas o fruto), recipiente 3 – Goethita, recipiente 4 - Goethita+g- C_3N_4 -550, e recipiente 5 – g- C_3N_4 -550. Os recipientes 3, 4 e 5 foram submetidos a radiação de luz visível (Lâmpada de luz branca, 12 W,

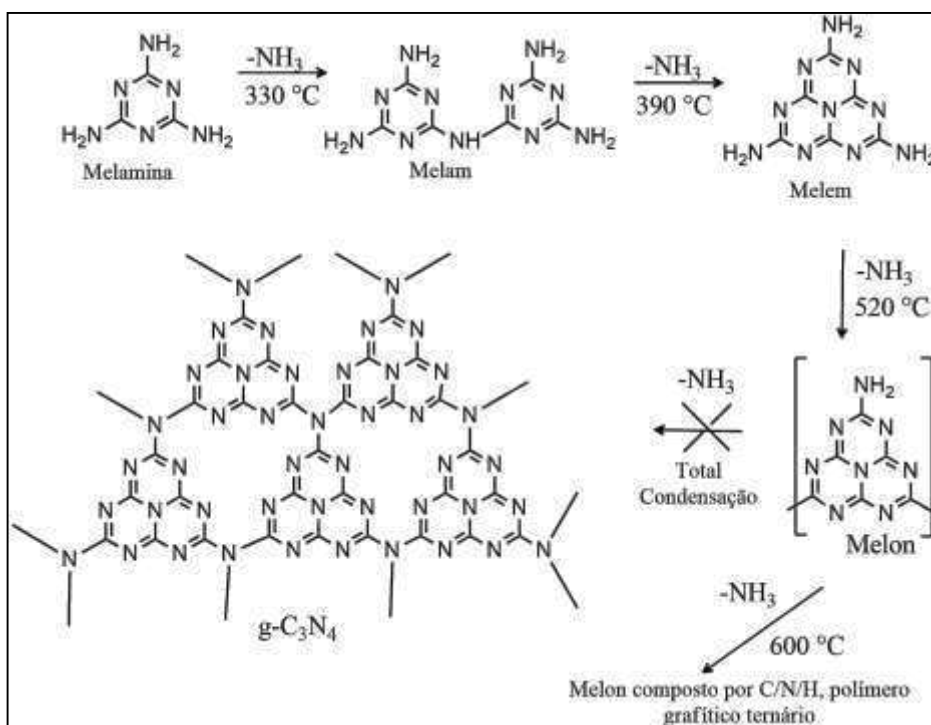
marca Avant). A oxidação de etileno foi acompanhada através do monitoramento visual do amadurecimento dos frutos durante o período de onze dias.

4 NITRETOS DE CARBONO GRAFÍTCOS

4.1 Caracterização g-C₃N₄

São conhecidos diferentes alótropos de nitretos de carbono, β -C₃N₄, g-C₃N₄ entre outras, as quais apresentam diferentes propriedades (XU; GAO, 2012). Todavia, a fase grafítica é a mais estável sob condições ambientes. O g-C₃N₄ é normalmente obtido a partir da decomposição/condensação térmica de compostos orgânicos nitrogenados tais como melamina, cianamida, dicianodiamida e uréia (CAO et al., 2015). Neste trabalho o precursor utilizado foi a melamina. No geral, em temperaturas superiores a 300 °C inicia-se o processo de condensação da melamina, formando estruturas maiores tais como melam e melem. Em temperaturas próximas a 500 °C inicia-se a condensação dessas estruturas com a formação do melon e por fim a estrutura grafítica (Figura 4.1), sem ocorrência de uma total condensação do material, ou seja, eliminação total de NH₃ (DYJAK; KICINSKI; HUCZKO, 2015; PAPAILIAS et al., 2015). Observamos que a temperaturas acima de 600 °C, isto é, 650 °C, o rendimento de síntese de g-C₃N₄ é praticamente zero devido à decomposição do material sob esta condição.

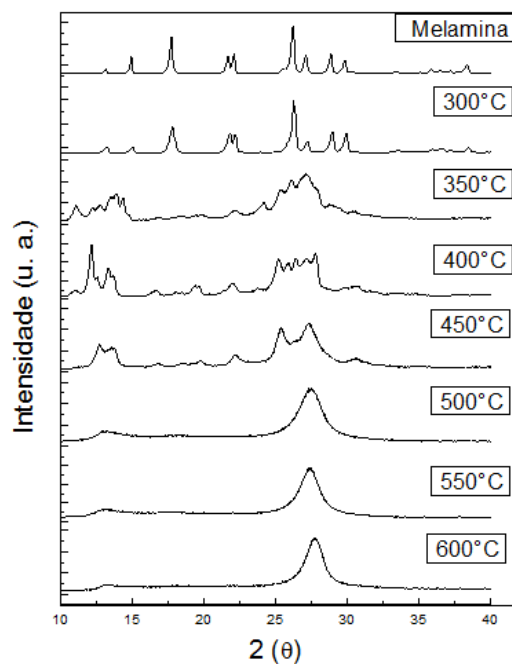
Figura 4.1. Efeito da temperatura de processamento na condensação de melamina e formação do g-C₃N₄.



Fonte: (PAPAILIAS et al., 2015). Adaptado.

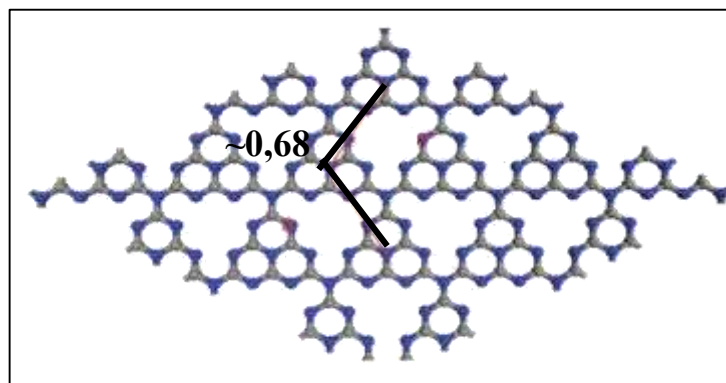
Na Figura 4.2 é mostrado o efeito da temperatura de tratamento térmico da melamina nos perfis dos difratogramas de raios X. Como pode ser observada, a estrutura da melamina começa a ser destruída a partir de 350 °C com o aparecimento picos de difração próximos de 13° 2 θ , até 400° 2 θ , que indicam a presença de intermediários da condensação da melamina, como o melem ou dímelem (PAPAILIAS et al., 2015). A partir de 450 °C, as amostras obtidas começam a apresentar picos de difração ao redor de 27 e 13° 2 θ os quais são característicos do g-C₃N₄. O primeiro é atribuído ao plano (002) e corresponde à distância de empilhamento das folhas. O segundo, que corresponde ao plano (100) e comprimento de ~0,68 nm é atribuído a distância de separação entre as unidades de tris-s-triazina (s-heptazina) (Figura 4.3). Este valor é menor que o correspondente ao esperado pelos comprimentos das ligações químicas, que é de cerca de 0,73 nm (BOJDYS et al., 2008). Essa pequena diferença é atribuída a curvatura das estruturas 2D em camadas e a presença de unidades de s-triazina no plano. As distâncias de separação na estrutura formada por unidades de s-triazina são de 0,49 nm (WEN et al., 2017). A partir de 500 °C os difratogramas mostram somente os picos característicos da fase grafítica do C₃N₄.

Figura 4.2 - Difratogramas de Raio X das amostras de g-C₃N₄.



Fonte: Acervo dos autores.

Figura 4.3 - Diagrama esquemático da unidade s-heptazina e da estrutura da unidade s-triazina.



Fonte: BOJDYS et al, 2008.(Adaptado).

Durante a reação de condensação da melamina ocorre a liberação de amônia, na qual espera-se que, com o aumento da temperatura de condensação, no geral, ocorra uma diminuição, nas estruturas formadas, do percentual de H e N. Esta expectativa é comprovada com os resultados da análise elementar mostrados na Tabela 4.1. Os resultados obtidos com a análise de energia dispersiva de raios X mostra uma tendência similar, com relação a concentração de nitrogênio (Tabela S1). Por outro lado, ocorre uma tendência de aumento nos percentuais de oxigênio. A oxidação das estruturas pelo oxigênio atmosférico é esperada nas condições de preparação utilizadas. De fato, nós observamos um rendimento inferior a 1% após o tratamento térmico da melamina a 650 °C, sugerindo que a sob estas condições ocorre uma rápida oxidação das estruturas.

Tabela 4.1 - Efeito da temperatura de condensação da melamina sobre a composição elementar CHN-O.

	Carbono (%)	Nitrogênio (%)	Hidrogênio (%)	Oxigênio* (%))
Melamina	28,6	66,5	4,8	-
g-C₃N₄-300	28,4	6,9	4,7	-
g-C₃N₄-350	30,7	60,9	2,9	5,5
g-C₃N₄-400	30,5	58,5	2,9	8,1
g-C₃N₄-450	32,2	59,8	2,3	5,7
g-C₃N₄-500	32,0	57,3	1,6	9,1
g-C₃N₄-550	33,2	59,2	1,4	6,2
g-C₃N₄-600	30,1	53,5	1,6	14,8

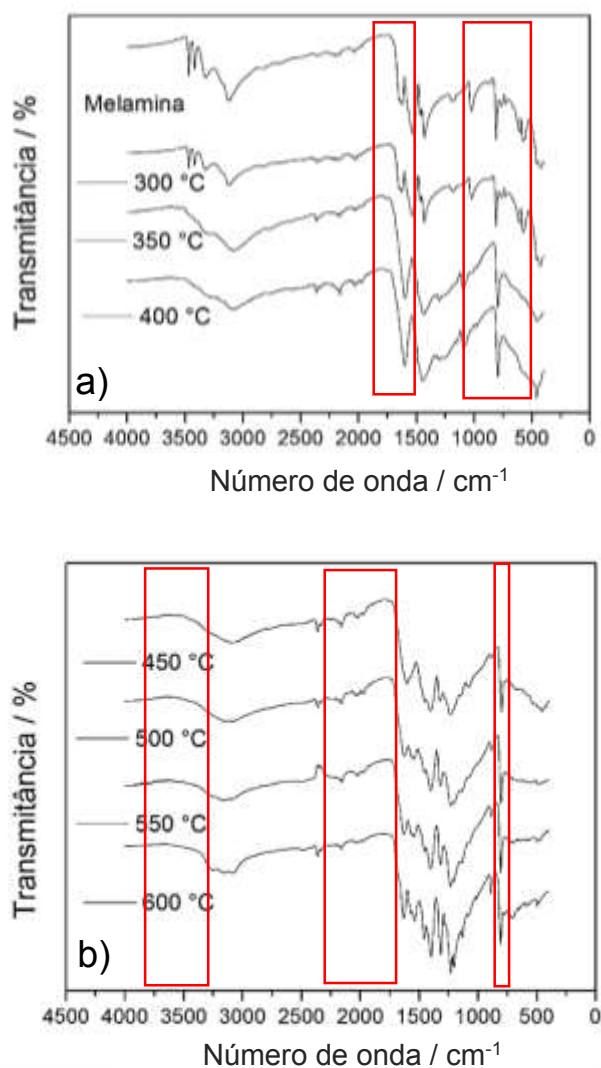
*obtido por diferença.

Fonte: Acervo dos autores.

A técnica de FTIR foi utilizada a fim de obter informações complementares sobre as estruturas das amostras de melamina tratadas em diferentes temperaturas. Os espectros obtidos estão dispostos na Figura 4.4.

Assim como na difração de raios X, os espectros FTIR mostram claramente o início da modificação estrutural da melamina a partir de 350 °C, o qual apresenta um espectro similar ao obtido em 400 °C. O perfil geral desses espectros mostra bandas similares aos das amostras obtidas em temperaturas mais elevadas, porém, essas últimas apresentam uma maior quantidade de bandas bem definidas entre 750 e 1750 cm^{-1} . Em adição, é claro as mudanças das absorções na região localizada entre 3000 e 3500 cm^{-1} .

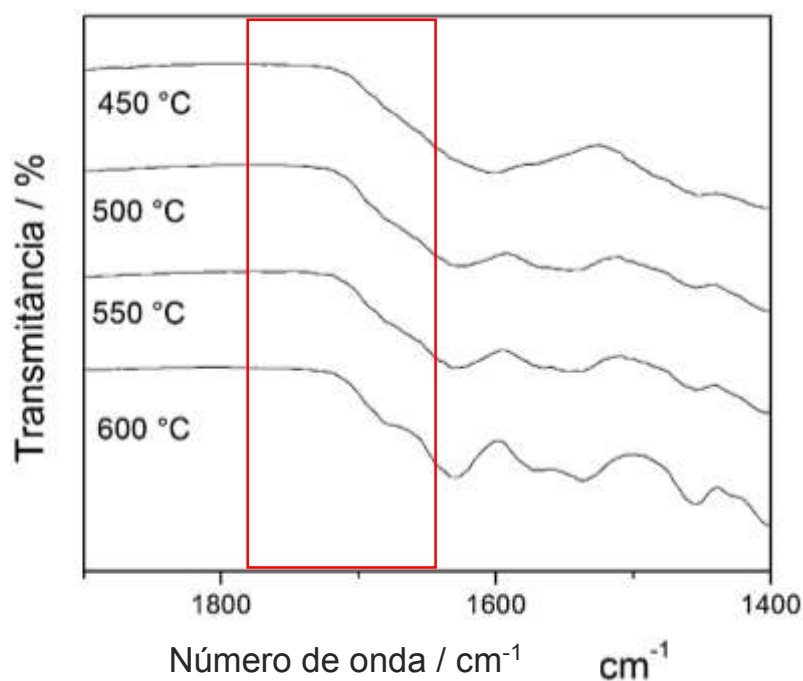
Figura 4.4 - Espectros de FTIR-ATR das amostras de melamina tratadas em diferentes temperaturas.



Fonte: Acervo dos autores.

De forma similar aos resultados obtidos com a difração de raios X, nota-se um padrão semelhante para os espectros das amostras de g-C₃N₄ obtidas em temperaturas superiores a 500° C. A banda em torno de 800 cm⁻¹ indica o estiramento do anel de triazina, as bandas nas faixas de 1.570 e 1.634 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos das ligações C=N, e as bandas entre 1258 e 1480 cm⁻¹, são atribuídas aos estiramentos das ligações C-N. As bandas entre 3000 e 3300 cm⁻¹ podem ser atribuídos aos estiramentos das ligações N-H e também a presença de OH (PAPAILIAS et al., 2015). Por outro lado, uma análise mais detalhada da região de 1500-1800 cm⁻¹ mostra um ombro melhor definido na amostra obtida a 600 °C (Figura 4.5) característico de grupos funcionais carbonílicos, possivelmente devido a maior oxidação do material sob estas condições. A presença de grupos oxigenados podem modificar textura e propriedades eletrônicas do material impactando positivamente nas suas propriedades catalíticas (LI et al., 2015a).

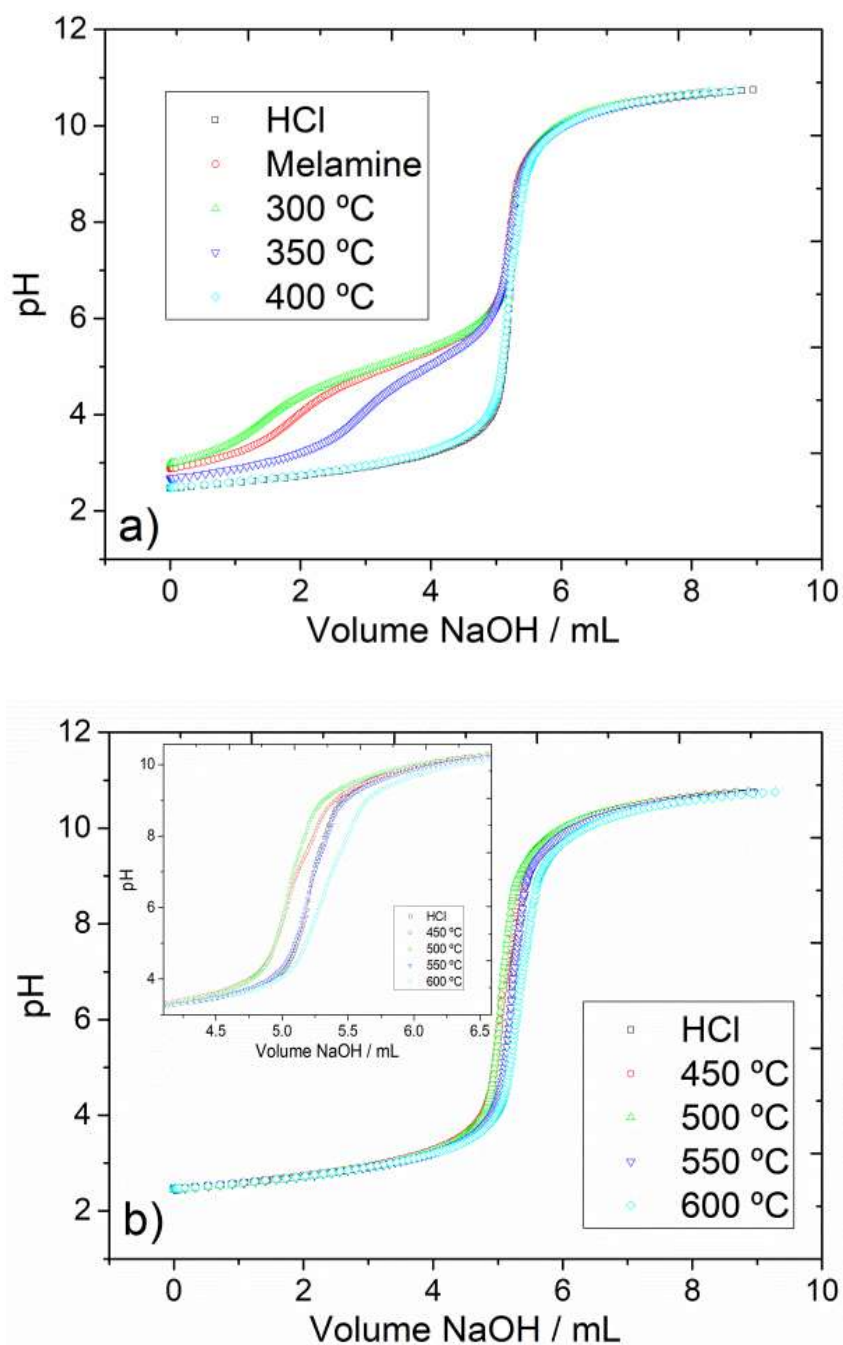
Figura 4.5 - Amplificação da região entre 1800 e 900 cm⁻¹ dos espectros mostrados em 4.4 - b.



Fonte: Acervo dos autores.

Uma vez que muitos grupos funcionais oxigenados e nitrogenados apresentam acidez de Bronsted, as propriedades ácido-base dos materiais foram investigadas. As curvas de titulação obtidas são mostradas na Figura 4.6.

Figura 4.6 - Curvas de titulação potenciométrica obtidas para os materiais preparados em diferentes temperaturas.



Fonte: Acervo dos autores.

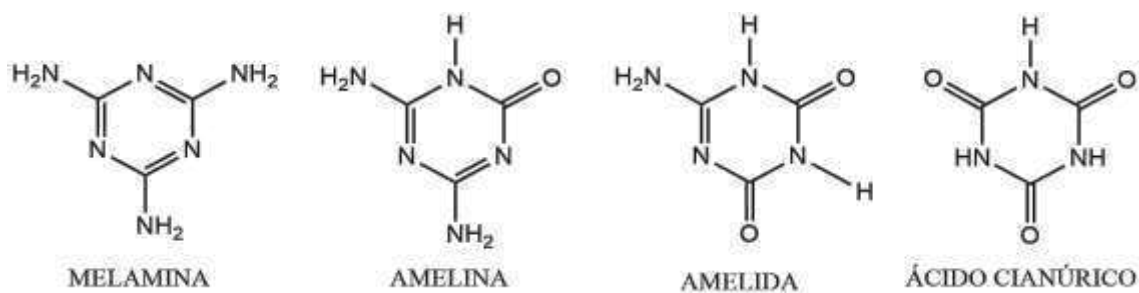
Na Tabela 4.2 e 4.3 são mostrados os resultados dos ajustes multiparamétricos obtidos para as curvas de titulação.

A curva de titulação da melamina mostra uma clara região de tamponamento na janela de pH entre 4,5 e 5,5. O ajuste multiparamétrico desta curva de titulação mostra um pKa

= 5,1, característico do ácido conjugado da melamina, com uma concentração de $7,9 \text{ mmol g}^{-1}$. Os valores teóricos obtidos para esta estrutura são de um $\text{pK}_a = 5,0$ como uma concentração de $7,93 \text{ mmol g}^{-1}$ (JANG et al., 2009). Os outros dois pK_a s observados podem ser atribuídos a impurezas do material, ou mesmo a presença de carbonatos. Os resultados obtidos a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ são similares, uma vez que nesta temperatura a estrutura da melamina sofre poucas alterações, como já mostrado pelas outras técnicas. Porém, a partir de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ocorre uma significativa diminuição dos grupos funcionais ácidos indicando o início da reação de condensação das estruturas. Este resultado mostra claramente que a condensação ocorre nas amins ácidas. A partir de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ o total de grupos funcionais ácidos cresce até a temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ devido ao aumento da oxidação e/ou introdução de grupos oxigenados na superfície do material com a temperatura.

Outra evidência da introdução de grupos oxigenados é o aumento do pK_a de 5, em $350 \text{ }^\circ\text{C}$, para 5,6, $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Jang et al., em seus estudos, determinaram as constantes de acidez de melamina e de seus derivados, usando modelos teóricos, e mostraram que a substituição de $-\text{NH}_2$ por $-\text{OH}$, leva a formação do ácido cianúrico (ou amelida) (Figura 4.7) e eleva o pK_a de 5 para 6,9 (JANG et al., 2009). Em geral os resultados obtidos com esta técnica estão em concordância com as outras caracterizações realizadas.

Figura 4.7 – Derivados da Melamina.



Fonte: Jang et al, 2009. Adaptado.

Tabela 4.2 - Efeito da temperatura (300 - 400 °C) de condensação da melamina sobre a concentração de grupos funcionais ácidos e o negativo do logaritmo das constantes de acidez (pKa).

Melamina		300 °C		350 °C		400 °C	
pKa	Concentração / mmolg ⁻¹	pKa	Concentração / mmolg ⁻¹	pKa	Concentração / mmolg ⁻¹	pKa	Concentração / mmolg ⁻¹
5,1	7,9	5,1	8,6	5,0	1,1	5,3	0,06
7,9	0,2	8,1	0,2	6,9	0,06	7,3	0,10
9,4	0,6	9,4	0,4	9,0	0,14	9,2	0,09
Total	8,7	Total	9,2	Total	1,3	Total	0,25

Fonte: Acervo dos autores.

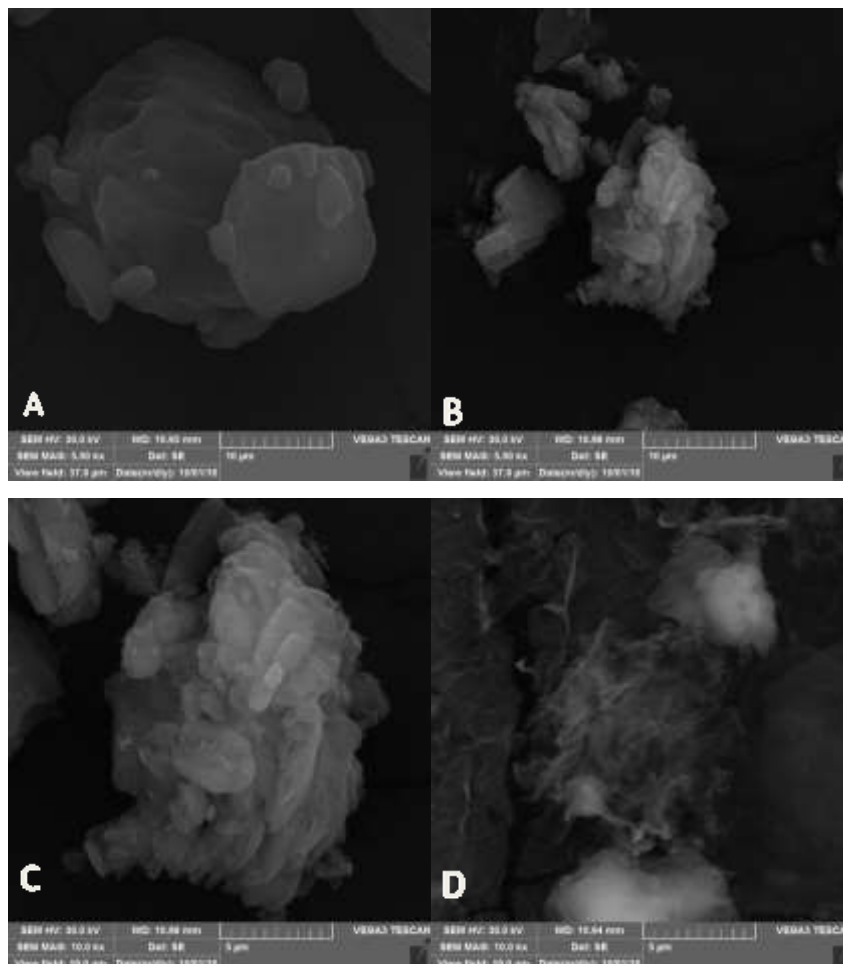
Tabela 4.3 - Efeito da temperatura (450 - 600 °C) de condensação da melamina sobre a concentração de grupos funcionais ácidos e logaritmo das constantes de acidez (pKa).

450 °C		500 °C		550 °C		600 °C	
pKa	Concentração / mmolg ⁻¹	pKa	Concentração / mmolg ⁻¹	pKa	Concentração / mmolg ⁻¹	pKa	Concentração / mmolg ⁻¹
5,5	0,06	5,5	0,05	5,5	0,06	5,6	0,09
7,2	0,11	7,2	0,07	7,4	0,08	7,3	0,11
9,4	0,19	9,4	0,2	9,6	0,20	9,5	0,20
Total	0,36	Total	0,32	Total	0,34	Total	0,40

Fonte: Acervo dos autores.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para melamina e g-C₃N₄ preparados nas temperaturas de 450, 500 e 600 °C são mostradas na Figura 4.8. Com a condensação a 450 °C (Figura 4.8-b) a melamina tem sua morfologia alterada, com a formação de estruturas granulares com aproximadamente 1 µm, formando aglomerados maiores que 10 µm. Na Figura 4.8C, o g-C₃N₄ preparado a 500 °C apresenta morfologia similar com algumas estruturas tubulares com as extremidades abertas. Outros autores têm observado estruturas semelhantes em condições experimentais similares (PAPAILIAS et al., 2015). Por outro lado, o g-C₃N₄ obtido com 600 °C, Figura 4.8-b, mostra uma morfologia menos compactada e similar a uma “folha de papel amassada”.

Figura 4.8 - Imagens de MEV - (A) Melamina, (B) g - C₃N₄ - 450°C, (C) g - C₃N₄ - 500°C, (D) g - C₃N₄ - 600°C.



Fonte: Acervo dos autores.

Devido ao alto empacotamento das camadas e a baixa porosidade do g-C₃N₄ preparados via condensação de melamina, os materiais apresentam uma baixa área superficial (PAPAILIAS et al., 2015). Neste trabalho a área superficial dos materiais foi estimada a partir das isotermas de adsorção de azul de metileno. As isotermas de adsorção obtidas para os diferentes materiais são mostradas na Figura 1S. Por meio do ajuste dos dados experimentais usando a isoterma de Langmuir, os valores da capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) da monocamada foram determinados e, considerando a área superficial da molécula de azul de metileno como sendo $1,93 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, os valores de S_{AM} calculados são denotados na Tabela 4.4.

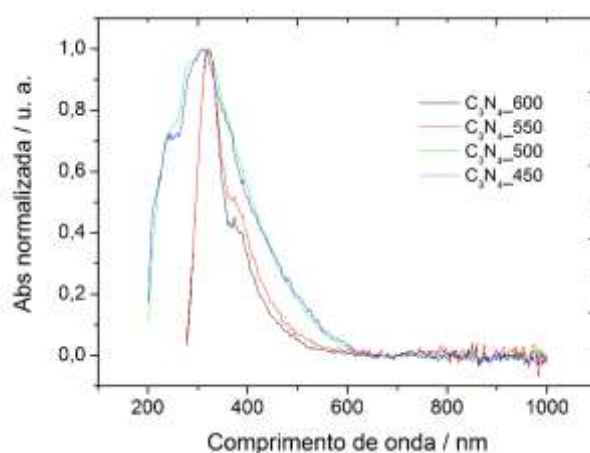
Tabela 4.4 – Valores de S_{AM} para as amostras de g-C₃N₄ – 500, 550 e 600 °C.

Amostras	S_{AM}/m^2g^{-1}
g-C ₃ N ₄ – 500	0,05
g-C ₃ N ₄ – 550	0,13
g-C ₃ N ₄ – 600	0,11

Fonte: Acervo dos autores.

Papailias et al (2015) relatam em seus estudos que a área superficial dos g-C₃N₄ aumentou com a elevação da temperatura, partindo de 5 m²g⁻¹ quando preparado a 450 °C chegando a aproximadamente 30 m²g⁻¹ quando sintetizado a 650 °C (PAPAILIAS et al., 2015). Liao et al (2014), em suas pesquisas de desenvolvimento de novos métodos de preparação de g-C₃N₄, relataram que nitretos de carbono grafíticos obtidos a partir de melamina apresentam áreas superficiais baixas (de 4 a 40 m²g⁻¹), e que quando se obtém g-C₃N₄ a partir da mistura de precursores de nitrogênio diferentes a área superficial pode ser aumentada, como descrito em seu trabalho, que obteve nitreto de carbono grafítico com área superficial de ~97 m²g⁻¹ utilizando como precursores ureia e melamina na proporção de 3:1 (LIAO et al., 2014). Acredita-se que a discrepância dos valores encontrados com os valores descritos na literatura, seja devido ao método utilizado, no qual o coeficiente de adsorção máxima do nitreto de carbono depende diretamente da interação deste material com o adsorbato, azul de metileno.

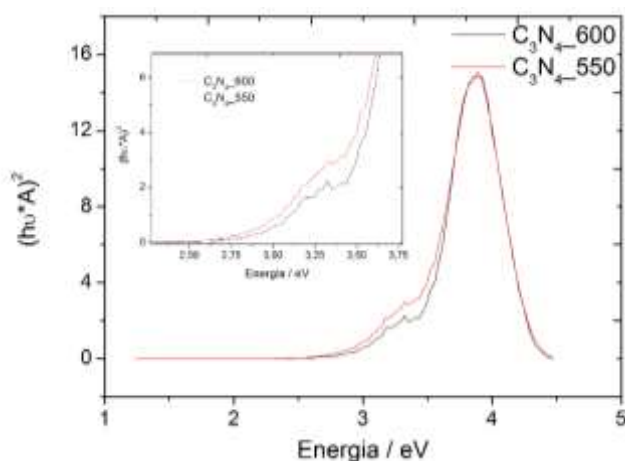
As propriedades eletrônicas dos materiais foram investigadas com espectroscopia UV-Vis. Como pode ser observado nas Figuras 4.9 e 4.10.

Figura 4.9 – UV-Vis das amostras de g-C₃N₄.

Fonte: Acervo dos autores.

A partir dos resultados obtidos, nota-se que com o aumento da temperatura de condensação as bordas ópticas das bandas são levadas a um maior comprimento de onda. Esse perfil pode ser atribuído a estrutura polimérica do g-C₃N₄, devido a ligação a mais unidades de tr-s-triazina e ao aumento do comprimento de ligação dos aglomerados de N e C sp² em temperaturas mais elevadas (PAPAILIAS et al., 2015).

Figura 4.10 – *Band gap* das amostras de g-C₃N₄.



Fonte: Acervo dos autores.

As amostras de g-C₃N₄ sintetizadas a 550 e 600 °C apresentam *band gap* semelhantes e próximos a 2,7 eV, o que está de acordo com a literatura (GE, 2011; LIAO et al., 2012).

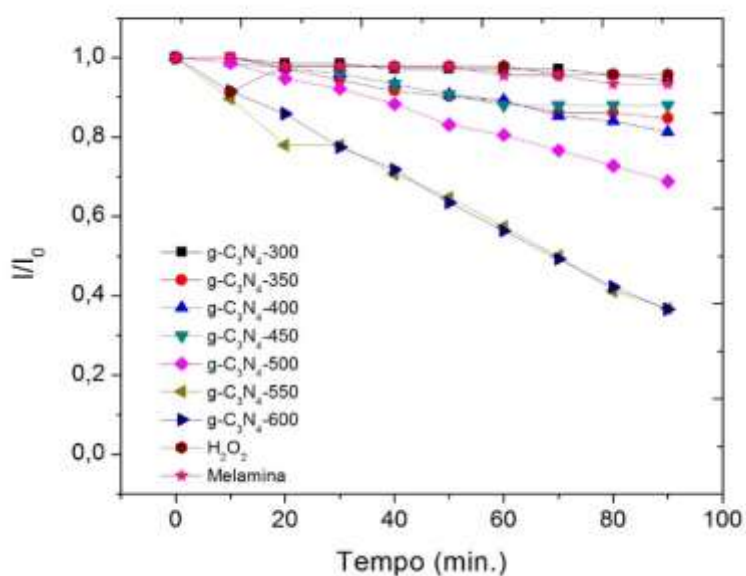
4.2 Avaliação das propriedades catalíticas Foto-Fenton dos g-C₃N₄

Devido as suas características, já discutidas nos capítulos anteriores, g-C₃N₄ tem sido amplamente usado em processos catalíticos. A catálise é um dos doze princípios da química verde, como proposto por Paul Anastas e John Warner na década de 1990. Ao diminuir a energia de ativação dos passos determinantes de uma determinada reação química, a catálise pode alcançar não apenas uma reação mais rápida, mas também uma seletividade mais alta para a formação do(s) produto(s) desejado(s). A fotocatálise, um subtipo de catálise, baseia-se no uso de fótons para impulsionar reações químicas, permitindo obter vários benefícios simultaneamente (SHELDON, 2014).

A ativação de H_2O_2 , considerado um oxidante verde, é um importante processo catalítico para oxidação seletiva e remediação ambiental (CUI et al., 2012; GOTI; CARDONA, 2008).

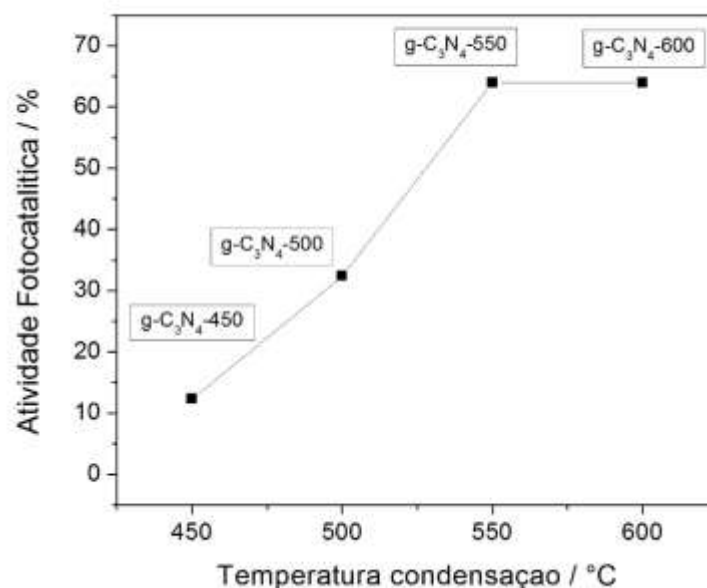
Na Figura 2S são mostrados os espectros da solução do corante durante a fotodegradação sob luz visível na presença de H_2O_2 . A partir destes espectros pode-se ver claramente as maiores taxas de descoloração do corante na presença das amostras de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (condensação de melamina acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$). Na Figura 4.11 é possível verificar com maior clareza as diferenças na taxa de fotodegradação por meio das curvas de concentrações relativas (obtidas com o monitoramento da banda centrada em 610 nm) em função do tempo. As diferenças na atividade fotocatalítica são evidentes e todos os materiais mostraram uma maior eficiência na degradação do corante em comparação com o peróxido de hidrogênio. Como observado, os materiais que apresentam a estrutura do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ são os melhores fotocatalisadores, com as amostras preparadas em 550 e $600\text{ }^\circ\text{C}$ as mais eficientes. Se considerarmos o início do processo de formação do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ em $450\text{ }^\circ\text{C}$ observa-se um aumento da atividade com o aumento da temperatura de condensação que atinge um patamar de eficiência a partir de $550\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4.12).

Figura 4.11 - Cinética de degradação fotocatalítica do corante índigo carmim pelos materiais obtidos com a condensação da melamina em diferentes temperaturas. $[\text{H}_2\text{O}_2]=\sim 12\text{ mol/L}$ e $[\text{IC}]= 20\text{ mgL}^{-1}$.



Fonte: Acervo dos autores.

Figura 4.12 – Gráfico de Atividade fotocatalítica *versus* temperatura de condensação.



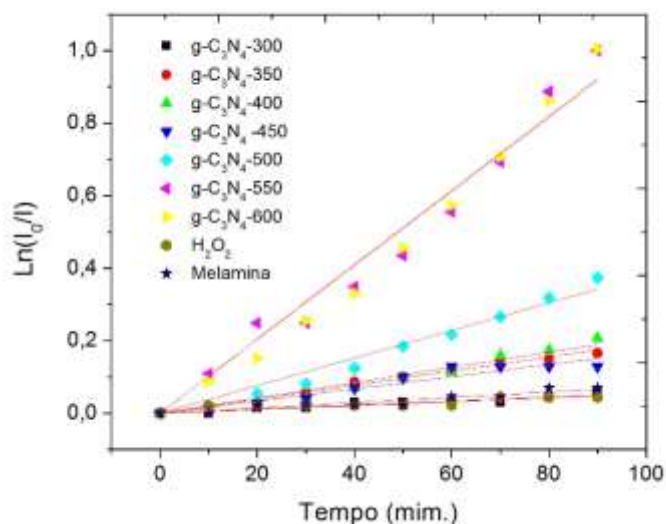
Fonte: Acervo dos autores.

Gu et al, em seu estudo de degradação de Bisfenol A (BPA), utilizando como fotocatalisador g-C₃N₄ sintetizado a 550 °C, observou uma degradação de 30% sob luz visível. Li et al, em um estudo sobre a degradação de Rodamina B (RhB), observou também degradação de 31% com g-C₃N₄ sintetizado a 550 °C como fotocatalisador (GU et al., 2019; LI et al., 2015b).

Para determinação da constante de velocidade de degradação foi usado o modelo cinético Langmuir–Hinshelwood, o qual considera que a degradação fotocatalítica do corante ocorre como uma reação de pseudo-primeira ordem. A determinação de k' permite uma análise quantitativa do desempenho das amostras de g-C₃N₄ por meio da comparação das constantes de velocidade aparente. Quanto maior a constante de velocidade aparente da reação melhor o desempenho fotocatalítico em termos de cinética de reação (SONG et al., 2018). Por outro lado, possibilita uma posterior análise dos resultados da fotocatalise com as propriedades do material, por exemplo, área superficial específica e *band gap*.

As curvas de $\ln I_0/I$ versus o tempo são mostradas na Figura 4.13 e os resultados da regressão linear estão resumidos na Tabela 4.5.

Figura 4.13 - Modelo de pseudo-primeira ordem para as amostras de g-C₃N₄.



Fonte: Acervo dos autores.

Tabela 4.5 - Constante de velocidade aparente e coeficiente de correlação (R^2) obtidos com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Amostra	k' / min^{-1}	R^2
H ₂ O ₂	$0,5 \times 10^{-3}$	0,92
Melamina	$0,7 \times 10^{-3}$	0,96
g-C ₃ N ₄ - 300	$0,6 \times 10^{-3}$	0,96
g-C ₃ N ₄ - 350	$1,9 \times 10^{-3}$	0,99
g-C ₃ N ₄ - 400	$2,1 \times 10^{-3}$	0,98
g-C ₃ N ₄ - 450	$1,7 \times 10^{-3}$	0,97
g-C ₃ N ₄ - 500	$3,8 \times 10^{-3}$	0,99
g-C ₃ N ₄ - 550	$10,2 \times 10^{-3}$	0,99
g-C ₃ N ₄ - 600	$10,2 \times 10^{-3}$	0,99

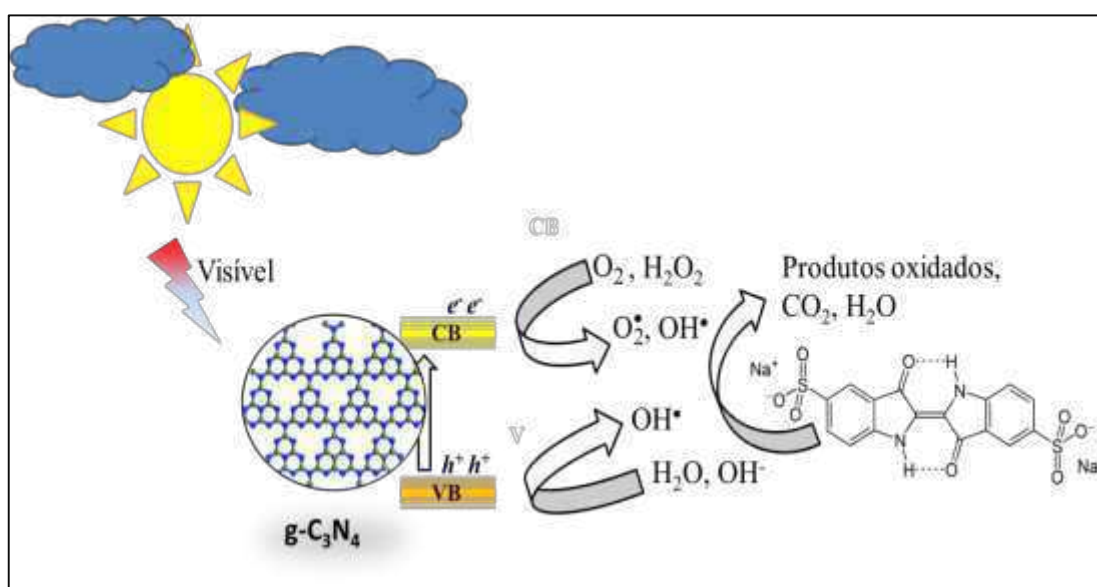
Fonte: Acervo dos autores.

Como já discutido, as amostras de g-C₃N₄ apresentaram constantes de fotodegradação mais altas, com as amostras de 550 e 660 °C apresentando resultados iguais. As constantes cinéticas observadas para esses materiais são ~3 e ~6 vezes superior às observadas

para as amostras preparadas em 500 e 450 °C, respectivamente. Estes resultados são diferentes quando comparados aos obtidos por Papailias et al, os quais avaliaram a foto-oxidação de NO por g-C₃N₄ obtidas nas temperaturas de 450, 550 e 650 °C. Estes autores observaram uma diminuição na atividade fotocatalítica dos materiais com o aumento da temperatura de policondensação. Os autores sugeriram a diminuição da taxa de recombinação dos portadores de carga causada pela formação de heterojunções entre o g-C₃N₄ com as estruturas intermediárias, melon, melon etc., formadas na temperatura mais baixa (PAPAILIAS et al., 2015). Por outro lado Cui et al. observaram uma aumento da atividade fotocatalítica na degradação de rodamina B na presença de H₂O₂ com o aumento da temperatura de condensação (CUI et al., 2012).

O mecanismo básico usando um semiconductor como fotocatalisador, tal como o g-C₃N₄, com posicionamentos adequados da estrutura de bandas, envolve a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, com a redução do H₂O₂ e/ou O₂ formando os radicais superóxido e hidroxila. Os radicais hidroxilas são também formados na banda de valência por meio da oxidação de OH⁻ e/ou H₂O (Figura 4.14) (CHEN; LIU; TONG, 2018; CUI et al., 2012). A fotoexcitação do corante também pode levar a formação de radicais oxidantes, por meio da transferência de elétrons para a banda de condução do semiconductor (XIE; YUAN; LI, 2005; XU et al., 2015).

Figura 4.14 - Mecanismo de foto-degradação do corante índigo carmim pelo g-C₃N₄.



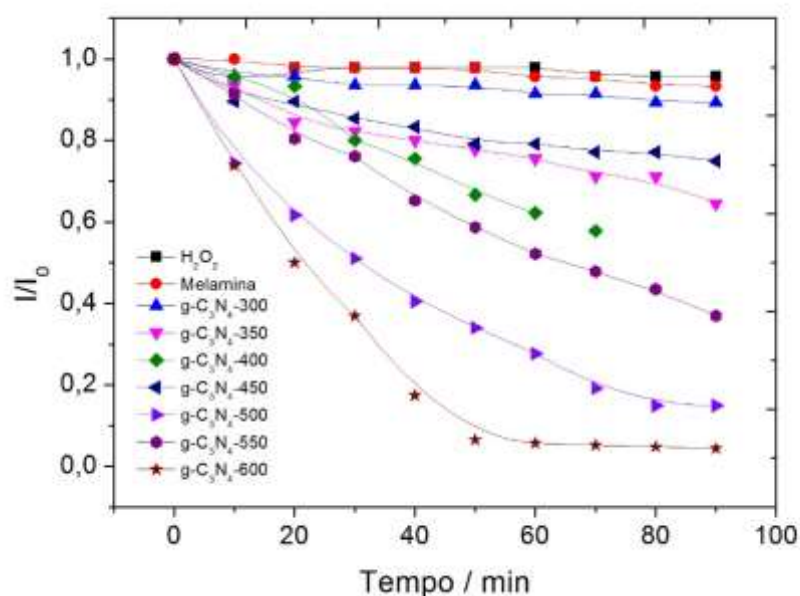
Fonte: Acervo dos autores.

4.3 Avaliação das Propriedades de Atividade tipo Fenton Heterogêneo dos g-C₃N₄

Durante as análises de foto-degradação observei que o g-C₃N₄ era capaz de catalisar a degradação de corante IC, na presença de H₂O₂, sob luz ambiente. Dessa forma foi realizada uma investigação detalhada deste processo catalítico, análogo ao processo Fenton heterogêneo, porém na ausência de metais.

Os espectros do corante na presença das amostras obtidas com o tratamento térmico da melamina em diferentes temperaturas e H₂O₂ sem radiação visível complementar são mostrados na Figura S4. As concentrações de corante presente na solução em relação à concentração inicial, nos diferentes intervalos de tempo, são mostradas na Figura 4.15.

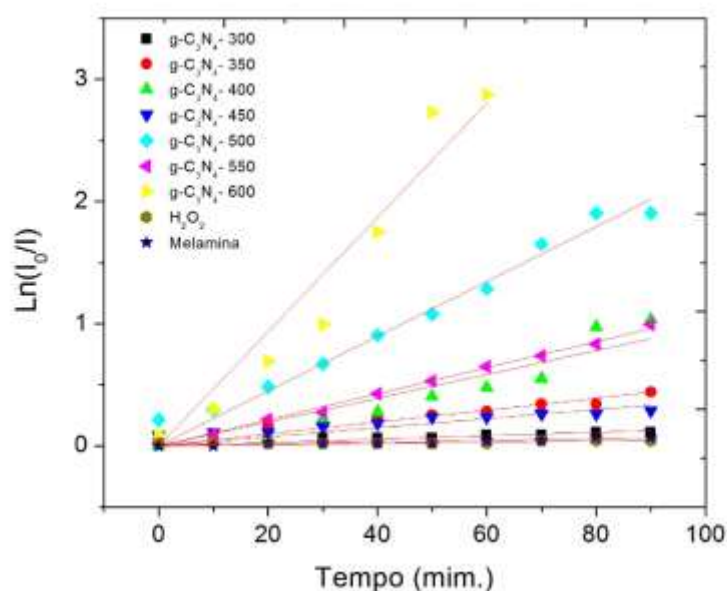
Figura 4.15 - Cinética de degradação do índigo carmim pelo g-C₃N₄ sob luz ambiente. [H₂O₂]= ~12 mol/L e [IC]= 10 mgL⁻¹.



Fonte: Acervo dos autores.

Assim como na fotocatalise, as mais altas atividades catalíticas foram observadas para as amostras de g-C₃N₄ (500-600 °C), mostrando a importância da estrutura do nitreto de carbono grafítico na atividade fotocatalítica e catalítica. Na Figura 4.16 são mostradas as curvas entre $\ln I_0/I$ e o tempo de reação. Os valores de k' aparente, obtidos a partir do coeficiente angular dessas curvas, são mostrados na Tabela 4.6.

Figura 4.16 - Curvas entre $\ln I_0/I$ e o tempo de reação de degradação do corante IC pelo g-C₃N₄ sob luz ambiente.



Fonte: Acervo dos autores.

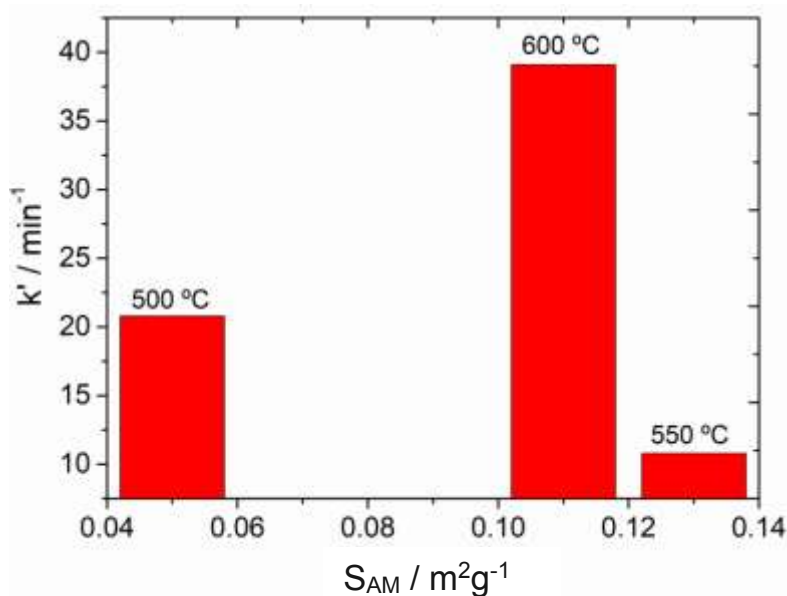
Tabela 4.6 - Constante de velocidade aparente e coeficiente de correlação (R^2) pela regressão linear das curvas entre $\ln I_0/I$ e o tempo de reação.

Amostra	k' / min^{-1}	R^2
H ₂ O ₂	$0,5 \times 10^{-3}$	0,73
Melamina	$0,7 \times 10^{-3}$	0,94
g-C ₃ N ₄ - 300	$1,5 \times 10^{-3}$	0,91
g-C ₃ N ₄ - 350	$5,1 \times 10^{-3}$	0,97
g-C ₃ N ₄ - 400	$7,7 \times 10^{-3}$	0,99
g-C ₃ N ₄ - 450	$4,2 \times 10^{-3}$	0,92
g-C ₃ N ₄ - 500	$22,5 \times 10^{-3}$	0,99
g-C ₃ N ₄ - 550	$10,5 \times 10^{-3}$	0,99
g-C ₃ N ₄ - 600	$45,3 \times 10^{-3}$	0,98

Fonte: Acervo dos autores.

De acordo com a Tabela 4.6, as amostras de g-C₃N₄ (preparação acima de 500 °C) são as que apresentam as maiores atividades catalíticas para descoloração do corante IC. Este resultado mostra a importância da estrutura gráfica destes materiais nesse processo catalítico. Dentre os g-C₃N₄ preparados, a amostra obtida na temperatura de 600 °C foi a mais eficiente, descolorindo quase totalmente o corante em 60 minutos com uma constante cinética de $45,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Porém, além da estrutura outras variáveis, tais como textura e química superficial, devem ter grande impacto sobre a atividade catalítica uma vez que as atividades das amostras preparadas em 500 e 550 °C apresentaram uma taxa de degradação ($k'_{550} = 46,6\%$ e $k'_{500} = 72,4\%$) inferior a amostra de 600 °C. Neste âmbito foi traçada um gráfico de k' versus a área superficial das amostras 500, 550 e 600 °C (Figura 4.17), a fim de avaliar alguma relação com a velocidade da reação e a área superficial de cada amostra.

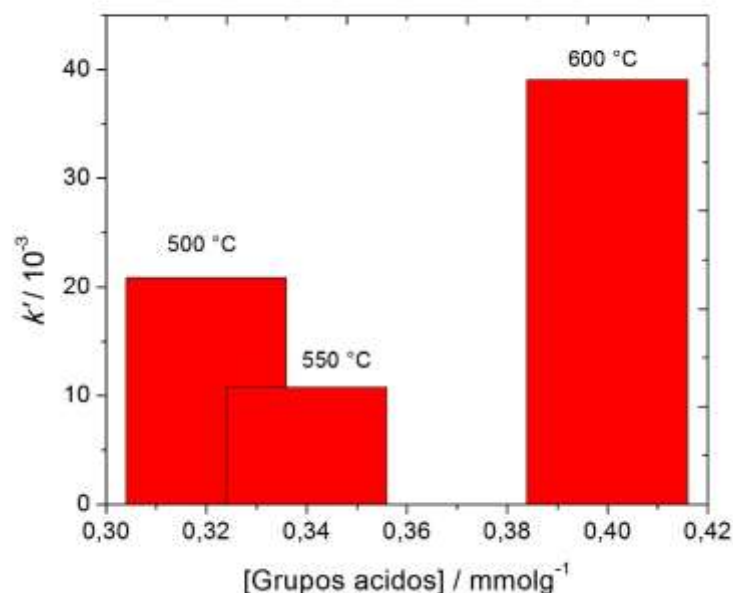
Figura 4.17 – Gráfico da relação da área superficial e velocidade aparente das amostras de g-C₃N₄.



Fonte: Acervo dos autores.

A análise da Figura 4.17 denota que a atividade catalítica não apresenta uma relação clara com a área superficial das amostras de g-C₃N₄ preparadas neste trabalho, uma vez que a amostra com maior área superficial apresenta menor atividade catalítica. Resultado similar é obtido com a relação com o total de grupos funcionais ácidos obtidos por meio da titulação potenciométrica (Figura 4.18).

Figura 4.18 - Gráfico da relação de grupos funcionais ácidos e velocidade aparente das amostras de g-C₃N₄.

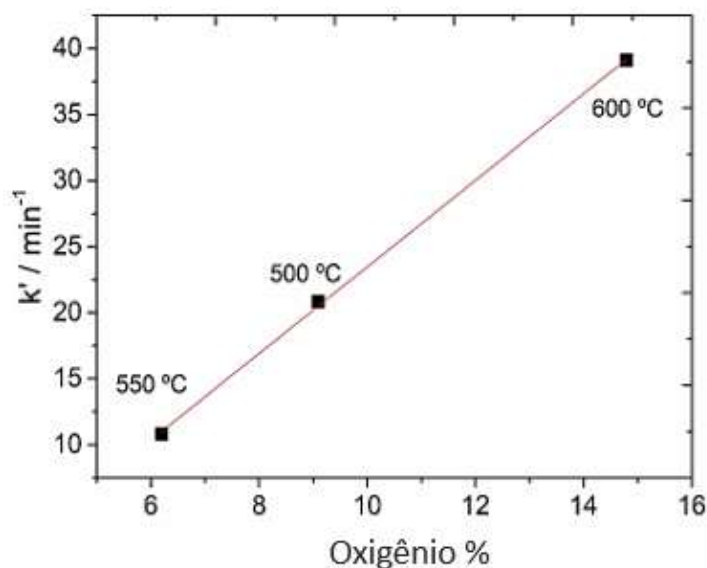


Fonte: Acervo dos autores.

Neste trabalho observamos que o aumento da temperatura de preparação leva a um aumento da oxidação das amostras com a elevação da concentração de oxigênio na estrutura. O oxigênio além de alterar o campo eletrostático da superfície do material, aumenta sua polaridade e pode modificar a estrutura eletrônica, alterando o *band gap* e as posições das bandas de valência e condução, e assim seus grupos funcionais podem atuar como sítios redox. Uma vez que alguns trabalhos tem mostrado que a introdução de átomos de oxigênio na estrutura do g-C₃N₄ pode influenciar significativamente as propriedades físico-químicas e catalíticas do g-C₃N₄ (LI et al., 2015a; XU et al., 2015) aqui, foi traçado um gráfico de *k'* versus a porcentagem de oxigênio na estrutura das amostras de nitreto de carbono grafítico (Figura 4.19).

O resultado mostra uma relação linear surpreendente entre a constante cinética e a concentração de oxigênio presente em cada amostra. Assim, toda a nossa atenção passou para os grupos funcionais oxigenados presentes na superfície desses materiais.

Figura 4.19 – Curva entre a concentração de oxigênio nas amostras de g-C₃N₄ e constante de velocidade aparente.

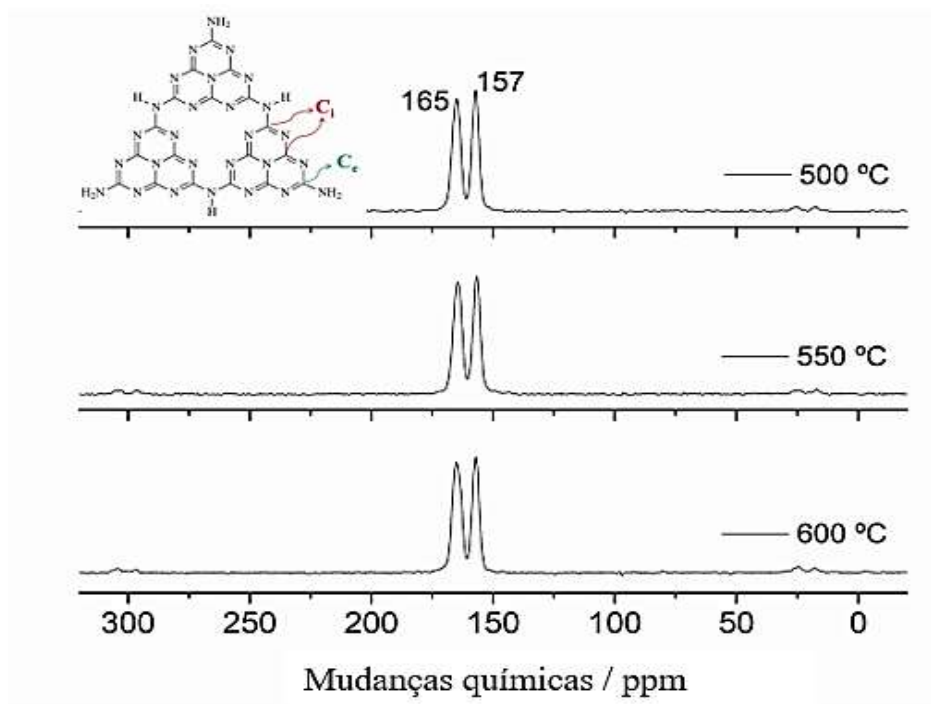


Fonte: Acervo dos Autores.

Apesar da espectroscopia na região do infravermelho indicar a presença de grupos funcionais, tais como C=O e –OH, análises de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³C e ¹H em estado sólido foram realizadas para uma melhor caracterização da estrutura do g-C₃N₄. Os espectros obtidos com esta técnica são mostrados na Figura 4.20.

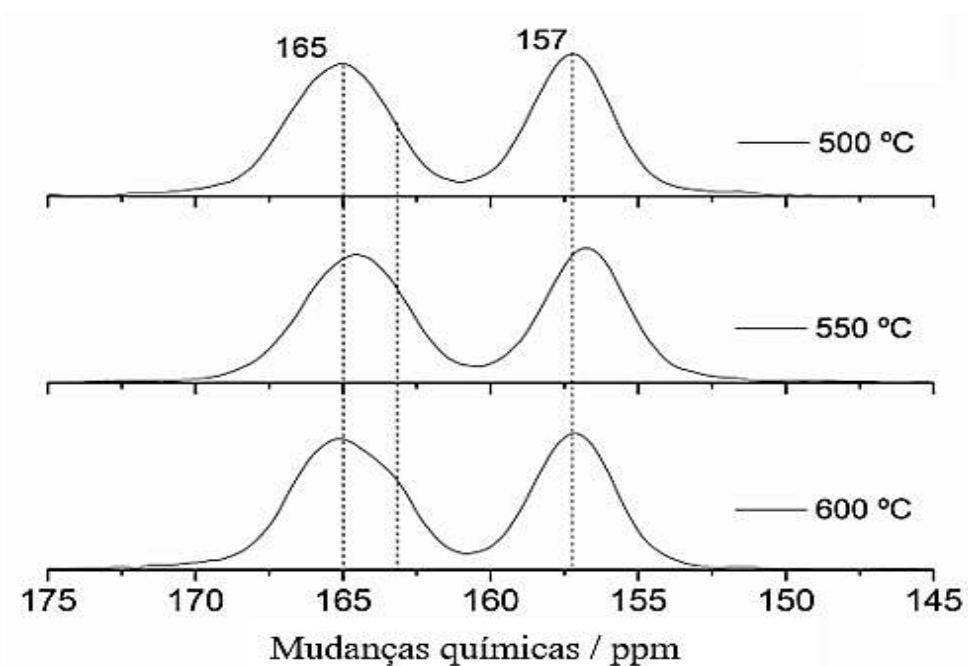
Os espectros de ¹³C mostram os sinais típicos a 157 e 165 ppm atribuídos aos grupos CN₃ (Ci) e CN₂NH₂ (Ce) (Figura 10), respectivamente. Inicialmente, os sinais obtidos para amostras preparadas em diferentes temperaturas são muito semelhantes, mas uma análise mais detalhada destes picos (Figura 4.21) revela uma assimetria singular no pico centrado em 165 ppm para a amostra obtida a 600 °C.

Figura 4.20 – Espectros de RMN de ^{13}C obtidos para amostras de g- C_3N_4 obtidas nas temperaturas de 500, 550 e 600 °C.



Fonte: Acervo dos autores.

Figura 4.21 - Medições de RMN de ^{13}C de sólidos obtidas para amostras de g- C_3N_4 obtidas nas temperaturas de 500, 550 e 600 °C – Ampliada.



Fonte: Acervo dos autores.

Acreditamos que essa assimetria do pico esteja relacionada à presença de grupos funcionais de oxigênio ligados ao carbono Ce. Zhang et al. (2018) também observaram alterações nos sinais ^{13}C em amostras de g- C_3N_4 contendo grupos funcionais oxigenados (ZHANG et al., 2018). Além disso, a razão entre as áreas de pico Ci/Ce nesta amostra (0,80) é menor em comparação com as amostras preparadas em 500 (0,87) e 550 (0,87). Este resultado sugere um aumento na concentração relativa dos átomos de carbono Ce causada pela quebra das ligações aminas terciárias que se ligam aos fragmentos de heptazina na estrutura g- C_3N_4 com a inserção de funcionalidades de oxigênio.

Apesar de nenhuma publicação ainda ter mostrado a capacidade do g- C_3N_4 em ativar a H_2O_2 para a formação de radicais oxidantes, alguns estudos com ressonância paramagnética de elétrons EPR tem mostrado a habilidade de g- C_3N_4 para formar radicais na presença de H_2O_2 . Todavia, os autores tem desconsiderado esta habilidade (CUI et al., 2012).

Ainda com o intuito de avaliar a influência dos grupos oxigenados, realizou-se a oxidação da amostra de g- C_3N_4 obtida a 500 °C. A amostra de nitreto de carbono grafítico sintetizada a 500 °C foi oxidada com ácido nítrico 5 M. O resultado da análise de EDS, apresentado na Tabela 4.7, denota um aumento de 43% na quantidade de oxigênio na estrutura do g- C_3N_4 , quando tratado com HNO_3 .

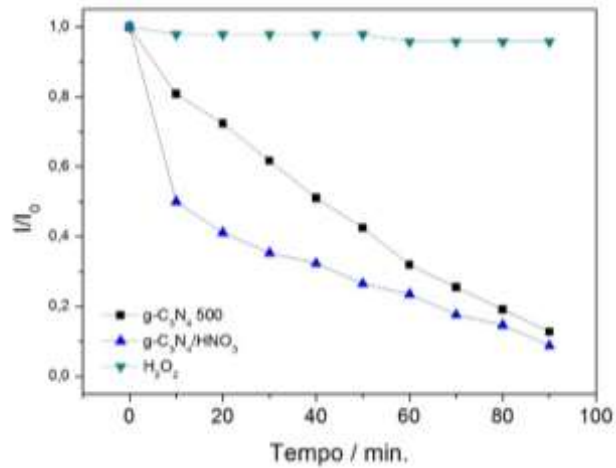
Tabela 4.7 – Porcentagens atômicas das amostras de g- C_3N_4 , g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{HNO}_3$, g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}_2$.

Amostra	Carbono %	Nitrogênio %	Oxigênio %
g- C_3N_4	46	48	5
g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{HNO}_3$	45	47	7

Fonte: Acervo dos autores.

A avaliação da eficiência catalítica foi realizada, através da degradação do corante índigo carmim. Na Figura 4.22 são apresentadas as concentrações relativas obtidas com o monitoramento da banda centrada em 610 nm em função do tempo de catálise. Todas as amostras apresentaram uma eficiência de degradação superior ao peróxido de hidrogênio puro. A amostra g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{HNO}_3$ apresentou melhor desempenho, com 92% de degradação em relação a concentração inicial.

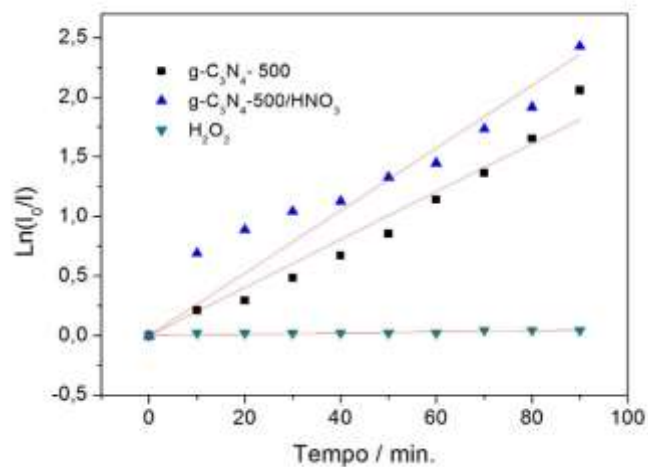
Figura 4.22 - Cinética de degradação catalítica do corante índigo carmim pelas amostras de g-C₃N₄, g-C₃N₄/HNO₃.



Fonte: Acervo dos autores.

Na Figura 4.23 são mostradas as curvas entre $\ln I_0/I$ e o tempo de reação. As velocidades de reação foram calculadas através do cálculo da constante de velocidade aparente, k' , encontrada através do coeficiente angular dessas curvas, os valores de k' e R^2 são apresentados na Tabela 4.8.

Figura 4.23 - Curvas entre $\ln I_0/I$ e o tempo de reação de degradação do corante IC pelas amostras.



Fonte: Acervo dos autores.

Tabela 4.8 - Constante de velocidade aparente e coeficiente de correlação (R^2) pela regressão linear das curvas entre $\ln I_0/I$ e o tempo de reação.

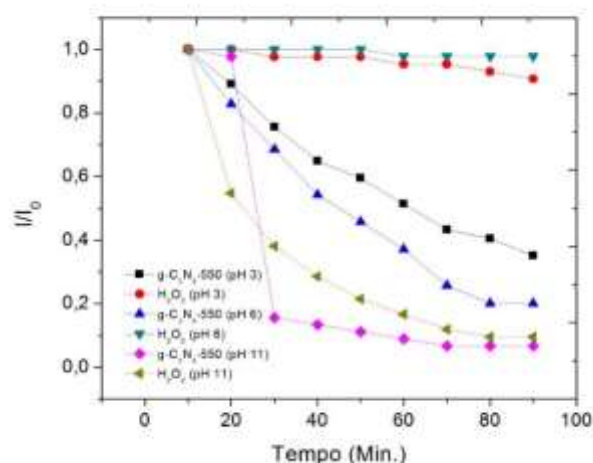
Amostra	k' / min^{-1}	R^2
H_2O_2	$0,52 \times 10^{-3}$	0,92
g- C_3N_4	$20,13 \times 10^{-3}$	0,99
g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{HNO}_3$	$26,23 \times 10^{-3}$	0,94

Fonte: Acervo dos autores.

As amostras g- $\text{C}_3\text{N}_4 - 500$ e g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{HNO}_3$ apresentaram, em 90 minutos de reação, uma eficiência de degradação próxima, $\sim 5\%$ de diferença apenas, porém ao se analisar a constante de velocidade aparente, nota-se uma maior velocidade para a amostra g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{HNO}_3$, $k' = 26,23 \times 10^{-3}$.

Neste âmbito, sabendo que, um dos principais problemas da reação de Fenton tradicional, além da formação do lodo, é a atividade somente entre pH 3 e 6, com um máximo ao redor de 4. Assim, uma justificativa para o desenvolvimento de novos processos baseados nesta reação envolve o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos livres de metais e que possuam eficiência catalítica em outras faixas de pH (PEREIRA; MURAD, 2012; PINTO et al., 2012b). Na Figura 4.24 são mostradas as cinéticas de degradação do corante para a amostra preparada a 550°C , em diferentes valores de pH.

Figura 4.24 - Cinéticas de degradação do corante para a amostra preparada a 550°C , em diferentes pHs.



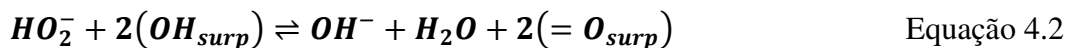
Fonte: Acervo dos autores.

Diferentemente do processo tradicional, os resultados obtidos aqui mostram claramente um aumento da degradação do corante com o aumento pH. Juntando esses resultados com as relações da k' aparente com a área superficial e presença de oxigênio na estrutura, grupos funcionais oxigenados, nós acreditamos que o mecanismo catalítico depende da carga superficial e envolve várias reações de oxidação e redução de um elétron do H_2O_2 , promovida tanto por grupos oxigenados quanto nitrogenados.

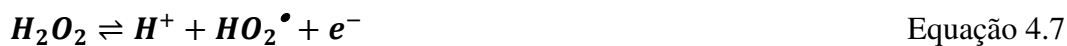
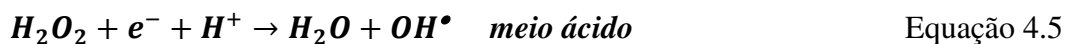
Em materiais de carbono já é bem estabelecido à química redox de alguns grupos funcionais, como o equilíbrio quinona-hidroquinona (Equação 4.1) (KINOSHITA, 1998).



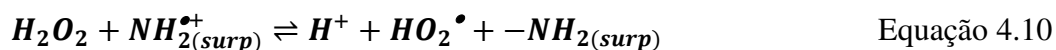
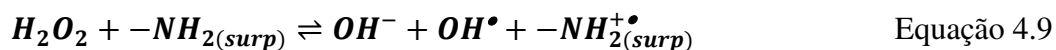
Na presença de peróxido de hidrogênio no meio pode promover a oxidação destes grupos tanto em meio ácido quanto em básico conforme Equação 4.2 e 4.3.



Por outro lado, o equilíbrio quinona-hidroquinona (Equação 4.4) pode levar a formação de radicais oxidantes tanto por meio da redução (Equação 4.5 e 4.6) quanto pela oxidação de um elétron (Equação 4.7 e 4.8).



A formação de radicais em grupos aminas é também amplamente conhecida e estudada (HU et al., 2013). Dessa forma, as aminas presentes na superfície dos podem também ser responsáveis pela formação de radicais oxidantes responsáveis pela oxidação do corante (Equação 4.9 e 4.10).



A partir desse complexo conjunto de equações e considerando a carga superficial dos materiais, nos diferentes pHs, fica evidente o grande impacto do pH na atividade catalítica. Em meios ácidos, a superfície dos g-C₃N₄ encontra-se predominantemente protonada, aumentando a interação da superfície com o corante, bloqueando as reações de formação radicalar. Como consequência, levando a uma menor taxa de degradação em comparação os meios neutro e básico. Nessas condições, a interação da superfície com a molécula do corante, negativamente carregado, é menor e os pares de elétrons livres estão disponíveis para interagirem com o peróxido de hidrogênio e formar radicais oxidantes.

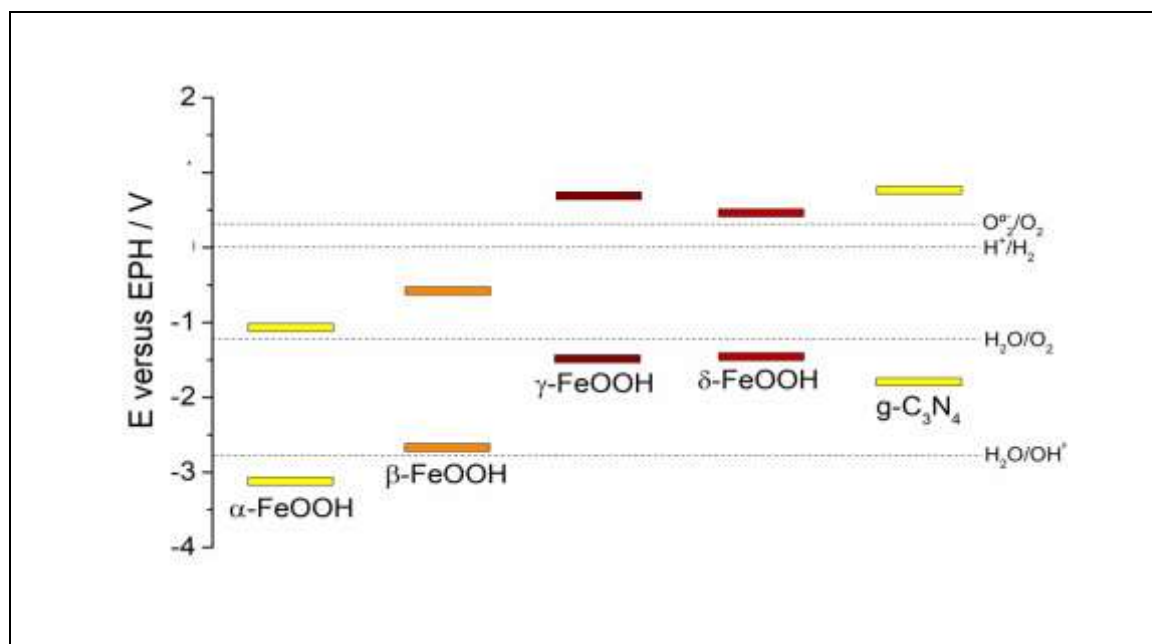
5 OXI-HIDRÓXIDOS DE FERRO III E HETEROESTRUTURAS

5.1 Caracterização dos Oxi-hidróxidos de Ferro III e Heteroestruturas

Desde a observação da atividade fotocatalítica do nitreto de carbono grafítico para produção de hidrogênio e oxigênio a partir da molécula de água, as pesquisas com o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ aumentaram significativamente (WANG et al., 2008). Todavia, apesar do *band gap* e posicionamento das bandas de valência e condução adequados, sua atividade fotocatalítica é insatisfatória devido a: i) baixa eficiência quântica, devido à rápida recombinação dos pares de elétrons-buracos fotogerados; ii) absorção de radiação somente antes de 450 nm; iii) baixa área superficial causada pelo alto grau de condensação dos monômeros e; iv) o “efeito fronteira” do grão, que interrompe a deslocalização de elétrons da superfície de um fotocatalisador através da interface. Dessa forma, entre algumas estratégias usadas para otimizar e melhorar as propriedades catalíticas do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ estão o controle textural e morfológico, a dopagem com outros elementos e o desenvolvimento de heteroestruturas (PATNAIK; MARTHA; PARIDA, 2016).

Neste contexto, os oxi-hidróxidos de ferro (III), que são compostos abundantes, apresentam uma estrutura de bandas adequadas para formação de heteroestruturas com $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Figura 5.1).

Figura 5.1 - Estrutura de bandas dos oxi-hidróxidos de ferro (III) e $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

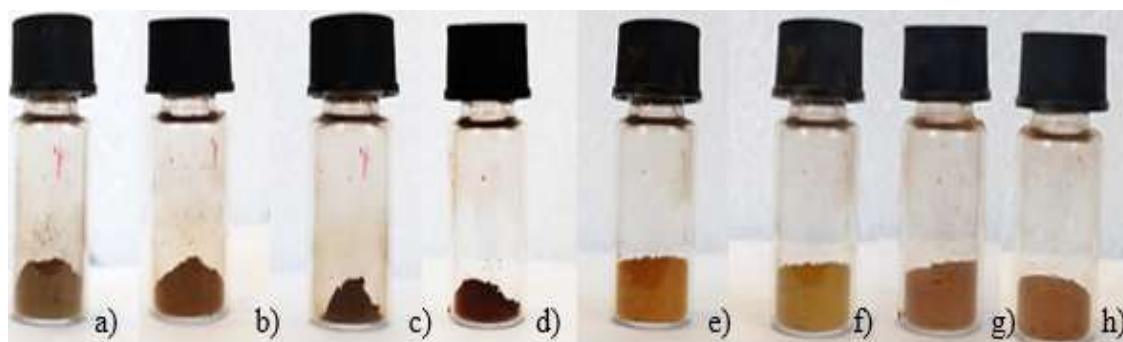


Fonte: (JELLE et al., 2016). Adaptado.

Os oxi-hidróxidos de ferro (III) possuem uma química muito interessante, devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas. Apresentam um *band gap* de aproximadamente 2,1 eV, o que significa que absorvem radiação visível a partir de ~600 nm. Além disso, são materiais que podem ser facilmente preparados com diferentes formas e tamanhos (KHEDR; ABDEL HALIM; SOLIMAN, 2009; SCHWERTMANN; CORNELL, 2000). Por outro lado, estes compostos também apresentam uma alta taxa de recombinação do par elétron-buraco, o que justifica o desenvolvimento de heterojunções para aumento do tempo de vida e uma melhor separação das cargas.

Na Figura 5.2 são mostradas as imagens digitais obtidas para todos os oxi-hidróxidos de ferro (III) e nanocompósitos $g\text{-C}_3\text{N}_4@x\text{-FeOOH}$. Como consequência da absorção e a dispersão de luz, os oxi-hidróxidos apresentam cores bem características (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000). Com a presença do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ na composição, as cores foram ligeiramente alteradas.

Figura 5.2 – Imagens digitais dos composto obtidos; a) $\beta\text{-FeOOH}$ b) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\beta\text{-FeOOH}$, c) $\delta\text{-FeOOH}$, d) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\delta\text{-FeOOH}$, e) $\alpha\text{-FeOOH}$, f) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\alpha\text{-FeOOH}$, g) $\gamma\text{-FeOOH}$, h) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-FeOOH}$.



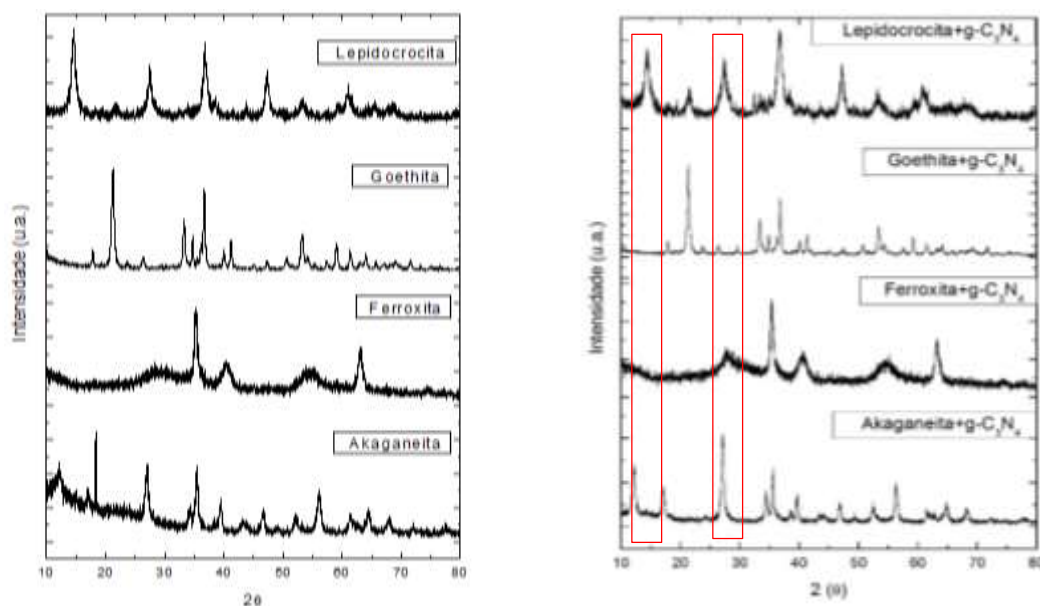
Fonte: Acervo dos autores

Para caracterização dos diferentes polimorfos de ferro (III) foi usado a técnica de difratograma de raios X. Os padrões de difração obtidos são mostrados na Figura 5.3.

A akaganéita apresentou picos de difração muito próximos dos picos do padrão JCPDS cartão 34-1266, indicando que a fase β dos oxi-hidróxidos de ferro III foi obtida. O DRX apresentado pela ferroxita, fase δ , apresentou picos mais largos que os observados no cartão de referência do padrão JCPDS (cartão 13-87), sugerindo a obtenção de um material predominantemente amorfo ou com tamanho de partículas bem pequenas (PINTO et al., 2012a). Já a goethita, apresentou um difratograma com picos bem definidos, relativamente estreitos,

(cartão 29-713, JCPDS). Por fim, a lepidocrocita, fase γ , apresentou semelhança com o padrão de comparação do cartão 44-1415 (JCPDS), porém com vestígios residuais (picos próximos a $33^\circ 2\theta$ e $35^\circ 2\theta$) de alguma fase espúria. No geral, os difratogramas obtidos para as amostras preparadas na presença do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ são semelhantes aos obtidos para os compostos sem a presença do nitreto de carbono grafítico. Estes resultados indicam que a presença do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ não interfere na formação e estrutura cristalina dos compostos de ferro estudados. Algumas pequenas evidências, nas regiões de 27 e $12^\circ 2\theta$, tais como intensificação de picos ou mesmo uma melhor definição sugerem a presença do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ juntamente com os oxi-hidróxidos de ferro (III).

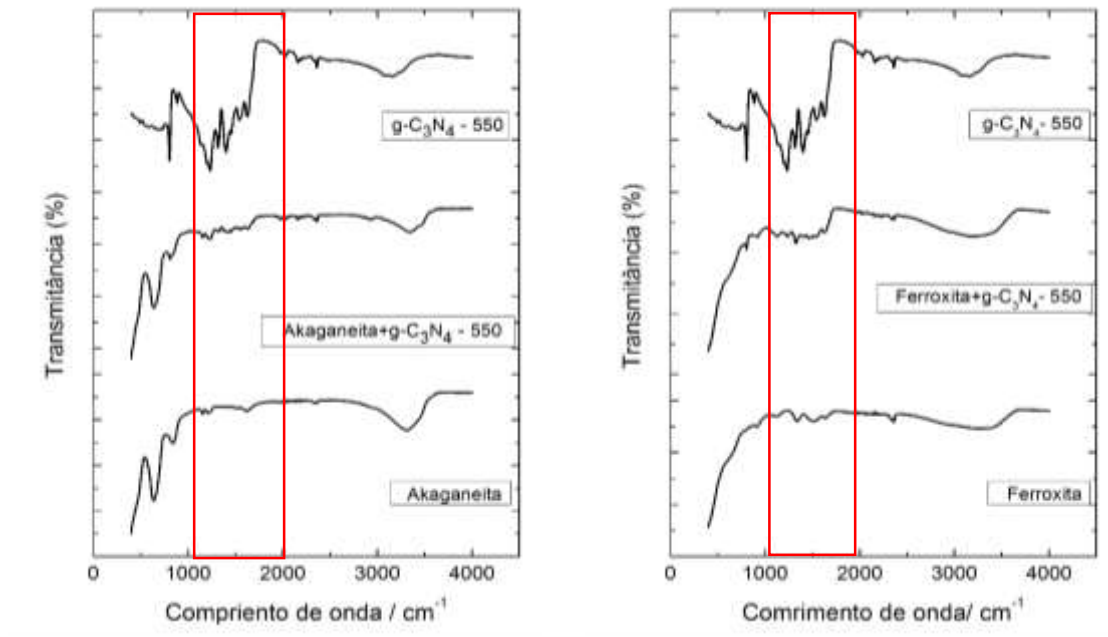
Figura 5.3 – Difratogramas de raios X (DRX) das amostras de oxi-hidróxidos de ferro III preparadas em meio aquoso na ausência e presença de $g\text{-C}_3\text{N}_4$.



Fonte: Acervo dos autores.

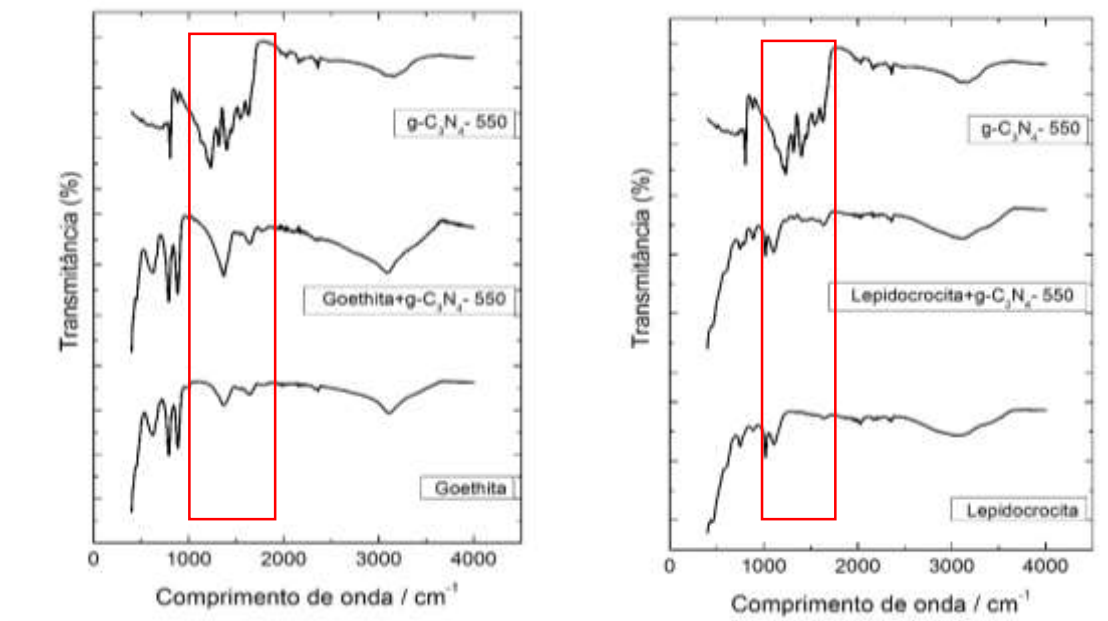
A presença dos dois materiais no nanocompósito final pode ser verificada com a espectroscopia na região do infravermelho, Figuras 5.4 e 5.5. Os espectros FTIR - ATR fornecem informações a respeito das características superficiais dos materiais, assim como das fases cristalinas, denotando as evidentes diferenças nos espectros dos oxi-hidróxidos sem e com a presença de $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Figura 5.4 - Espectros FTIR das amostras de oxi-hidróxido de ferro III (akaganeita e ferroxita) com e sem a presença de $g-C_3N_4$.



Fonte: Acervo dos autores.

Figura 5.5 - Espectros de FTIR das amostras de oxi-hidróxidos de ferro III (goethita e lepidocrocita) com e sem a presença de $g-C_3N_4$.



Fonte: Acervo dos autores.

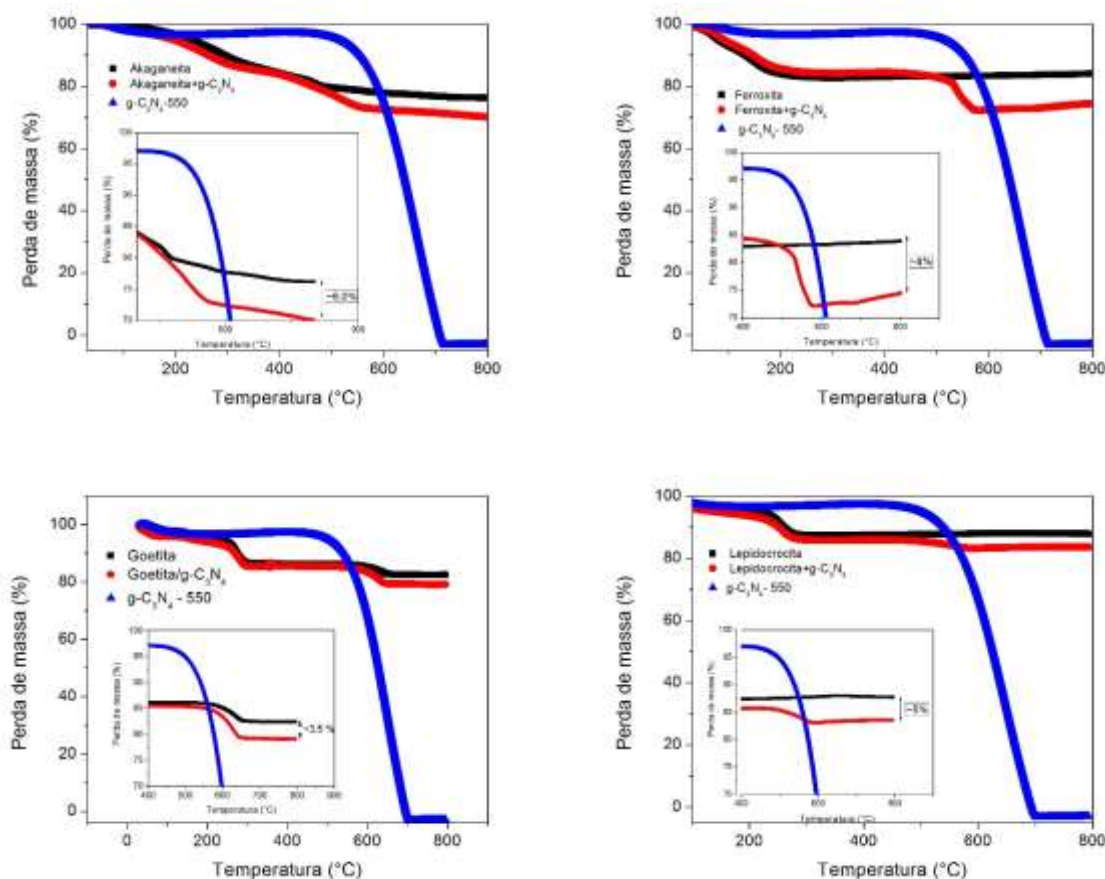
Para os óxidos e oxi-hidróxidos de ferro (III), de um modo geral, são observadas nos espectros de FTIR as bandas correspondentes aos estiramentos Fe-O, Fe-OH e O-H. O estiramento da ligação O-H, corresponde às bandas apresentadas na faixa de 3000 a 3500 cm^{-1} enquanto a deformação O-H aparece na região de 1600 cm^{-1} . Como esperado, todas as fases dos oxi-hidróxidos de ferro III sintetizadas apresentaram estas bandas de estiramento. Tipicamente, para a fase α são observadas três bandas ao redor de 636, 785 e 890 cm^{-1} . Para a lepidocrocita é observada uma banda em 640 cm^{-1} e outra em 1020 cm^{-1} . Por outro lado, ferroxita e akaganeita apresentam bandas ao redor de 445, 580 cm^{-1} e 690, 855 cm^{-1} , respectivamente. Diferentemente dos materiais “puros”, nos nanocompósitos são observadas as absorções características dos grupos funcionais do nitreto de carbono grafítico na região de 1000-1800 cm^{-1} .

A análise de termogravimétrica foi realizada para avaliar a estabilidade térmica dos compostos obtidos, assim como, para avaliar a presença do g-C₃N₄ nos nanocompósitos, uma vez que o material inorgânico apresenta uma menor estabilidade térmica. Em geral, nos resultados (Figura 4.6) pode-se observar que os oxi-hidróxidos de ferro (III) apresentam três regiões de perda de massa: i) desidratação entre 100 e 200 °C; ii) desidroxilação ($2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$) entre 250 e 500 °C e; iii) transições de fase em temperaturas superiores (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000). Está claro que, na presença de g-C₃N₄ há uma maior perda de massa, principalmente após os 500 °C, que atribui-se a decomposição do g-C₃N₄. Dessa forma, o percentual de g-C₃N₄ nos nanocompósitos foi estimado a partir da comparação entre as curvas termogravimétricas dos materiais com e sem g-C₃N₄ (Figura 5.6).

Uma vez que, a quantidade de g-C₃N₄ adicionada durante a síntese dos nanocompósitos foi baseada no rendimento da síntese dos oxi-hidróxidos de ferro (III)¹ “puros”, g-C₃N₄ foi adicionado durante a síntese dos materiais híbridos para se obter uma concentração final de ~5%. Assim, os percentuais de g-C₃N₄ estimados pelas curvas termogravimétricas estão de acordo com os objetivos previstos; α -FeOOH (3,5%), γ -FeOOH (5%), β -FeOOH (6%) e δ -FeOOH (8%).

¹ Ex. o rendimento da síntese da goethita “pura” foi de 2 g. Logo foram adicionados na síntese do nanocompósito g-C₃N₄@ α -FeOOH 100 mg de g-C₃N₄ para obter-se um material com ~5 % de nitreto de carbono grafítico.

Figura 5.6 - Curvas termogravimétricas obtidas para a amostra: a) akaganeita e akaganeita/g-C₃N₄-550, b) ferroxita e ferroxita/g-C₃N₄-550, c) goethita e goethita/g-C₃N₄-550 e d) lepidocrocita/g-C₃N₄-550. Para fins de comparação todas as figuras apresentam a curva termogravimétrica do g-C₃N₄.

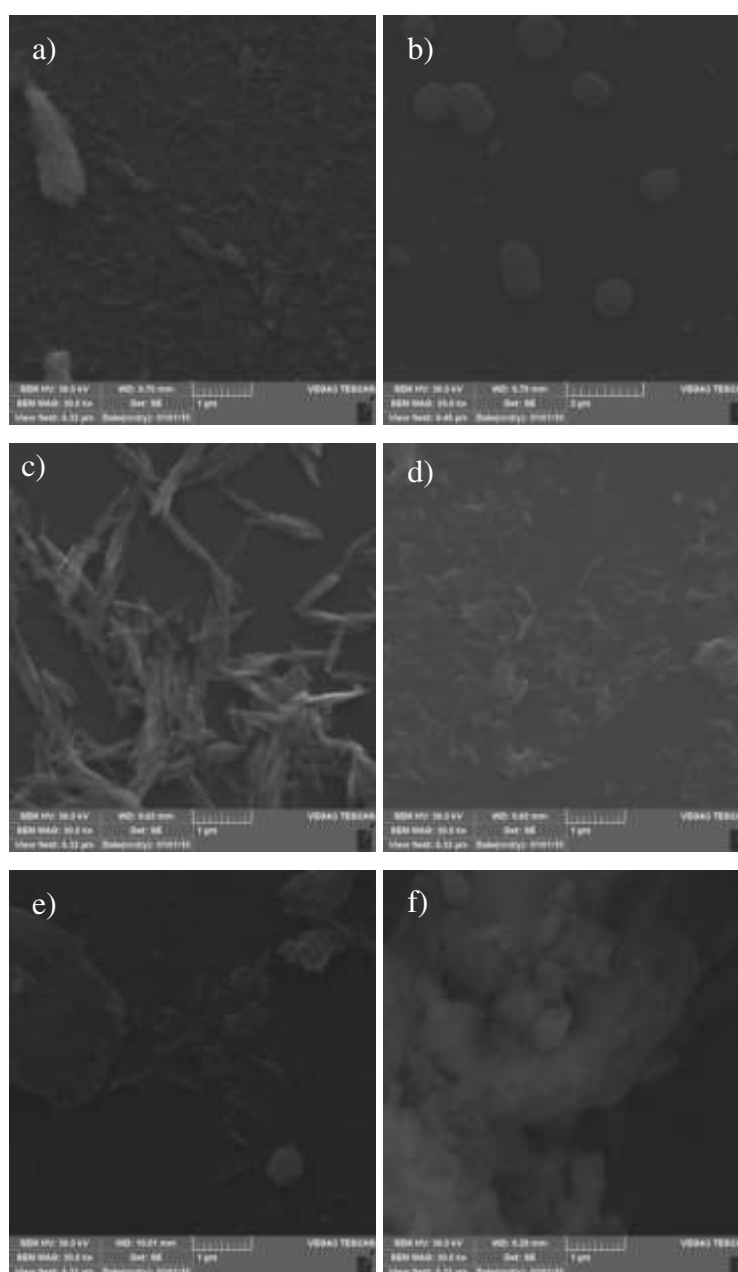


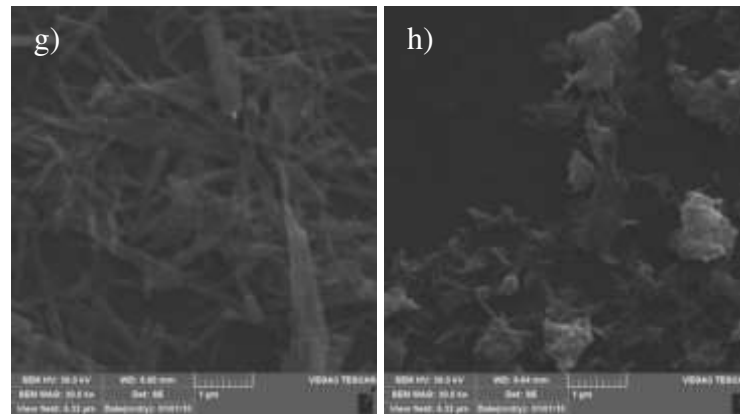
Fonte: Acervo dos autores.

A morfologia dos materiais preparados foi investigada com microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 5.7 são mostradas as imagens obtidas para as nanoestruturas de ferro (III) e as obtidas para os nanocompósitos. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram para a fase β , a akaganeita, uma morfologia semelhante a “grãos de arroz”, em escala nanométrica. A ferroxita, fase δ , apresentou uma morfologia com partículas hexagonais enquanto a goethita (fase α), por sua vez, apresentou partículas com formato alongados, similares a “agulhas”. A lepidocrocita, fase γ , também apresentou uma morfologia com partículas alongadas, semelhantes a bastonetes. Em um estudo sobre a atividade fotocatalítica dos polimorfos dos oxi-hidróxidos de ferro (III) Jelle *et al.*, (2016) encontraram resultados semelhantes as morfologias aqui descritas (JELLE et al., 2016). Cui e colaboradores em um

estudo sobre a síntese de controle de estrutura de óxido de ferro, relatam morfologias semelhantes para as fases α e γ dos oxi-hidróxidos de ferro (III) aqui sintetizados (CUI et al., 2013). Com a presença do g-C₃N₄ durante a realização a realização da síntese dos polimorfos não alterou significativamente a morfologia dos materiais, exceto para a fase δ (ferroxita). Nesta amostra, a presença de g-C₃N₄ levou a uma aglomeração das estruturas formando grandes aglomerados sem uma morfologia bem definida.

Figura 5.7 – Imagens de MEV obtidas para os diferentes oxi-hidróxido de ferro (III). a) akaganeita, b) ferroxita, c) goethita, d) lepidocrocita. e) akaganeita/g-C₃N₄, f) ferroxita/g-C₃N₄, g) goethita/g-C₃N₄, h) lepidocrocita/g-C₃N₄.

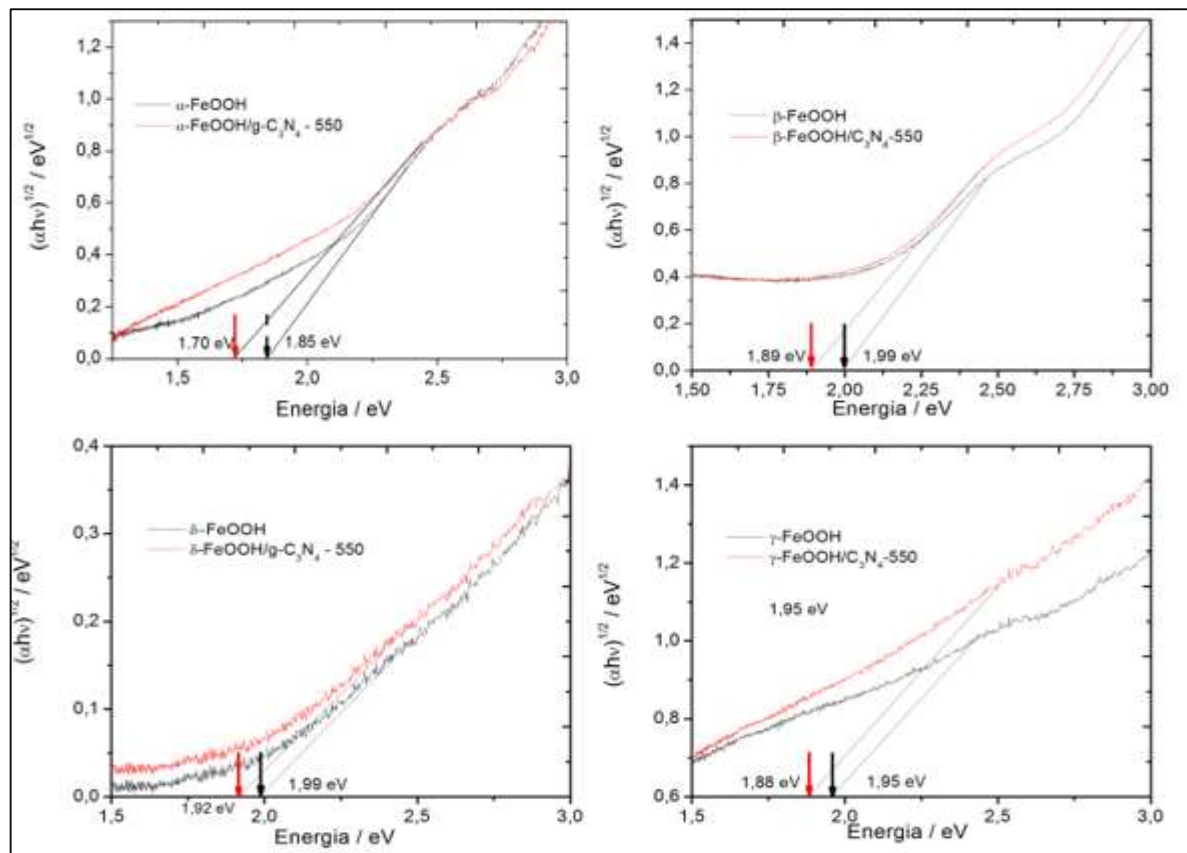




Fonte: Acervo dos autores.

A propriedades ópticas dos oxí-hidróxido de ferro (III) e das heteroestruturas formadas foram avaliadas com espectroscopia de UV-Vis (Figura 5.8), para avaliar se ocorreu alguma alteração nas propriedades eletrônicas destes materiais com a formação das heterojunções.

Figura 5.8 – Tauc Plot das amostras de oxí-hidróxido de ferro (III) e heteroestruturas.



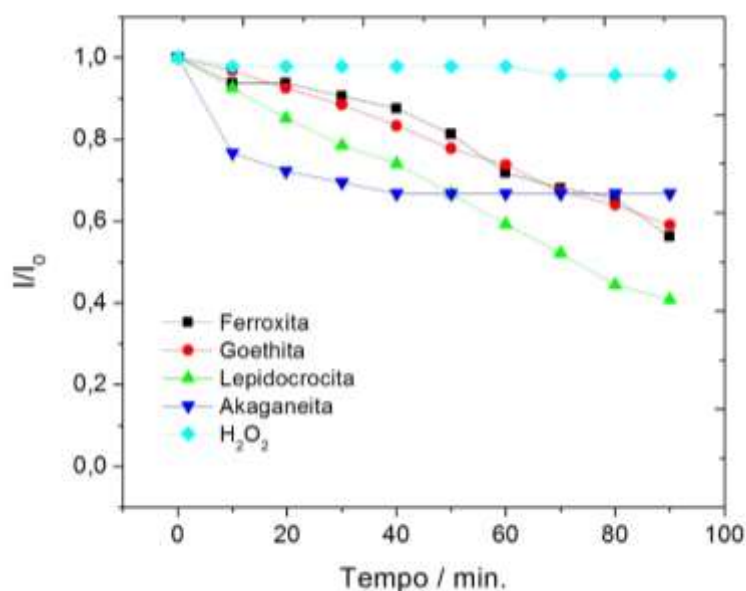
Fonte: Acervo dos autores.

Nota-se, a partir dos resultados obtidos, que as fases α e β foram as que obtiveram maior diminuição em seus valores de *band gap*, 0,15 e 0,10 eV respectivamente, com a introdução de nitreto de carbono grafitico em suas estruturas.

5.2 Avaliação das Propriedades de Atividade Tipo Foto-Fenton dos oxi-hidróxidos de Ferro III e Heteroestruturas

As propriedades fotocatalíticas das amostras dos oxi-hidróxidos de ferro III foram avaliadas por meio da cinética de degradação (descoloração) do corante ignóide, índigo carmim (IC). Os espectros UV-Vis do corante em diferentes intervalos de tempo da fotocatalise são mostrados na Figura 3S (anexo) e as concentrações relativas, obtidas com o monitoramento da banda centrada em 610 nm, em função do tempo, são mostradas na Figura 5.9.

Figura 5.9 - Cinética de fotodegradação do corante índigo carmim pelas amostras de oxi-hidróxidos de ferro III na presença de H_2O_2 . [IC] = 20 mg/L, [H_2O_2] = ~12mol/L.

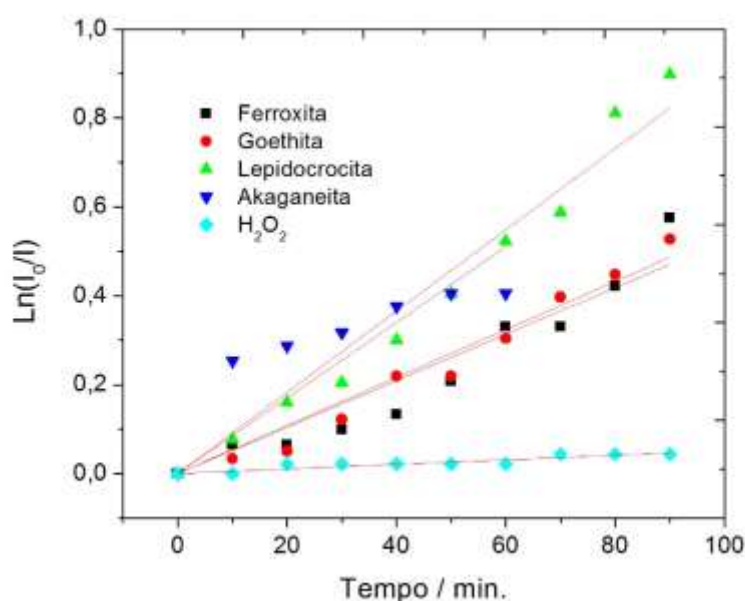


Fonte: acervo dos autores.

Em geral os resultados da atividade fotocatalítica são muito próximos. Dentre os compostos, a lepidocrocita foi a fase dos oxi-hidróxido de ferro III que apresentou uma eficiência fotocatalítica ligeiramente maior, alcançando 54 % de descoloração após 90 minutos de reação. As fases β (akaganeita), α (goethita) e δ (ferroxita) apresentaram índices de

descoloração próximos, 33, 41 e 44 %, respectivamente. Utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem (Figura 5.10), as constantes de velocidade aparente, k' , foram determinadas e os resultados são mostrados na Tabela 5.1.

Figura 5.10 - Modelo de pseudo-primeira ordem para as amostras de oxi-hidróxidos de ferro III. $[IC] = 20\text{mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = \sim 12\text{mol/L}$.



Fonte: Acervo dos autores.

Tabela 5.1 - Constante de velocidade aparente (k') das amostras de oxi-hidróxido de ferro III e nanocompósitos. Os coeficientes de correlação foram em média de 0,9.

Amostra	K' / min^{-1}	$K' \text{ (nanocompósitos)} / \text{min}^{-1}$
Akaganeita	$8,5 \times 10^{-3}$	$17,7 \times 10^{-3}$
Ferroxita	$5,2 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$
Goethita	$5,4 \times 10^{-3}$	$21,5 \times 10^{-3}$
Lepidocrocita	$9,1 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-3}$

Fonte: Acervo dos autores.

A atividade catalítica dos compostos de ferro III depende tanto da estrutura cristalina, da morfologia e das propriedades eletrônicas e estruturais (YU; KWAK, 2012; ZHOU et al., 2012). No entanto, recentemente, Jelle *et al.* investigaram as propriedades fotocatalíticas dos quatro oxi-hidróxidos de ferro III (α , β , γ e δ) na degradação do corante azul

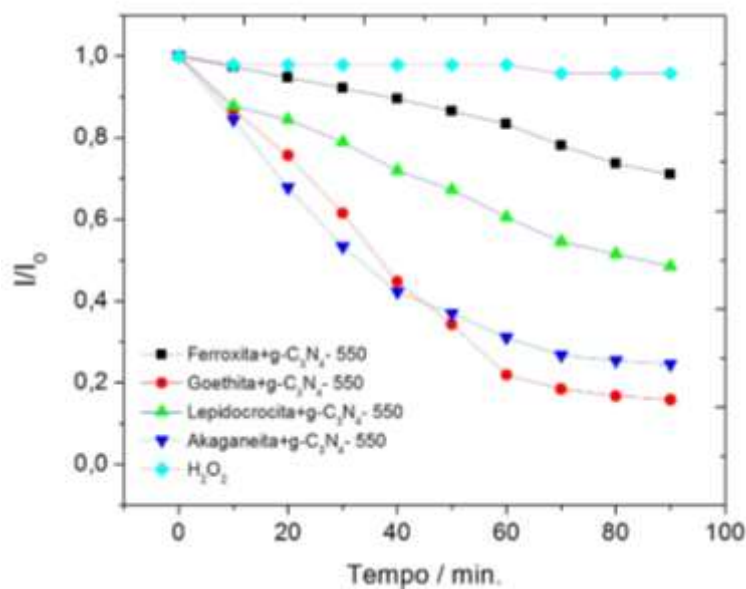
de metileno e concluíram que a principal variável que governa a atividade catalítica destes compostos é a área superficial específica (JELLE et al., 2016). Em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa, usando os mesmos procedimentos experimentais, os resultados de área superficial, para os mesmos compostos estudados aqui, foram 51, 39, 169 e 102 m²g⁻¹ para as fases α , β , δ e γ , respectivamente (SILVA et al., 2016). De fato, a área superficial da lepidocrocita é significativa e em conjunto com a morfologia tipo bastão justificam o resultado observado, apesar de eles serem da mesma ordem de grandeza.

Assim como o g-C₃N₄, o principal problema observado para a atividade fotocatalítica dos oxi-hidróxidos de ferro (III) é a alta taxa de recombinação do par elétron-buraco, além da baixa mobilidade dos portadores de carga (10⁻¹ e 10⁻²cm² / Vs) e o pequeno comprimento de difusão dos buracos, na faixa de 2 a 4 nm (SIVULA; LE FORMAL; GRATZEL, 2011). Assim, a formação de heteroestruturas, especialmente com um acoplamento tipo II, é uma alternativa interessante para melhorar as propriedades catalíticas desses materiais.

Na Figura 5.11 são mostradas as cinéticas de fotodegradação do corante IC obtidas para os diferentes compostos preparados com g-C₃N₄ na presença de H₂O₂. Na Figura 4S (anexo) são mostrados os espectros das soluções de corante durante a foto-degradação. As constantes de pseudo-primeira ordem obtidas a partir da Figura 5.12 são mostradas na Tabela 5.1.

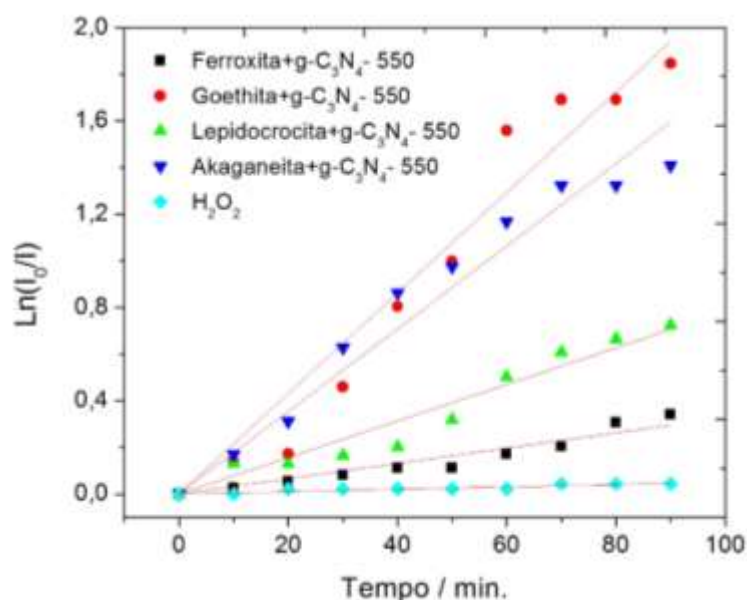
Como observado na cinética de degradação (Figura 5.11), o nanocompósito preparado com a fase α foi o que apresentou maior atividade fotocatalítica, com 84 % de degradação do corante índigo carmim. Em adição, a taxa de fotodegradação foi ~4 vezes superior à observada para goethita pura (Tabela 5.1). O nanocompósito preparado com akaganeíta também apresentou uma melhora significativa na atividade fotocatalítica, com uma taxa aproximadamente 2 vezes maior. Por outro lado, não se verificou uma melhora na cinética de fotodegradação para os outros compostos, lepidocrocita e ferroxita.

Figura 5.11 - Cinética da fotodescoloração do corante índigo carmim pelas heteroestruturas. $[IC] = 20\text{mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = \sim 12\text{mol/L}$.



Fonte: acervo dos autores.

Figura 5.12 - Modelo de pseudo-primeira ordem para as amostras das heteroestruturas.

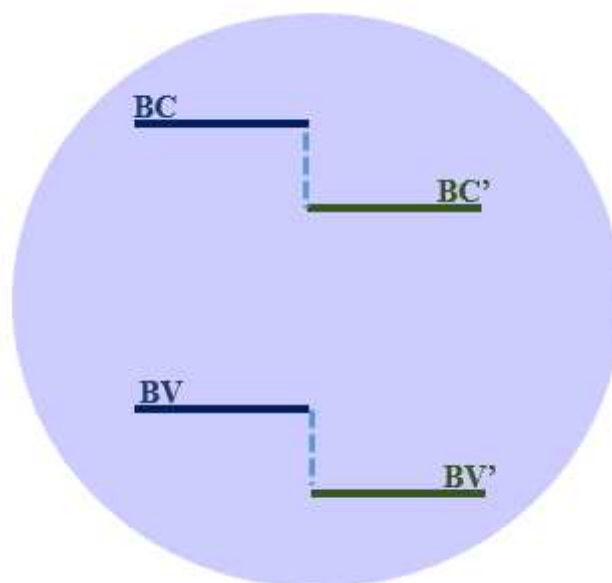


Fonte: Acervo dos autores.

A princípio, estes resultados podem ser atribuídos a dois principais fatores, área superficial e o acoplamento da estrutura de bandas. É sabido que a alta policondensação dos

monômeros durante a síntese térmica do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ leva a um material com baixa área superficial, o que pode contribuir para uma diminuição das áreas superficiais dos materiais. Em adição, as duas melhores performance para a descoloração do corante foram observadas para as amostras de akaganeíta e goethita, as que apresentam as menores áreas superficiais (SILVA et al., 2016). Assim, nós focamos nossa atenção nas propriedades eletrônicas dos materiais. É sabido que, o acoplamento das estruturas de bandas dos materiais gera um impacto positivo sobre a atividade catalítica, principalmente quando são formadas heterojunções do tipo II como demonstrado na Figura 5.13 (ZHONG et al., 2007).

Figura 5.13 – Heterojunção tipo II



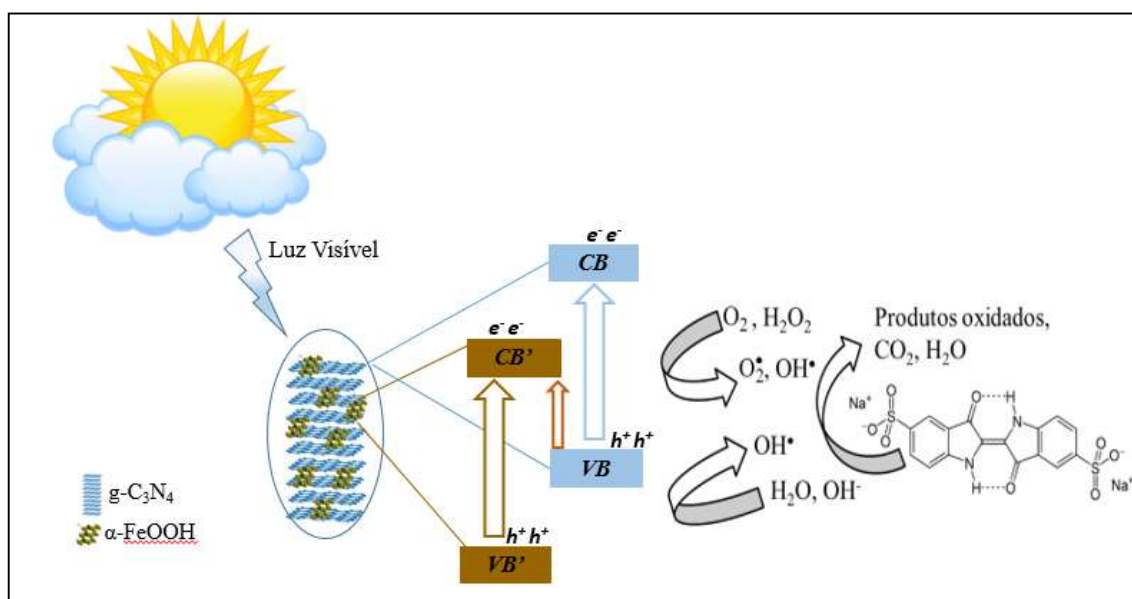
Fonte: Mendonça. 2014. (Adaptado).

Com uma rápida análise da Figura 5.1 verifica-se que tanto a fase α quanto a β , têm as posições das bandas de valência e condução adequadas para a formação da heteroestruturas do tipo II, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ e $g\text{-C}_3\text{N}_4/\beta\text{-FeOOH}$, retardando a taxa de recombinação e melhorando a atividade fotocatalítica. Para as fases δ e γ , além do impacto negativo sobre a área superficial, os posicionamentos das bandas não são adequados para a formação de uma heteroestruturas tipo II, como consequência, não se observa melhoras nas propriedades fotocatalíticas.

O mecanismo de fotodegradação básico usando um semicondutor como fotocatalisador, tal como os oxi-hidróxidos de ferro e as heteroestruturas, resulta da adsorção de fótons com energia igual ou superior ao *band gap* destes compostos, e consequentemente na

excitação e promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando uma lacuna na banda de valência. Essas lacunas apresentam propriedades oxidativas, enquanto os elétrons apresentam propriedades redutoras, assim, radicais hidroxilas (OH^\bullet) e superóxidos (O_2^\bullet) podem ser formados a partir de íons hidroxila, H_2O_2 e O_2 , os quais reagem com as lacunas e elétrons foto-gerados (CHEN; LIU; TONG, 2018; CUI et al., 2012). Na Figura 5.14 é mostrado uma representação esquemática dessa proposta reacional para as heterojunções de $\text{g-C}_3\text{N}_4/\alpha\text{-FeOOH}$.

Figura 5.14 - Mecanismo de foto-degradação do corante índigo carmim pela heteroestrutura $\text{g-C}_3\text{N}_4/\alpha\text{-FeOOH}$.



Fonte: Acervo dos autores.

5.3 Avaliação das Propriedades de Atividade Fenton Heterogêneo dos Oxi-hidróxidos de Ferro III e Heteroestruturas

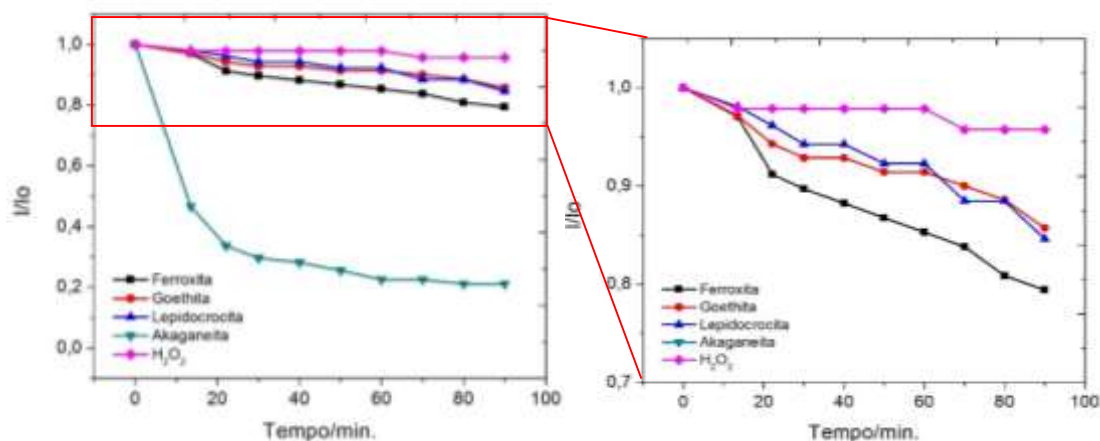
Os óxidos e oxi-hidróxidos de ferro são muito utilizados como catalisadores em processos industriais, devido ao seu baixo custo, alta abundância e suas propriedades químicas. Comercialmente são empregados em diversas reações químicas como a síntese de amônia, reação de Fisher-Tropsch, a desidrogenação oxidativa do buteno ao butidieno, processos oxidativos avançados, conversão de monóxido a dióxido de carbono a altas temperaturas (HTS) entre outros processos (FARRAUTO; BARTHOLOMEW, 1997).

Assim como para os $\text{g-C}_3\text{N}_4$, as amostras de oxi-hidróxidos de ferro (III) e heteroestruturas foram avaliadas quanto a sua atividade catalítica, tipo Fenton heterogêneo, por

meio da degradação (descoloração) do corante índigo carmim, na presença do peróxido de hidrogênio, sob luz ambiente (sem incidência de luz artificial, que considero ausência de luz).

Para esta parte do trabalho, utilizou-se uma concentração menor do corante índigo carmim, 10 mg/L, uma vez que o experimento, como nos demais, seria avaliado no decorrer de 90 minutos. Na Figura 5.15 são mostradas as curvas das concentrações relativas em função do tempo de degradação do IC. Os polimorfos de fase α (goethita), γ (lepidocrocita) e δ (ferroxita) apresentaram perfis de descoloração muito próximos. A fase β (akaganeita) apresentou uma degradação catalítica do corante IC, bem mais eficiente que as outras fases dos oxi-hidróxidos de ferro (III), acredita-se que este resultado provém da presença de íons de Fe^{3+} contidos ainda na fase β -FeOOH provenientes da sua síntese. Devido a presença dos íons de Fe^{3+} , a geração dos radicais hidroxilas ocorrem também, pelo processo Fenton, de forma homogênea, e não heterogênea como esperado pelos oxi-hidróxidos de ferro (III), desta maneira, não irei, *a priori*, comparar esse resultado com aqueles obtidos para as outras amostras.

Figura 5.15 - Cinética de degradação catalítica do corante índigo carmim pelos oxi-hidróxidos de ferro (III). [IC] = 10mg/L; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = ~12 mol/L.



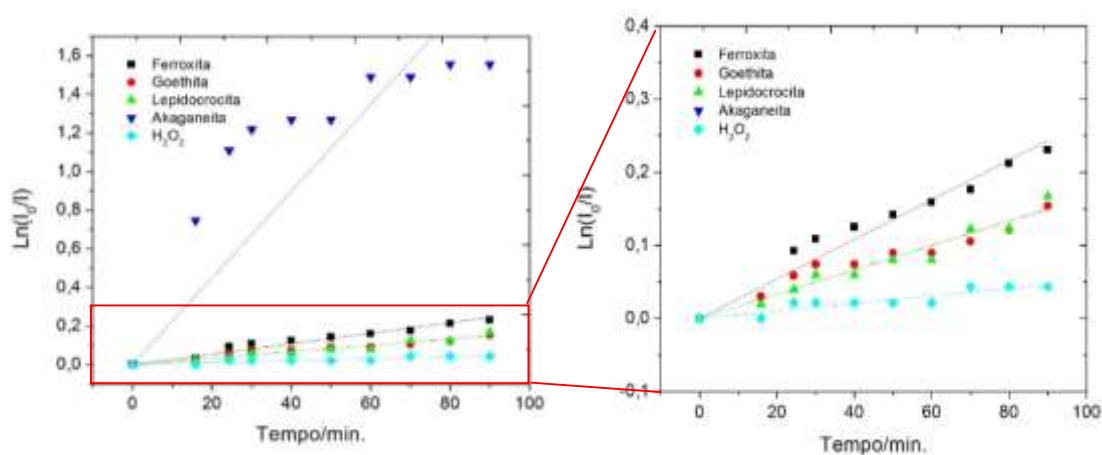
Fonte: Acervo dos autores.

Diferentemente da fotodegradação, na qual a lepidocrocita apresentou melhor eficiência de descoloração, a ferroxita, fase δ do oxi-hidróxido de ferro (III) foi a que demonstrou melhor eficiência na degradação do corante IC sob luz ambiente. Todos as amostras de oxi-hidróxido de ferro (III) apresentaram eficiência de degradação superior ao peróxido de hidrogênio isoladamente na solução. Poucos trabalhos em catálise utilizando a fase δ são relatados na literatura. Pinto *et al*, analisou a atividade catalítica da δ -FeOOH para a

decomposição de peróxido de hidrogênio, relatando sua eficiência ser fortemente influenciada pela sua área de superfície. Os estudos mostraram que δ -FeOOH ativou o H_2O_2 , produzindo radicais reativos e promovendo a oxidação dos corantes azul de metileno e índigo carmim (PINTO et al., 2012a). Já Pereira e colaboradores descreveram a eficiência catalítica da ferroxita, mostrando que suas nanopartículas (~6nm), eram capazes de dividir a molécula de água em seus constituintes básicos (H_2 e O_2) oferecendo uma possibilidade barata e simples para geração de energia (PEREIRA et al., 2011). Como já relatado anteriormente, dentre estes compostos preparados em meio aquoso, a fase δ é que apresenta a maior área superficial, aumentando a densidade de íons Fe^{3+} expostos gerando uma maior quantidade de radicais hidroxilas.

O modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood foi utilizado para a determinação da constante de velocidade de degradação catalítica do corante IC (Figura 5.16). Para tal, este considera que a degradação ocorre como uma reação de pseudo-primeira ordem (Equação 3.6). Os valores de k' aparente obtidos para os oxi-hidróxidos de ferro (III) “puros” estão mostrados na Tabela 5.2.

Figura 5.16 - Curvas de $\ln I_0/I$ em função do tempo de reação dos oxi-hidróxidos de ferro (III). $[IC] = 10\text{mg/L}$; $[H_2O_2] \approx 12\text{mol/L}$.



Fonte: Acervo dos autores.

Tabela 5.2 - Constante de velocidade aparente k' das amostras de oxi-hidróxidos de ferro III e nanocompósitos. Os coeficientes de correlação foram em média de 0,95.

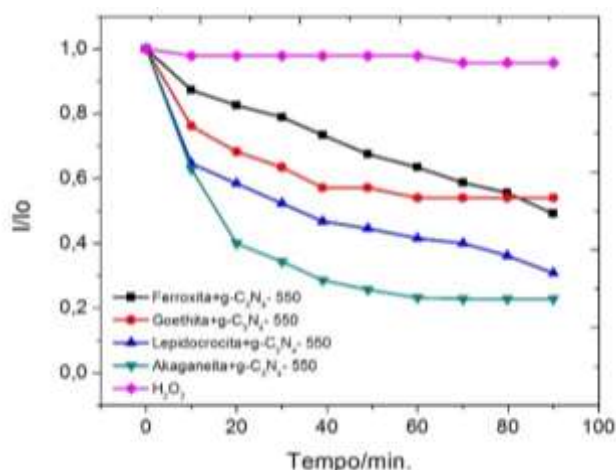
Amostra	K' / min^{-1}	$K' \text{ (nanocompósitos) } / \text{min}^{-1}$
Akaganeita	$22,5 \times 10^{-3}$	$21,4 \times 10^{-3}$
Ferroxita	$2,7 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{-3}$
Goethita	$1,7 \times 10^{-3}$	$13,5 \times 10^{-3}$
Lepidocrocita	$1,7 \times 10^{-3}$	$19,5 \times 10^{-3}$

Fonte: Acervo dos autores.

Desconsiderando o resultado obtido pela fase β , a akaganeíta, a fase que apresentou maior constante de velocidade aparente, k' , foi a δ -FeOOH, a ferroxita. Como esperado, a goethita e a lepidocrocita apresentaram k' muito próximos. Para essa reação, a constante de velocidade aparente depende diretamente da densidade de Fe^{3+} exposto na superfície e essa exposição está relacionada às diferentes estruturas cristalinas, graus de cristalinidades, morfologias e propriedades eletrônicas (GUPTA; GUPTA, 2015).

Assim como nos estudos catalíticos na presença de luz, a degradação do corante índigo de carmim na presença das heteroestruturas e peróxido de hidrogênio sob luz ambiente (ausência de luz) foi também investigada. As concentrações obtidas através do monitoramento da banda centrada em 610 nm, em função do tempo são mostradas na Figura 5.17.

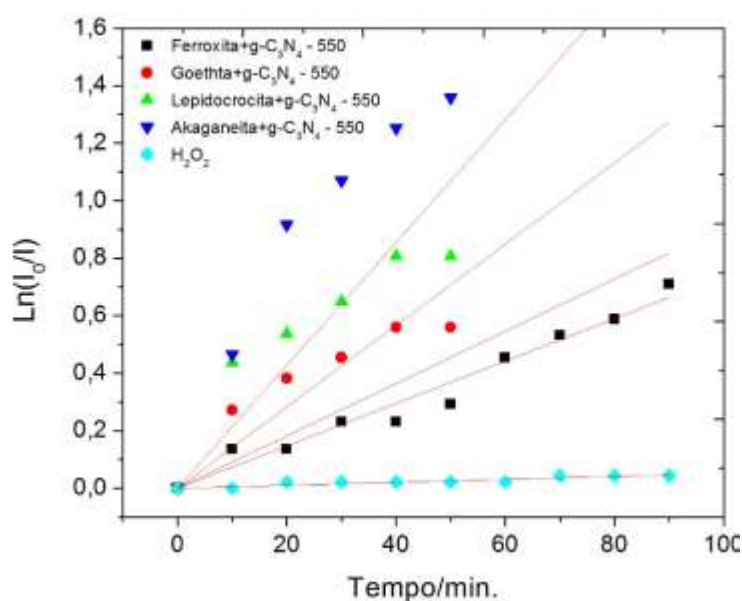
Figura 5.17 - Cinética de degradação catalítica do corante índigo carmim pelas heteroestruturas. $[\text{IC}] = 10\text{mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = \sim 12\text{mol/L}$.



Fonte: Acervo dos autores.

Nota-se, novamente, que a heteroestrutura com a fase β (akaganeita) dos oxi-hidróxidos de ferro (III) apresentou maior desempenho. Porém, como discutido anteriormente a possível presença de íons de Fe^{3+} neste material ocasiona a formação de radicais hidroxilas pelo processo Fenton (homogêneo), e não somente Fenton heterogêneo, desta maneira, eu não considerei este resultado. Todas as heteroestruturas sintetizadas apresentaram uma eficiência maior de degradação em relação ao peróxido de hidrogênio e em comparação com seu similar “puro”. A heteroestrutura que apresentou melhor eficiência foi a preparada com a fase γ (lepidocrocita). Esse resultado é diferente do observado na fotodegradação, na qual a melhor eficiência foi apresentada pela heteroestrutura preparada com a fase α , a goethita. Estes resultados sugerem, como esperado, que na ausência de luz a formação de heterojunções não é necessária, pois trata-se de uma simples reação superficial que dependerá da exposição dos sítios ativos em ambos os materiais. Na Figura 5.18 são mostradas as curvas entre $\ln I_0/I$ e o tempo de reação. Por meio do coeficiente angular destas curvas foram obtidos os valores de k' aparentes, os quais estão apresentados na Tabela 5.2.

Figura 5.18 - Curvas de $\ln I_0/I$ em função do tempo de reação pelas heteroestruturas. $[\text{IC}] = 10\text{mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = \sim 12\text{ mol/L}$.



Fonte: Acervo dos autores.

A heteroestrutura de nitreto de carbono gráfico e lepidocrocita apresentou um k' de $19,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, sendo este ~ 11 vezes maior que esta fase de oxi-hidróxido de ferro (III) pura. As amostras preparadas com $\alpha\text{-FeOOH}$ e $\delta\text{-FeOOH}$ apresentaram melhoras de ~ 8 e 3

vezes, respectivamente. Estes resultados estão de acordo, uma vez que a atividade catalítica das estruturas de Fe^{3+} foi acrescida com a presença do $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Como mostramos no capítulo anterior, estes materiais também apresentam forte atividade para a degradação do corante IC na ausência de luz. Alguns trabalhos como o de Sun e colaboradores (2019), mostram em seus estudos, de decomposição de ozônio catalisados por oxi-hidróxidos de ferro (III), que a modificação da superfície destes compostos tem influência direta na sua eficiência de catálise (SUN et al., 2009; YUAN et al., 2019).

5.4 Avaliação da Potencialidade de Aplicação da Heteroestrutura $\text{g-C}_3\text{N}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ na Conservação de Frutos Através Fotoxidação do Etileno

O fruto escolhido para o teste de fotoxidação do etileno foi a Banana Prata (*Musa sapientum*). Esta fruta é originária do Sudeste da Ásia, e é resultante do cruzamento entre as espécies *Musa balbasiana* e *Musa acuminata*, é pertencente à família Musaceae e ao gênero *Musa* (NASCIMENTO JUNIOR et al., 2008). Este cultivar de banana é o mais consumido no Brasil, sendo seu consumo de aproximadamente de 31Kg/habitante/ano (EPAGRI/CEPA, 2016). No primeiro dia de experimento todas as bananas encontravam-se verdes, conforme Figura 5.19.

Figura 5.19 - 1º dia de experimento. 1 – Branco, 2 – Permanganato de Potássio, 3 - $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /Goethita (Heteroestrutura), 4 – $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 5 – Goethita.



Fonte: Acervo dos autores.

Somente no quarto dia de experimento as bananas começaram a amadurecer (Figura 5.20). No sexto dia (Figura 5.21), era possível observar que as bananas em contato com a heteroestrutura e com o permanganato de potássio encontravam-se ainda menos amarelas que

as demais frutas, indicando que estas estavam com o processo de maturação mais lento que as demais.

Figura 5.20 - 4º dia de experimento. 1 – Branco, 2 – Permanganato de Potássio, 3 - g-C₃N₄/Goethita (Heteroestrutura), 4 – g-C₃N₄, 5 – Goethita.



Fonte: Acervo dos autores.

Figura 5.21 - 5º dia de experimento. 1 – Branco, 2 – Permanganato de Potássio, 3 - g-C₃N₄/Goethita (Heteroestrutura), 4 – g-C₃N₄, 5 – Goethita.



Fonte: Acervo dos autores.

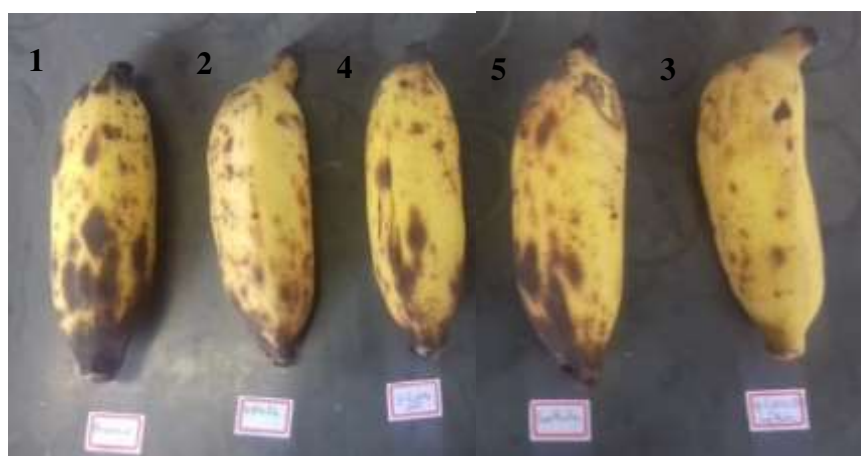
No último dia de experimento, décimo primeiro dia, todas as bananas encontravam-se no início da senescência, marcado pelo aparecimento das manchas de coloração preta nas extremidades das mesmas. Como pode ser observado nas Figuras 5.22 e 5.23, os frutos que estavam em contato com a heteroestrutura apresentavam-se mais conservados que os demais e ainda apta para o consumo.

Figura 5.22 - 11º dia de experimento. 1 – Branco, 2 – Permanganato de Potássio, 3 - g-C₃N₄/Goethita (Heteroestrutura), 4 – g-C₃N₄, 5 – Goethita.



Fonte: Acervo dos autores.

Figura 5.23 - 11º dia de experimento. 1 – Branco, 2 – Permanganato de Potássio, 3 - g-C₃N₄/Goethita (Heteroestrutura), 4 – g-C₃N₄, 5 – Goethita. (Comparativo).



Fonte: Acervo dos autores.

Na literatura encontra-se poucos trabalhos com utilização de irradiação visível para a degradação do etileno e assim a conservação de frutos. Song et al (2018), utilizaram fotocatalizadores a base de TiO₂/Bi₂WO₆ para a degradação de etileno sob irradiação de luz visível, eles concluíram que os fotocatalizadores eram mais eficientes que os compostos puros, e que utilizando uma concentração de 35% de dióxido de titânio a degradação fotocatalítica do etileno era ~4,5 e 2,2 vezes maiores que TiO₂ e Bi₂WO₆ respectivamente. Os autores afirmam que está melhor na atividade fotocatalítica é devia a formação de heterojunções do tipo II (SONG et al., 2018).

Por outro lado, utilizando irradiação UV, Hussain et al (2010), relatam em seus estudos que a utilização do TiO_2 como fotocatalisador apresentou uma boa atividade fotocatalítica para a degradação do etileno emitido por frutas. Os autores relatam que este composto pode induzir a adsorção do etileno, além da formação de água e geração de grupos OH (HUSSAIN et al., 2010). Chiara et al (2015) investigou a degradação do etileno através atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores mistos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sob radiação UV em tomates verdes. Os autores concluíram que o fotocatalisador com 80% de TiO_2 foi o mais eficiente para a degradação do etileno, e afirmaram que a remoção do etileno ficou evidente devido a evolução mais lenta da coloração de epicarpo dos tomates em comparação as amostras de controle (DE CHIARA et al., 2015).

Na realização deste experimento, observamos que os frutos em contato com a heteroestrutura, além de conservar mais o alimento em relação aos outros, durante os onze dias, em também retardou o início do processo de maturação, conforme observado na Figura 5.20.

6 CONCLUSÃO

O estudo da variação de temperatura de tratamento térmico da melamina mostrou que o g-C₃N₄ inicia sua formação a partir de 450 °C. A fase cristalina ocorreu apenas nas temperaturas de policondensação de 500, 550 e 600 °C. Todas as avaliações catalíticas realizadas com os materiais preparados a partir do tratamento térmico da melamina, em diferentes temperaturas, mostraram que aquelas obtidas a partir de 500 °C, ou seja, os g-C₃N₄, foram as que apresentaram os melhores desempenhos catalítico, sugerindo a atividade fotocatalítica e catalítica destas amostras é ocasionada devido estruturas gráficas destes materiais.

Na avaliação das propriedades catalíticas do tipo-Fenton heterogêneo, os g-C₃N₄ obtidos a 500 e 600 °C apresentaram melhor desempenho. Após diversas caracterizações, concluiu-se que, além da estrutura gráfica, as funcionalidades de oxigênio presente na estrutura destes compostos, em especial os grupos funcionais similares a hidroquinona/quinona, são os principais responsáveis pela formação de radicais oxidantes por meio da redução de um elétron do H₂O₂. Por outro lado, sob a incidência de radiação visível, observou um ligeiro aumento da taxa de cinética de fotodescoloração do corante índigo de carmim a temperatura de obtenção dos g-C₃N₄ (500, 550 e 600 °C), ressaltando que os g-C₃N₄ de 550 e 600°C apresentaram uma atividade fotocatalítica muito semelhante.

Com relação aos oxi-hidróxidos de ferro III preparados em meio aquoso, todos foram obtidos com relativa homogeneidade de fase apresentando as típicas características de cores e morfologia. Os nanocompósitos g-C₃N₄/x-FeOOH (x = α , β , γ e δ) foram obtidos com percentuais em massa de g-C₃N₄ que variaram de 3 a 8%.

Na avaliação das propriedades fotocatalíticas dos compostos de ferro (III) “puros”, a lepidocrocita foi à amostra que apresentou o melhor desempenho, com uma constante cinética de foto-descoloração de $9,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Por outro lado, dentre as quatro heteroestruturas sintetizadas, a que apresentou melhor atividade fotocatalítica foi o nanocompósito g-C₃N₄/ α -FeOOH ($k' = 21,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Este resultado foi atribuído ao acoplamento das bandas de valência e condução dos materiais formando uma heterojunção do tipo II, a mais adequada para uma mais eficiente separação de cargas e melhora da atividade fotocatalítica dos catalisadores excitados com radiação.

Por fim, a aplicação da heteroestrutura $g\text{-C}_3\text{N}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ para o retardamento do amadurecimento de frutos (Banana Prata, *Musa sapientum*), notou-se que, além do retardamento do início do processo de amadurecimento, a presença da heteroestrutura no ambiente iluminado com radiação de luz visível, contendo o fruto, desacelerou o processo de maturação quando comparado ao permanganato de potássio.

7 REFERÊNCIAS

ALVES, L. A. et al. Characterization of acid functional groups of carbon dots by nonlinear regression data fitting of potentiometric titration curves. **Applied Surface Science**, v. 370, 2016.

ALVES, E. O.; STEFFENS, C. A.; AMARANTE, C. V. T.; WEBER, A.; MIQUELOTO, A.; BRACKMANN, A. Armazenamento Refrigerado de Ameixas ‘Laetitia’ com uso de 1- - MCP e Indução de Perda de Massa Fresca. **Ciência Rural**, Santa Maria.

ANDRADE, P.F. S. **Análise da Conjuntura Agropecuária Safra 2016/17**. Secretaria de Agricultura e do Abastecimento. Departamento e Economia Rural. Paraná, março 2017.

ARAÚJO, T. C. et al. Hybrid heterostructures based on hematite and highly hydrophilic carbon dots with photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 204–12, 2016.

BABUPONNUSAMI, A; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 1–16, 2013.

BAVARESCO. **Avaliação de um Sistema de Tratamento do Efluente de uma Lavanderia Industrial Utilizando Reator Fotoquímico**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

BENATTI, C. T.; COSTA, A. C. S DA; TAVARES, C. R. G. Characterization of solids originating from the Fenton’s process. **Journal of Hazardous Materials.**, v. 163, p. 1246–1253, 2009.

BENITEZ, F. J. et al. The Role Of Hydroxyl Radicals For The Decomposition Of P-Hydroxy Phenylacetic Acid In Aqueous Solutions. **Water Research**, v. 35, n. 5, p. 1338–1343, 2001.

BEZERRA, A. T. **Estudos de Efeitos de Spin em Diodos de Tunelamento Ressonante do Tipo-p**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2010.

BOJDYS, M. J. et al. Ionothermal Synthesis of Crystalline, Condensed, Graphitic Carbon Nitride. **Chemistry-a European Journal**, v. 14, p. 8177–8182, 2008.

BORGES, W. M. DA S. et al. Produção, caracterização e avaliação da capacidade adsortiva de carvões ativados em forma de briquete Production, characterization and evaluation of the adsorptive potential of activated carbon briquette shaped. **Revista Matéria**, v. 21, n. 4, p. 930–942, 2016.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo Oxidativo e sua Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**. v 1, n 3. p 36 – 47. 2012.

BRUM, S. S. et al. Preparação e Caracterização de Carvão Ativado Produzido a partir de Resíduos do Beneficiamento do Café. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1048–1052, 2008.

CAO, S. W. et al. Polymeryc Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride,. **Advanced Materials**, v. 27, p. 2150–2176, 2015.

CHENG, F. Y. et al. Characterization of aqueous dispersions of Fe₃O₄ nanoparticles and their biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, p. 729–738, 2005.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. Pós-colheita de Frutas e Hortaliças: Fisiologia e Manuseio. **Lavras: UFLA**. 2 ed. 2005.

CORDEIRO, M.H.M.; MIZOBUTSI, G. P.; SILVA, N. M.; OLIVEIRA, M. B.; MOT, W. F.; SOBRAL, R. R. S. Conservação Pós-colheita de manga Var. Palmer com uso de 1-metilciclopropano. **Magistra**, Cruz das Almas, Bahia. v.26, n. 2, p 103 – 114, junho 2014.

CUI, H. et al. Structure control synthesis of iron oxide polymorph nanoparticles through an epoxide precipitation route. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 8, n. 7–8, p. 869–875, 2013.

CUI, Y. et al. Metal-free activation of H₂O₂ by g-C₃N₄ under visible light irradiation for the degradation of organic pollutants. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 1455–1462, 2012.

DE CHIARA, M. L. V. et al. Photocatalytic degradation of ethylene on mesoporous TiO₂/SiO₂ nanocomposites: Effects on the ripening of mature green tomatoes. **Biosystems Engineering**, v. 132, p. 61–70, 2015.

DE MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Characterization of copper adsorption on oxidized activated carbon. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 6, p. 1133–1143, 2006.

DESHPANDE, K. et al. Novel Ferrimagnetic iron oxide nanopowders. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 44, p. 6196–6199, 2006.

DIAS, F. F. DA S. et al. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado (H₂O₂/TiO₂ /UV). **Revista Geama**, v. 4, n. 3, p. 4–9, 2018.

DOMEN, K. et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. **Nature materials**, v. 8, n. 1, p. 76–80, 2009.

DYJAK, S.; KICINSKI, W.; HUCZKO, A. Thermite-driven melamine condensation to C_xN_yH_z graphitic ternary polymers: towards an instant, large-scale synthesis of g-C₃N₄. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 96221–9631, 2015.

EPAGRI/CEPA. SÍNTESE ANUAL DA AGRICULTURA DE SANTA CATARINA. **ESTADO DE SANTA CATARINA**, v. 1, 2016.

ESPINOSA, J. C. et al. Graphenes as Efficient Metal-Free Fenton Catalysts. **Chemistry – A European**, v. 21(34), p. 11966–11971, 2015.

ESPRO, C. et al. Selective oxidation of propane on a Nafion-based catalytic membrane mediated by Fe(II) - H₂O₂ Fenton system. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 159, n. 2, p. 359–364, 2000.

FAO. **Global food losses and food waste – extent, causes and prevention**, by J. Gustavsson, C. Cederberg, U. Sonesson, R. van Otterdijk & A. Meybeck. Rome. 2011.

FARRAUTO, R. J.; BARTHOLOMEW, C. H. **Fundamentals of Industrial Catalytic Processes**. Blackie Ac. London, 1997.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899–910, 1894.

FIGUEIREDO, J. L. Functionalization of porous carbons for catalytic applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 9, p. 3065–3071, 2014.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. LISBOA, GULBENKIAN, 1989.

FONSECA, M. J. O.; SOARES, A. G.; BARBOSA, H. T. G.; CARVALHO, M. A. G.; NEVES, A. C. V. J. Uso de Revestimento Comestível para Extensão da vida útil da Goiaba ‘Pedro Sato’. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, Minas Gerais. v 24. n 2. março 2016.

GALLARD, H.; DE LAAT, J.; LEGUBE, B. Influence Du Ph Sur La Vitesse D’oxidation De Composés Organique Par Fe(II)/H₂O₂, Mécanismes Reactionnels Et Modélisation. **NEW JOURNAL OF CHEMISTRY**, p. 263–268, 1998.

GAVA, A. J.; SILVA, C. A. B.; FRIAS, J. R. G. **Tecnologia de Alimentos: Princípios e Aplicações**. São Paulo: Nobel, 2008.

GE, L. Synthesis and photocatalytic performance of novel metal-free g-C₃N₄ photocatalysts. **Materials Letters**, v. 65, p. 2652–2654, 2011.

GIRI, S. et al. Magnetic properties of α -Fe₂O₃ nanoparticle synthesized by a new hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 285, p. 296–302, 2005.

GOTI, A.; CARDONA, F. Hydrogen Peroxide in Green Oxidation Reactions: Recent Catalytic Processes, in: P. Tundo, V. Esposito (Eds.). **Green Chemical Reactions**, p. 191–212, 2008.

GRANONE, L. I. et al. Green Chemistry. **Green Chemistry**, v. 20, p. 1169–1192, 2018.

GU, J. et al. Journal of Colloid and Interface Science Visible light photocatalytic mineralization of bisphenol A by carbon and oxygen dual-doped graphitic carbon nitride. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 540, p. 97–106, 2019.

GUPTA, H.; GUPTA, B. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon benzo[a]pyrene by iron oxides and identification of degradation products. **Chemosphere**, v. 138, p. 924–931, 2015.

HABER, J. Handbook of Heterogeneous Catalysis,. In: **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 3359–3384.

HLPE, 2014. **Food losses and waste in the context of sustainable food systems**. A report by the High Level Panel of Experts on Food Security and Nutrition of the Committee on World Food Security, Rome 2014.

HU, J. et al. The chemistry of amine radical cations produced by visible light photoredox catalysis. **journal of Organic Chemistry**, v. 9, p. 1977–2001, 2013.

HUSSAIN, M. et al. Photocatalytic degradation of ethylene in fruits by new TiO₂ nanoparticles. **Materials Science**, v. 2010, n. Imcre, p. 29–30, 2010.

HYEON, T. et al. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite

Nanocrystallites without a Size-Selection Process. **Journal of American Chemical Society**, v. 123, p. 12798–12801, 2001.

JANG, Y. H. et al. Acid Dissociation Constants of Melamine Derivatives from Density Functional Theory Calculations. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, p. 13036–13040, 2009.

JELLE, A. A. et al. Photocatalytic Properties of All Four Polymorphs of Nanostructured Iron Oxyhydroxides. **Chemnanomat**, v. 2, p. 1047–1054, 2016.

KHEDR, M. H.; ABDEL HALIM, K. S.; SOLIMAN, N. K. Synthesis and photocatalytic activity of nano-sized iron oxides. **Materials Letters**, v. 63, p. 598–601, 2009.

KINOSHITA, K. **Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties**. Wiley.1998.

KLUGE, R.A.; NACHTIGAL, J. C.; FACHINELLO, J.C.; BILHALVA, A.B. **Fisiologia e Manejo Pos-colheita de frutas de Clima Temperado**. Campinas, São Paulo. 2 ed. 2002.

KOBLITZ, M. G. B. **Matérias-primas Alimentares: Composição e Controle de Qualidade**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2011.

KOSLOWSKI, L. A. D.; LICODIEDOFF, S.; RIELLA, H. G. Tratamento de um efluente modelo têxtil via reação de Fenton. **Holos**, v. 4, p. 25–35, 2016.

KRIVTSOV, I. Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, 2017.

LI, H.-J. et al. Preparation of water-dispersible porous g-C₃N₄ with improved photocatalytic activity by chemical oxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 3309–3315, 2015a.

LIAO, G. et al. Graphene oxide modified g-C₃N₄ hybrid with enhanced photocatalytic capability under visible light irradiation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, p. 2721–2726, 2012.

LIAO, Y. et al. Tailoring the Morphology of g-C₃N₄ by Self-Assembly towards High Photocatalytic Performance. **ChemCatChem**, v. 6, n. 12, p. 3419–3425, 2014.

LIMA, A. L. D. et al. Propriedades fotocatalíticas de hidr(óxidos) de ferro III preparados em meio aquoso: alta atividade fotocatalítica proporcionada pela morfologia e estrutura da β-FeOOH. **Anais do 19º Congresso Brasileiro de Catálise**, 2017.

LIU, J.; WANG, H.; ANTONIETTI, M. Graphitic carbon nitride ‘reloaded’: emerging applications beyond (photo)catalysis. **Chem. Soc. Rev**, v. 45, p. 2308–2326, 2016.

LOPES, O. F. et al. Niobium oxides: an overview of the synthesis of Nb₂O₅ and its application in heterogeneous photocatalysis. **Quimica Nova**, v. 38, p. 106–117, 2014.

MANIKANDAN, A. et al. A simple aloe vera plant-extracted microwave and conventional combustion synthesis: Morphological, optical, magnetic and catalytic properties of CoFe₂O₄ nanostructures. **Journal of Molecular Structure**, v. 1076, p. 188–200, 2014.

MISHRA, G. M. AND A. K. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. **Appl. Catal. B Environ.**, v. 198, p. 347–377, 2016.

MOMCILOVIC, M. et al. Analysis of copper surface features obtained using TEA CO₂ laser at reduced air pressure. **Applied Surface Science**, v. 270, p. 486–494, 2013.

MORAIS, P.L. D.; LIMA, L. C. O.; ALVES, R. E.; DONIZETI, J.; ALVES, A. P. Conservação Pós-colheita de Sapoti Submetido a Diferentes Doses de 1 – Metilciclopropeno. **Ceres**. v 56. n 316. p 517 – 525. 2007.

NASCIMENTO JUNIOR, B. B. DO et al. Diferenças entre bananas de cultivares Prata e Nanicão ao longo do amadurecimento: características físico-químicas e compostos voláteis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 649–658, 2008.

NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: A review. **RSC Advances**, v. 5, n. 51, p. 40552–40577, 2015.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON. **Quimica Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênia e sua aplicabilidade ambiental. **Quimica Nova**, v. 21, p. 69–72, 1998.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão. **Quimica Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

PAPAILIAS, I. et al. Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 278–286, 2015.

PATNAIK, S.; MARTHA, S.; PARIDA, K. M. An overview of the structural, textural and morphological modulations of g-C₃N₄ towards photocatalytic hydrogen production. **Rsc Advances**, v. 6, p. 46929–46951, 2016.

PAWAR, V.; GAWANDE, S. An overview of the Fenton Process for Industrial Wastewater. **Journal of Mechanical and Civil Engineering**, p. 127–136, 2015.

PEREIRA, L. C. A. O. M. C.; MURAD, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions - a review. **Clay Minerals**, v. 47, p. 285–302, 2012.

PEREIRA, M. C. et al. Nanostructured δ -FeOOH: A novel photocatalyst for water splitting. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 28, p. 10280–10282, 2011.

PIGNATELLO, J. J.; OLVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton. **Critical Reviews in Environmental Science and Tecnology**, n. 36, p. 1–84, 2006.

PINTO, I. S. X. et al. Nanostructured δ -FeOOH: An efficient Fenton-like catalyst for the oxidation of organics in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119–120, p. 175–

182, 2012a.

PIOTROWSK, M. J. **Nanofios de arseneto de gálio e arseneto de alumínio**. Universidade Federal de Santa Maria, 2008.

QU, L. et al. Nitrogen-doped reduced-graphene oxide as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. **RSC Advances**, v. 3, n. 12, p. 3990–3995, 2013.

REYNOLDS, C. H. et al. Gadolinium-Loaded Nanoparticles: New Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging. **Journal of American Chemical Society**, v. 122, p. 8940–8945, 2000.

RODRIGUEZ, M. I. C.; ALVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MINGUILLÓN, G. D. F.; PERALES, L. H.; CORTECERO, M. D. S. Tradução: MURAD, F. **Tecnologias de Alimentos: Componentes dos alimentos e Processos**. Porto Alegre: Artmed. v 1. 2005.

RUAN, L.-W. et al. The elastic behavior of dense C₃N₄ under high pressure: First-principles calculations. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 75, n. 12, p. 1324–1333, 2014.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron Oxides in the Laboratory-Preparation and Characterization. Second, Completely Revised and Extended Edition**. 2. ed. 2000.

SEBRAE. **Agronegócio Fruticultura**. Boletim de Inteligência, outubro 2015.

SHELDON, R. A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass : state of the art several books on catalysis as well. **Green Chemistry**, v. 16, p. 950–963, 2014.

SHI, L. et al. Polycondenssation of Guanidine Hydrochloride Into a Graphitic Carbon Nitrite Semiconductor with a Large Surface Area as a Visible Light Photocatalyst. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, p. 3235–3243, 2014.

SHI, L. et al. High Temperature Promoted Synthesis of Graphitic Carbon Nitride with Porous

Structure and Enhanced Photocatalytic Activity. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 5, p. 1393–1399, 2015.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2. ed. OXFORD.1994.

SILVA, L. F. O. et al. Propriedades Fotocatalíticas de Óxidos e Oxi-Hidróxidos de Ferro (III) Preparados em Meio Aquoso. **Anais XXX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química**, v. 30, 2016.

SILVER, J. **Chemistry of Iron**. London. 1993.

SIVULA, K. et al. Photoelectrochemical Water Splitting with Mesoporous Hematite Prepared by a Solution-Based Colloidal Approach. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132(21), p. 7436–44, 2010.

SIVULA, K.; LE FORMAL, F.; GRATZEL, M. Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes. **Chemsuschem**, v. 4, p. 432–449, 2011.

SONG, X. et al. Solvothermal synthesis of P25/Bi₂WO₆ nanocomposite photocatalyst and photocatalytic degradation of ethylene under visible light. **Applied Surface Science**, v. 439, p. 815–822, 2018.

SOUZA, M. L.; MORGADO, C. M. A.; MARQUES, K. M.; MATTIUZ, C. F. M.; MATTIUZ, B. Pós-colheitas de Mangas “Tommy Atkins” Recobertas com Quitosana. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, São Paulo. v. Especial. p 337-343, outubro 2011.

SUN, Y. et al. Enhanced production of β -carotene in recombinant *Saccharomyces cerevisiae* by inverse metabolic engineering with supplementation of unsaturated fatty acids. **Process Biochemistry**, v. 51, n. 5, p. 568–577, 2009.

SUN, Y. et al. Improving g-C₃N₄ Photocatalysis For NO_x Removal By Ag Nanoparticles

Decoration. **Applied Surface Science**, v. 358, n. 358, p. 356–362, 2015.

SYCHEV, A.Y.; ISAK, V. G. Iron compounds and the mechanism of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates. **Russ. Chem. Rev.**, v. 64, p. 120–131, 1995.

TEJA, A. S.; KOH, P. Synthesis, Properties, and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 55, p. 22–45, 2009.

THAIR, M. et al. One Dimensional Graphitic Carbon Nitrides as Effective Metal-Free Oxygen Reduction Catalysts. **Scientific Reports**, v. 5, n. 3, p. 12389, 2015.

THOMAS, A. et al. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. **J. Mater. Chem**, v. 18, n. 41, p. 4893, 2008.

TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. **Dyes and Pigments**, v. 100, p. 184–189, 2014.

WANG, A. et al. Recent Advances of Graphitic Carbon Nitride-Based Structures and Applications in Catalyst, Sensing, Imaging, and LEDs. **Nano-Micro Lett.**, v. 9, n. 4, p. 47, 2017.

WANG, J. et al. Partial oxidation of methane to syngas over glow discharge plasma treated Ni-Fe/Al₂O₃ catalyst. **Catalysis Today**, v. 89, p. 183–191, 2004.

WANG, X. et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. **Nature materials**, v. 8, p. 76, 2008.

WANG, X.; WANG, Y.; ANTONIETTI, M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry. **Angew. Chemie - Int**, v. 51, n. 1, p. 68–69, 2012.

WANG, Y. et al. Industrial bioprocess control and optimization in the context of systems biotechnology. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 6, p. 989–995, 2009.

WELLS, A. F. **Structural Inorganic Chemistry Press**. 4. ed. OXFORD.1975.

WEN, J. et al. A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. **Applied Surface Science**, p. 72–123, 2017.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Phys. Rev.**, v. 5, p. 31–44, 1972.

WU, Z. et al. “Nanocarbons with Different Dimensions as Noble-Metal-Free Co-Catalysts for Photocatalysts,”. **Catalysis**, v. 6, n. 8, p. 111, 2016.

XIAO, J. et al. Super Synergy Between Photocatalysis and Ozonation Using Bulk g-C₃N₄ as Catalyst A Potential Sunlight/O₃/g- C₃N₄ Method For Efficient Water Decontamination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 420–428, 2016.

XIE, Y.; YUAN, C.; LI, X. Photocatalytic degradation of X-3B dye by visible light using lanthanide ion modified titanium dioxide hydrosol system. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 252, p. 87–94, 2005.

XU, Y. et al. High yield synthesis of nano-size g-C₃N₄ derivatives by a dissolve-regrowth method with enhanced photocatalytic ability. **Rsc Advances**, v. 5, p. 26281–26290, 2015.

XU, Y.; GAO, S.-P. Band gap of C₃N₄ in the GW approximation. **Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 11072–11080, 2012.

YANG, S. et al. Graphene-Based Carbon Nitrite Nanosheets as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reactions. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 50, n. 23, p. 5339–5343, 2011.

YE, S. et al. A review on g-C₃N₄ for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction.

Applied Surface Science, v. 358, p. 15–27, 2015.

YI, Z. et al. Hydrogenated Graphene as Metal-free Catalyst for Fenton-like Reaction. **Chinese Journal of Chemical Physics**, v. 25, p. 335, 2012.

YU, B. Y.; KWAK, S.-Y. Carbon quantum dots embedded with mesoporous hematite nanospheres as efficient visible light-active photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 8345–8353, 2012.

YUAN, L. et al. Catalytic ozonation of 4-chloronitrobenzene by goethite and Fe²⁺-modified goethite with low defects: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 365, n. October 2018, p. 744–750, 2019.

ZHANG, H. et al. SC. “**Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**”, 2018.

ZHANG, S. et al. Polymer Nanodots Of Graphitic Carbon Nitrite As Effective Fluorescent Probes For The Detection Of Fe³⁺ And Cu²⁺ Ions. **Nanoscale**, v. 6, n. 8, p. 4157–4162, 2014.

ZHANG, Y. et al. Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production. **Nanoscale**, v. 4, n. 17, p. 5300, 2012.

ZHANG, Y. et al. Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C₃N₄ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine. **Sci. Rep.**, v. 3, p. 1943, 2013.

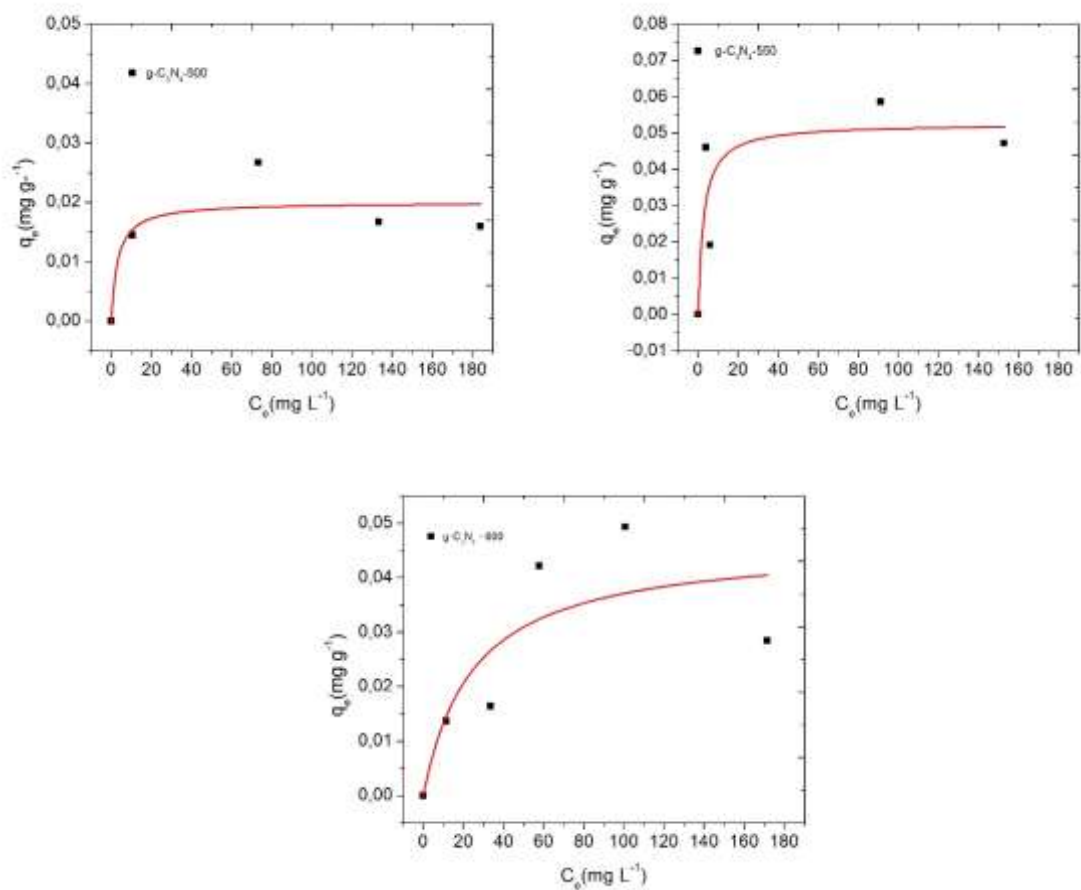
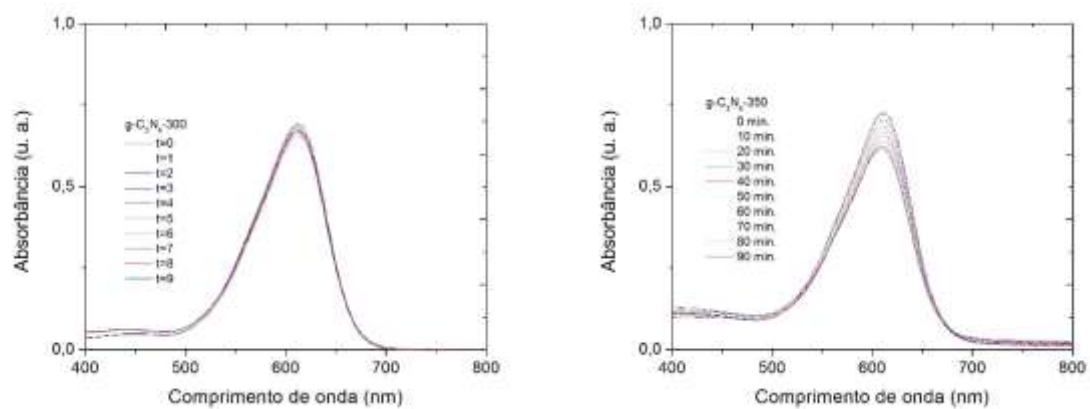
ZHONG, H. et al. Synthesis of Type II CdTe–CdSe Nanocrystal Heterostructured Multiple-Branched Rods and Their Photovoltaic Applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 6538–6543, 2007.

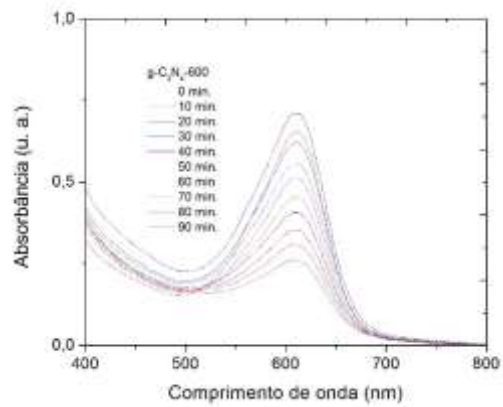
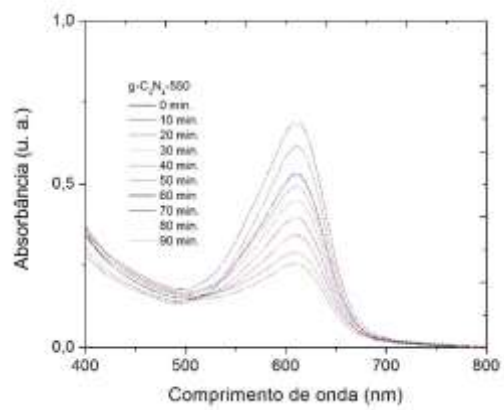
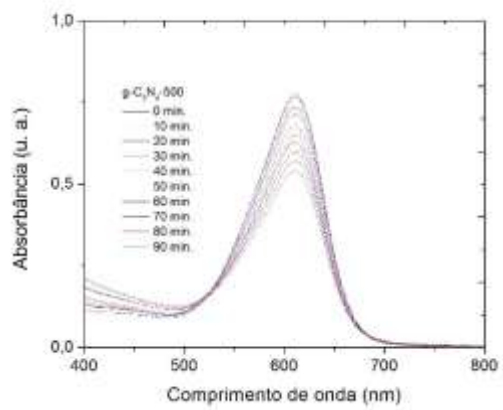
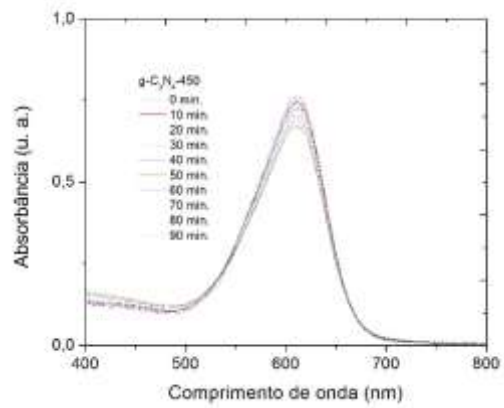
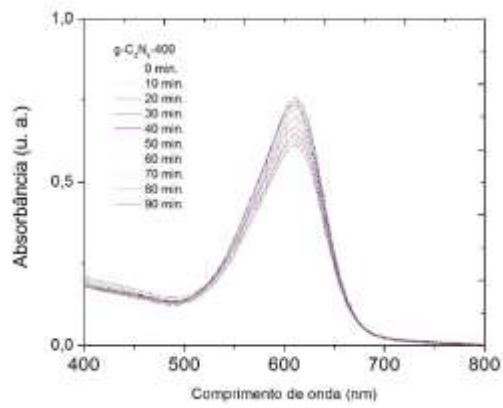
ZHOU, X. et al. Facet-Mediated Photodegradation of Organic Dye over Hematite

Architectures by Visible Light. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 51, p. 178–182, 2012.

8 ANEXOS

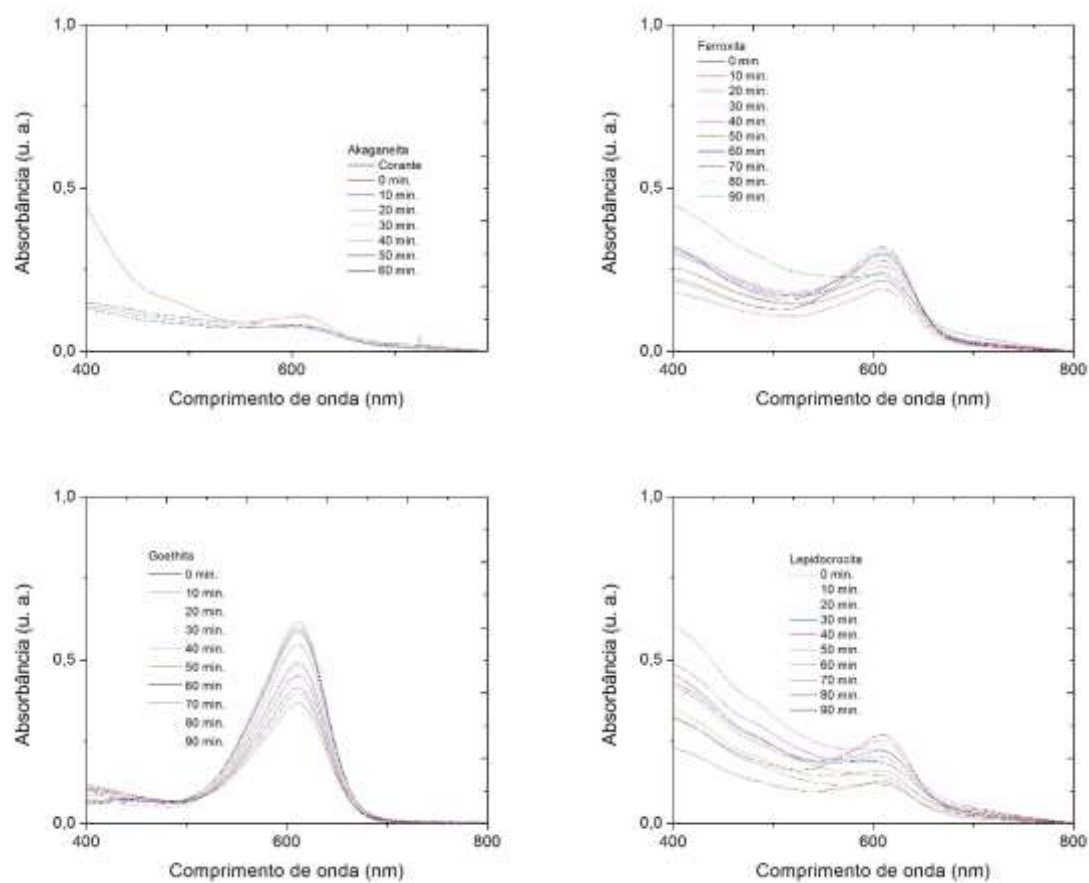
Figura 1S – Isotermas de adsorção.

Figura 2S – Espectros de fotodegradação do corante índigo carmim pelos $g-C_3N_4$.



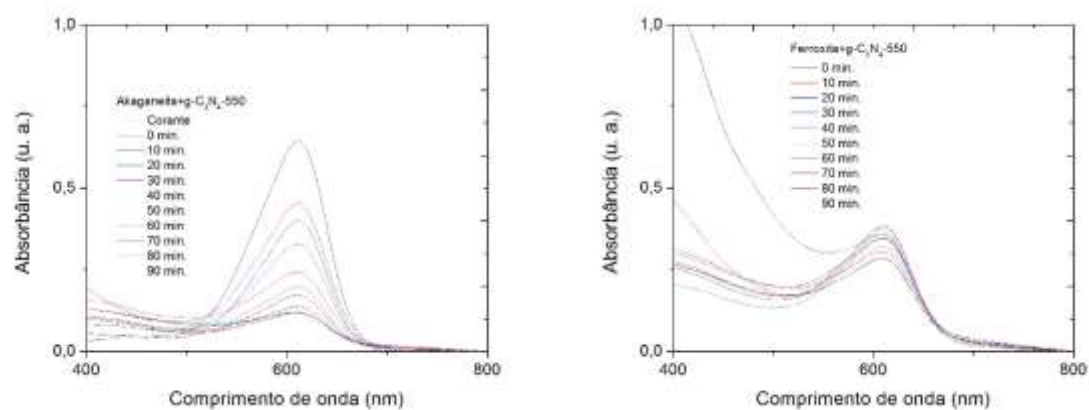
Fonte: Acervo dos autores.

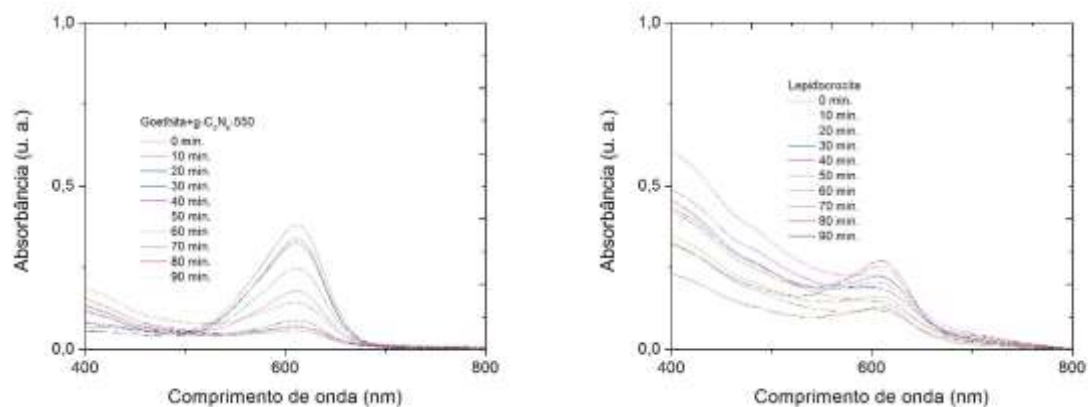
Figura 3S – Espectros de fotodegradação do corante índigo carmim pelos hidróxidos de ferro (III).



Fonte: Acervo dos autores.

Figura 4S – Espectros de fotodegradação do corante índigo carmim pelas heteroestruturas.





Fonte: Acervo dos autores.

Tabela S1 – Média da composição dos g-C₃N₄ e melamina por análise de EDS.

Amostra	Média De Carbono (%)	Média De Nitrogênio (%)	Média De Oxigênio (%)
Melamina	27	72	1
g-C ₃ N ₄ - 300	28	70	2
g-C ₃ N ₄ - 350	31	65	4
g-C ₃ N ₄ - 400	30	65	5
g-C ₃ N ₄ - 450	33	59	7
g-C ₃ N ₄ - 500	30	60	10
g-C ₃ N ₄ - 550	33	61	6
g-C ₃ N ₄ - 600	36	60	4

Fonte: Acervo dos autores

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

VII ENCONTRO DE QUÍMICA



CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho **Avaliação da Atividade Tipo Fenton de Nitretos de Carbono Grafíticos** de autoria de *Wanessa Lima de Oliveira; Joao Paulo de Mesquita; Meiriele Antunes Ferreira; Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourao* foi apresentado (*Pôster*) no evento **VII Encontro da Química**, promovido pelo(a) **Departamento de Química** no período de **18/10/2018 a 19/10/2018**.

19 de Outubro de 2018



Validar o certificado | Chave
fb31d1277df49d1af354f402e980afe6

42ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADES BRASILEIRA DE QUÍMICA

 <p>42ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química</p>	EIXOS MOBILIZADORES EM QUÍMICA	<p>de 27 a 30/05/2019 Joinville, SC</p> <p>Realização:  Sociedade Brasileira de Química</p>
Joinville, 27 a 30 de maio de 2019		
ATESTADO		
<p>Atestamos que o trabalho "Propriedades Catalíticas Tipo Fenton Heterogêneo de g-C₃N₄", autoria de OLIVEIRA, W. L.; Mesquita, J. P.; Silva, L. F. O.; Ferreira, M. F.; Mourão, H. A. J. L.; Honoria, F. G. foi apresentado na forma de pôster durante a 42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.</p>		
<p>Joinville, 30 de maio de 2019.</p>		
 <hr/> <p>Norberto Peporine Lopes Presidente da SBQ</p>	 <hr/> <p>Fernando de Carvalho da Silva Secretário Geral da SBQ</p>	

