

Engenharia de Fotocatalisadores de $g\text{-C}_3\text{N}_4$: Modulação de Propriedades via Variação de Precursores

Marco A. B. Durigan (PG)^{1*}, Carolina D. Gerber (IC)¹, Elaine N. Almeida (PG)¹, Jéssica M. Silva (IC)¹, Leticia H. Tesuka (PG)¹, Lohany R. Silva (IC)¹, Maria E. B. Inocêncio (IC)¹, Pedro M. Scremim (IC)¹, Marcus V. Liz (PQ)¹.

¹marco.durigan@ifpr.edu.br. UTFPR – PR Campus Ecoville.

Resumo/Abstract

O tratamento de efluentes contendo micropoluentes orgânicos persistentes exige o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e energeticamente eficientes. Neste contexto, a fotocatalise heterogênea, que utiliza a energia da luz visível para promover reações de degradação, representa uma abordagem alinhada à transição energética sustentável. O nitreto de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) é um material promissor para esta aplicação, mas sua atividade é intrinsecamente ligada às suas propriedades físico-químicas, que são altamente sensíveis à rota de síntese. Este trabalho apresenta um estudo sistemático focado no mapeamento da relação síntese-propriedade, detalhando a preparação e a caracterização de uma família de 11 materiais de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a partir da variação de precursores (ureia e melamina) e suas proporções. Os materiais, obtidos por polimerização térmica, foram investigados por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS) e Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS). A análise comparativa revelou que a escolha do precursor é uma ferramenta poderosa para modular a cristalinidade e a morfologia, com as misturas exibindo propriedades híbridas. Este mapeamento fundamental estabelece a base para a próxima fase da pesquisa, que envolve rotas de otimização avançadas (dopagem e templating) e a quantificação da atividade fotocatalítica, cujos resultados serão apresentados no congresso.

Palavras-chave: Nitreto de Carbono Grafitico, Polimerização Térmica, Ureia-Melamina, Relação Estrutura-Atividade, fotocatalise.

Treating effluents containing persistent organic micropollutants demands the development of sustainable and energy-efficient technologies. In this context, heterogeneous photocatalysis, which harnesses visible light energy to drive degradation reactions, represents a key approach for a sustainable energy transition. Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) is a promising material for this application; however, its activity is intrinsically linked to its physicochemical properties, which are highly sensitive to the synthesis route. This work presents a systematic study focused on mapping the synthesis-property relationship by detailing the preparation and characterization of a family of 11 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ materials derived from varying precursors (urea and melamine) and their mixture ratios. The materials, obtained via thermal polymerization, were investigated by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM/EDS), and Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS). The comparative analysis revealed that precursor selection is a powerful tool to modulate crystallinity and morphology, enabling a transition from porous, low-order structures (from urea) to denser, crystalline materials (from melamine), with the mixtures exhibiting hybrid properties. This fundamental mapping establishes the groundwork for the next research phase, currently under development, which involves advanced optimization routes (doping and templating) and the quantification of photocatalytic activity to establish a complete structure-performance correlation. Further results will be presented at the conference.

Keywords: Graphitic Carbon Nitride, Thermal Polymerization, Urea-Melamine, Structure-Activity Relationship, Photocatalysis.

Introdução

A fotocatalise heterogênea com semicondutores ativados por luz visível é uma tecnologia importante para o desenvolvimento de processos químicos sustentáveis, alinhada à transição energética. Dentre os materiais estudados, o nitreto de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), um semicondutor polimérico livre de metais, destaca-se por seu baixo custo e síntese versátil. Contudo, sua eficiência catalítica é frequentemente limitada pela alta recombinação dos pares elétron-buraco, um desafio que pode ser superado através da engenharia de suas propriedades físico-químicas^(1,2).

Buscando superar estas limitações através do controle rigoroso da síntese, o objetivo deste trabalho foi realizar um estudo abrangente sobre a engenharia de materiais de $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Investigou-se o efeito da variação de precursores base (ureia/melamina), da dopagem com Boro e da síntese via templating com NaCl sobre as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do produto, a fim de estabelecer um guia para o design racional de fotocatalisadores de alto desempenho⁽³⁾.

Experimental

Um grupo de fotocatalisadores de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ foi preparado por polimerização térmica dos precursores ureia e

melamina, utilizados puros ou misturas com diferentes razões em massa. A síntese foi conduzida em cadinhos de alumina ou grafite a 550 °C por 2h. O material base otimizado, derivado da mistura de precursores, foi então submetido a duas rotas de modificação: dopagem com Boro, utilizando ácido bórico como fonte, e síntese via templating com cloreto de sódio (NaCl), que foi posteriormente removido por lavagem com água deionizada.

A caracterização dos materiais foi realizada por Difração de Raios-X (DRX) para análise estrutural, Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) para investigação da morfologia e composição elementar, e Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) para determinação do band gap óptico pelo método de Tauc.

Resultados e Discussão

A investigação da síntese deste grupo de 11 materiais de g-C₃N₄ revelou uma forte correlação entre os parâmetros de síntese e as propriedades físico-químicas do produto. A Figura 1 ilustra as diferenças morfológicas e estruturais mais significativas observadas entre os materiais representativos. A análise por MEV demonstrou que a morfologia é diretamente controlada pelo precursor: a ureia pura (Figura 1a) resultou em uma estrutura porosa e esponjosa, enquanto a melamina pura (Figura 1b) produziu aglomerados mais densos e lamelares. A análise por EDS confirmou em todas as amostras a composição majoritária de carbono e nitrogênio.

Os difratogramas de Raio-X (Figura 1d) corroboram estas observações em nível estrutural. O pico principal em $2\theta \approx 27,5^\circ$, característico do empilhamento das camadas do g-C₃N₄, mostrou-se mais largo e de menor intensidade para o material de ureia pura, indicando menor cristalinidade. Em contraste, o material de melamina pura exibiu o perfil mais cristalino. Interessantemente, o material sintetizado a partir da mistura de ureia e melamina (Figura 1c) apresentou uma morfologia híbrida, similar a um coral, e uma cristalinidade intermediária, demonstrando um balanço único de propriedades. As análises de reflectância difusa (dados não mostrados) confirmaram um band gap óptico em torno de 2,7 eV para todos os materiais, validando seu potencial para absorção de luz visível.

Com base neste mapeamento, o material derivado da mistura de precursores foi selecionado como a plataforma base otimizada, por apresentar um equilíbrio promissor entre um potencial de alta área de superfície e um bom ordenamento estrutural. Este material é o ponto de partida para a etapa atual da pesquisa, que foca em rotas de otimização avançadas. Encontram-se em fase de desenvolvimento a síntese de materiais modificados via dopagem com Boro e templating com cloreto de sódio, bem como o planejamento dos ensaios fotocatalíticos para estabelecer a correlação quantitativa entre todas estas

propriedades e a atividade catalítica, cujos resultados completos serão apresentados no congresso.

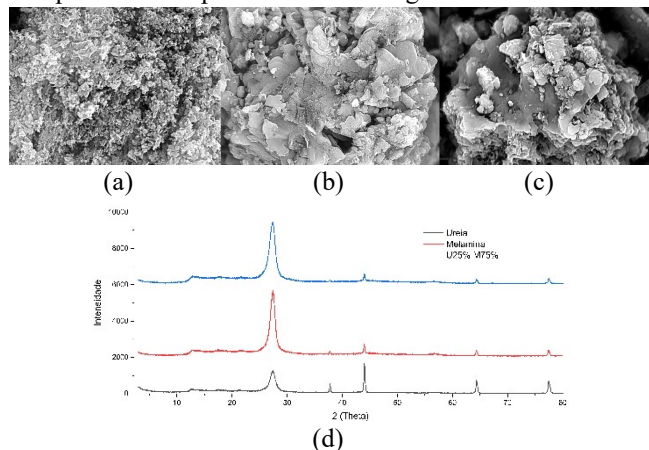


Figura 1. Caracterização comparativa dos materiais: (a) MEV g-C₃N₄ ureia; (b) MEV do g-C₃N₄ melamina, (c) MEV U_{25%} M_{75%}, (d) DRX amostras representativas. (Fonte: O autor, 2025).

Conclusões

Conclui-se que as propriedades físico-químicas do g-C₃N₄ podem ser controladas através de uma abordagem de engenharia de materiais multifacetada. Este trabalho demonstrou com sucesso o controle sobre a cristalinidade e morfologia via variação de precursores, e a subsequente otimização por rotas avançadas de dopagem e templating com sal fundido. O mapeamento destas relações fornece um guia robusto para o design racional de fotocatalisadores de g-C₃N₄ com propriedades customizadas para aplicações em catálise.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UTFPR, ao PPGCTA e ao grupo de pesquisa GPTec; aos laboratórios LAMAQ, CMCM e de Análise Quantitativa pela infraestrutura; e ao IFPR.

Referências

1. Bhandari, D.; Lakhani, P.; Modi, C. K. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) as an emerging photocatalyst for sustainable environmental applications: a comprehensive review. *RSC Sustainability Royal Society of Chemistry*, **2024**, 2, 265-287.
2. Kumar, S.; Karthikeyan, S.; Lee, A. F. g-C₃N₄-based nanomaterials for visible light-driven photocatalysis. *Catalysts MDPI*, **2018**, 8(2), 74.
3. Smýkalová, A. et al. Metal-free hybrid nanocomposites of graphitic carbon nitride and char: Synthesis, characterisation and photocatalysis under visible irradiation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2024**, 158.