

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS

DALILA APARECIDA FARIA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $g-C_3N_4$ E SUA APLICAÇÃO COMO
RETARDANTE DE FOGO EM COMBUSTÍVEL VEGETAL**

BELO HORIZONTE

2023

DALILA APARECIDA FARIA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE g-C₃N₄ E SUA APLICAÇÃO COMO
RETARDANTE DE FOGO EM COMBUSTÍVEL VEGETAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Eudes Lorençon

BELO HORIZONTE

2023

Faria, Dalila Aparecida.
F224s Síntese e caracterização de g-C₃N₄ e sua aplicação como retardante de fogo em combustível vegetal / Dalila Aparecida Faria. – 2023.
65 f. : il.
Orientador: Eudes Lorençon.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2023.
Bibliografia.

1. Incêndios florestais. 2. Fogo. 3. Retardantes de combustão. 4. Nitreto de carbono gráfico. 5. Queima de gases - Testes. I. Lorençon, Eudes. II. Título.

CDD: 628.9223

DALILA FARIA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE g-C₃N₄ E SUA APLICAÇÃO COMO
RETARDANTE DE FOGO EM COMBUSTÍVEL VEGETAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Belo Horizonte, 28 de abril de 2023.

Aprovado pela Banca Examinadora:



Prof. Dr. Eudes Lorençon (Orientador)



Profa. Dra. Ivina Paula de Souza



Prof. Dr. Emerson Fernandes Pedroso

Dedico este trabalho à minha família, por serem a razão de tudo isso.

Aos meus filhos, agradeço por me inspirarem, apoiarem e por compreenderem a minha ausência. Se não fosse por vocês, eu não teria chegado até aqui. À minha filha Ligia, agradeço por seu amor e sua energia. Ao meu filho Pedro gratidão pelo companheirismo, pelo apoio incondicional e pelo exemplo de inteligência e perspicácia. À minha filha Luma agradeço por seu carinho, atenção e amor. Vocês me inspiram a ser uma pessoa melhor.

A minha irmã Karen, que esteve o tempo todo ao meu lado, me incentivando a prosseguir. Sua presença e apoio foram fundamentais na minha jornada. A minha mãe Ivanete, meu irmão Wallace, meu pai Geraldo (Lau) e minha madrastra Helena, obrigada pela torcida e pelo apoio constante.

Agradecimentos

Enfim, mestre! Agradeço primeiramente ao universo por sempre colocar em nossos caminhos as pessoas certas e as situações ideais para o nosso desenvolvimento.

Ao meu orientador, prof. Eudes, agradeço pelo tempo e energia investidos em minha formação. Sua disponibilidade, orientação precisa e valiosos insights foram fundamentais para o sucesso deste trabalho. Muito obrigada por tudo.

Aos professores Ivina e Emerson agradeço pela correção impecável do meu texto. Suas observações enriqueceram a escrita deste trabalho.

Às companheiras de jornada Gabriela Magalhães, Alice, Jânia, Fabiane e Mariana, obrigada pela companhia e pelo auxílio em vários momentos. A Dani, agradeço pela oportunidade de estudar com você novamente; foi uma grande sorte. A Kele pela bondade, foco e otimismo, você ilumina o mundo com sua luz.

Agradeço também ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais (PPGMQ-MG), à Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelos recursos e estruturas fornecidos para a realização deste trabalho. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Resumo

Neste trabalho g-C₃N₄ (CN) foi testado como retardante de fogo, para aplicação em incêndios florestais. Para isso, CN foi sintetizado pelo método de policondensação térmica de melamina e sua caracterização foi realizada por análises de difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IV), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e análise elementar (CHN). A retardância de fogo de CN foi verificada com testes de queima, utilizando feno de capim como combustível. Estes testes revelaram que g-C₃N₄ conferiu propriedades de retardância de fogo ao combustível vegetal, delongando o tempo de queima e aumentando a massa de combustível residual. A mistura de CN e NH₄H₂PO₄ (MAP) também foi avaliada em testes de queima, gerando, como resultado, melhoria da eficácia de retardância de fogo, uma vez que o processo de queima se tornou mais lento e a massa residual aumentou em relação aos resultados obtidos com CN puro. Esses dados revelaram que CN e MAP agiram em conjunto, de modo que MAP promoveu carbonização, aumentando a massa residual, enquanto CN tornou o processo de queima mais lento. Além disso, foi feito um estudo da decomposição térmica de CN com o auxílio das técnicas de FT-IV e TG (análise termogravimétrica). Os resultados mostraram que o material possui alta estabilidade térmica, que lhe confere a propriedade de formação de barreira física, durante o aquecimento. Além disso, a decomposição de CN pode liberar gases diluidores, reduzindo a concentração de gases combustíveis. De posse dessas informações, foi proposto um mecanismo de retardância de fogo para g-C₃N₄.

Palavras-chaves: incêndios florestais; fogo; retardantes de fogo; g-C₃N₄; NH₄H₂PO₄; teste de queima.

Abstract

In this work g-C₃N₄ (CN) was tested as a fire retardant, for application in forest fires. For this, CN was synthesized by the melamine thermal polycondensation method and its characterization was performed by X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), absorption spectroscopy in the Fourier Transform infrared regions (FT-IV), X-ray photoelectron excited spectroscopy (XPS), N₂ adsorption/desorption isotherm and elemental analysis (CHN). The fire retardancy of NC was verified with burn tests using grass hay as fuel. These tests revealed that g-C₃N₄ imparts fire retardant properties to vegetable fuel, prolonging the burning time and increasing the mass of residual fuel. The mixture of CN and NH₄H₂PO₄ (MAP) was also evaluated in burning tests, generating, as a result, an improvement in the fire retardancy effectiveness, since the burning process became slower and the residual mass increased in relation to the results products with pure NC. These data revealed that CN and MAP acted together, so that MAP promoted carbonization, increasing the residual mass, while CN slowed down the burning process. Furthermore, a study was made of the thermal appearance of NC with the aid of FT-IV and TG (thermogravimetric analysis) techniques. The results admired that the material has high thermal stability, which gives it the property of forming a physical barrier during heating. In addition, the NC representation can release diluent gases, facilitating the concentration of combustible gases. With this information, a fire retardancy mechanism for g-C₃N₄ was proposed.

Keywords: forest fires; fire; fire retardants; g-C₃N₄; NH₄H₂PO₄; burn test.

Índice de figuras

Figura 1 - Triângulo do Fogo -----	19
Figura 2 - Tetraedro do Fogo -----	20
Figura 3 – Homólise de ligação covalente produzindo espécies radicalares -----	21
Figura 4 – Método Direto de combate a incêndios florestais -----	23
Figura 5 – Método Indireto de combate a incêndios florestais -----	24
Figura 6 – Método Paralelo de combate a incêndios florestais -----	24
Figura 7 – Método Aéreo de combate a incêndios florestais -----	25
Figura 8 –Estruturas gerais de s-triazina (a), tris-s-triazina (b), g-C ₃ N ₄ formado por unidades de s-triazina (c) e g-C ₃ N ₄ formado por unidades de tris-s-triazina (d) -----	30
Figura 9 – Estrutura de g-C ₃ N ₄ em múltiplas camadas -----	30
Figura 10 – Distribuição eletrônica e hibridização dos átomos de carbono e nitrogênio, na estrutura de g-C ₃ N ₄ -----	32
Figura 11 – Estrutura híbrida e estrutura π -conjugada da unidade tri-s-triazina de g-C ₃ N ₄ -----	33
Figura 12- Exemplos de precursores para síntese de g-C ₃ N ₄ -----	33
Figura 13 – Obtenção de g-C ₃ N ₄ pela policondensação térmica da melamina -----	35
Figura 14 – Leito de combustão montado para o teste de queima -----	40
Figura 15 –Amostra de g-C ₃ N ₄ sintetizado -----	42
Figura 16 – Padrão DRX para g-C ₃ N ₄ -----	43
Figura 17 – Imagens SEM da estrutura de g-C ₃ N ₄ -----	44
Figura 18- Imagens obtidas por TEM para g-C ₃ N ₄ -----	44
Figura 19 – Espectro FT-IV de g-C ₃ N ₄ -----	45
Figura 20 – Espectros de XPS para a amostra de g-C ₃ N ₄ -----	46
Figura 21 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K para g-C ₃ N ₄ -----	47
Figura 22 – Teste de aplicação de diferentes quantidades de CN (g-C ₃ N ₄) ao combustível -----	48
Figura 23- Teste da dispersão de g-C ₃ N ₄ em diferentes quantidades de água -----	49
Figura 24 – Eficácia de retardância de fogo da mistura de 5% em massa de CN(g-C ₃ N ₄) e diferentes percentagens de MAP (NH ₄ H ₂ PO ₄) -----	51
Figura 25– Estudo da decomposição térmica de g-C ₃ N ₄ (CN). (a) TG de CN em atmosfera de ar e de N ₂ . (b) Espectros de FT-IV -----	54

Figura 26 – Representação da queima gradual das folhas de g-C₃N₄, com diminuição da espessura do composto ----- 55

Figura 27 – Diagrama do mecanismo de retardância de fogo de g-C₃N₄ em combustível vegetal ----- 56

Índice de tabelas

Tabela 1 – Quantidades de CV (combustível vegetal) e CN (g-C ₃ N ₄) utilizadas no tratamento das amostras para a primeira etapa de testes de queima -----	38
Tabela 2. Dispersão de CN (g-C ₃ N ₄) em diferentes volumes de água -----	38
Tabela 3 – Teste da retardância de fogo da mistura de CN (g-C ₃ N ₄) e diferentes proporções em massa de MAP (NH ₄ H ₂ PO ₄) -----	39
Tabela 4 – Bandas observadas no espectro de FT-IV e modos vibracionais correspondentes -----	45
Tabela 5 – Análise Elementar (CHN) de g-C ₃ N ₄ -----	47

Lista de abreviaturas e siglas

CN – Nitreto de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)

CHN – Análise elementar

CV – Combustível vegetal

DRX - Difractometria de raios-X

FT-IV - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier

MAP - Fosfato monoamônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)

SEM - Microscopia eletrônica de varredura

TEM - Microscopia eletrônica de transmissão

TG - Análise termogravimétrica

XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Sumário

Resumo	7
Abstract	8
Índice de figuras	9
Índice de tabelas	11
Lista de abreviaturas e siglas	12
1. Introdução	14
2. Objetivos Gerais	17
2.1. Objetivos Específicos	17
3. Revisão Bibliográfica	17
3.1. Os Incêndios Florestais	17
3.2. O Fogo	19
3.3. Decomposição térmica de combustível florestal	21
3.4. Principais métodos de combate a incêndios florestais	23
3.5. Os retardantes de fogo	26
3.6. Nitreto de Carbono Grafítico ($g-C_3N_4$)	29
4. Metodologia	35
4.1. Materiais e reagentes	35
4.2. Síntese de $g-C_3N_4$	36
4.3. Caracterização de $g-C_3N_4$	36
4.4. Testes de queima	37
4.5. Estudo da decomposição térmica e do mecanismo de retardância de fogo de $g-C_3N_4$	41
5. Resultados e Discussão	42
5.1. Síntese de $g-C_3N_4$	42
5.2. Caracterização de $g-C_3N_4$	42
5.3. Testes de queima	47

5.4. Estudo da decomposição térmica e do mecanismo de retardamento de fogo de g-C ₃ N ₄	53
6. Conclusões.....	57
7. Referências bibliográficas	59

1. Introdução

As mudanças climáticas tornaram-se tema de discussão nacional e internacional desde a década de 1970. Assim, foram realizados vários eventos internacionais que contaram com a participação de representantes de vários países (BARBADO; LEAL, 2021) . Em um desses encontros, ocorrido na França, em 2015, foi criado o “Acordo de Paris”. Essa iniciativa registrou o comprometimento da comunidade internacional em frear as emissões de gases de efeito estufa (GEE) e manter o aquecimento global abaixo de 1,5° C em relação ao período pré-industrial, limitando-o ao máximo de 2,0° C (REI; GONÇALVES; SOUZA, 2017). Porém as metas do acordo estão cada vez mais distantes de serem atingidas. Em agosto de 2021 foi publicado, pela Organização das Nações Unidas (ONU), o relatório do Painel Intergovernamental sobre mudanças climáticas (IPCC). Algumas conclusões importantes foram apontadas nesse relatório, como a confirmação de que a ação humana tem um papel importante no aquecimento global. Também foi constatado que a temperatura do planeta está subindo mais rápido que o previsto e ultrapassará o limite de 1,5°C antes do meio do século. Por isso, são necessárias ações que busquem minimizar ou até mesmo reverter as causas desse aquecimento. A degradação florestal decorrente dos incêndios está entre os principais responsáveis pelo efeito estufa (JOERSS; SILVA; SANTOS, 2021).

Os incêndios florestais se tornaram um problema que assola todo o mundo, e sua frequência tem aumentado ao longo do tempo. Durante esses eventos, são liberados gases de efeito estufa, conhecidos como GEE, que contribuem para o aumento da temperatura média do planeta. Esse aumento na temperatura global tem impactos significativos na vegetação, tornando-a mais seca e, conseqüentemente, criando condições favoráveis para a ocorrência de novos incêndios. (COELHO, 2017; REI; GONÇALVES; SOUZA, 2017).

A maior parte dos incêndios florestais é causada por ações antrópicas como queimadas descontroladas feitas no manejo de pastagens, aberturas de novas áreas para atividades agropecuárias, incidentes de várias espécies, costumes populares ou ainda por ações criminosas, como ocorre em regiões de preservação ambiental (LATUF; RIOS; PEREIRA, 2022; SILVA et al., 2022).

Os danos decorrentes dos incêndios florestais são diversos e graves. A cada ano, milhares de hectares de vegetação são queimados, o que tem impactos negativos nos ecossistemas. Quando esses eventos ocorrem próximos a áreas urbanas, os efeitos podem ser ainda mais preocupantes, incluindo riscos à saúde humana devido à inalação de gases tóxicos presentes na fumaça, além de mortes e prejuízos financeiros (COELHO, 2017; NABIPOUR et al., 2022).

O enfrentamento a esses incêndios é feito com o emprego de diferentes métodos de prevenção e combate ao fogo. A água é o principal recurso utilizado no combate, porém sua ação é curta, ou seja, dura somente até sua evaporação. Além disso, as perdas totais de água durante a eliminação do fogo chegam a 90- 95%, pois o resfriamento total da superfície de materiais combustíveis até uma temperatura segura (entre 20 e 50°C) necessita de uma cobertura de mais ou menos 1,5 a 2,0 mm de água por aproximadamente 30 a 40 segundos, o que é difícil de se conseguir, principalmente em superfícies inclinadas ou verticais. Portanto, torna-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias que possam melhorar a eficiência da água ou até mesmo substituí-la no combate a incêndios florestais (ÀGUEDA; PASTOR; PLANAS, 2008; BOECHAT et al., 2021; KUPRIN, 2017).

Os retardantes de fogo são excelentes aliados para o combate a incêndios. Esses aditivos podem agir diretamente no sólido combustível e alterar o mecanismo de queima, ou ainda interferir nas chamas de maneira a reduzir sua intensidade e/ou extingui-las. Esses materiais são classificados de acordo com o seu período de atuação, em retardantes de curta ou longa duração. Os retardantes de curta duração agem intensificando a eficiência da água e os de longa duração utilizam a água somente como meio de transporte até o combustível, visto que sua ação continua mesmo depois que todo o líquido evapora (ÀGUEDA; PASTOR; PLANAS, 2008; DASARI et al., 2013).

Os produtos utilizados como retardantes de chama são classificados em quatro grupos principais: inorgânicos (hidróxidos de alumínio, antimônio e estanho), orgânicos halogenados (clorados e bromados), organofosforados e à base de nitrogênio. No entanto, o uso desses produtos ainda é bastante limitado devido ao seu alto custo e à sua toxicidade. Alguns dos componentes utilizados nessas formulações são prejudiciais ao meio ambiente, como exemplo, compostos à base de fósforo, que se tornam neurotóxicos após a decomposição. E até mesmo substâncias que

possuem baixa toxicidade podem se tornar agressivas ao ambiente, se forem utilizadas com frequência. Além disso, no Brasil, ainda não há uma legislação que regule o seu uso (CRUZ, 2022; DASARI et al., 2013; IBAMA, 2018). Por isso são necessários estudos para o desenvolvimento de materiais mais eficientes, de baixo custo e ambientalmente corretos, que possam ser utilizados como retardantes de fogo.

Nos últimos anos, vários nanomateriais bidimensionais, como óxido de grafeno, grafite e fósforo negro, têm sido utilizados como retardantes de fogo para aplicações em polímeros, e têm mostrado resultados promissores. Entre eles, o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) tem atraído atenção especial devido à sua estrutura lamelar termicamente estável, fácil preparação, baixo custo e por ser atóxico. Sua utilização para melhorar a resistência térmica de polímeros tem sido relatada com sucesso na literatura (LI et al., 2021; MACEDO, 2011; SHI et al., 2019). Portanto, há fortes indícios de que esse material possa ser utilizado como retardante de fogo para prevenção e combate a incêndios florestais.

O nitreto de carbono grafítico é um nanomaterial bidimensional lamelar formado por estruturas hexagonais. Essas estruturas são constituídas por átomos de carbono e nitrogênio com hibridização sp² e ligações π conjugadas. Sua síntese pode ser realizada a partir da calcinação de precursores ricos em nitrogênio, como melamina e ureia. Existe uma enorme gama de estudos sobre o g-C₃N₄ com aplicações em diversas áreas como nanodispositivos fotoelétricos, sensores químicos, células solares fotovoltaicas, armazenamento de energia, fotodegradação de contaminantes, fotoconversão de água em hidrogênio e outros (ALVIM, 2018; BRASILEIRO, 2022; MEDEIROS, 2017; PAULOS, 2021), porém a utilização desse material como retardante de chamas para aplicação em incêndios florestais não foi encontrada na literatura.

Neste contexto, este estudo propõe a aplicação de nitreto de carbono grafítico como retardante de fogo de longa duração, para prevenção e combate a incêndios florestais.

2. Objetivos Gerais

Este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de um retardante de fogo de longa duração à base de nitreto de carbono grafítico para prevenção e combate a incêndios florestais. Para isso, g-C₃N₄ foi sintetizado, caracterizado e aplicado, na forma de dispersões aquosas, sobre amostras de combustível florestal. Essas amostras foram submetidas a testes de queima.

2.1. Objetivos Específicos

- Síntese de g-C₃N₄ por meio da pirólise controlada de melamina.
- Caracterização do material sintetizado por meio de difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e análise elementar (CHN).
- Realização de testes de queima com aplicação de g-C₃N₄ (CN) puro e mistura de CN e NH₄H₂PO₄ (MAP) ao material combustível.
- Estudo da decomposição térmica e do mecanismo de retardância de fogo de CN.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Os Incêndios Florestais

Os incêndios florestais são uma das catástrofes mais graves e preocupantes que ocorrem em todo o mundo. Esses fenômenos geram consequências de grande impacto ambiental, econômico e paisagístico, além de causar poluição atmosférica e aumento da temperatura global, pois emitem gases GEE, dentre eles o dióxido de carbono (CO₂). Os incêndios também causam danos aos ecossistemas e são um dos principais responsáveis pela extinção de espécies. Além disso, os incêndios contribuem para o agravamento da crise hídrica, pois a vegetação nativa conserva a

umidade do solo e permite que as nascentes continuem jorrando, mesmo em períodos de estiagem, em contrapartida as queimadas e desmatamentos enfraquecem as nascentes (COELHO, 2017). Os incêndios também causam danos ao solo, matando a microfauna e microflora da camada superficial e volatilizando nutrientes como nitrogênio, fósforo e enxofre (RODRIGUES, 2008).

As principais causas de incêndios florestais são: fenômenos naturais, como raios; desconhecimento e analfabetismo ambiental; costumes populares, como queima de lixo, fogos de artifício, balões, fogueiras; distúrbios psíquicos, como Piromania; vandalismo; extrativismo vegetal, mineral e animal; incidentes como rompimento de cabos de alta tensão ou fagulhas emitidas por máquinas e práticas agropecuárias não sustentáveis (RODRIGUES, 2008). De acordo com Menezes (2022), no Brasil, a abertura de novas fontes agrícolas e de pastagens foi responsável pela eclosão de desmatamento que ocorreu na Amazônia e Pantanal a partir de 2019. Segundo dados divulgados pelo sistema Deter do INPE, 2021 foi o terceiro ano consecutivo com altas taxas de desmatamento na Amazônia, acumulando uma marca histórica de 10 mil km² de devastação. Ainda de acordo com a autora, a utilização de fogo é uma das etapas do processo de desmatamento seguindo-se a etapa de corte raso da floresta. Cabe ressaltar que a floresta Amazônica é um ambiente bastante úmido, por isso incêndios florestais nessa região não ocorrem naturalmente, precisam ser iniciados por ação humana (MENEZES, 2022).

Os incêndios florestais representam um problema que afeta não só o Brasil, mas também vários países do mundo. Em 2019-2020 ocorreu uma das piores temporadas de incêndios já registradas na Austrália. Foram queimados mais de 10 milhões de hectares de vegetação e a fumaça gerada foi carregada por 35 km, alcançando a estratosfera (YEUNG, 2021). No primeiro semestre de 2022, uma onda de calor avançou pela Europa, contribuindo para a ocorrência de incêndios que atingiram vários países como Portugal, Espanha, França, Grécia, Croácia, Itália, entre outros. Segundo dados fornecidos pelo EFFIS (Sistema Europeu de Informação sobre Incêndios Florestais), de janeiro a julho deste mesmo ano foram contabilizados 659.289 hectares queimados, o que representa um novo recorde dentre os já registrados (DEMONY; PEREIRA, 2022; EFFIS, 2022; PODER, 2022; REUTERS, 2022). E a situação se agrava a cada ano em virtude das alterações climáticas que elevam a temperatura e tornam os períodos de seca cada vez mais intensos, criando

um ambiente gradativamente mais propício para a ocorrência de novos incêndios (ROUSI et al., 2022).

Para compreender melhor os incêndios florestais, é necessário entender o fenômeno do fogo, ou seja, saber como ele se inicia, quais são os elementos que o compõe e como ele se mantém. Por isso, a próxima sessão apresenta uma abordagem detalhada sobre o fogo.

3.2. O Fogo

Fogo é um fenômeno físico que ocorre quando um material combustível reage com um oxidante, geralmente o oxigênio do ar, em uma reação de oxirredução. Essa reação, também conhecida como combustão, é iniciada por uma fonte de calor externa e é acompanhada pela liberação de luz e calor (BRETANO, 2007; MOTTA, 2008; RIBEIRO, 2002; SOUSA, 2012). A ocorrência de fogo depende da presença de alguns componentes essenciais e específicos. Esses componentes são mostrados, de forma didática, pelo triângulo do fogo e pelo tetraedro do fogo, a seguir.

3.2.1. O Triângulo do Fogo

Durante muito tempo acreditou-se que o fogo era composto por três componentes essenciais: combustível, comburente e calor. O fenômeno de combustão foi, então, representado por um triângulo, onde cada lado da figura correspondia a um dos componentes e estes estariam interligados, conforme ilustrado na figura 1 (BECKER et al., 2022).

Figura 1 - Triângulo do Fogo



Fonte: (MOTTA, 2008) adaptado

3.2.2. O Tetraedro do Fogo

Tempos depois, percebeu-se que a ação conjunta dos três elementos do triângulo do fogo, necessária para iniciar a reação, podia não ser suficiente para mantê-la. Para explicar a continuidade da combustão foi necessário incluir um quarto componente no processo: as reações em cadeia. Observou-se que, durante a combustão, ocorre a formação dos chamados "radicais livres", que resultam da decomposição térmica das moléculas. Esses radicais possuem alta energia e reagem rapidamente com outras moléculas, formando mais radicais livres. Esse processo de reação em cadeia expande a combustão no tempo e no espaço (SOUSA, 2012) .

Com essa descoberta, o triângulo foi substituído pelo tetraedro do fogo, onde cada face da figura representa um dos componentes do fogo, e cada um deles está diretamente adjacente e em conexão com os outros três (figura 2). Retirando-se um ou mais dos componentes, o processo de combustão torna-se incompleto e conseqüentemente é extinto (BECKER et al., 2022).

Figura 2 - Tetraedro do Fogo



Fonte: (SERGIO, 2016)

Logo, para que haja fogo, é preciso que exista a combinação simultânea dos quatro elementos: combustível, calor, comburente e reação em cadeia.

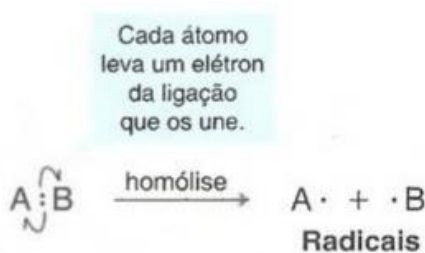
Combustível é toda matéria suscetível de queima. É o componente que alimenta o fogo e pode ser sólido, líquido ou gasoso, todavia, em incêndios florestais, o combustível é predominantemente sólido (BELTRAMI; STUMM, 2012).

O calor ou energia de ativação é a energia necessária para aumentar a temperatura do combustível até que haja liberação dos gases que sofrerão a queima. A temperatura acima da qual um combustível pode queimar é chamada de temperatura de ignição e pode ser originada de diferentes fontes, como faíscas, isqueiros, raios e outras (BECKER et al., 2022; MOTTA, 2008).

O comburente é o agente oxidante que se mistura com os gases provenientes do combustível, formando uma mistura inflamável. Quanto maior for a disponibilidade de comburente no ambiente, maior será o tamanho e a iluminação das chamas, bem como a quantidade de calor liberada. O comburente mais comum é o oxigênio, mas existem outros como cloro (BELTRAMI; STUMM, 2012).

As reações em cadeia são produzidas a partir da “quebra” de moléculas gasosas liberadas pela pirólise do combustível (DASARI et al., 2013). Esse processo ocorre por homólise de ligações covalentes e produz intermediários que possuem elétrons desemparelhados, chamados de radicais (ou de radicais livres) (figura 3). Esses radicais tendem a reagir com outras moléculas para abstrair um elétron e emparelhar o seu elétron desemparelhado. O produto dessa abstração é outro intermediário radicalar que vai reagir posteriormente produzindo outro radical. Portanto, uma vez iniciado o processo, esse se disseminará de forma espontânea, formando as chamadas reações em cadeia (SOLOMONS; FRYHLE, 2012).

Figura 3 – Homólise de ligação covalente produzindo espécies radicalares



Fonte:(SOLOMONS; FRYHLE, 2012)

3.3. Decomposição térmica de combustível florestal

Combustível florestal constitui todo e qualquer tipo de matéria orgânica, viva ou morta, capaz de entrar em combustão, sendo composto, majoritariamente, pela cobertura vegetal encontrada no ambiente (BATISTA, 2004; COELHO, 2017; WHITE et al., 2014).

Ao entrar em contato com uma região de combustão, os combustíveis vegetais, em geral, passam pelas etapas de aquecimento, secagem, pirólise e combustão (COELHO, 2017; RIBEIRO, 2002).

Inicialmente o combustível troca calor por convecção e radiação com os gases quentes provenientes da combustão, sofrendo aquecimento. Quando a temperatura da superfície do sólido atinge a temperatura de saturação da água, ocorre a etapa de secagem (RIBEIRO, 2002).

Um sólido orgânico seco, ao receber aquecimento contínuo, sofre pirólise, que é um processo endotérmico de decomposição (LIODAKIS; ANTONOPOULOS; KAKARDAKIS, 2010). Nessa etapa o combustível se decompõe em compostos gasosos de baixo peso molecular (CO_2 , H_2O , CH_4 , H_2 , CO etc.), vapores complexos de elevado peso molecular, denominados alcatrão, além de carvão carbonáceo e cinzas minerais (LIODAKIS; VORISIS; AGIOVLASITIS, 2006; RIBEIRO, 2002). Nos combustíveis celulósicos a pirólise geralmente ocorre por duas vias competitivas: a primeira ocorre em temperaturas mais baixas (abaixo de 300°C) e baixas taxas de aquecimento, levando, principalmente, à formação de CO_2 , CO , H_2O e carvão; a segunda via ocorre em temperaturas mais altas, levando a formação de alcatrão, que se decompõe ainda mais para produzir gases inflamáveis (ÀGUEDA; PASTOR; PLANAS, 2008).

Os gases produzidos durante a pirólise, quando expostos ao oxigênio e calor, entram em combustão flamejante, com formação de chamas. O calor produzido nessa reação acelera a taxa de pirólise, aumentando a liberação de gases combustíveis. No entanto, os gases liberados durante a pirólise também podem atuar como uma barreira, impedindo a entrada de gases reagentes, como o oxigênio, no interior do combustível sólido. Sendo assim, a combustão do resíduo sólido só ocorre após a conclusão da etapa de pirólise. À medida que a produção de gases e vapores diminui, o oxigênio e outros gases combustíveis remanescentes penetram no resíduo carbonoso e reagem com seus componentes sólidos, gerando uma combustão mais lenta e em temperaturas mais baixas, conhecida como combustão incandescente (ÀGUEDA; PASTOR; PLANAS, 2008; LIODAKIS; ANTONOPOULOS; KAKARDAKIS, 2010; RIBEIRO, 2002).

3.4. Principais métodos de combate a incêndios florestais

Existem fundamentalmente, quatro métodos de combate a incêndios florestais: o método direto, o indireto, o paralelo e o aéreo (RODRIGUES, 2008).

O método direto, como o próprio nome sugere, envolve o ataque direto ao fogo com o uso de abafadores, água, terra ou retardantes de fogo (figura 4). Esse método é aplicado a incêndios de baixa intensidade, que permitem a aproximação dos brigadistas aos focos de incêndio (MOSINA et al., 2020; REGINA; GARCIA, 2009).

Figura 4 – Método Direto de combate a incêndios florestais



Fonte: (IBAMA, 2020)

O método indireto consiste no uso de técnicas de contenção e extinção de incêndio sem o contato com as chamas. Essa abordagem pode ser realizada por meio da construção de aceiros, que são faixas de descontinuidade na vegetação (figura 5a), ou pelo uso de um contrafogo. O contrafogo é um fogo controlado que se propaga em direção ao incêndio principal, consumindo o combustível à frente do fogo e interrompendo o seu avanço (figura 5b). O objetivo desses processos é privar o fogo de combustível, causando a extinção da combustão (CORREIA, 2021). Esse método é indicado para incêndios de média ou alta intensidade (REGINA; GARCIA, 2009).

Figura 5 – Método Indireto de combate a incêndios florestais: a) Aceiro Florestal;
b) Contrafogo



Fonte: (CORREIA, 2021)

O método paralelo ou intermediário (figura 6) é, basicamente, uma mistura dos métodos direto e indireto e é utilizado quando as intensidades do fogo e da fumaça são altas, não permitindo a aproximação da brigada para o combate direto (COELHO, 2017). Esse método consiste na construção de aceiros para deter o avanço do fogo e diminuir sua intensidade (método indireto), viabilizando a aproximação dos brigadistas para o ataque direto ao fogo (método direto) (RODRIGUES, 2008).

Figura 6 – Método Paralelo de combate a incêndios florestais



Fonte: (COELHO, 2017)

O método aéreo (figura 7) é utilizado em incêndios de copa, de grande porte e em locais de difícil acesso. Para isso são empregados veículos aéreos especializados que atuam através do lançamento de água e produtos retardantes de fogo, com o objetivo de controlar a progressão e direção das chamas. Esse método também auxilia os bombeiros em solo (VALENTE; CAMPOS, 2021).

O uso de aviões e helicópteros no combate a incêndios florestais tem as vantagens de ser veloz, ter boa capacidade de manobra, acessar áreas remotas e de difícil acesso e promover ampliação da capacidade de observação para melhor controle da área incendiada (SANTOS, 2020).

Figura 7 – Método Aéreo de combate a incêndios florestais



Fonte: (COELHO, 2017)

O uso de retardantes de fogo no combate a incêndios melhora de forma expressiva a eficiência do processo. Os retardantes podem ser utilizados não só pelo método aéreo, mas também no combate direto em solo. Além disso, esses produtos

podem ser usados de maneira preventiva, com o intuito de evitar a ocorrência de incêndios.

3.5. Os retardantes de fogo

Retardantes de fogo são agentes químicos que atuam na redução e supressão de fogo. Eles podem ser aplicados previamente sobre combustíveis que ainda não entraram em combustão, ou diretamente sobre as chamas, em operações de combate ao fogo (BATISTA et al., 2008). Podem ser utilizados puros ou misturados com água e são classificados como retardantes de curta ou longa duração, de acordo com a durabilidade da sua ação sobre o material combustível (FIEDLER et al., 2015).

Os retardantes de curta duração agem basicamente, intensificando a eficiência da água no combate ao fogo e sua ação termina quando toda a água é evaporada. Esses produtos possuem aditivos que promovem a formação de géis e espumas, melhorando a capacidade da água de cobrir, molhar e se aderir por mais tempo ao combustível, inclusive em superfícies verticais e lisas. Esses aditivos agem na redução da tensão superficial e no aumento da viscosidade da água. Os principais componentes ativos desses produtos são tensoativos, para espumas e polímeros superabsorventes, para géis. Outros compostos também são usados nas formulações desses retardantes, como estabilizantes, solventes, espessantes e inibidores de corrosão (ÀGUEDA; PASTOR; PLANAS, 2008). Retardantes de curta duração são usados para extinguir as fases flamejante e incandescente da combustão, por isso são aplicados diretamente sobre as chamas ou sobre o combustível incandescente. Sua eficácia depende de sua capacidade de reter umidade e absorver calor, promovendo o resfriamento (LIODAKIS et al., 2013).

Os retardantes de longa duração utilizam a água somente como meio de transporte até o combustível e conservam sua capacidade de ação mesmo após toda a água evaporar (ÀGUEDA; PASTOR; PLANAS, 2008). Eles também podem ser aplicados diretamente, sem a presença de água, como ocorre com os pós secos (MOSINA et al., 2020). Esses materiais atuam na modificação do processo de queima e geralmente são aplicados antes da frente de incêndio. Esses retardantes podem agir quimicamente e/ou fisicamente, dependendo de sua natureza e interferir nos

processos de pirólise e/ou combustão, em diferentes estágios (LIODAKIS; ANTONOPOULOS; KAKARDAKIS, 2010).

Os retardantes de fogo utilizados em materiais celulósicos são compostos, principalmente, por sais de amônio formados com ácidos sulfúrico e fosfórico, tais como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (AS), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (MAP), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (DAP) e $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ (APP). Essas substâncias modificam o mecanismo de decomposição térmica (pirólise) das espécies vegetais através de reações de desidratação catalisadas por ácido, favorecendo a formação de espécies como H_2O , CO_2 e carvão, ao invés de gases inflamáveis. Os fosfatos de amônio têm sido relatados como sendo 1,5 vezes mais eficazes do que os sulfatos de amônio para combater incêndios florestais. Embora a eficácia desses retardantes seja considerada satisfatória, é importante lembrar que os produtos que contêm sais de amônio podem ser prejudiciais ao meio ambiente. (LIODAKIS et al., 2013; LIODAKIS; VORISIS; AGIOVLASITIS, 2006).

3.5.1. Mecanismos de ação dos retardantes de fogo

De acordo com Kuprin (2017), os retardantes de fogo agem no sentido de reduzir e/ou eliminar o processo de queima de um material combustível e, além disso, impedir a reignição espontânea. Para atender a essas exigências são necessários três procedimentos: 1- Resfriar a camada de queima do combustível a uma temperatura abaixo de sua temperatura de pirólise, para impedir que o material libere gases inflamáveis. 2- Blindar a superfície do material combustível a fim de protegê-lo do contato com o calor proveniente das chamas. 3- Isolar o material em combustão, limitando ou impedindo o seu acesso ao oxigênio. Segundo Dasari et al. (2013), é vantajoso também diminuir a eficiência das chamas, utilizando compostos que atuam diretamente no fogo. Para atender a essas condições, os retardantes de chama utilizam mecanismos que operam no processo de pirólise e/ou na reação de combustão.

Os retardantes que interferem no processo de pirólise geralmente atuam na fase sólida do combustível. Esses compostos frequentemente possuem agentes carbonizantes em suas formulações (como ácido fosfórico), que promovem a desidratação do material combustível, gerando abaixamento da temperatura de

decomposição e formação de uma película de carvão, que impede o contato entre o combustível e o oxigênio (ÀGUEDA; PASTOR; PLANAS, 2008; DASARI et al., 2013).

Os compostos que atuam no processo de combustão interagem com o calor, os gases e os radicais do fogo. Ao entrarem em contato com as chamas, alguns desses compostos se decompõem, formando radicais que, por sua vez, capturam espécies radicalares de alta energia, presentes na chama. Esse processo interrompe as reações em cadeia, reduzindo a propagação de calor. Além disso, alguns desses produtos liberam água e gases diluidores durante a decomposição térmica, o que ajuda a diminuir a temperatura e reduzir a concentração de gases inflamáveis, respectivamente. Para proteger o material combustível do calor e do oxigênio, algumas formulações de retardantes de fogo incluem compostos que se decompõem ao entrar em contato com o calor, formando uma película protetora (muitas vezes refratária) que adere à superfície. Esse processo de decomposição muitas vezes envolve processos endotérmicos que promovem o abaixamento da temperatura (DASARI et al., 2013; MOSINA et al., 2020).

Formulações de retardantes de chama podem conter materiais com propriedades intumescentes. Estes materiais apresentam a capacidade de se expandir, quando expostos a altas temperaturas, formando uma camada de espuma porosa e volumosa, geralmente carbonácea. Tal camada se solidifica em resposta ao calor intenso, gerando uma barreira de proteção contra a propagação do calor e do oxigênio (DASARI et al., 2013).

Com base no exposto, conclui-se que os retardantes têm potencial para reforçar e ampliar os métodos de combate e prevenção contra incêndios. No entanto, seu uso ainda é bastante restrito devido a dois fatores principais: o primeiro é o alto custo do produto, já que a maioria dos retardantes disponíveis no mercado é importada. O segundo fator é o risco potencial ao ambiente e à saúde, uma vez que muitos desses produtos formam compostos tóxicos ao se decomporem. Para enfrentar esses desafios, é altamente desejável procurar por novos produtos que possam ser utilizados como retardantes químicos de baixo custo e menor (ou nenhum) impacto ambiental (CRUZ, 2022; LIODAKIS; ANTONOPOULOS; KAKARDAKIS, 2010; MELO, 2023). Neste cenário, o nitreto de carbono grafítico se destaca como um material quimicamente promissor, de baixo custo, fácil preparação e ambientalmente correto.

3.6. Nitreto de Carbono Grafítico (g-C₃N₄)

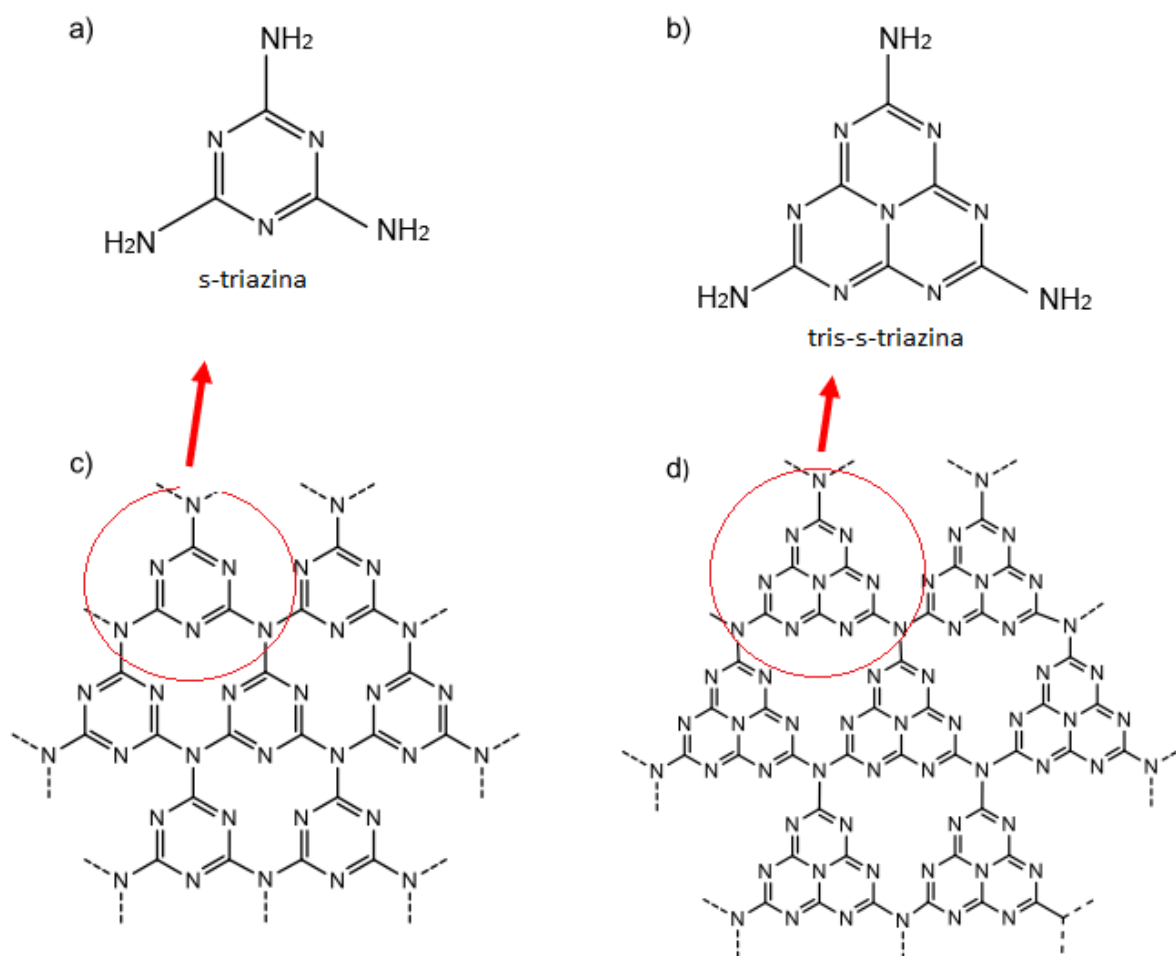
Os nanomateriais de carbono livres de metais ganharam grande atenção nos últimos anos devido às suas propriedades eletrônicas, ópticas, térmicas, mecânicas e químicas diferenciadas, que permitem sua aplicação em diversas tecnologias (JARIWALA et al., 2013). Dentre esses materiais, destaca-se o nitreto de carbono grafítico (CN), que além das propriedades citadas, possui ainda características especiais como boa estabilidade, é um material poroso, resistente ao calor, semicondutor ativo sob irradiação de luz visível, possui baixo custo, é de fácil preparação e atóxico, sendo portanto compatível com sistemas biológicos e o meio ambiente (ALVIM, 2018; MEDEIROS, 2017).

Os nitretos de carbono foram sintetizados pela primeira vez, por volta de 1834, por Berzelius e Liebig que produziram um composto formado exclusivamente por carbono e nitrogênio, ao qual denominaram Melon (MEDEIROS, 2017). Vários estudos importantes foram relatados depois e foram descobertas quatro formas alotrópicas para o nitreto de carbono denominadas α -C₃N₄, c-C₃N₄, p-C₃N₄ e g-C₃N₄, sendo que a estrutura mais estável, em temperatura ambiente, é o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) (BICALHO, 2019).

Em 2008, g-C₃N₄ recebeu grande destaque devido ao trabalho realizado por Wang et al., que demonstrou o potencial de aplicação desse material como fotocatalisador para produção de hidrogênio a partir de água. A partir daí houve um aumento exponencial no número de estudos e publicações envolvendo g-C₃N₄, com diversas aplicações como degradação de contaminantes, bioimagem, células solares, sensores químicos, síntese orgânica, dentre outros (BICALHO, 2019; MEDEIROS, 2017; WANG et al., 2008).

O nitreto de carbono grafítico é um polímero formado por átomos de carbono e nitrogênio organizados em monômeros de triazina ou tri-s-triazina (heptazina). Esses monômeros se ligam por átomos de nitrogênio trigonais, formando redes lamelares bidimensionais (figura 8). Essas redes unem-se paralelamente entre si por interações de empilhamento π - π , formando uma estrutura em múltiplas camadas (figura 9), parecida com o grafeno (GONÇALVES, 2021; ROSA, 2020; SWART et al., 2007; TIAGO, 2011).

Figura 8 –Estruturas gerais de s-triazina (a), tris-s-triazina (b), g-C₃N₄ formado por unidades de s-triazina (c) e g-C₃N₄ formado por unidades de tris-s-triazina (d).



Fonte: (BEZ, 2022) adaptado

Estudos experimentais e computacionais sugerem que as estruturas formadas por unidades tri-s-triazina são mais estáveis do que as formadas por unidades triazina em cerca de 30 kJmol⁻¹, sendo, portanto, a configuração predominante para g-C₃N₄ em condições ambiente (BICALHO, 2019; MEDEIROS, 2017; WANG et al., 2008).

Figura 9 – Estrutura de g-C₃N₄ em múltiplas camadas.



(XU et al., 2017) adaptado

A estrutura eletrônica do nitreto de carbono grafítico é baseada na hibridização dos átomos de carbono e nitrogênio. De acordo com os estudos realizados por Xia et al. (2019), o átomo de carbono ($N=C-N_2$) do anel tri-s-triazina, no estado fundamental, apresenta o orbital 2s totalmente preenchido com dois elétrons de spins opostos, enquanto o orbital 2p se divide em três orbitais: 2px, 2py e 2pz. Os dois primeiros orbitais são preenchidos por um elétron desemparelhado cada, enquanto o orbital 2pz permanece vazio. Após a excitação, os três orbitais (2px, 2py e 2pz) são preenchidos com elétrons desemparelhados, todos com a mesma orientação de spin. Nesse processo, o orbital 2s pode se hibridizar com os orbitais 2px e 2py, formando três orbitais hibridizados sp^2 equivalentes (EH), enquanto o orbital 2pz permanece com um elétron desemparelhado. Essa hibridização é ilustrada na figura 10 a. Por outro lado, o átomo de nitrogênio ($C-N=C$) do anel aromático apresenta, no estado fundamental, o orbital 2s totalmente preenchido com dois elétrons de spins opostos, assim como o orbital 2p dividido em três orbitais: 2px, 2py e 2pz. Cada um desses orbitais contém um elétron desemparelhado, todos com a mesma orientação de spin. Após a excitação, os orbitais 2px e 2pz continuam com um elétron desemparelhado, enquanto o orbital 2py recebe dois elétrons de spins opostos. O orbital 2s pode se combinar com os orbitais 2px e 2py, formando três orbitais hibridizados sp^2 não equivalentes (NEH), enquanto o orbital 2pz permanece não hibridizado, contendo um elétron desemparelhado. Essa configuração é mostrada na figura 10b.

Além disso, o átomo de nitrogênio que conecta as unidades de heptazina ($N-(C)_3$) também apresenta orbitais sp^2 equivalentes (EH), como descrito na figura 10c. O processo de hibridização é semelhante àquele do átomo de carbono ($N=C-N_2$), no entanto, o nitrogênio possui o orbital 2pz totalmente preenchido com dois elétrons emparelhados, conforme ilustrado na figura 10c (XIA et al., 2019).

(a) C (N=C-N₂)

g-C₃N₄

2s 2p 2s 2p sp² 2p

↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑

Estado fundamental **Estado excitado** **Estado híbrido**

átomo de C sp² EH

(b) N (C-N=C)

2s 2p 2s 2p sp² 2p

↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑

Estado fundamental **Estado excitado** **Estado híbrido**

átomo de N sp² NEH

(c) N (N-(C)₃)

2s 2p 2s 2p sp² 2p

↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑

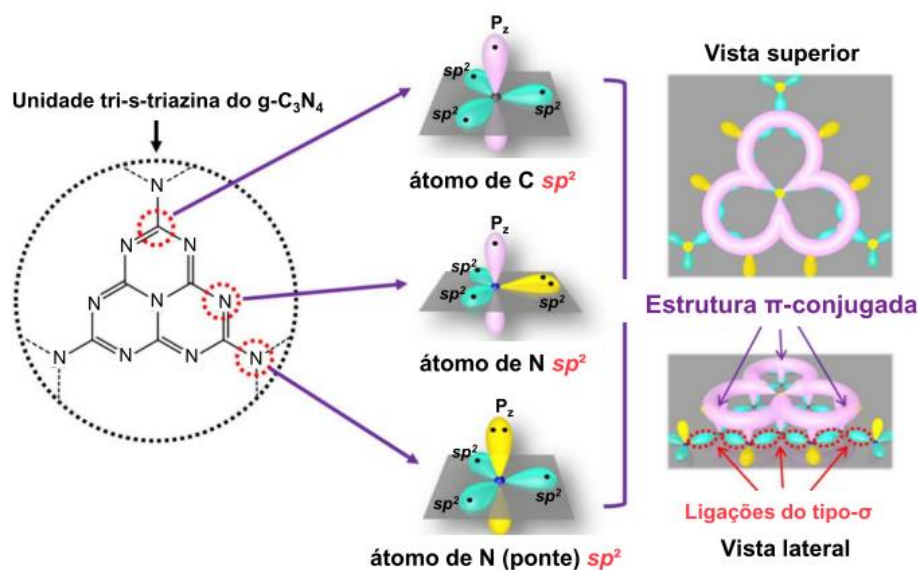
Estado fundamental **Estado excitado** **Estado híbrido**

átomo de N sp² EH

(XIA et al., 2019) adaptado

32

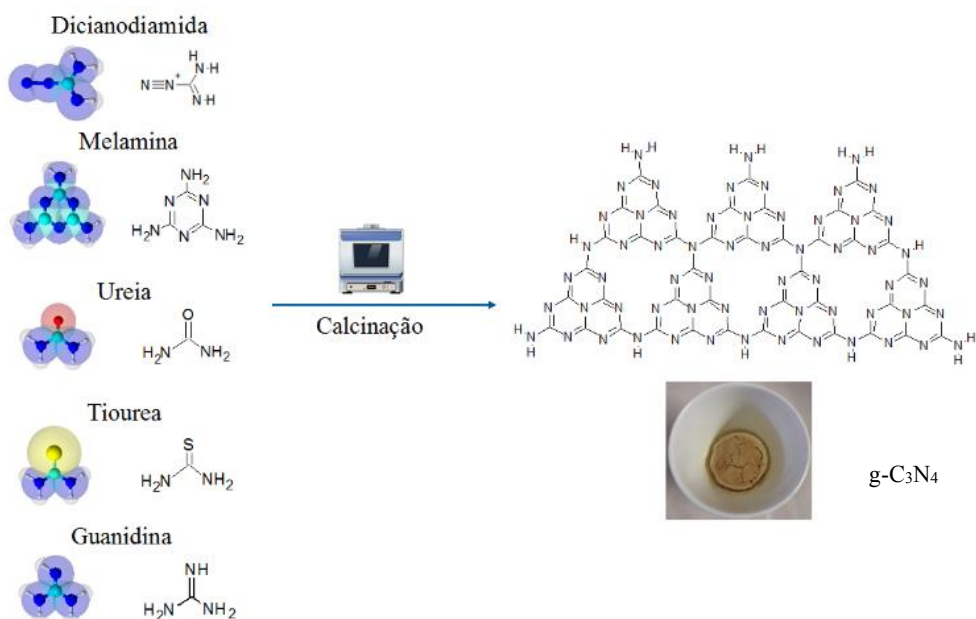
Figura 11 – Estrutura híbrida e estrutura π -conjugada da unidade tri-s-triazina de $g-C_3N_4$



Fonte: (BEZ, 2022)

O nitreto de carbono pode ser sintetizado por vários métodos de preparo, entretanto, a policondensação tem-se mostrado o método mais atraente devido a sua simplicidade e disponibilidade de precursores de baixo custo. A policondensação consiste no aquecimento (calcinação) controlado de precursores ricos em carbono e nitrogênio que formarão nitreto de carbono por condensação (figura 12) (ROSA, 2020; SANTOS, 2018).

Figura 12- Exemplos de precursores para síntese de $g-C_3N_4$



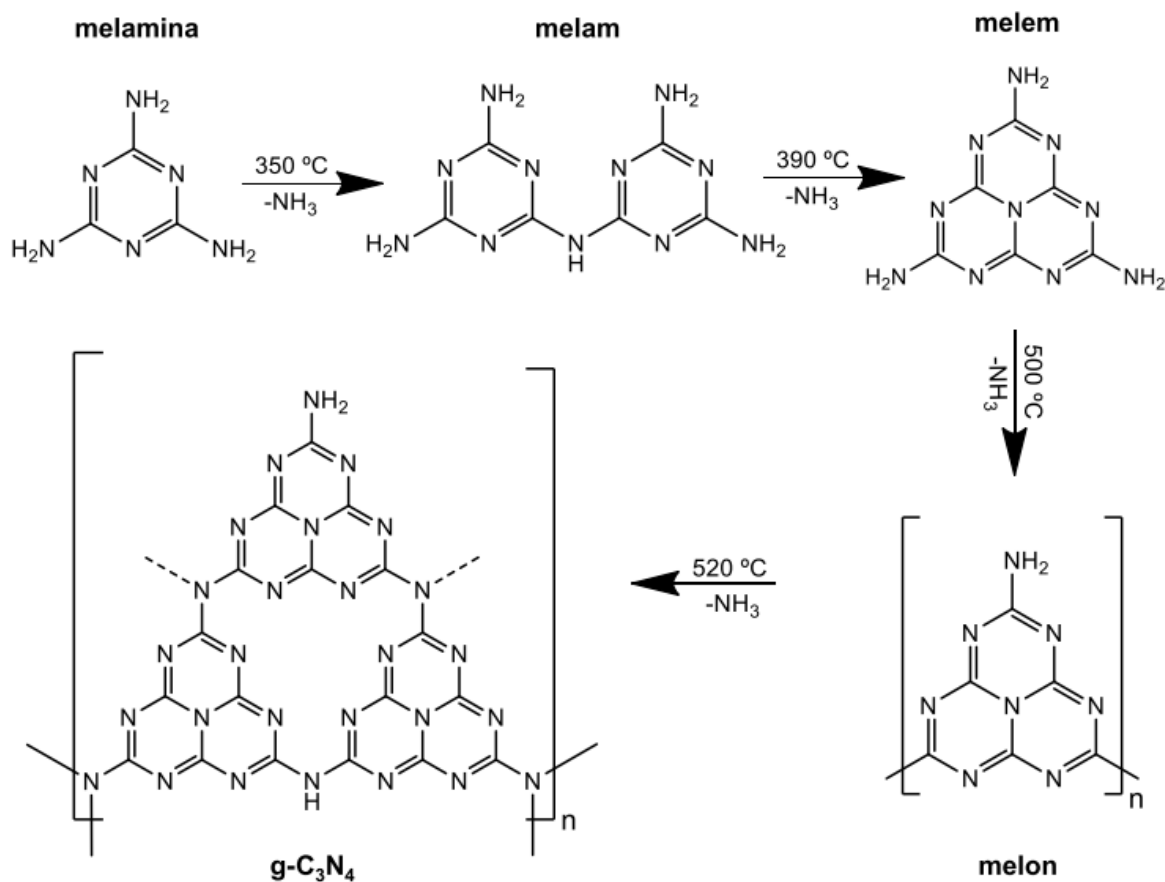
Fonte: (ROSA, 2020) adaptado

O nitreto de carbono grafitico obtido pelos métodos convencionais de síntese normalmente apresenta baixa cristalinidade devido à presença de defeitos em sua estrutura. Esses defeitos são formados durante a polimerização do material, quando surgem pequenas quantidades de hidrogênios que se concentram nos nitrogênios do polímero, dando origem a aminas primárias e secundárias. Além disso as camadas bidimensionais apresentam cadeias poliméricas em zigue-zague conectadas por ligações de hidrogênio (BEZ, 2022).

A obtenção de g-C₃N₄ por condensação térmica, utilizando melamina como precursor, pode levar a formação de diferentes espécies, de acordo com a temperatura. Quando o aquecimento atinge cerca de 350° C, a melamina sofre dimerização formando o melam. O aumento progressivo da temperatura até próximo de 390°C promove a condensação de moléculas de melam e melamina, formando o melem. Quando a temperatura atinge cerca de 500° C o melem se condensa em cadeias unidimensionais dando origem ao melon. Com a manutenção da temperatura entre 500 e 550°C acontece a junção entre moléculas de melon formando o polímero de g-C₃N₄, conforme ilustrado na figura 13 (ALVIM, 2018; BEZ, 2022; GONÇALVES, 2021).

Conforme relatado anteriormente, existe uma gigantesca quantidade de estudos relacionados ao g-C₃N₄, com aplicações em diversas áreas, inclusive como retardante de fogo para polímeros. Entretanto, ainda não foi registrada a aplicação desse material como retardante de fogo para combustíveis florestais. Sendo assim, esse trabalho propõe a síntese e caracterização de g-C₃N₄ a partir da calcinação de melamina, bem como sua aplicação como retardante de fogo para incêndios florestais.

Figura 13 – Obtenção de g-C₃N₄ pela policondensação térmica da melamina



Fonte: (BEZ, 2022)

4. Metodologia

Inicialmente, procedeu-se à síntese e caracterização de g-C₃N₄. Posteriormente, o material sintetizado foi aplicado em combustível vegetal e submetido a teste de queima. Por fim, foi feito um estudo da decomposição térmica de CN.

4.1. Materiais e reagentes

Os materiais e reagentes utilizados nesse trabalho foram: melamina (C₃H₆N₆) 99% de pureza (Sigma Aldrich), monofosfato de amônia (NH₄H₂PO₄) 98% (F. Maia), g-C₃N₄, balança de precisão, ultrasson, estufa, mufla, cadinho de alumina com tampa, espátula, feno de capim, leite de queima, maçarico portátil com controle manual de

chama, béqueres de 50 ml, 250 ml e 1000 ml, micropipeta com ponteiros, almofariz, pistilo, planilha excel.

4.2. Síntese de g-C₃N₄

A síntese de g-C₃N₄ foi realizada pelo método da policondensação térmica, onde 10,0 g de melamina (C₃H₆N₆) foram colocados em um cadinho de alumina com tampa e calcinados num forno de mufla a 550 °C, por 2 horas. Após resfriamento até temperatura ambiente, os aglomerados obtidos foram triturados, com almofariz e pistilo, até reduzirem-se a pó fino.

4.3. Caracterização de g-C₃N₄

A caracterização do material foi realizada com as técnicas de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IV), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e análise elementar (CHN).

As medidas de difração de raios X (DRX) foram obtidas com um instrumento Rigaku D/MAX 2400 com uma fonte de Cu ($\lambda = 1,54$ Å, K α ; 40,0 kV e 30,0 mA), varredura contínua de 5,0° a 80,0° 2 θ , com velocidade de 1,0000 grau/min e passo de amostragem de 0,0200 graus (ANTONIASSI, 2010).

A análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi realizada com um microscópio de quanta de modelo FEI em tensões de aceleração de 15-30 kV. A imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi obtida com um microscópio FEI Tecnai G2 com uma tensão de aceleração de 100 kV.

O espectro de infravermelho (FT-IV) com reflectância total atenuada (ATR) foi registrado em um espectrofotômetro “IR Prestige-21” da marca “Shimadzu” na região de 4000 a 400 cm⁻¹, resolução 4 cm⁻¹ e 40 varreduras.

A análise da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi realizada com uma fonte de raios-X de Al K α (1486,6 eV) e um analisador concêntrico hemisférico (CLAM2-VG Microtech).

A isoterma de absorção/dessorção de N_2 foi obtida a 77K, em um equipamento AUTOSORB-1 da Quantachrome Instruments. O tratamento dos dados foi realizado no software Quantachrome ASiQwin.

A composição química elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi determinada com um equipamento de análise térmica diferencial e elementar (CHN) 2400 Perkin-Elmer. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

4.4. Testes de queima

O estudo da retardância de fogo de g- C_3N_4 foi realizado por meio de testes de queima. Para isso, amostras de 10,0 g de combustível vegetal (feno de capim) foram tratadas com dispersões de CN em água destilada, em diferentes condições, sendo, posteriormente, submetidas à queima. Os testes foram divididos em três etapas.

Na primeira etapa, as amostras foram tratadas com diferentes quantidades de g- C_3N_4 . A proporção em massa de CN que mostrou melhor eficiência como retardante de fogo, nessa etapa, foi definida como padrão e utilizada nas etapas seguintes.

Na segunda etapa, g- C_3N_4 foi dispersado em diferentes volumes de água destilada e aplicado às amostras de combustível vegetal (CV), antes da queima.

Na terceira etapa, o combustível foi tratado com mistura de CN e $NH_4H_2PO_4$ (MAP) antes da queima. Nessa etapa, as amostras de CV foram submetidas a tratamentos com diferentes dispersões contendo a mesma quantidade de CN, porém com quantidades variadas de MAP.

Os parâmetros avaliados nos testes foram o tempo de queima e a massa de combustível residual. Os processos de preparo das amostras e os procedimentos dos testes de queima são descritos a seguir.

4.4.1. Preparo das amostras

Para a primeira etapa de testes (avaliação da quantidade de produto aplicado por parcela), amostras de CN foram pesadas e dispersadas em 10 ml de água destilada com sonicação em ultrassom. Em seguida essas dispersões foram

misturadas a amostras de CV (dentro de um recipiente plástico retangular) para aderência do material ao combustível.

As amostras de CV tratado foram levadas à estufa a 80°C, por 2 horas, juntamente com amostras de mesma massa de CV não tratado. Posteriormente, as amostras foram retiradas da estufa e dispostas no leito de combustão, aos pares (uma amostra tratada ao lado de uma não tratada), conforme figura 14.

As quantidades de CN utilizadas no tratamento de cada parcela de CV são descritas na tabela 1, juntamente com a percentagem em massa de CN em relação a massa CV.

Tabela 1 – Quantidades de CV (combustível vegetal) e CN (g-C₃N₄) utilizadas no tratamento das amostras para a primeira etapa de testes de queima

Teste	m _{CN} (g)	m _{CV} (g)	% de CN em relação a CV
1	0,10	10,00 g	1,0%
2	0,25	10,00 g	2,5%
3	0,50	10,00 g	5,0%

Para a segunda etapa de testes, que visava investigar a influência do volume de água utilizada para dispersão de CN sobre a retardância de fogo do composto, foram dispersados 0,5 g de g-C₃N₄ em diferentes proporções de H₂O (conforme tabela 2), com sonicação em ultrasson. As percentagens em massa de água utilizadas para dispersão de CN foram medidas em relação à massa do material combustível (tabela 2).

Tabela 2. Dispersão de CN (g-C₃N₄) em diferentes volumes de água

Teste	m _{CN} (g)	m _{CV} (g)	H ₂ O (ml)	% de H ₂ O em relação a CV
1	0,50	10,00 g	1,00	10,0%
2	0,50	10,00 g	2,00	20,0%
3	0,50	10,00 g	3,00	30,0%

Para essa etapa de testes, amostras (10,0 g cada) de CV foram previamente pesadas e levadas à estufa a 80°C por 15 horas. Após secagem, as amostras foram retiradas da estufa e tratadas aos pares, de forma que uma delas recebesse dispersão

de CN em H₂O e a outra amostra (controle) fosse tratada com mesmo volume de água pura. Esses pares de amostras foram dispostos em um leito de combustão (uma amostra tratada com dispersão de CN ao lado de uma amostra controle, tratada com água pura) para os testes de queima, conforme fig. 14.

Para o teste 3 (variação da percentagem em massa de MAP), alíquotas de 0,50 g de CN foram dispersadas em 10,0 ml de água destilada, juntamente com diferentes massas de MAP (conforme tabela 3), com sonicação em ultrasson.

Em seguida as dispersões foram misturadas às amostras de CV (10,0 g pesados previamente) para aderência do material ao combustível. As amostras de CV tratadas foram levadas à estufa a 80°C, por 2 horas, juntamente com amostras de CV não tratadas. Posteriormente, as amostras foram retiradas da estufa e dispostas, aos pares (amostra tratada ao lado de amostra não tratada), no leito de combustão, conforme figura 14.

As massas de CN e MAP aplicadas ao combustível em cada teste de queima são mostradas na tabela 3, juntamente com percentagem em massa de MAP, em relação à massa da amostra de combustível.

Tabela 3 – Teste da retardância de fogo da mistura de CN (g-C₃N₄) e diferentes proporções em massa de MAP (NH₄H₂PO₄)

Amostra	m _{CN} (g)	m _{MC} (g)	m _{MAP} (g)	% de MAP em relação a MC
1	0,50	10,0 g	0,010	0,1%
2	0,50	10,0 g	0,050	0,5%
3	0,50	10,0 g	0,100	1,0%
4	0,50	10,0 g	0,200	2,0%

4.4.2. Testes de queima

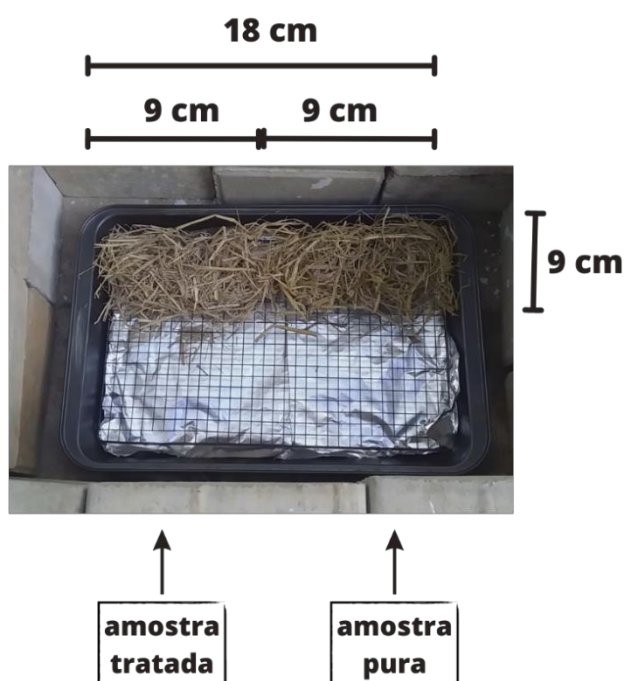
Os testes de queima foram realizados em um leito de combustão de 18 cm de comprimento e 9 cm de largura. Em cada teste, a amostra controle, formada por CV puro (sem tratamento) foi colocada à direita do leito e a amostra tratada foi colocada à esquerda, conforme figura 14.

Os experimentos consistiram em acender a largura total do leito combustível retangular a fim de observar a propagação da frente de chama, sem inclinação. A linha

de fogo foi acesa na extremidade da parcela sem o produto, e o fogo se propagou em direção à parcela onde o produto foi aplicado. Os testes foram realizados a céu aberto e com proteção de paredes de tijolo em torno do leito de combustão, para reduzir a interferência do vento.

Os experimentos foram filmados e os vídeos analisados, com o intuito de tornar a coleta de dados mais precisa. Os dados obtidos sobre os tempos de queima e as massas residuais foram armazenados numa planilha excel.

Figura 14 – Leito de combustão montado para o teste de queima



A massa de combustível residual (quantidade de combustível que não foi queimado pelo fogo) foi utilizada como um dos parâmetros para medir a redução da combustão. O aumento de massa residual, causado pela ação de CN, foi calculado dividindo-se a massa residual da parcela tratada pela massa residual da parcela não tratada, conforme a equação:

$$Amr = \frac{mrCT}{mrCNT}$$

Onde:

Amr = aumento de massa residual

mrCT= massa residual do combustível tratado

mrCnT = massa residual do combustível não tratado

O tempo de queima também foi utilizado para medir a redução da combustão. O aumento do tempo de queima foi calculado dividindo-se o tempo de queima da parcela tratada pelo tempo de queima da parcela não tratada, de acordo com a fórmula abaixo:

$$A_{tq} = \frac{tqCT}{tqCnT}$$

Onde:

A_{tq} = Aumento do tempo de queima

$tqCT$ = tempo de queima do combustível tratado

$tqCNT$ = tempo de queima do combustível não tratado

4.5. Estudo da decomposição térmica e do mecanismo de retardância de fogo de g-C₃N₄

O estudo da decomposição térmica e do mecanismo de retardância de fogo de CN foi realizado, com a utilização das técnicas de análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IV).

O material foi analisado por TG em atmosfera de ar e em atmosfera de nitrogênio, em um instrumento Shimadzu DTG-60H, operando de temperatura ambiente até 800 °C, a uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min e um fluxo de gás de 50 ml/min.

A espectroscopia de FT-IV foi utilizada para investigar as variações na composição química do material em função da temperatura de aquecimento. Para isso, três amostras de CN foram calcinadas em forno mufla, por duas horas, em cadinho aberto, a temperaturas de 200, 350 e 400°C, respectivamente. Essas amostras foram analisadas por FT-IV juntamente com uma amostra de CN puro, sem calcinação. Os espectros de infravermelho (FTIR) com reflectância total atenuada (ATR) foram registrados em um espectrofotômetro “IR Prestige-21” da marca “Shimadzu” na região de 4000 a 400 cm⁻¹, resolução 4 cm⁻¹ e 40 varreduras.

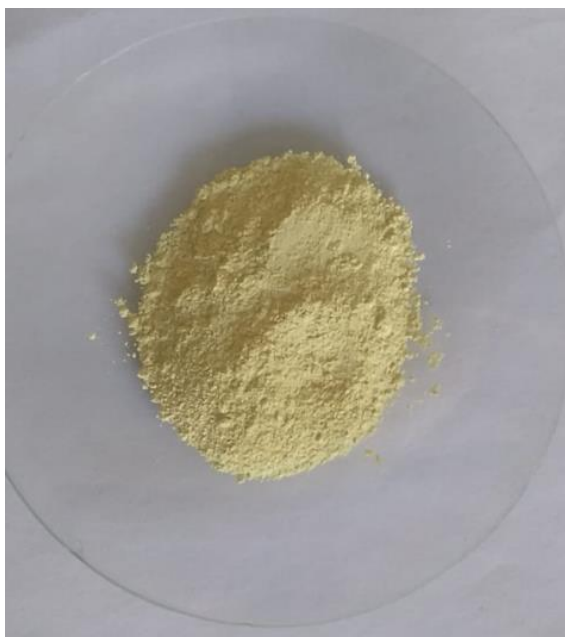
5. Resultados e Discussão

Nessa seção são apresentados os resultados da síntese e caracterização de CN. São mostrados também, os resultados dos testes de queima, assim como a análise da decomposição térmica do material.

5.1. Síntese de g-C₃N₄

A síntese do material foi realizada com sucesso. O produto obtido da calcinação foi triturado com almofariz e pistilo, apresentando uma aparência de pó amarelado, conforme ilustrado na figura 15.

Figura 15 –Amostra de g-C₃N₄ sintetizado



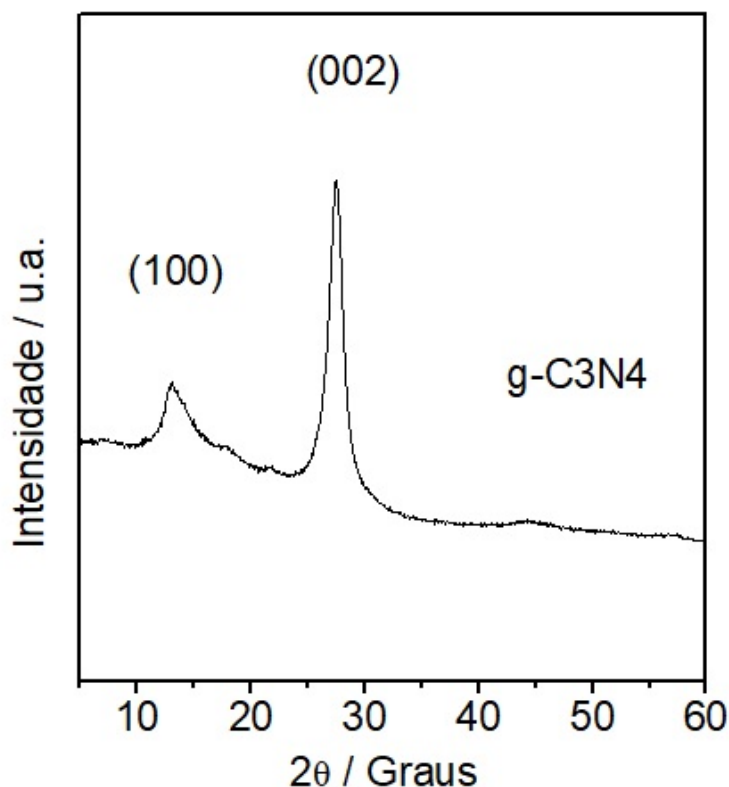
5.2. Caracterização de g-C₃N₄

A caracterização de CN foi realizada por meio das análises de DRX, SEM, TEM, FT-IV, XPS, isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e CHN.

Inicialmente, g-C₃N₄ foi analisado por DRX para confirmação da estrutura cristalina e os resultados da difratometria podem ser observados na figura 16. O difratograma apresentou os dois picos típicos de nitreto de carbono grafítico (2 θ $\approx$ 13.1° e 27.4°). O pico de difração em 13,1° corresponde ao plano 100 e pode ser

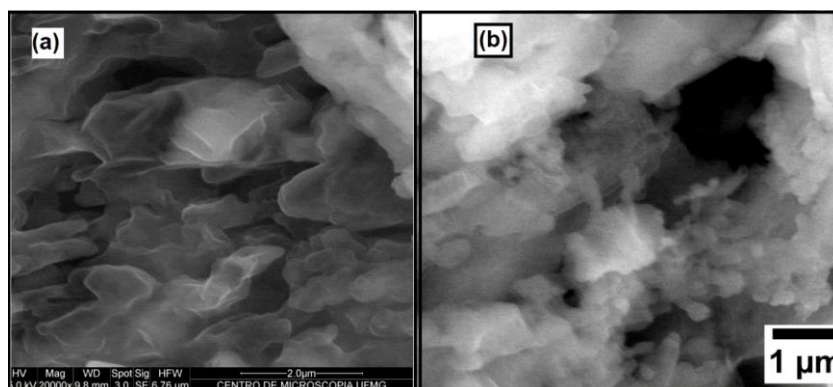
atribuído ao empacotamento estrutural das unidades de heptazina no plano. E o pico de maior intensidade, em $27,4^\circ$, refere-se ao plano 002 e corresponde ao empilhamento dos planos formados pelas unidades de tris-s-triazina, com uma distância entre camadas de 0,325 nm (ALVIM, 2018; ANTONIASSI, 2010; BICALHO et al., 2017; ROSA, 2020).

Figura 16 – Padrão DRX para g-C₃N₄



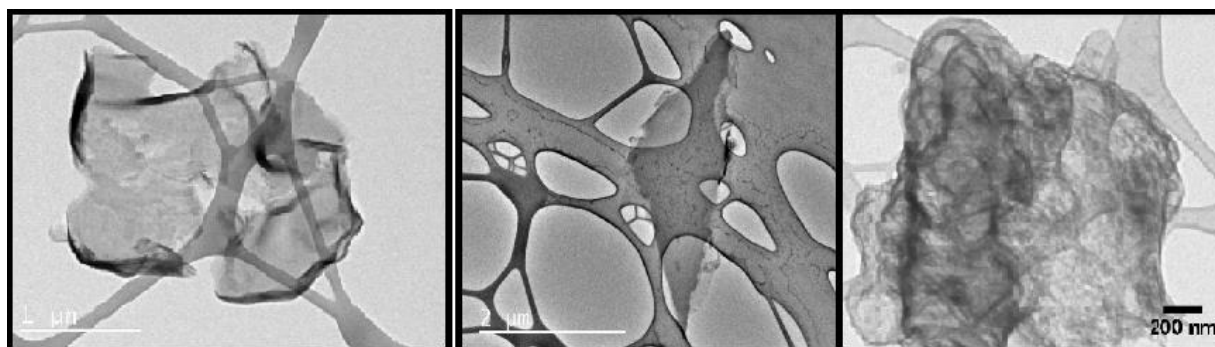
A morfologia do material sintetizado foi determinada por SEM e TEM. A figura 17 (a) mostra a imagem obtida por SEM de g-C₃N₄, com uma estrutura típica de folhas em camadas finas, formando planos ondulados e de aspecto poroso. A figura 17 (b) também mostra uma imagem de SEM do material. Pode-se observar que o nitreto de carbono grafítico possui um aspecto desordenado, que é formado pela aglomeração das estruturas, com presença de poros. Esses poros são resultantes das bolhas de gás NH₃, produzidas durante o processo de calcinação (ALVIM, 2018; NIU et al., 2012; ROSA, 2020).

Figura 17 – Imagens SEM da estrutura de g-C₃N₄



A figura 18 mostra as imagens obtidas por TEM para g-C₃N₄ em três diferentes resoluções. Pode-se observar que o material possui estrutura lamelar de espessura fina, quase transparente, com bordas curvas e regiões mais escuras devido às dobras das folhas (ALVIM, 2018; MEDEIROS, 2017).

Figura 18- Imagens obtidas por TEM para g-C₃N₄



O espectro de absorção na região do infravermelho (FT-IR) do material sintetizado é exibido na figura 19, evidenciando a presença de bandas características de nitretos de carbono. Observa-se a ocorrência de bandas próprias de tris-s-triazina em 806 e 889 cm⁻¹, que podem ser atribuídas aos modos de estiramento dos anéis e deformação do retículo, respectivamente. Além disso, as bandas de 1239 a 1629 cm⁻¹ correspondem aos modos de estiramento característicos das ligações C-N heterocíclica, com as bandas em 1456 e 1629 cm⁻¹ correspondendo às ligações C-N e C=N das unidades de heptazina, respectivamente. A formação de dimelem (correspondente a conexão entre duas moléculas de melem) pode ser identificada pelas bandas em 1239, 1320 e 1408 cm⁻¹, pois esses modos são atribuídos aos modos vibracionais das unidades trigonais conectadas por ligações N(-C)-C ou C-NH-C

(condensação parcial). Por fim, a banda alargada na região de 3000 a 3400 cm^{-1} corresponde aos modos de estiramento N-H de grupos amino terminal não condensados, tais como grupos $-\text{NH}_2$ ou $=\text{NH}$ (grupos $-\text{NH}_2$ ou $=\text{NH}$) (ALVIM, 2018; BEZ, 2022; BICALHO et al., 2017; MEDEIROS, 2017; NIU et al., 2012; OLIVEIRA, 2022).

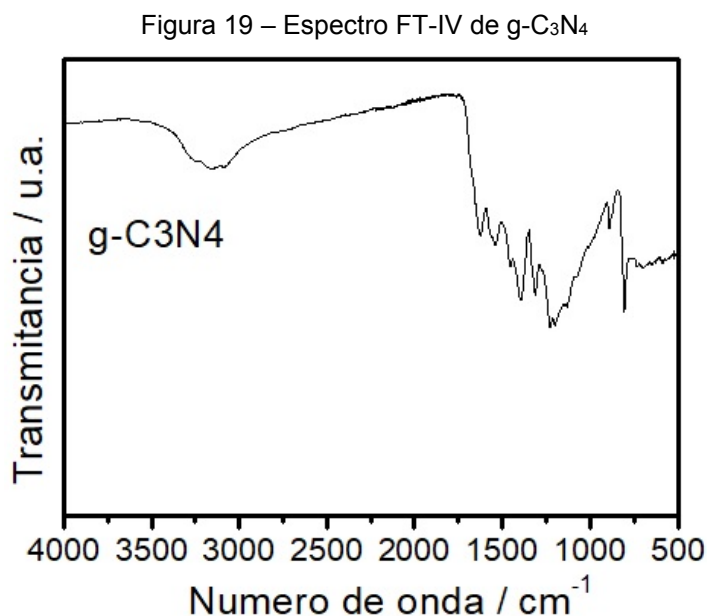


Tabela 4 – Bandas observadas no espectro de FT-IV e modos vibracionais correspondentes

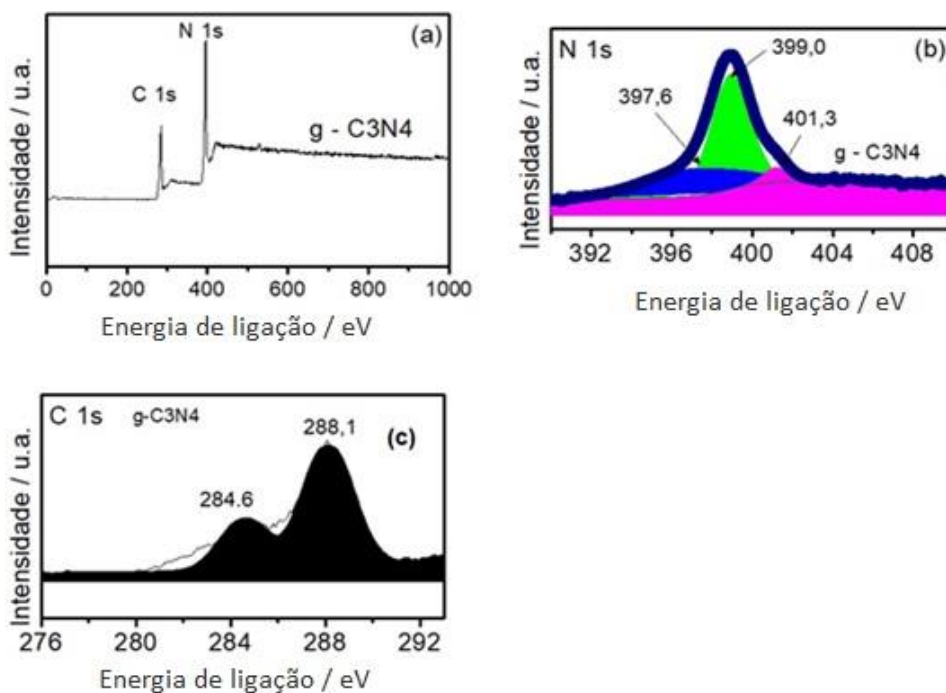
Bandas	Modos vibracionais
806 cm^{-1}	estiramento dos anéis de tris-s-triazina
889 cm^{-1}	deformação do retículo de tris-s-triazina
1239 a 1629 cm^{-1}	estiramento de ligações C-N heterocíclicas
1456 cm^{-1}	estiramento de ligação C-N de unidades de tris-s-triazina
1629 cm^{-1}	estiramento de ligação C=N de unidades de tris-s-triazina
1239, 1320 e 1408 cm^{-1}	estiramentos vibracionais de unidades trigonais conectadas por ligações N(-C)-C ou C-NH-C (condensação parcial)
3000 a 3400 cm^{-1}	estiramento de grupos $-\text{NH}_2$ ou $=\text{NH}$

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi utilizada para determinar a composição química superficial do material sintetizado e os resultados podem ser observados na figura 20. O espectro completo para a amostra (figura 20 (a)) apresenta dois picos finos, o primeiro em energia de ligação de 284,5 eV, correspondente ao elemento carbono e o segundo em 395,5 eV, associado ao nitrogênio.

O espectro específico de N 1s para o material sintetizado pode ser observado na figura 20 (b). São evidenciados três picos principais. Um em 397,6 eV, correspondente às ligações sp^2 (C-N=C) dos átomos de nitrogênio nos anéis aromáticos. O segundo, em 399,0 eV, indicando a presença de átomos de nitrogênios terciários ligados a átomos de carbono na forma de N-(C)₃ ou secundários (H-N-(C)₂). Aparece ainda o terceiro pico, em 401,3 eV, evidenciando a presença de grupos -NH₂ ou NH.

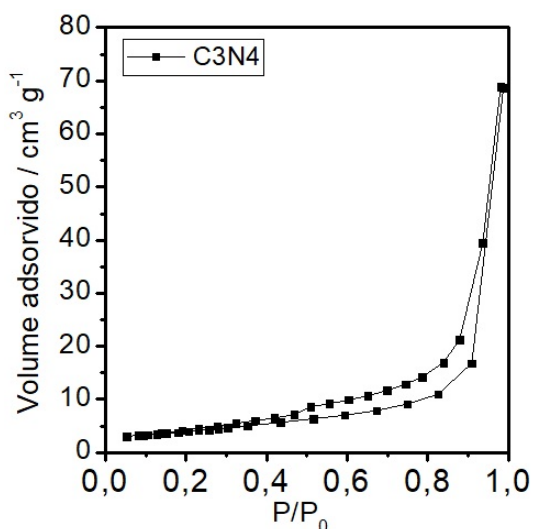
A figura 20 (c) mostra o espectro específico de C 1s. Podem ser observados dois picos que estão associados aos dois tipos de carbono existentes no composto. O pico em 284,6 eV pode ser atribuído às ligações sp^2 (C=C) e o outro pico, em 288,1 eV, é referente às ligações N-C=N (ALVIM, 2018).

Figura 20 – Espectros de XPS para a amostra de g-C₃N₄. (a) Espectro completo (b) espectro de alta resolução do N 1s, (c) espectro de alta resolução do C 1s



A isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para o material sintetizado foi obtida a 77K e o resultado pode ser visto na figura 21. Observa-se que a isoterma é do tipo IV, indicando que o material é um sólido mesoporoso. A histerese é do tipo H3, típica de poros com formato de cunhas, cones ou placas paralelas.

Figura 21 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K para g-C₃N₄



A composição elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi determinada por análise elementar (CHN), sendo os resultados apresentados na tabela 5. A razão atômica C/N foi de aproximadamente 0,60, um valor abaixo do teórico para o g-C₃N₄ que é de 0,75. Essa proporção indica que a estrutura possui alta quantidade de nitrogênio proveniente da polimerização incompleta dos grupos amino.

Tabela 5 – Análise Elementar (CHN) de g-C₃N₄

Amostra	Análise Elementar			
	C	H	N	C/N
	(% massa)	(% massa)	(% massa)	(atômico)
g-C ₃ N ₄	24,75	2,77	47,68	0,60

5.3. Testes de queima

Os testes de queima confirmaram que g-C₃N₄ conferiu propriedades de retardância de fogo ao combustível vegetal. A eficácia da retardância de fogo de CN

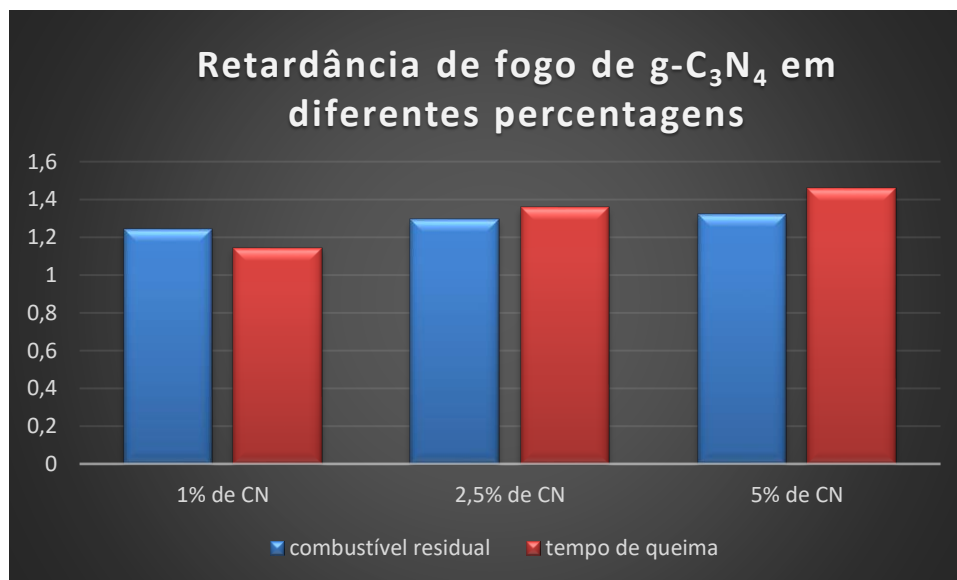
foi medida em função do aumento do tempo de queima e aumento da massa de combustível residual.

A seguir, são mostrados os resultados dos testes de queima, nas três etapas: avaliação da quantidade de produto aplicada por parcela, avaliação da quantidade de água para dispersão de CN e estudo da retardância de fogo da mistura de CN e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (MAP)

5.3.1. Etapa 1 – avaliação da quantidade de produto aplicado por amostra

Nessa primeira etapa de testes, diferentes quantidades de CN foram aplicadas às amostras de combustível, antes da queima. Essas quantidades foram medidas em percentagem em massa de CN (1%, 2,5% e 5%) em relação a massa do combustível vegetal. A figura 22 mostra a eficiência de retardância de fogo em função da percentagem de CN aplicada ao combustível. Percebe-se que houve variação no tempo de queima e na massa de combustível residual em função das diferentes percentagens de CN aplicadas.

Figura 22 – Teste de aplicação de diferentes quantidades de CN ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) ao combustível



A massa residual da amostra tratada com 1% de CN foi da ordem de 1,25 vezes maior que a massa da amostra não tratada. O tempo de queima da amostra tratada foi 1,15 vezes maior que o tempo de queima da amostra não tratada.

A amostra que recebeu tratamento com a dispersão de 2,5% de CN apresentou massa residual da ordem de 1,29 vezes maior e tempo de queima 1,36 vezes maior, em relação à amostra não tratada.

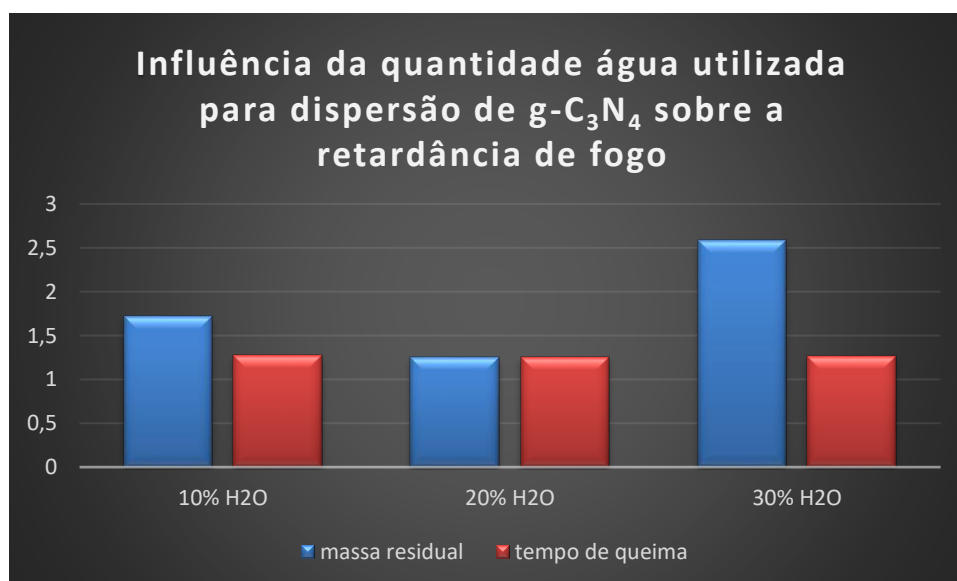
A amostra tratada com 5% de CN apresentou massa residual 1,32 vezes maior e tempo de queima da ordem de 1,46 vezes maior, em comparação com a massa residual e o tempo de queima da amostra não tratada, respectivamente.

Pode-se observar que, de modo geral, o aumento da percentagem g-C₃N₄ melhorou a eficácia da retardância de fogo, tornando a queima mais lenta e aumentando a massa residual. A percentagem em massa de CN que demonstrou melhor efeito retardante foi de 5% do produto, em relação à massa da amostra combustível. Além disso, nota-se que o aumento do tempo de queima foi maior do que o aumento da massa residual.

5.3.2. Etapa 2 – Estudo da quantidade de água utilizada para dispersão de g-C₃N₄

Nessa etapa de testes, foram dispersados 5% em massa de CN (quantidade que apresentou melhor resultado no ensaio anterior) em volumes de 1, 2 e 3 ml de água destilada. Estes volumes de água corresponderam a proporções de 10%, 20% e 30% da massa do combustível, respectivamente. As dispersões foram aplicadas ao combustível antes da queima. A figura 23 mostra a relação entre a quantidade de água utilizada para dispersão de CN e o aumento do tempo de queima e da massa residual.

Figura 23- Teste da dispersão de g-C₃N₄ em diferentes quantidades de água



Observa-se que amostra tratada com o retardante dispersado em de 10% de água apresentou massa de combustível residual da ordem de 1,72 vezes maior que a amostra controle, umedecida com 10% de água pura. O tempo de queima da amostra tratada foi 1,27 vezes maior do que o da amostra controle.

A amostra tratada com retardante disperso em 20% de água apresentou massa residual e tempo de queima da ordem de 1,25 vezes maior que a amostra não tratada.

A amostra tratada com o retardante dispersado em 30% de água, por sua vez, apresentou massa residual da ordem de 2,58 vezes maior e tempo de queima 1,26 vezes maior do que a amostra umedecida com 30% de água pura. As chamas da amostra tratada se apagaram e a combustão incandescente continuou consumindo o combustível com formação de fumaça. A presença de combustão incandescente em detrimento da combustão fumegante é uma evidência de que ocorreu diminuição da velocidade e da temperatura de combustão (LIODAKIS; VORISIS; AGIOVLASITIS, 2006). Em uma das repetições do teste, a linha de fogo da amostra tratada se apagou antes de queimar todo o combustível, evidenciando também o efeito supressor de fogo, nas condições testadas.

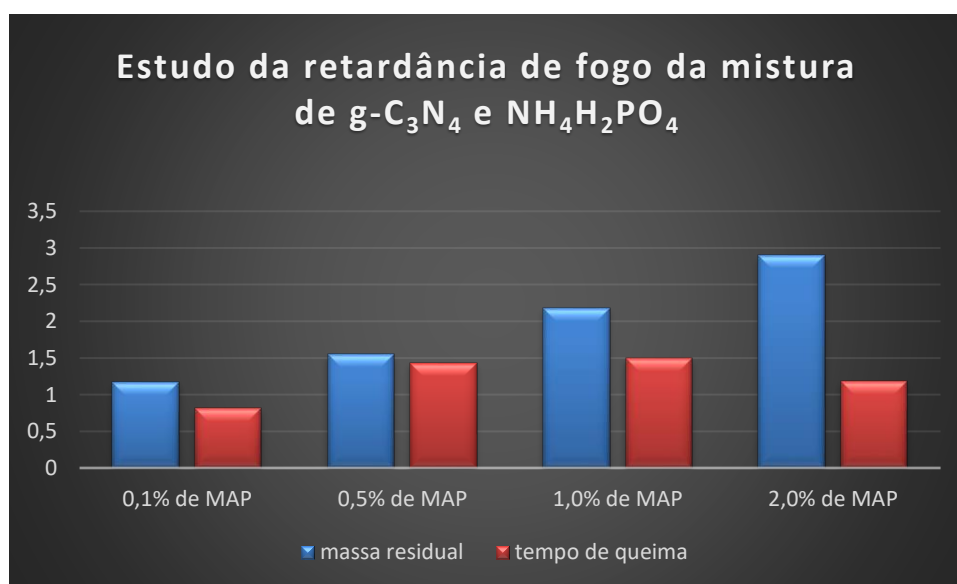
De maneira geral, constatou-se que não houve grandes variações no tempo de queima em função dos diferentes volumes de água utilizados. No entanto, a massa residual apresentou grandes diferenças entre as amostras. Pode-se observar que a amostra tratada com CN dispersado em 30% de água apresentou aumento na massa residual bem superior à amostra tratada com a dispersão de CN em 10% de água, cerca de 1,5 vezes maior, porém o aumento no tempo de queima das duas amostras, foi bem parecido.

Em resumo, pode-se afirmar que houve variação significativa na massa residual em função da quantidade de água utilizada, enquanto o tempo de queima não sofreu grandes alterações. Esses resultados sugerem que o aumento do tempo de queima está intimamente relacionado à capacidade de retardância de fogo de g-C₃N₄, uma vez que a quantidade de CN utilizada nas diferentes amostras foi igual.

5.3.3. Etapa 3 – Eficácia de retardância da mistura de CN e MAP

Nessa última etapa de testes, as amostras combustíveis foram tratadas com dispersões de CN e MAP em água. A percentagem em massa de CN foi mantida fixa em 5%, enquanto a percentagem de MAP foi variada em 0,1%, 0,5, 1,0 e 2,0%, conforme figura 24. Tais percentagens foram determinadas em relação a massa de combustível vegetal.

Figura 24 – Eficácia de retardância de fogo da mistura de 5% em massa de CN($\text{g-C}_3\text{N}_4$) e diferentes percentagens de MAP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)



A massa residual da parcela tratada com 5% de CN e 0,1% de MAP foi 1,17 vezes maior que a massa residual da parcela não tratada. O tempo de queima da mesma parcela tratada foi menor que o da parcela não tratada, da ordem de 0,81 vezes. Um fator marcante, que pode ter interferido nessa variável, foi a velocidade do vento, que alterou bastante durante os testes.

A amostra tratada com 5% de CN e 0,5% de MAP apresentou massa residual da ordem de 1,54 vezes maior e tempo de queima 1,43 vezes maior que a amostra não tratada.

A parcela que recebeu tratamento de 5% de CN e 1,0% de MAP obteve massa residual 2,2 vezes maior e tempo de queima 1,5 vezes maior que a parcela não tratada.

A massa residual da amostra tratada com 5% de CN e 2,0% de MAP foi 2,9 vezes maior e o tempo de queima foi 1,18 vezes maior que os mesmos dados da amostra não tratada.

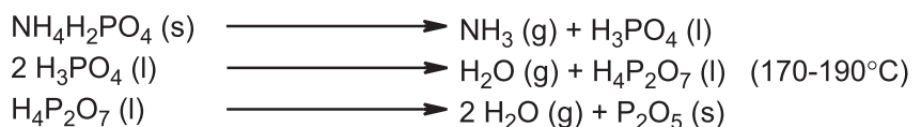
Observou-se, de modo geral, que houve aumento na massa de combustível residual e no tempo de queima, sendo que esse crescimento foi diretamente proporcional ao aumento da percentagem de MAP na mistura. O tempo de queima da amostra tratada com 2% de MAP foi reduzido devido à supressão do fogo em uma das repetições do teste, interrompendo o processo de combustão antes que todo o combustível pudesse queimar por completo.

Entretanto, nota-se que o aumento da percentagem de MAP na mistura causou aumentos mais relevantes na massa residual do que no tempo de queima. A massa residual aumentou proporcionalmente ao aumento da percentagem de MAP, enquanto o tempo de queima variou muito pouco. Esse efeito é mais visível quando se compara as amostras tratadas com 0,5% e 1,0% de MAP. Percebe-se que a massa residual da amostra tratada com 1,0% do produto teve um aumento mais expressivo do que a massa residual da amostra tratada com 0,5%. Por outro lado, o aumento no tempo de queima das duas amostras foi bem parecido.

Esses dados indicam que MAP interferiu no processo de pirólise do material vegetal, promovendo a formação de carvão em detrimento de gases inflamáveis. Ademais, pode-se deduzir que CN atuou por caminhos que levaram, principalmente, ao aumento do tempo de queima, reafirmando as observações feitas nos testes das etapas anteriores.

Os mecanismos de retardamento de fogo de MAP podem ser explicados com base nos seus produtos de decomposição.

Durante o aquecimento, MAP se decompõe de acordo com o esquema abaixo:



Os ácidos produzidos na decomposição de MAP catalisam reações de desidratação no combustível vegetal, liberando água e, conseqüentemente, promovendo resfriamento. Esse resfriamento altera o processo de pirólise do CV, favorecendo a formação de espécies como H₂O, CO₂ e carvão, às expensas de gases inflamáveis. O processo de carbonização (formação de carvão) cria uma barreira física que retarda a propagação de calor, dificulta a entrada de oxigênio e impede a liberação

de gases inflamáveis provenientes do combustível. Alguns estudos apontam para a importância da formação de carvão para a retardância de fogo (ÀGUEDA; PASTOR; PLANAS, 2008; DASARI et al., 2013). Além disso, a decomposição térmica do fosfato gera radicais livres $PO\bullet$, que agem capturando os radicais $OH\bullet$ e $H\bullet$ presentes na chama, inibindo as reações em cadeia (NIU et al., 2012).

5.4. Estudo da decomposição térmica e do mecanismo de retardamento de fogo de g- C_3N_4

5.4.1. Estabilidade térmica e decomposição de g- C_3N_4

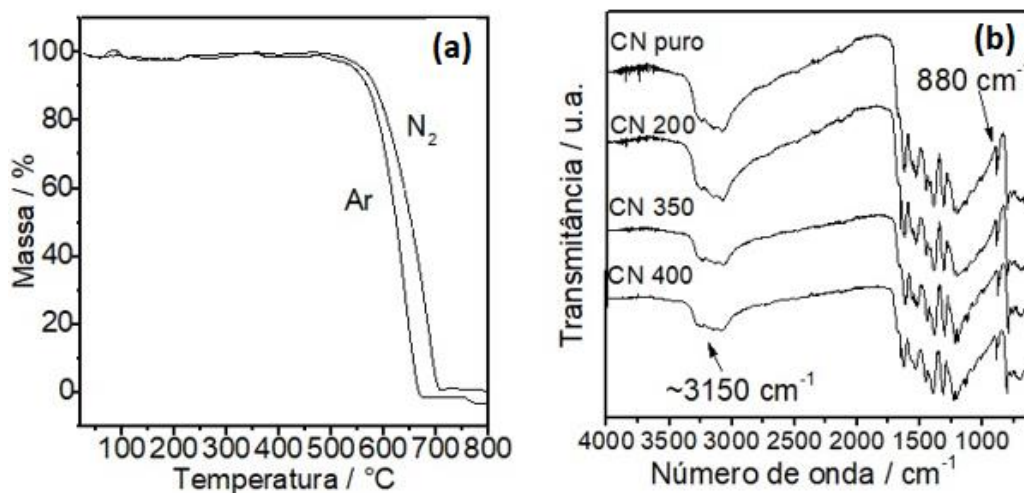
A estabilidade térmica e o processo de decomposição térmica de CN foram estudados por análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IV). Essas análises permitiram investigar as alterações na estrutura química de g- C_3N_4 em função da temperatura de aquecimento.

Os perfis de TG de g- C_3N_4 versus temperatura, sob condições de ar e N_2 , são mostrados na fig. 25 a. Pode-se observar que a decomposição de g- C_3N_4 ocorre entre 540 e 700 °C, atingindo sua taxa de perda de massa máxima em 640 °C, em atmosfera de ar e 670°C em N_2 . Esses dados confirmam a alta resistência térmica do composto. Não houve formação de resíduo sólido, em atmosfera de ar, indicando que CN foi totalmente decomposto em gases, conforme descrito na literatura (SHI et al., 2019). Entretanto, em atmosfera de N_2 houve formação de pequena quantidade de resíduo sólido. É possível observar também que ocorrem pequenas perdas de massa em temperaturas próximas de 100° C, que podem ser referentes a perda de moléculas de água adsorvidas na superfície do material (ALVIM, 2018; GONÇALVES, 2021; LI et al., 2021; ZHANG et al., 2018).

A composição química de CN durante o aquecimento foi monitorada com análise de FT-IV. Para isso, amostras de g- C_3N_4 foram aquecidas a temperaturas de 200, 350 e 400°C, em forno mufla, de modo que os materiais obtidos foram caracterizados por infravermelho. Os espectros de infravermelho (FT-IV), normalizados com relação ao sinal em $\approx 805\text{ cm}^{-1}$, são mostrados na figura 25 b. Pode-se observar que todas as amostras (CN puro e aquecido às temperaturas de 200, 350

e 400°C) apresentam um pico característico do anel heptazina, por volta de 880 cm^{-1} . Possuem também uma banda larga em torno de 3150 cm^{-1} , que é referente ao alongamento N-H de grupos amino terminais, não condensados. Além disso, os espectros apresentam bandas na região de 1100 e 1800 cm^{-1} , que são atribuídas às aminas terciária e secundária C–N(–C)–C e C–NH–C, presentes na estrutura (ALVIM, 2018; BICALHO et al., 2017; GONÇALVES, 2021; NIU et al., 2012). Em suma, esses dados indicam que as unidades poliméricas de heptazina se mantiveram intactas diante da exposição às temperaturas estudadas, confirmando então, a alta estabilidade térmica do composto.

Figura 25– Estudo da decomposição térmica de g- C_3N_4 (CN). (a) TG de CN em atmosfera de ar e de N_2 . (b) FT-IV de CN puro e calcinado a temperaturas de 200, 350 e 400°C.



Entretanto, podemos observar que a banda em aproximadamente 3150 cm^{-1} , referente ao estiramento N-H de grupos amino não condensados, torna-se menos intensa em maiores temperaturas de calcinação, evidenciando a possível perda de aminas terminais defeituosas que podem ter formado gases como NH_3 , conforme descrito na literatura (LI et al., 2021).

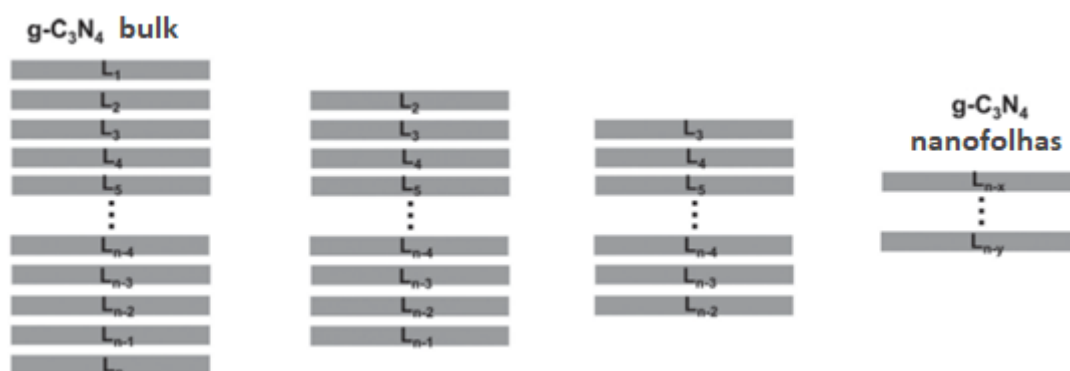
Pode-se observar também que as bandas entre 1100 e 1800 cm^{-1} , atribuídas aos modos vibracionais das unidades C–N(–C)–C, C–NH–C e C=N tornam-se mais nítidas, provavelmente devido ao empacotamento mais ordenado das folhas de CN. Foi relatado em outros estudos que as folhas de g- C_3N_4 são onduladas, porém, durante o aquecimento, vão se tornando planares, ao mesmo tempo em que ocorre o

encurtamento da distância entre elas, levando a um empacotamento mais denso (GROENEWOLT; ANTONIETTI, 2005; LOTSCH et al., 2007; NIU et al., 2012).

5.4.2. Mecanismo de retardância de fogo de g-C₃N₄

A decomposição térmica de CN foi estudada por Nil et al. (2012). Em seu trabalho, ele percebeu que, durante a queima de g-C₃N₄, as interações do tipo ligações de hidrogênio que existem entre as cadeias poliméricas do material são rompidas por oxirredução, fazendo com que as folhas sejam queimadas camada por camada, de modo que a espessura de CN diminui gradativamente, conforme demonstrado na figura 26.

Figura 26 – Representação da queima gradual das folhas de g-C₃N₄, com diminuição da espessura do composto



Fonte: (NIU et al., 2012) adaptado

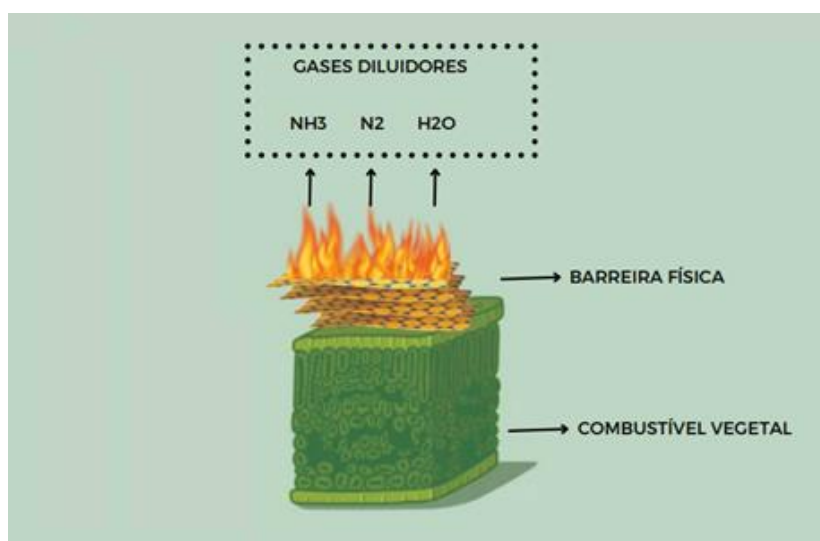
Pesquisas sobre a utilização de CN em compósitos retardantes de fogo para polímeros indicam que CN pode formar uma barreira física, capaz de retardar a transferência de calor e a difusão de gases (LI et al., 2021; SHI et al., 2019). De acordo com YU et al. (2016) o mecanismo de retardância de chama para materiais bidimensionais em camadas é o chamado efeito "caminho tortuoso" das nanofolhas, que pode inibir a rápida transferência de calor, além de retardar a mobilidade de oxigênio e a liberação de gases de pirólise durante a combustão. Além disso, a porosidade do material também é uma propriedade que oferece resistência ao transporte de calor e massa, reforçando as características de blindagem térmica, consumo de calor e o bloqueio de gases (OLIVEIRA; KAVIANY, 2001; SUN et al.,

2019). Sendo assim, a estrutura termicamente estável de g-C₃N₄, composta por camadas bidimensionais nanométricas, ricas em mesoporos, pode formar uma barreira física que exerce o efeito de labirinto, retardando a troca de calor entre os meios interno e externo, além de reduzir a mobilidade de gases inflamáveis e oxigênio (DU et al., 2022; LI et al., 2021).

Por outro lado, a literatura mostra que compostos com alto teor de nitrogênio possuem potencial para serem usados como retardantes de fogo, pois o N pode exercer o efeito de diluição ao liberar gases não combustíveis. Estudos sobre a decomposição térmica de compósitos contendo CN constataram a emissão de gases diluidores provenientes da decomposição térmica do material, como N₂, NH₃ e H₂O (LI et al., 2021; SHI et al., 2019).

Logo, é razoável concluir que o mecanismo de retardância de fogo de g-C₃N₄ ocorre por dois caminhos simultâneos: pela formação de barreira física e pela liberação de gases diluidores (figura 27). De forma que, durante o processo de combustão, CN forma uma barreira física na superfície do combustível vegetal, retardando a propagação de calor e reduzindo a permeação de oxigênio, bem como o escape de gases inflamáveis. Concomitantemente, à medida que as camadas superiores do material são gradualmente consumidas pelo fogo, ocorre a liberação de gases inertes, como N₂, NH₃ e H₂O adsorvidos na superfície de CN. Essa liberação de gases contribui para a diluição da mistura gasosa, resultando na diminuição da concentração de gases combustíveis.

Figura 27 – Diagrama do mecanismo de retardância de fogo de g-C₃N₄ em combustível vegetal



6. Conclusões

O material g-C₃N₄ foi sintetizado com sucesso pelo método de policondensação térmica de melamina. Esse material foi caracterizado e aplicado como retardante de fogo em combustível vegetal (feno de capim). A capacidade de retardamento de fogo de CN foi comprovada com testes de queima. Por fim, a decomposição térmica do material foi estudada, dando origem a uma proposta de mecanismo para o retardamento de fogo de CN.

A caracterização comprovou a síntese de g-C₃N₄. A análise de DRX confirmou a estrutura cristalina do composto formada por átomos de carbono e nitrogênio. As imagens de TEM e SEM mostraram que o material possui estrutura lamelar e porosa. O espectro de FT-IV identificou a presença de estruturas de ressonância, formadas por carbono e nitrogênio, com a presença de grupos amino não condensados. Esse espectro também mostrou uma banda típica de anel heptazina, confirmando a polimerização do material. Os espectros de XPS confirmaram a composição química da substância, formada por átomos de carbono e nitrogênio, também evidenciaram a presença de átomos de hidrogênio, indicando existência de defeitos na estrutura cristalina, provenientes da polimerização incompleta. A isoterma de adsorção/dessorção de N₂ confirmou o aspecto poroso do composto, mostrando que se trata de um material mesoporoso. A composição química foi confirmada por análise elementar indicando a presença majoritária de átomos de carbono e nitrogênio, com existência de pequena quantidade de hidrogênio.

Os testes de queima comprovaram que g-C₃N₄ conferiu propriedades de retardância de fogo com cargas relativamente baixas de produto (consulte a tabela 1). Mostraram também que o aumento da capacidade de retardamento de fogo é diretamente proporcional ao aumento da quantidade de produto aplicado. Os experimentos revelaram ainda que a ação retardante de fogo de CN é mais expressiva no aumento do tempo de queima do que no aumento da massa residual. Os testes sobre a dispersão de CN em diferentes volumes de água comprovaram que a retardância de fogo do material tem relação direta com o tempo de queima, uma vez que a dispersão de mesma percentagem de produto em volumes crescentes de água provocou aumentos proporcionais na massa residual, enquanto o tempo de queima alterou muito pouco. A mistura de CN e MAP também foi testada, mostrando maior

capacidade de retardamento de fogo do que CN puro. Esse resultado comprovou a existência de efeito sinérgico entre CN e MAP. A relação direta entre o tempo de queima e a massa de CN utilizada, também ficou evidente nesse teste. Ao manter a quantidade de CN fixa e variar a quantidade de MAP, observou-se que houve uma variação proporcional na quantidade de massa residual, enquanto o tempo de queima variou muito pouco. Os resultados desses experimentos indicaram que MAP promoveu carbonização, aumentando a massa de combustível não queimado, enquanto CN exerceu efeito de barreira física e liberação de gases diluidores, retardando o processo de queima (ÁGUEDA; PASTOR; PLANAS, 2008; LI et al., 2021).

O estudo da decomposição térmica do material por análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho ajudou a elucidar o processo de decomposição. Foi observado, por análise de TG, que ocorreu perda de massa durante o aquecimento de CN, por volta de 100°C. Esse fenômeno pode ter sido proveniente da liberação de água adsorvida na superfície porosa do material (GONÇALVES, 2021). Quando a temperatura atingiu cerca de 640°C ocorreu decomposição total de CN em gases, sem deixar resíduo sólido.

Os espectros de FT-IV mostraram que a estrutura polimérica de anéis heptazina manteve-se intacta durante o aquecimento, evidenciando a estabilidade térmica do material. No entanto, ocorreu perda de grupos amina não condensados, sugerindo a liberação de moléculas gasosas contendo nitrogênio e hidrogênio. Esses resultados sustentam a hipótese de liberação de NH_3 e N_2 durante a degradação térmica de CN, conforme documentado na literatura (LI et al., 2021). Além disso, as bandas correspondentes aos modos vibracionais das unidades $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}-\text{N}(-\text{C})-\text{C}$ e $\text{C}-\text{NH}-\text{C}$ (na faixa de 1100 e 1800 cm^{-1}) tornaram-se mais nítidas com o aumento da temperatura, indicando uma possível reorganização das folhas de CN durante o processo de aquecimento.

A partir das informações obtidas nesta pesquisa e dos dados encontrados na literatura, foi possível deduzir um mecanismo de retardamento de fogo para $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Propõe-se que a estrutura lamelar e termicamente estável do composto possa formar uma barreira física que retarda a propagação de calor e o contato com o oxigênio. Além disso, a decomposição térmica de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ pode liberar gases não combustíveis, como N_2 e NH_3 , diminuindo a concentração de gases inflamáveis presentes no fogo.

Adicionalmente, a superfície porosa do material retém moléculas de água que podem ser liberadas durante o aquecimento, promovendo resfriamento. Esse resfriamento pode alterar o processo de pirólise do material vegetal, favorecendo a formação de carvão em vez de gases inflamáveis. Logo, podemos concluir que g-C₃N₄ é um material promissor para ser utilizado como retardante de fogo em incêndios florestais.

7. Referências bibliográficas

ÀGUEDA, A.; PASTOR, E.; PLANAS, E. Different scales for studying the effectiveness of long-term forest fire retardants. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 6, p. 782–796, 2008.

ALVIM, R. P. R. **Síntese e Caracterização de Nitreto de Carbono Grafítico Dopado com Molibdênio e Sua Aplicação como Catalisador em Reações de Oxidação**. [s.l.] Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2018.

ANTONIASSI, J. L. **A Difração de Raios X com o Método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA**. [s.l.: s.n.].

BARBADO, N.; LEAL, A. C. Cooperação global sobre mudanças climáticas e a implementação do ODS 6 no Brasil. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 3, p. e29110313290, 2021.

BATISTA, A. C. Detecção De Incêndios Florestais Por Satélites. **Floresta**, v. 34, n. 2, p. 237–241, 2004.

BATISTA, A. C. et al. Avaliação da eficiência de um retardante de longa duração , à base de polifosfato amônico , em queimas controladas em condições de laboratório
Assessment of efficiency of polyphosphate ammonium fire retardant , in control burnings under laboratory conditi. p. 223–229, 2008.

BECKER, F. G. et al. **Prevenção e Proteção contra Incêndios e Primeiros Socorros**. Porto Alegre - RS: Instituto Federal do Rio Grande do Sul, 2022.

BELTRAMI, M.; STUMM, S. B. **Controle de Riscos e Sinistros**. [s.l.: s.n.].

BEZ, R. DA F. **Síntese e caracterização de heteroestruturas derivadas de espécies de tri-s-triazina com atividade fotocatalítica na região do visível**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2022.

BICALHO, H. A. et al. Facile synthesis of highly dispersed Fe(II)-doped g-C₃N₄ and its application in Fenton-like catalysis. **Molecular Catalysis**, v. 435, p. 156–165, 2017.

BICALHO, H. DE A. **Desenvolvimento de compósitos contendo nitreto de carbono grafítico e um rejeito da mineração de ferro e suas aplicações catalíticas em remediação ambiental**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.

BOECHAT, I. G. et al. Crise da Água no Brasil: várias crises em uma. **Carderno de Geografia**, v. 31, n. 1, 2021.

BRASILEIRO, I. L. O. **Desenvolvimento de heterojunções constituídas de ZnO/g-C₃N₄ E ZnFe₂O₄/g-C₃N₄ para fotodegradação de contaminantes orgânicos emergentes**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2022.

BRETANO, T. **Instalações hidráulicas de combate a incêndios nas edificações**. 3º edição ed. Porto Alegre - RS: EDIPUCRS, 2007.

COELHO, F. **Determinação da eficiência de retardantes químicos de curta e de longa duração e avaliação de seus efeitos sobre a redução da intensidade do fogo em vegetação visando a economia de recursos hídricos**. Rio de Janeiro: Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, 2017.

CORREIA, C. S. DOS S. **Incêndios de Outubro de 2017 na região centro de Portugal**. [s.l.] Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2021.

CRUZ, A. J. DA. Retardantes químicos nas ações de prevenção e combate a incêndios florestais: uma análise da aplicabilidade pelo Corpo de Bombeiros Militar do Paraná. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 12, p. 76929–76942, 2022.

DASARI, A. et al. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 9, p. 1357–1387, 2013.

DEMONY, C.; PEREIRA, M. **Onda de calor extenuante provoca incêndios florestais na Europa**. Disponível em: <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/internacional/noticia/2022-07/onda-de-calor-extenuante-provoca-incendios-florestais-na-europa>>. Acesso em: 15 jul. 2022.

DU, H. et al. Hierarchically ordered porous g-C₃N₄ framework supported Ni nanoparticles for fire safety and thermal stealth application. **Materials and Design**, v. 224, p. 111422, 2022.

EFFIS. **European Forest Fire Information System EFFIS**. Disponível em: <<https://effis.jrc.ec.europa.eu/>>. Acesso em: 29 ago. 2022.

FIEDLER, N. C. et al. Intensidade De Queima De Diferentes Retardantes De Fogo.

Revista Árvore, v. 39, n. 4, p. 691–696, 2015.

GONÇALVES, D. A. F. **Síntese e caracterização de materiais híbridos de nitreto de carbono grafítico e nióbio e suas aplicações como catalisadores em reações de oxidação**. [s.l.] Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2021.

GROENEWOLT, M.; ANTONIETTI, M. Synthesis of g-C₃N₄ nanoparticles in mesoporous silica host matrices. **Advanced Materials**, v. 17, p. 1789–1792, 2005.

IBAMA. **Parecer Técnico nº 514/2018-COASP/CGASQ/DIQUA** **Parecer Técnico nº 514/2018-COASP/CGASQ/DIQUA**. Brasília: [s.n.].

IBAMA, A. DE C. **Confirma medidas que podem ajudar a evitar incêndios florestais no período da seca**. Disponível em: <<https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/noticias/2020/confira-dicas-para-evitar-incendios-florestais-no-periodo-da-seca>>. Acesso em: 2 ago. 2022.

JARIWALA, D. et al. Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing. **The Royal Society of Chemistry**, v. 42, n. 7, p. 2824–2860, 2013.

JOERSS, O.; SILVA, C. R. DA; SANTOS, M. A. DOS. Mudanças climáticas na agenda global: O que aprendemos com as Conferências das Partes (COP) e o que está em jogo na COP26. **Ciência & Trópico (C&Trópico)**, v. 45 n. 2 (2, n. 29-12–2021, p. 29–43, 2021.

KUPRIN, D. S. Physical–chemical explanation of fire-fighting efficiency of FHF (fast-hardening foam) based on structured silica particles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 81, n. 1, p. 36–41, 2017.

LATUF, M. DE O.; RIOS, G. DA S.; PEREIRA, R. C. Análise multitemporal de incêndios florestais ocorridos no Estado de Minas Gerais entre 2001 e 2020. **Revista Cerrados**, v. 20, n. 01, p. 120–148, 2022.

LI, J. et al. Nickel Ammonium Phosphate Nanowires Modified g-C₃N₄ for Improving the Fire Safety of Epoxy Resin. **Fibers and Polymers**, v. 22, n. 10, p. 2664–2672, 2021.

LIODAKIS, S. et al. Thermal analysis of Pinus sylvestris L. wood samples treated with a new gel-mineral mixture of short- and long-term fire retardants. **Thermochimica Acta**, v. 568, p. 156–160, 2013.

LIODAKIS, S.; ANTONOPOULOS, I.; KAKARDAKIS, T. Evaluating the use of minerals as forest fire retardants. **Fire Safety Journal**, v. 45, n. 2, p. 98–105, 2010.

LIODAKIS, S.; VORISIS, D.; AGIOVLASITIS, I. P. Testing the retardancy effect of various inorganic chemicals on smoldering combustion of *Pinus halepensis* needles. **Thermochimica Acta**, v. 444, n. 2, p. 157–165, 2006.

LOTSCH, B. V. et al. Unmasking melon by a complementary approach employing electron diffraction, solid-state NMR spectroscopy, and theoretical calculations - Structural characterization of a carbon nitride polymer. **Chemistry - A European Journal**, v. 13, n. 17, p. 4969–4980, 2007.

MACEDO, N. G. **Estudo e desenvolvimento de grafite como agente anti- chama para PVC**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2011.

MEDEIROS, T. P. V. **Nitreto de carbono: estudo de diferentes rotas sintéticas, obtenção de materiais heteroestruturados com Nióbio, caracterização, aplicação, aplicações fotocatalíticas e na produção de biodiesel**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.

MELO, H. D. B. **Presença de retardantes de chama bromados em resíduos poliméricos de equipamentos eletrônicos**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita filho”, 2023.

MENEZES, T. C. C. Colunas de fogo, cortinas de fumaça e narrativas inflamáveis: multiplicação de incêndios florestais e as novas dinâmicas sociais da expansão da fronteira agropecuária amazônica. **Trabalho necessário**, v. 20, p. 1–26, 2022.

MOSINA, K. S. et al. Alumina Nanoparticles for Firefighting and Fire Prevention. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 5, p. 4386–4393, 2020.

MOTTA, D. S. Identificação dos fatores que influenciam no comportamento do fogo em incêndios florestais. p. 24, 2008.

NABIPOUR, H. et al. Flame Retardant Cellulose-Based Hybrid Hydrogels for Firefighting and Fire Prevention. **Fire Technology**, v. 58, n. 4, p. 2077–2091, 2022.

NIU, P. et al. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities. **Advanced Functional Materials**, p. 1–8, 2012.

OLIVEIRA, A. A. M.; KAVIANY, M. Nonequilibrium in the transport of heat and reactants in combustion in porous media. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 27, n. 5, p. 523–545, 2001.

OLIVEIRA, F. T. L. DE. **Síntese e caracterização de compósito baseado em nitreto de carbono grafitico**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2022.

PAULOS, M. F. F. **Fotoconversão da água em hidrogênio através de nanoplaças**

porosas de g-C3 N4 acopladas a nanopartículas de prata e usando poluentes modelo como doadores sacrificiais. [s.l.] Universidade do Minho, 2021.

PODER, 360; **Europa atinge nível histórico de queimadas em 2022.** Disponível em: <<https://www.poder360.com.br/internacional/europa-atinge-nivel-historico-de-queimadas-em-2022/>>. Acesso em: 29 ago. 2022.

REGINA, S.; GARCIA, R. **Plano para elaboração de uma brigada de incêndio florestal para pequenos municípios.** [s.l.] Universidade de Taubaté, 2009.

REI, F. C. F.; GONÇALVES, A. F.; SOUZA, L. P. DE. Acordo De Paris: Reflexões E Desafios Para O Regime Internacional De Mudanças Climáticas. **Veredas do Direito: Direito Ambiental e Desenvolvimento Sustentável**, v. 14, n. 29, p. 81–99, 2017.

REUTERS. **Onda de calor na Europa: países enfrentam incêndios florestais, temperaturas recordes e poluição.** Disponível em: <<https://g1.globo.com/meio-ambiente/noticia/2022/07/15/onda-de-calor-na-europa-paises-enfrentam-incendios-florestais-temperaturas-recordes-e-poluicao.ghtml>>. Acesso em: 15 jul. 2022.

RIBEIRO, A. P. R. A. Influência da qualidade do carvão e das condições operacionais no processo de combustão de uma usina termelétrica. **Dissertação (Mestrado)**, p. 81, 2002.

RODRIGUES, A. N. C. **Considerações sobre prevenção e combate aos incêndios florestais no estado do Rio de Janeiro.** Seropédica, Rio de Janeiro: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2008.

ROSA, E. V. **Nanocompostos à base de nitreto de carbono grafítico magnético como potenciais remediadores ambientais de poluidores emergentes.** [s.l.] Universidade de Brasília, 2020.

ROUSI, E. et al. Accelerated western European heatwave trends linked to more-persistent double jets over Eurasia. **Nature Communications**, p. (in revision), 2022.

SANTOS, A. B. **A importância da aviação no combate aos incêndios florestais.** [s.l.] Universidade do Sul de Santa Catarina, 2020.

SANTOS, V. P. DOS. **Síntese e propriedades fotocatalíticas de g-C3N4/K4Nb6O17 aplicados na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro.** [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2018.

SERGIO, D. **Ficheiro:Tetraedro do fogo pt.svg.** Disponível em: <https://pt.m.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Tetraedro_do_fogo_pt.svg>. Acesso em: 10 set. 2021.

SHI, Y. et al. Sodium alginate-templated synthesis of g-C₃N₄/carbon spheres/Cu ternary nanohybrids for fire safety application. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 539, p. 1–10, 2019.

SILVA, S. S. DA et al. Degradação Florestal no estado do Acre: estimativa da extensão dos incêndios florestais e exploração madeireira. In: **Ciências Ambientais na Amazônia**. Cruzeiro do Sul, Acre: Stricto Sensus editora, 2022. p. 146–159.

SOLOMONS, G. T. W.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica: Volume 1**. 10ª Edição ed. [s.l.: s.n.].

SOUSA, S. P. B. **Análise de segurança de nanocompósitos poliméricos ao fogo**. [s.l.] Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2012.

SUN, Y. et al. Suppression of methane/air explosion by kaolinite-based multi-component inhibitor. **Powder Technology**, v. 343, p. 279–286, 2019.

SWART, M. et al. π - π Stacking Tackled With Density Functional Theory. **Journal of Molecular Modeling**, v. 13, n. 12, p. 1245–1257, 2007.

TIAGO, F. DE S. **Estudo químico-quântico do empilhamento? entre uma quinazolina livre e o complexo cis-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃ e sua influência sobre a fotoquímica e fotofísica deste complexo**. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2011.

VALENTE, L.; CAMPOS, A. A utilização de aeronaves em operações de combate a incêndios florestais. **Revista Brasileira de Aviação Civil e Ciências Aeronáuticas**, v. 1, p. 262–310, 2021.

WANG, X. et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. **Nature Materials**, v. 8, n. 1, p. 76–80, 2008.

WHITE, B. L. A. et al. Caracterização do material combustível superficial no parque nacional Serra de Itabaiana - Sergipe, Brasil. **Ciência Florestal, Santa Maria**, p. 699–706, 2014.

XIA, P. et al. Localized π -conjugated structure and EPR investigation of g-C₃N₄ photocatalyst. **Applied Surface Science**, v. 487, n. April, p. 335–342, 2019.

XU, H. et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity from graphene-like boron nitride anchored on graphitic carbon nitride sheets. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 16, p. 9477–9490, 2017.

YEUNG, J. **Australia's wildfires released as much smoke as a massive volcanic eruption, study finds.** Disponível em:

<https://edition.cnn.com/2021/03/18/australia/australia-wildfires-smoke-volcano-intl-hnk-scn/index.html?utm_source=feedburner&utm_medium=feed&utm_campaign=Feed%3A+rss%2Fenn_latest+%28RSS%3A+CNN+-+Most+Recent%29>. Acesso em: 15 jul. 2022.

YU, B. et al. Thermal exfoliation of hexagonal boron nitride for effective enhancements on thermal stability, flame retardancy and smoke suppression of epoxy resin nanocomposites: Via sol-gel process. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 19, p. 7330–7340, 2016.

ZHANG, B. et al. Molten salt assisted in-situ synthesis of TiO₂/g-C₃N₄ composites with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity and adsorption ability. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 362, n. May, p. 1–13, 2018.