

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE
MINAS GERAIS – PPGMQ-MG
CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS –
CEFET-MG
MESTRADO EM QUÍMICA**

DANIEL RIBEIRO BATISTA

**ESTUDO TÉRMICO DE MATERIAIS DERIVADOS DA DICIANODIAMIDA E
FOSFATO DE AMÔNIO COMO RETARDANTES DE CHAMAS**

BELO HORIZONTE, MG

2026

DANIEL RIBEIRO BATISTA

**ESTUDO TÉRMICO DE MATERIAIS DERIVADOS DA DICIANODIAMIDA E
FOSFATO DE AMÔNIO COMO RETARDANTES DE CHAMAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Eudes Lorençon

Coorientador: Prof. Dr. Emerson Fernandes
Pedroso

CEFET-MG
Belo Horizonte (MG)

2026

Batista, Daniel Ribeiro.
B333e Estudo térmico de materiais derivados da dicianodiamida e fosfato de amônio como retardantes de chamas / Daniel Ribeiro Batista. – 2026.
130 f. : il.
Orientador: Eudes Lorençon.
Coorientador: Emerson Fernandes

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2025.
Bibliografia.

1. Nitreto de carbono grafitico. 2. Policondensação. 3. Fósforo. 4. Retardantes de combustão. 5. Biomassa vegetal. I. Lorençon, Eudes. II. Fernandes, Emerson. III. Título.

CDD: 628.9223

DANIEL RIBEIRO BATISTA

**ESTUDO TÉRMICO DE MATERIAIS DERIVADOS DA DICIANODIAMIDA E
FOSFATO DE AMÔNIO COMO RETARDANTES DE CHAMAS**

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, 25 de março de 2026.

Aprovado pela Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **EUDES LORENCON**
Data: 26/03/2026 18:16:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Eudes Lorençon (Orientador)

Documento assinado digitalmente
 **IVINA PAULA DE SOUZA**
Data: 26/03/2026 14:34:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof(a). Dra. Ívina Paula de Souza

Documento assinado digitalmente
 **ILDEFONSO BINATTI**
Data: 26/03/2026 17:12:04-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ildefonso Binatti

DEDICATÓRIA

À ciência que une povos além das fronteiras, na construção coletiva de um futuro mais justo. Que o conhecimento científico compartilhado seja a força que sustente a união da humanidade.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço profundamente à minha mãe, Vânia, cuja dedicação, amor e esforço tornaram possível que eu alcançasse todos os meus objetivos até aqui. Estendo minha gratidão ao meu irmão, Leonardo, pelo apoio constante, e aos meus grandes amigos Allefy e Andrej, pela amizade e incentivo ao longo dessa caminhada.

Agradeço também aos meus professores, orientadores e coorientadores, pelo conhecimento transmitido, pelas orientações valiosas e pela confiança depositada neste trabalho, e ao Luigi, meu parceiro de laboratório, que tornou possíveis diversos dos testes realizados nesta dissertação.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), agradeço pelo apoio financeiro e pela importância que exerce no fomento à pesquisa científica no estado.

Por fim, sou profundamente grato a todos que, de alguma forma, contribuíram para mais este avanço em minha trajetória como cientista e pesquisador.

RESUMO

BATISTA, D. R.; PEDROSO, E. F.; LORENÇON, E.. Estudo térmico de materiais derivados de dicianodiamida e fosfato de amônio como retardantes de chamas

O nitreto de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) é um material obtido por policondensação térmica de precursores nitrogenados com potencial para aplicações envolvendo estabilidade térmica. Neste trabalho, investigou-se a síntese de materiais derivados da policondensação da dicianodiamida na presença de fosfato de amônio monobásico, visando à obtenção de sistemas C_3N_x modificados com fósforo e à avaliação de seu desempenho como retardantes de chama para biomassa vegetal lignocelulósica, utilizando *Melinis minutiflora* como modelo experimental. As amostras (PCN200–PCN500) foram preparadas em proporção 1:1 e tratadas termicamente entre 200 e 500 °C. DRX e FTIR indicaram diferentes graus de condensação estrutural, com predominância de espécies intermediárias (melam/melem) em temperaturas mais baixas e maior organização heptazínica em 500 °C. A presença de fósforo foi confirmada por EDXRF, enquanto a análise CHN evidenciou desvios em relação à estequiometria ideal C_3N_4 , indicando significativa fração inorgânica nas amostras mais condensadas. Os ensaios TGA/DTG mostraram modificação do perfil de degradação termo-oxidativa nas amostras dopadas, com maior formação de resíduo carbonizado em comparação ao CN500. Nos testes de queima, observou-se aumento do tempo de extinção da chama, destacando-se o PCN200. Os ensaios de lixiviação indicaram dependência da liberação de amônio e fosfato em função da temperatura de síntese, sendo o PCN200 o que apresentou liberação mais moderada e estável. Conclui-se que os materiais obtidos constituem sistemas híbridos orgânico-inorgânicos com potencial como aditivos retardantes de chama para biomassa vegetal.

Palavras-chave: nitreto de carbono grafitico; policondensação térmica; fósforo; retardância de chama; biomassa vegetal; degradação termo-oxidativa; lixiviação.

ABSTRACT

BATISTA, D. R.; PEDROSO, E. F.; LORENÇON, E.. Thermal study of materials derived from dicyanodiamide and ammonium phosphate as flame retardants

Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) is a material obtained by thermal polycondensation of nitrogen-rich precursors and has potential for applications involving thermal stability. In this work, the synthesis of materials derived from the polycondensation of dicyandiamide in the presence of ammonium dihydrogen phosphate was investigated, aiming at obtaining phosphorus-modified C₃N_x systems and evaluating their performance as flame retardants for lignocellulosic plant biomass, using *Melinis minutiflora* as an experimental model. The samples (PCN200–PCN500) were prepared in a 1:1 mass ratio and thermally treated between 200 and 500 °C. XRD and FTIR analyses indicated different degrees of structural condensation, with predominance of intermediate species (melam/melem) at lower temperatures and greater heptazine organization at 500 °C. The presence of phosphorus was confirmed by EDXRF, while CHN analysis revealed deviations from the ideal C₃N₄ stoichiometry, indicating a significant inorganic fraction in the more condensed samples. TGA/DTG analyses showed modifications in the thermo-oxidative degradation profile of the doped samples, with increased char residue formation compared to CN500. In burning tests, an increase in flame extinction time was observed, with PCN200 showing the most pronounced effect. Leaching assays indicated that ammonium and phosphate release depended on the synthesis temperature, with PCN200 exhibiting more moderate and stable release behavior. It is concluded that the obtained materials constitute hybrid organic–inorganic systems with potential as flame-retardant additives for plant biomass.

Keywords: graphitic carbon nitride; thermal polycondensation; phosphorus; flame retardancy; plant biomass; thermo-oxidative degradation; leaching.

摘要

BATISTA, D. R.; PEDROSO, E. F.; LORENÇON, E. 二氰基二胺和磷酸铵衍生材料作为阻燃剂的热性能研究

石墨相氮化碳（g-C₃N₄）是一种通过含氮前驱体热缩聚制备的材料，在热稳定性相关应用中具有潜在价值。本研究以二氰二胺与磷酸二氢铵为原料，通过热缩聚法合成磷改性 C₃N_x 体系，并评估其作为木质纤维素类植物生物质阻燃剂的性能，以糖蜜草（*Melinis minutiflora*）为实验模型。样品（PCN200–PCN500）按 1:1 质量比制备，并在 200–500 °C 范围内进行热处理。XRD 和 FTIR 表征结果表明材料具有不同程度的结构缩聚：低温条件下以中间体物种（melam/melem）为主，而在 500 °C 时表现出更明显的七嗪结构有序化。EDXRF 证实了磷元素的存在，而 CHN 分析显示其元素组成偏离理想的 C₃N₄ 化学计量比，表明在较高温度样品中存在显著的无机组分。TGA/DTG 分析显示，掺磷样品的热氧化降解行为发生改变，与 CN500 相比，其炭残余量有所增加。在燃烧实验中，样品均表现出火焰熄灭时间延长的趋势，其中 PCN200 表现最为显著。浸出实验表明，铵离子和磷酸根的释放与合成温度相关，PCN200 表现出更为适中且稳定的释放行为。综上所述，本研究所得材料属于有机–无机杂化体系，在植物生物质阻燃添加剂方面具有潜在应用前景。

关键词：石墨相氮化碳；热缩聚；磷；阻燃性能；植物生物质；热氧化降解；浸出。

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1 – Blocos fundamentais dos nitretos de carbono.....	19
Figura 2 – Polimorfos do nitreto de carbono (C_3N_4).....	20
Figura 3 – Modelos hipotéticos para C_3N_4 grafítico.....	21
Figura 4 – Modelos hipotéticos do P-g- C_3N_4 : (a) Átomos de P substituindo N na rede conjugada; (b) Átomos de P em locais de borda e interior.....	23
Figura 5 – Difração de raios X: (a) Difratorômetro de raios X de pó; (b) modo de operação em reflexão; (c) padrão de difração típico.....	30
Figura 6 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): (a) Espectrômetro FTIR IRSpirit da Shimadzu®; (b) Espectro de infravermelho do acetato de níquel tetra hidratado.....	32
Figura 7 – Espectrômetro Raman de Sonda de Alta Resolução <i>RMP-500 Series</i> da JASCO®.....	34
Figura 8 – Comparação entre o espectro Raman e IV para o mesitileno.....	35
Figura 9 – Espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva de bancada Shimadzu EDX-720.....	37
Figura 10 – Espectro EDX: espectro típico da crosta mineral da espécie de camarão <i>Rimicaris exoculata</i> mostrando os picos marcados com os nomes dos elementos correspondentes.....	38
Figura 11 – Análise Elementar CHN: (a) Analisador Elementar CHNS-O moderno da Eurovector® e (b) Esboço do aparato para análise CHN.....	40
Figura 12 – Análise Termogravimétrica: (a) Termobalança e (b) Curvas termogravimétricas – Massa em função da temperatura e dM/dT	43
Figura 13 – Distribuição global do capim-gordura (<i>Melinis minutiflora</i>).....	45
Figura 14 – Calorímetro de Cone Deatak® Modelo CC-2.....	48
Figura 15 – Teste de inflamabilidade para móveis estofados residenciais da <i>National Institute of Standards and Technology</i> (NIST) dos EUA, mostrando a dinâmica de um cigarro aceso e o aparato para testagem dos componentes dos móveis.....	49
Figura 16 – Montagem para os testes de retardância de chama no capim-gordura.....	60
Figura 17 – Pós finais obtidos nas sínteses de g- C_3N_4 , P-g- C_3N_4 e das espécies intermediárias da policondensação preparados em diferentes temperaturas a partir da mistura de dicianodiamida e fosfato de amônio monobásico.....	62

Figura 18 – Espectros de FTIR das amostras CN500, PCN500, PCN400, PCN300 e PCN200 com as principais bandas de transmitância indicadas segundo atribuições da literatura.....	71
Figura 19 – Espectros de EDX (faixa de energias Ti–U) das amostras (a) PCN500, (b) PCN400, (c) PCN300 e (d) PCN200.....	75
Figura 20 – Espectros de EDX (faixa de energias Na–Sc) das amostras (a) PCN500, (b) PCN400, (c) PCN300 e (d) PCN200.....	76
Figura 21 – Curvas de termogravimetria (TGA) (a) e derivada termogravimétrica (DTG) (b) das amostras CN500, PCN500, PCN400, PCN300 e PCN200, mostrando a variação da massa remanescente (%) e da taxa de perda de massa (% °C ⁻¹) em função da temperatura (°C) em atmosfera oxidante.....	80
Figura 22 – Curvas de TGA (a) e DTG (b) em atmosfera inerte (N ₂) para as amostras CN500, PCN500, PCN400, PCN300 e PCN200.....	81
Figura 23 – Curvas de TGA (a) e DTG (b) em atmosfera oxidante (ar) para as amostras Lignina, LCN500, LPCN200, LPCN300, LPCN400 e LPCN500.....	83
Figura 24 – Tempo de extinção normalizado em relação ao branco (%) para as amostras CN500, PCN500, PCN400, PCN300 e PCN200, nas concentrações de 1%, 5% e 10%, apresentado em (a) gráfico de barras agrupadas e em (b) gráfico de linhas em função da concentração.....	86
Figura 25 – Resíduo carbonizado após a queima do capim-gordura tratado com retardante de chama (nesta imagem, do teste com PCN200), evidenciando a formação de aglomerados esbranquiçados porosos (carvão intumescente).....	89
Figura 26 – Cinética de liberação de amônio/amônia em solução aquosa ao longo de seis dias, expressa em porcentagem em relação aos tetos experimental (4,33 mM) (a) e teórico (28,14 mM) (b).....	93

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Difractogramas de raios X das amostras de g-C ₃ N ₄ , P-g-C ₃ N ₄ e as espécies intermediárias da policondensação.....	67
Gráfico 2 – Cinética de liberação de fosfato inorgânico em solução aquosa ao longo de seis dias, expressa em porcentagem em relação ao teto experimental de 16,259 mg/100 mL.....	94
Gráfico 3 – Espectro de FTIR da amostra PCN200.....	121
Gráfico 4 – Espectro de FTIR da amostra PCN300.....	122
Gráfico 5 – Espectro de FTIR da amostra PCN400.....	122
Gráfico 6 – Espectro de FTIR da amostra PCN500.....	123
Gráfico 7 – Espectro de FTIR da amostra CN500.....	123
Gráfico 8 – Curva de calibração da amônia.....	128
Gráfico 9 – Curva de calibração do fosfato.....	128

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Resumo dos mecanismos de ação anti-chama dos elementos fósforo e nitrogênio no P-g-C ₃ N ₄	26
Quadro 2 – Algumas técnicas de caracterização aplicadas ao g-C ₃ N ₄ e suas funções principais.....	27
Quadro 3 – Resumo dos Principais Testes para Avaliar Retardância de Fogo.....	51
Quadro 4 – Resumo dos Testes de Lixiviação.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Massas da mistura de dicianodiamida e fosfato de amônio monobásico utilizadas como precursores e percentuais de rendimento obtidos nas sínteses de g-C ₃ N ₄ , P-g-C ₃ N ₄ e as espécies intermediárias da policondensação.....	64
Tabela 2 - Densidades das amostras determinadas por picnometria e comparação relativa ao CN500.....	65
Tabela 3 – Resultados das análises elementares de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN), em duplicata, das amostras de g-C ₃ N ₄ , P-g-C ₃ N ₄ e as espécies intermediárias da policondensação.....	77
Tabela 4 – Tempo para extinção completa da chama nos ensaios de queima do capim-gordura, em função da amostra de retardante utilizada, incluindo o branco e as datas de realização dos testes.....	85
Tabela 5 – Condições ambientais registradas nos dias de realização dos ensaios de queima, contemplando temperatura do ar, umidade relativa, velocidade e direção do vento, utilizadas como parâmetros de apoio à interpretação do desempenho dos retardantes de chama.....	90
Tabela 6 – Taxas médias de liberação de amônio/amônia e fosfato ao longo de 31 dias de monitoramento, expressas em mol L ⁻¹ dia ⁻¹	96
Tabela 7 – Valores das Triplicatas das Massas m ₃ e m _s das Amostras.....	120
Tabela 8 – Médias e Intervalos de Confiança a 95% das Densidades das Amostras.....	120
Tabela 9 – Resultados dos ensaios de queima para a amostra CN500: dados brutos, médias e intervalos de confiança (95%).....	124
Tabela 10 – Resultados dos ensaios de queima para a amostra PCN500: dados brutos, médias e intervalos de confiança (95%).....	125
Tabela 11 – Resultados dos ensaios de queima para a amostra PCN400: dados brutos, médias e intervalos de confiança (95%).....	125
Tabela 12 – Resultados dos ensaios de queima para a amostra PCN300: dados brutos, médias e intervalos de confiança (95%).....	126
Tabela 13 – Resultados dos ensaios de queima para a amostra PCN200: dados brutos, médias e intervalos de confiança (95%).....	126
Tabela 14 – Resultados dos ensaios em branco no capim-gordura sem retardantes de chama, com as respectivas datas de execução.....	127

Tabela 15 – Dados da curva de calibração da amônia obtida para os ensaios de lixiviação.....	127
Tabela 16 – Dados da curva de calibração do fosfato obtida para os ensaios de lixiviação.....	128
Tabela 17 – Absorbâncias dos testes de Nessler para amônio/amônia nas soluções dos testes de lixiviação (seis dias de monitoramento, entre 29/10 e 29/11/2024).....	129
Tabela 18 – Absorbâncias dos testes de Azul de Molibdênio para determinação de fosfato inorgânico nas soluções dos testes de lixiviação (seis dias de monitoramento, entre 29/10 e 29/11/2024).....	129
Tabela 19 – Concentrações de amônio/amônia em mM calculadas a partir da equação de regressão linear da curva de calibração para as soluções de lixiviação monitoradas entre 29/10 e 29/11/2024.....	130
Tabela 20 – Concentrações de fosfato inorgânico em mg/100 mL calculadas a partir da equação de regressão linear da curva de calibração para as soluções de lixiviação monitoradas entre 29/10 e 29/11/2024.....	130

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
C ₃ N ₄ (ou CN)	Nitreto de Carbono
C ₃ N _x	Estruturas baseadas em carbono e nitrogênio com razão C:N próxima de 3:4, mas não exatamente C ₃ N ₄ ideal
CHN	Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
CPDMPD	<i>Graphitic Carbon Nitride Poly Diaminodiphenyl Phosphonic Methane</i>
CPR	<i>Construction Products Regulation</i>
DAP	<i>Diammonium Phosphate</i>
DRX	Difração de Raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>
DTG	<i>Derivative Thermogravimetry</i>
EDS	<i>Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
EDX/EDXRF	<i>Energy Dispersive X-ray Fluorescence</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
g-C ₃ N ₄	Nitreto de Carbono Grafitico
HRR	<i>Heat Release Rate</i>
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
LOI	<i>Limiting Oxygen Index</i>
LPCN	Iniciais das amostras sintetizadas na pesquisa relacionadas ao P-g-C ₃ N ₄ adicionadas à Lignina
MAP	<i>Monoammonium Phosphate</i>
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
P-g-C ₃ N ₄	Nitreto de Carbono Grafitico Dopado Com Fósforo
PCN	Iniciais das amostras sintetizadas na pesquisa relacionadas ao P-g-C ₃ N ₄
PHRR	<i>Peak Heat Release Rate</i>
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

SDD	<i>Silicon Drift Detector</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
TGA	<i>Thermal Gravimetric Analysis</i>
TPU	<i>Thermoplastic Polyurethane Elastomers</i>
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>
XRF	<i>X-Ray Fluorescence</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 Origem e Estrutura do g-C ₃ N ₄	19
2.2 Dopagem do g-C ₃ N ₄ com Fósforo.....	22
2.3 P-g-C ₃ N ₄ como Retardante de Chama.....	24
2.4 Técnicas de Caracterização dos Nitretos de Carbono.....	26
2.4.1 Difração de Raios X (DRX).....	28
2.4.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	31
2.4.3 Espectroscopia Raman.....	33
2.4.4 Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDX).....	36
2.4.5 Análise Elementar (CHN).....	39
2.4.6 Termogravimetria (TG).....	42
2.5 O Papel do Capim-gordura (<i>Melinis minutiflora</i>) em Incêndios Florestais.....	44
2.6 Testes de Retardância de Fogo.....	47
2.7 Testes de Lixiviação.....	51
3 METODOLOGIA.....	55
3.1 Reagentes e Equipamentos.....	55
3.2 Síntese do P-g-C ₃ N ₄	55
3.3 Testes de Caracterização.....	56
3.3.1 Densidade.....	56
3.3.2 Difração de Raios X.....	57
3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	57
3.3.4 Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia.....	58
3.3.5 Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre.....	58
3.3.6 Análises Termogravimétricas.....	58
3.4 Preparação e Testes com Capim-gordura.....	59
3.5 Testes de Lixiviação.....	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1 Síntese do P-g-C ₃ N ₄	62
4.2 Testes de Caracterização.....	66
4.2.1 Difração de Raios X (DRX).....	66
4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	70

4.2.3 Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDX).....	74
4.2.4 Análise Elementar (CHN).....	77
4.2.5 Termogravimetria (TG).....	79
4.3 Testes com Capim-gordura.....	83
4.4 Testes de Lixiviação.....	91
5 CONCLUSÃO.....	98
6 REFERÊNCIAS.....	100
7 ANEXOS.....	120
Anexo A – Valores de Densidade.....	120
Anexo B – Espectros de Infravermelho Individuais das Amostras.....	121
Anexo C – Dados dos Testes de Queima.....	124
Anexo D – Dados dos Testes de Lixiviação.....	127

1 INTRODUÇÃO

Em 1834, o químico alemão Justus von Liebig descreveu uma substância amarela insolúvel previamente descoberta pelo cientista sueco Jöns Jacob Berzelius (em 1815) e a chamou de *melon*. Essa substância era composta por átomos de carbono, nitrogênio e hidrogênio formando polímeros lineares de tri-s-triazinas via nitrogênios secundários, fato desconhecido na época. Devido à sua inércia química, insolubilidade em meio ácido, neutro e básico, e estrutura desconhecida, permaneceu por décadas sem atingir seu potencial na pesquisa e indústria. O *melon* foi o primeiro da classe de materiais poliméricos conhecidos como nitretos de carbono a ser descoberto (Zhu et al., 2014).

Entre as inúmeras aplicações que os nitretos de carbono têm tido recentemente, destacam-se seu uso como catalisador básico livre de metal para decomposição de óxido nítrico; como material funcional para sintetizar partículas metálicas nanométricas (Zhu et al., 2014); como fotocatalisador em tratamento de água (Rajeshwari; Kokilavani; Sudheer Khan, 2022); e como retardante de chama para resinas epóxi (Chen et al., 2022). No entanto, até a presente data, não há, na literatura consultada, nenhuma aplicação desse material no combate a incêndios florestais.

Entre as principais justificativas para o emprego dos nitretos de carbono no combate a incêndios florestais está o seu baixo custo (Rajeshwari; Kokilavani; Sudheer Khan, 2022), síntese simplificada, baixíssima toxicidade (Chan; Liu; Hsiao, 2019) e a existência de pesquisas que demonstram haver um efeito sinérgico entre o fósforo e o nitrogênio em compostos que retardam chamas em materiais de celulose (Deh; Gähr; Buchmeiser, 2016). Por último, a Administração Nacional Oceânica e Atmosférica (do inglês *National Oceanic and Atmospheric Administration* – NOAA), uma instituição ligada ao governo dos EUA que realiza pesquisas na área ambiental, concluiu que o avanço das mudanças climáticas ocasiona temporadas de incêndio maiores devido às condições mais secas e quentes do clima, aumentando as áreas das queimadas nas florestas (NOAA, 2023).

No presente estudo, objetivou-se investigar a síntese e o comportamento térmico de materiais derivados de dicianodiamida na presença de fosfato de amônio monobásico, visando à obtenção de estruturas à base de nitreto de carbono (C_3N_X) modificadas com fósforo e à avaliação de seu potencial como retardantes de chama aplicáveis a biomassa vegetal lignocelulósica.

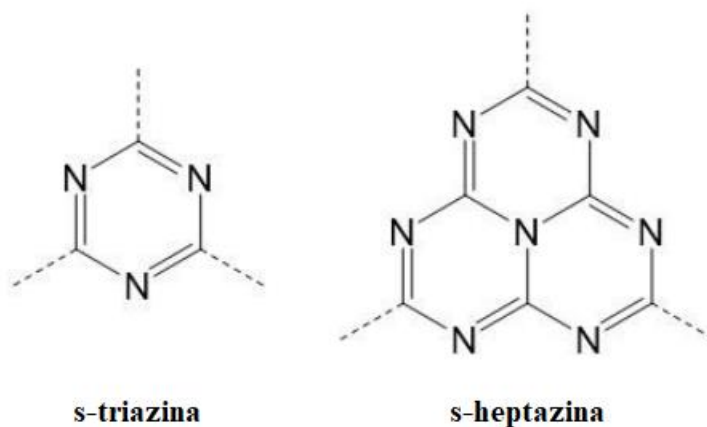
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Origem e Estrutura do g-C₃N₄

A primeira reação conhecida contendo nitretos de carbono foi realizada por Jöns Jacob Berzelius em 1815 – a transformação térmica do tiocianato de mercúrio (II) a um material de nitreto de carbono (famoso experimento conhecido como “Serpente de Faraó”). Em 1834, o químico alemão Justus von Liebig publicou um trabalho de descrição dos compostos envolvidos na reação realizada por Berzelius, dando ao nitreto de carbono identificado uma série de nomes não-sistemáticos, entre eles *melon*, *melamina* e *melonkalium*. Inicialmente, o *melon* era conhecido apenas pela sua composição elementar e pelas reações que realizava (Keßler, 2019).

Formando a base da química dos C/N/H, os nitretos de carbono possuem como blocos fundamentais o anel de triazina (C₃N₃, s-triazina) ou o anel de heptazina (C₆N₇, s-heptazina), como apontado na figura 1.

Figura 1 – Blocos fundamentais dos nitretos de carbono



Fonte: Adaptado de (Keßler, 2019).

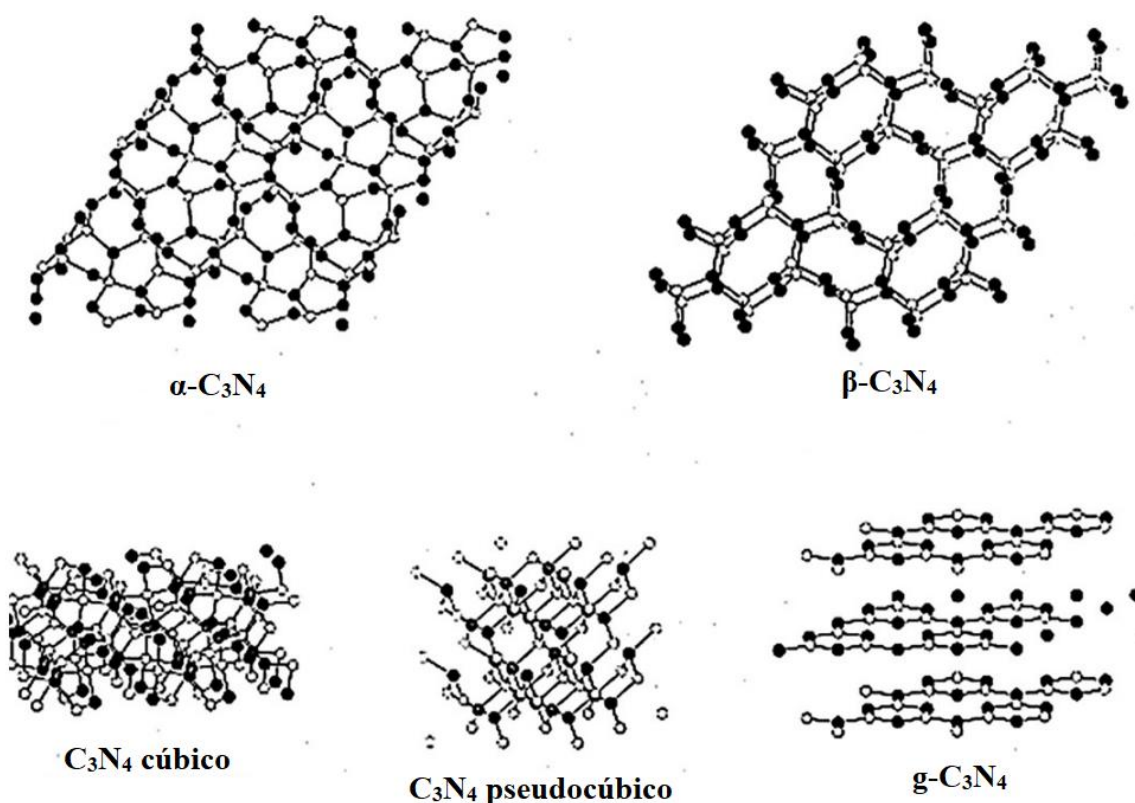
Segundo (Keßler, 2019), os blocos fundamentais dos nitretos de carbono

[...] são exclusivamente formados por ligações C–N, que exibem energias de dissociação de ligação relativamente altas quando comparadas com as ligações C–C, C–H ou N–N devido à diferença significativa na eletronegatividade entre C e N, levando a estados formais de oxidação de C^{+IV} e N^{-III}. Desse modo, os compostos resultantes exibem notável estabilidade térmica e oxidativa, assim como inércia química, que caracteriza esse grupo de materiais. Ambos esses núcleos possuem três átomos de carbono “externos” que estão disponíveis para qualquer um dos grupos terminais: hidrogênio, amino, ceto ou haleto, resultando em várias espécies moleculares monoméricas; ou para ligações que unam grupos imida ou átomos N

(supostamente) terciários, que agrupam vários desses sistemas de anéis formando compostos diméricos, oligoméricos ou poliméricos 1D ou 2D. (Keßler, p. 1, 2019, tradução minha).

Os nitretos de carbono possuem ainda diferentes polimorfos, como o α - C_3N_4 , o β - C_3N_4 , o C_3N_4 cúbico, o C_3N_4 pseudocúbico e o C_3N_4 grafítico (figura 2). Apesar da fórmula geral dos nitretos de carbono (C_3N_4), baseada em uma unidade estrutural idealizada, não apresentar hidrogênio, ele está presente em pequenas quantidades, podendo ser representado de maneira mais apropriada pela fórmula $C_xN_yH_z$ (Anjumol et al., 2023).

Figura 2 – Polimorfos do nitreto de carbono (C_3N_4)

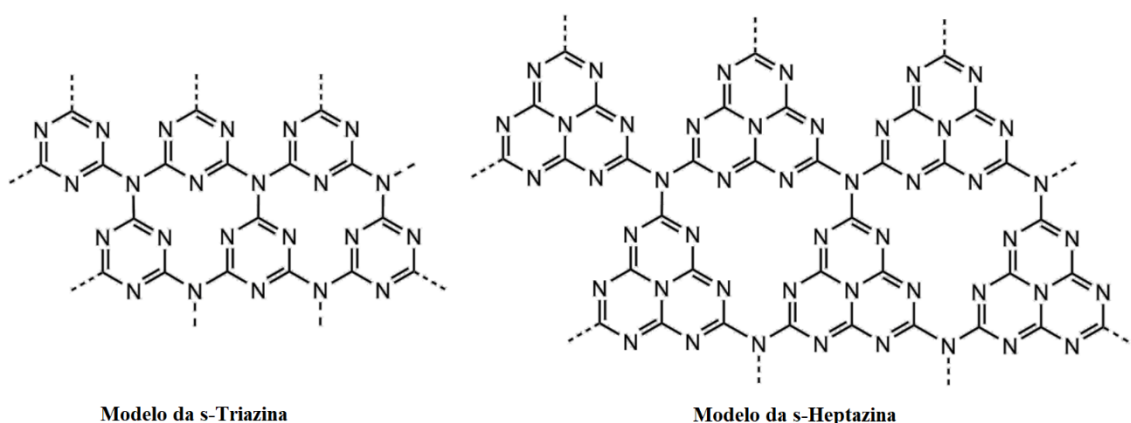


Fonte: Adaptado de (Wang, 1997).

Ao longo dos anos, diferentes modelos estruturais foram sugeridos para o g - C_3N_4 . Segundo Keßler (2019), inicialmente, acreditava-se que a estrutura era baseada na da triazina, mas cálculos teóricos indicaram que a heptazina era mais estável energeticamente. Essa configuração, com núcleos de heptazina ligados por nitrogênio terciário (figura 3), já havia sido proposta por C. E. Redemann e H. J. Lucas na década de 1940 (Keßler, 2019). Inspirado nesses estudos, T. Komatsu realizou sínteses no final da década de 90 e início dos anos 2000 utilizando derivados de triazina e heptazina

aquecidos em autoclaves, resultando em estruturas como cadeias de aminoheptazina e redes triangulares de heptazina. Algumas amostras também apresentaram composições próximas a CN (1:1), com ligações via carbono sp^2 ou pontes imida. Apesar da baixa cristalinidade dos materiais obtidos, os métodos utilizados foram considerados simples e reforçaram o potencial dessas unidades moleculares como base para novos materiais (Keßler, 2019).

Figura 3 – Modelos hipotéticos para C_3N_4 grafítico



Fonte: Adaptado de (Keßler, 2019).

Assim, conclui-se que o material $g-C_3N_4$ pode, em teoria, ser formado a partir de unidades estruturais baseadas tanto em s-triazina quanto em heptazina (ou tri-s-triazina); no entanto, evidências experimentais e estudos computacionais indicam que a forma baseada em heptazina é a mais estável e predominante. Essa estrutura é composta por anéis C_6N_7 ligados por pontes nitrogenadas, formando uma rede polimérica bidimensional semelhante ao grafite (figura 3). Dados obtidos por técnicas como difração de raios X (Fina et al., 2015), espectroscopia de infravermelho (Amedlous et al., 2021) e RMN (Ressonância magnética nuclear) de estado sólido (Tang et al., 2023) são consistentes com essa configuração. Embora a estrutura baseada em s-triazina possa existir como motivo local ou intermediário de reação, ela não representa a forma majoritária do $g-C_3N_4$ obtido por métodos sintéticos convencionais, devido à sua menor estabilidade termodinâmica.

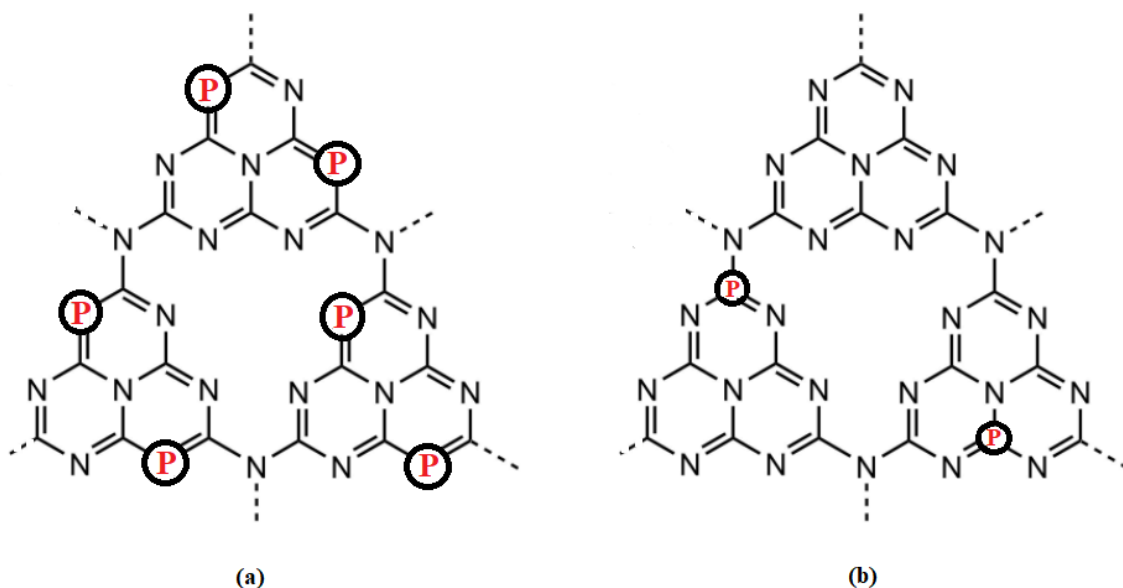
2.2 Dopagem do g-C₃N₄ com Fósforo

A dopagem do nitreto de carbono grafitico com fósforo (P-g-C₃N₄) foi introduzida com o objetivo de melhorar as propriedades eletrônicas, estruturais e químicas do g-C₃N₄, cuja aplicação, focada em conversão de energia solar, vinha sendo limitada por fatores como baixa área superficial, má condutividade elétrica e rápida recombinação de pares elétron-buraco (Zhao; Sun; Dong, 2015). A primeira proposta consistente de dopagem com fósforo foi realizada por Zhang et al. (2010), que utilizaram fósforo como dopante para ajustar a estrutura eletrônica do g-C₃N₄ e melhorar sua atividade fotocatalítica. Utilizando um líquido iônico contendo fósforo como fonte dopante, os autores conseguiram incorporar átomos de fósforo nas posições do carbono dentro da rede do g-C₃N₄, sem comprometer sua estrutura cristalina. Essa modificação resultou em um aumento expressivo da condutividade elétrica e da geração de fotocorrente, evidenciando uma separação de cargas mais eficiente sob iluminação visível. A escolha do fósforo foi fundamentada em sua capacidade de formar ligações covalentes estáveis com carbono e nitrogênio, além de apresentar compatibilidade eletrônica com a estrutura da heptazina, favorecendo a dopagem sem degradar a integridade do material (Zhang et al., 2010).

Desde então, diversos trabalhos exploraram a dopagem com fósforo como uma forma de funcionalizar o g-C₃N₄, não apenas para aplicações fotocatalíticas, mas também para novos usos, como retardantes de chama (Chen et al., 2022), catalisadores heterogêneos (Cai et al., 2022) e componentes eletrônicos (Sajid et al., 2023). A estratégia básica consiste em introduzir fontes de fósforo — como ácido fosfórico, fosfato de amônio ou tripolifosfato de sódio — durante a calcinação térmica de precursores nitrogenados como a melamina ou a dicianodiamida. A dopagem pode ocorrer por substituição de átomos de nitrogênio na rede ou por ancoragem do fósforo em posições intersticiais (em defeitos estruturais) (Wudil et al., 2023).

A estrutura do P-g-C₃N₄ mantém a base do g-C₃N₄ tradicional, composta por unidades de heptazina conectadas, mas incorpora átomos de fósforo distribuídos ao longo da rede por diferentes mecanismos de dopagem. Como mencionado anteriormente, o fósforo pode substituir átomos de nitrogênio na rede conjugada, formando ligações do tipo P–C ou P=N, ou ainda pode se posicionar em locais de borda ou defeitos estruturais (figura 4). A forma exata da incorporação depende da natureza do precursor fosforado, da temperatura de calcinação e do ambiente reacional (Matějka et al., 2022).

Figura 4 – Modelos hipotéticos do P-g-C₃N₄: (a) Átomos de P substituindo N na rede conjugada; (b) Átomos de P em locais de borda e interior.



Fonte: Adaptado das estruturas apresentadas por (Keßler, 2019), (Zhou et al., 2015), e (Demirci; Sahiner, 2022).

A confirmação da dopagem com fósforo no g-C₃N₄ é realizada por meio de uma combinação de técnicas analíticas. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*) é frequentemente utilizada para identificar a presença de fósforo e determinar seus estados de oxidação e tipos de ligação. Em geral, observa-se um sinal característico de P2p na região de 133–135 eV, atribuído à formação de ligações P–N e P=N (Wang et al., 2022). A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*) revela o desaparecimento de bandas associadas a grupos NH₂ livres e o surgimento de bandas atribuídas a ligações P–N e P–C, indicando a incorporação de fósforo na matriz (Mishra et al., 2019).

Análises por difração de raios X (DRX) mostram que a estrutura cristalina do material sofre alterações sutis, como deslocamentos nos picos característicos a 13° e 27°, associados ao plano (100) e ao empilhamento interlamelar (002), respectivamente. Essas mudanças são consistentes com o aumento do desordenamento causado pela dopagem (Chen et al., 2023). Além disso, a microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês *transmission electron microscopy*) (Zhu; Ren; Yuan, 2015) e a microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *scanning electron microscopy*) (Tsolele; Arotiba; Malinga,

2024) revelam mudanças na morfologia, com a formação de folhas mais finas e porosas, com diversas propriedades de interesse na área de catálise.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de estado sólido (RMN) também tem sido usada para confirmar a estrutura do P-g-C₃N₄, especialmente por meio do sinal de ³¹P, que revela a presença de fósforo ligado a nitrogênio em diferentes ambientes químicos (Zhou et al., 2015). Esses dados indicam que a dopagem ocorre de forma não homogênea, com diferentes níveis de substituição e coordenação, dependendo das condições sintéticas. Ainda assim, a presença consistente de fósforo no esqueleto do material e sua interação química com o ambiente nitrogenado indicam que o P-g-C₃N₄ não é uma simples mistura física, mas sim um material dopado com alterações estruturais definidas e estáveis.

A partir dessas caracterizações, é possível afirmar que o fósforo desempenha um papel estrutural significativo na modificação da rede do g-C₃N₄, afetando diretamente suas propriedades térmicas, eletrônicas e químicas. A estrutura resultante justifica o comportamento aprimorado observado em diversas aplicações.

2.3 P-g-C₃N₄ como Retardante de Chama

O nitreto de carbono grafitico (g-C₃N₄) despertou interesse como componente em sistemas retardantes de chama devido à sua estrutura lamelar, elevada estabilidade térmica e à liberação de gases não inflamáveis durante a decomposição, que juntos criam uma barreira física eficaz contra propagação de calor e chama em materiais poliméricos (Zhang et al., 2020). De acordo com Zhang et al. (2020),

[...] a estrutura das nanofolhas desempenha o papel de uma barreira física com um caminho tortuoso formado entre cada camada, o que pode efetivamente prolongar o caminho de condutividade da liberação de calor e fumaça entre a matriz e o ambiente externo. (Zhang et al., p. 1, 2020, tradução minha).

Contudo, isoladamente, o g-C₃N₄ não atendia aos níveis adequados de desempenho enquanto retardante de chama, o que levou à investigação de combinações sinérgicas com elementos como fósforo, capazes de amplificar a proteção térmica e reduzir a geração de fumaça (Sharma et al., 2025).

Por exemplo, Sharma et al. (2025) desenvolveram um sistema intumescente com g-C₃N₄ como sinergista junto a piperazina pirofosfato (3P) em polipropileno (PP), que resultou na obtenção de classificação UL-94 V-0 (norma que avalia a inflamabilidade

vertical de plásticos, em que V-0 representa a melhor classificação), com apenas 1,5 g de g-C₃N₄. Além disso, observou-se um aumento significativo no índice de oxigênio limitante (LOI, do inglês *Limiting Oxygen Index*, que mede a concentração mínima de oxigênio necessária para manter a combustão do material) e reduções marcantes na taxa de liberação de calor (PHRR, do inglês *Peak Heat Release Rate*, que indica o valor máximo de calor liberado durante a combustão), no calor total gerado e na densidade óptica de fumaça. Isso destaca o potencial do g-C₃N₄ dopado ou combinado com fósforo como alternativa ambientalmente viável aos retardantes bromados tradicionais (Sharma et al., 2025).

Esses avanços inauguraram uma nova etapa no desenvolvimento de retardantes de chama livres de halogênios, seguros e sustentáveis, com desempenho aprimorado e uso crescente em aplicações industriais exigentes.

A excelente eficácia do P-g-C₃N₄ como retardante de chama reside na sinergia entre o fósforo e o nitrogênio da sua rede de heptazina. O fósforo age em duas frentes: na fase gasosa, gera radicais como PO· que inibem reações combustíveis e diluem gases inflamáveis; na fase condensada, catalisa a formação de uma camada carbonizada (carvão) densa, que atua como escudo contra calor e oxigênio (Zhang et al., 2020).

Além do sistema g-C₃N₄/3P em PP de Sharma et al. (2025), Huang et al. (2024) projetaram nanoflocos de g-C₃N₄ dopados com cério e fósforo (Ce/P-CN) incorporados em ABS; com apenas 10 % em massa, o compósito atingiu LOI de 28,6 % (valores de LOI ≥ 30% classificam o retardante de chama como tendo ótimo desempenho) e classificação UL-94 V-0, além de melhorar significativamente a resistência ao fogo, a supressão de fumaça e as propriedades mecânicas. Tal desempenho superior deve-se ao efeito de barreira física das nanofolhas de g-C₃N₄ aliado ao efeito catalítico do fósforo e do cério na formação de carvão (Huang et al., 2024).

Outra evidência importante vem do estudo de Zhu et al. (2022), que desenvolveram nano-híbridos de g-C₃N₄ com metano polidiaminodifenil fosfônico (CPDMPD, do inglês *graphitic carbon nitride poly diaminodiphenyl phosphonic methane*) incorporados em elastômeros de poliuretano termoplástico (TPU, do inglês *thermoplastic polyurethane elastomers*). Nesse sistema, observou-se uma redução de 49 % no PHRR, além de melhorias na estabilidade térmica, supressão de fumaça e liberação de CO, demonstrando o efeito combinado entre a estrutura lamelar de g-C₃N₄ e a ação de retardância de chama do fósforo (Zhu et al., 2022).

Esses casos demonstram claramente que a combinação entre fósforo e nitrogênio — aproveitando a estabilidade e estrutura do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ — constitui uma estratégia multifuncional poderosa para retardância de chama, em que o fósforo promove a carbonização e inibição gasosa, enquanto o nitrogênio provê estrutura, estabilidade térmica e liberação de gases inertes (Quadro 1), resultando, nas aplicações industriais, em compósitos poliméricos mais seguros; e para além dessas aplicações, há crescente interesse no uso de materiais como o $\text{P-g-C}_3\text{N}_4$ em barreiras contra incêndios florestais, justificando-se principalmente na sua ausência de toxicidade e potencial para evitar propagação horizontal de chamas em ambientes naturais.

Quadro 1 – Resumo dos mecanismos de ação anti-chama dos elementos fósforo e nitrogênio no $\text{P-g-C}_3\text{N}_4$

Elemento	Fase de ação	Mecanismo	Efeito anti-chama
Fósforo (P)	Fase gasosa	Formação de radicais $\text{PO}\cdot$ que atuam na inibição das reações de combustão	Diminuição da inflamabilidade e da liberação de calor
	Fase condensada	Promoção da carbonização (carvão) e formação de uma barreira protetora	Isolamento térmico, proteção física contra calor e oxigênio
Nitrogênio (N)	Fase condensada	Estrutura lamelar estável, com decomposição liberando gases diluentes (como N_2 e NH_3)	Diluição dos gases combustíveis e efeito de barreira física
	Estrutural	Contribuição para a estabilidade térmica e integridade da rede de heptazina	Retardo na ignição e resistência à propagação da chama

Fonte: Elaborado pelo autor com base em (Sharma et al., 2025); (Huang et al., 2024); (Zhu et al., 2022); (Zhang et al., 2020).

2.4 Técnicas de Caracterização dos Nitretos de Carbono

A caracterização dos nitretos de carbono, especialmente do tipo grafitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), envolve uma combinação de técnicas espectroscópicas, estruturais e morfológicas que permitem elucidar sua composição, estrutura e propriedades (Quadro 2). A difração de raios X (DRX) é amplamente utilizada para identificar a estrutura semicristalina característica, com picos em torno de 13° (2θ) e 27° (2θ), atribuídos ao empacotamento

in-plane (distância periódica entre estruturas repetitivas dentro do plano da camada) e ao empilhamento interlamelar (distância entre diferentes camadas empilhadas verticalmente) das unidades heptazínicas, respectivamente. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) fornece informações sobre os modos vibracionais dos grupos C=N, C-N e anéis triazínicos, além de evidenciar a presença de grupos residuais como NH₂. A espectroscopia Raman também é amplamente empregada na caracterização do g-C₃N₄, permitindo identificar modos vibracionais característicos da rede conjugada, como as bandas associadas a estiramentos de C-N e deformações do anel heptazínico, além de avaliar o grau de ordem estrutural e a presença de defeitos ou dopagem. A análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX, do inglês *Energy Dispersive X-ray Fluorescence*), possibilita a identificação qualitativa e semiquantitativa da composição elementar, confirmando a incorporação de dopantes como fósforo na matriz do nitreto de carbono. Complementarmente, a análise elementar CHN fornece valores precisos da proporção entre carbono, hidrogênio e nitrogênio na amostra, sendo crucial para avaliar o teor real de nitrogênio na estrutura e a eficiência da dopagem. Por fim, a análise termogravimétrica (TG) é empregada para investigar a estabilidade térmica do material, revelando etapas de decomposição, presença de resíduos e comportamento frente ao aquecimento em diferentes atmosferas. O perfil térmico obtido também pode indicar mudanças estruturais promovidas por dopagem, funcionalização ou interações em sistemas híbridos.

Quadro 2 – Algumas técnicas de caracterização aplicadas ao g-C₃N₄ e suas funções principais

Técnica	Descrição e finalidade principal
DRX (Difração de Raios X)	Permite identificar a estrutura semicristalina do g-C ₃ N ₄ . Os picos característicos a $\sim 13^\circ$ (2 θ) e $\sim 27^\circ$ (2 θ) correspondem ao empacotamento <i>in-plane</i> das unidades heptazínicas e ao empilhamento interlamelar das camadas, respectivamente.
FTIR (Infravermelho com Transformada de Fourier)	Revela modos vibracionais dos grupos funcionais C=N, C-N e anéis triazínicos. Detecta também grupos residuais como NH ₂ , fornecendo evidência da integridade ou modificação da estrutura química.

Continua

Técnica	Descrição e finalidade principal
Raman	Identifica bandas vibracionais associadas a C–N e deformações do anel heptazínico. Utilizada para avaliar a ordem estrutural e presença de defeitos ou dopantes na rede conjugada do material.
EDX (Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia)	Técnica usada para identificar qualitativamente e de forma semiquantitativa os elementos presentes. Confirma a incorporação de dopantes como fósforo na matriz de g-C ₃ N ₄ .
CHN (Análise Elementar)	Fornecer a composição quantitativa de carbono, hidrogênio e nitrogênio. É essencial para determinar a razão C/N e avaliar a eficiência da dopagem ou a integridade da estrutura química do nitreto de carbono.
TG (Análise Termogravimétrica)	Avalia a estabilidade térmica do material em diferentes atmosferas. Identifica etapas de decomposição e presença de resíduos, sendo útil para estudar alterações estruturais causadas por dopagem ou em sistemas híbridos.

Fonte: Elaborado pelo autor com base no conteúdo da dissertação.

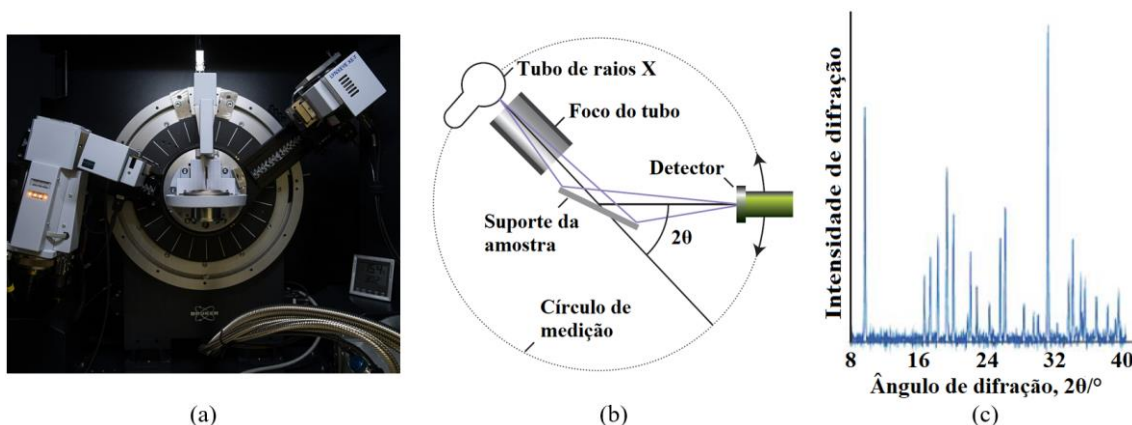
2.4.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) tem sua origem no marco histórico iniciado por Max von Laue que, em 1912, demonstrou que raios X interagem com redes cristalinas, gerando padrões de difração que confirmaram a natureza ondulatória dos raios X e a estrutura periódica dos cristais (Friedrich; Knipping; Laue, 1912). Pouco depois, William Lawrence Bragg formulou a conhecida Lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$), que relaciona o comprimento de onda dos raios X (λ), o espaçamento interplanar (d) e o ângulo de difração (θ), permitindo o estudo da estrutura cristalina (Bragg; Bragg, 1913). Na Lei de Bragg, a condição para que diferentes ondas fiquem em fase após serem refletidas de planos atômicos é que o caminho de reflexão tenha um número inteiro (n) de comprimentos de onda (ordem de difração). Por exemplo, para $n = 2$, duas ondas sendo refletidas de planos atômicos distintos percorrem um caminho tal que a diferença entre eles é igual a duas vezes o comprimento de onda. Isso garante que as ondas refletidas interfiram construtivamente, ou seja, seus picos e vales coincidam, resultando em um reforço da intensidade do sinal refletido (Enciclopædia Britannica, [S.d.]).

A partir desses fundamentos, a DRX passou a ser empregada como ferramenta não-destrutiva para identificar fases cristalinas e determinar parâmetros de rede (valores que descrevem o tamanho e a forma da célula unitária de um cristal — ou seja, o menor bloco estrutural que se repete periodicamente no espaço para formar a estrutura tridimensional do cristal) em materiais diversos — desde minerais e sais até polímeros (Intertek, 2025) e estruturas biológicas (Thakral et al., 2018) —, baseando-se nos picos de difração que representam planos atômicos específicos. Por meio da análise dos ângulos (2θ) e das intensidades dos picos, é possível inferir o tipo de arranjo cristalino, identificar tensões residuais (Sarmast et al., 2023), calcular o tamanho de cristalitos (equação de Scherrer) (Scherrer, 1918) e estimar frações de fases cristalinas e amorfas (Chukhchin et al., 2016).

Entre as principais técnicas de raios X está a difração de raios X em pó (ou DRX em pó), que é uma técnica analítica amplamente utilizada para investigar a estrutura cristalina de materiais policristalinos ou em forma de pó fino. Diferente da difração em monocristais (outra técnica bastante utilizada), em que os raios X incidem sobre um único cristal orientado, na DRX em pó o feixe incide sobre milhares de cristais orientados aleatoriamente, o que gera um padrão característico de anéis ou picos ao longo de diferentes ângulos (2θ), dependendo da geometria do experimento e do tipo de detector. A análise dessas intensidades e posições permite identificar fases cristalinas, calcular os parâmetros de rede, estimar o tamanho dos cristalitos e avaliar a cristalinidade do material (Shriver et al., 2014). Na figura 5 abaixo, apresenta-se um difratômetro de raios X de pó, o modo de operação em reflexão e um padrão de difração típico (difratograma) resultante. Para a identificação de um material, o padrão de difração é comparado com os padrões de substâncias conhecidas em bancos de dados.

Figura 5 – Difração de raios X: (a) Difratômetro de raios X de pó; (b) modo de operação em reflexão; (c) padrão de difração típico.



Fonte: (a) Difratômetro de raios X em pó Bruker D8 Advance na FZU – Instituto de Física da Academia Tcheca de Ciências por René Volfík; (b) e (c) Adaptados de (Shriver et al., 2014).

Por último, é importante salientar que, em um difratograma de raios X, cada pico observado corresponde à difração de raios X por um conjunto específico de planos cristalográficos presentes na estrutura do material que podem ser descritos por índices de Miller (hkl) (não representados na figura 5c), com exceção do sistema cristalino hexagonal. Esses picos, como dito anteriormente, surgem quando a condição da Lei de Bragg é satisfeita, ou seja, quando há interferência construtiva dos raios refletidos por planos paralelos com espaçamento definido. Os índices de Miller são uma notação que indica a orientação desses planos em relação aos eixos da célula unitária do cristal, sendo obtidos a partir dos inversos dos interceptos do plano com os eixos cristalográficos. Assim, a identificação dos picos com seus respectivos índices permite determinar a estrutura interna do material e comparar com padrões cristalográficos conhecidos (Callister Jr.; Rethwisch, 2018).

No caso do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro, a análise por difração de raios X (DRX) revela dois picos proeminentes: um em torno de 13° (2θ), associado ao empacotamento intracamada (*in-plane*), correspondente ao plano (100), e outro em $\sim 27^\circ$ (2θ), atribuído ao empilhamento interlamelar das unidades heptazínicas, relacionado ao plano (002), refletindo sua estrutura lamelar característica (Guo et al., 2020). O plano (100) indica a regularidade da ordenação periódica das unidades tri-s-triazínicas dentro das camadas, enquanto o plano (002) está associado à distância entre as camadas paralelas, similar ao empilhamento tipo grafite (Azizi-Toupkanloo et al., 2019). Esses sinais confirmam a organização bidimensional e a periodicidade cristalina típica do material, além de servirem como

referenciais sensíveis para a detecção de modificações estruturais, como mudanças na distância interplanar ou na intensidade dos picos, quando há dopagem, esfoliação (Ganesan et al., 2024) ou funcionalização superficial (Ma et al., 2017).

Quando o g-C₃N₄ é dopado com fósforo, observam-se sutis alterações nos padrões de difração. Estudos mostram que o pico em torno de 27° pode se deslocar ou se alargar após a introdução de fósforo, indicando aumento de desordem estrutural e variação na separação interlamelar — evidências de que o fósforo foi efetivamente incorporado na rede (Li et al., 2020b). Essas modificações corroboram que o dopante atua de forma integrada com a matriz, afetando a estrutura cristalina sem a perda da base heptazínica.

2.4.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

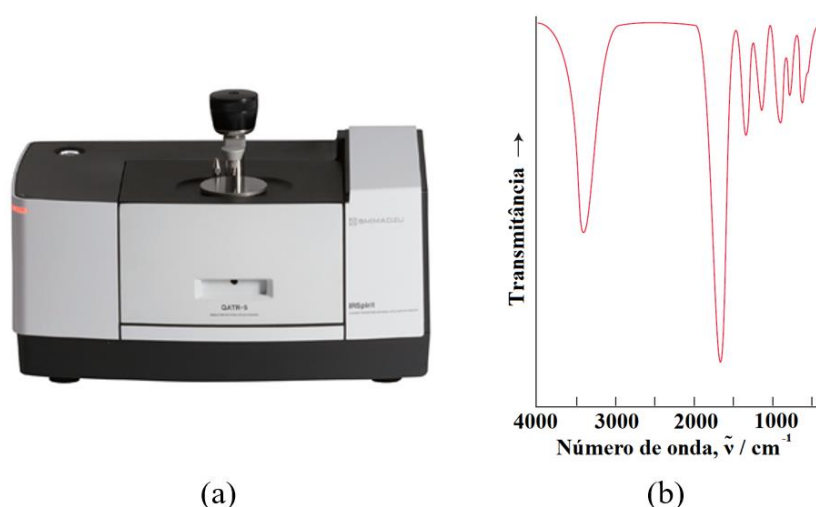
A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica amplamente utilizada na caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos, com ênfase na identificação de grupos funcionais e estrutura molecular. Junto com a espectroscopia Raman, forma o conjunto de técnicas da espectroscopia vibracional. Segundo Shriver et al. (2014),

A espectroscopia vibracional é usada para caracterizar compostos em termos de força, rigidez e número de ligações presentes. Também é usada para detectar a presença de compostos conhecidos (impressão digital), monitorar mudanças na concentração de uma espécie durante uma reação, determinar os componentes de um composto desconhecido (como a presença de ligantes CO), determinar uma estrutura provável para um composto e medir propriedades de ligações (suas constantes de força). Existem duas técnicas experimentais principais usadas para obter espectros vibracionais: espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Raman. (Shriver et al., p. 244, 2014, tradução minha).

Sua origem está associada ao desenvolvimento de espectrômetros infravermelhos no início do século XX, principalmente com o trabalho de William W. Coblentz, que já em 1905 publica o livro *Investigations Of Infra-red Spectra*, em que apresenta resultados detalhados de espectros de absorção infravermelha de vários materiais. No entanto, o avanço definitivo da espectroscopia de infravermelho ocorreu com a introdução da transformada de Fourier como método de processamento de dados, possibilitado pelo crescimento da capacidade computacional nas décadas de 1960 e 1970, começando pelo espectrômetro FTIR comercial lançado em 1969 pela Digilab (Modelo FTS-14) (Griffiths; De Haseth, 2007) até os modelos atuais (figura 6a). Diferente dos espectrômetros dispersivos, que analisam as frequências uma a uma, o FTIR utiliza um interferômetro de

Michelson para coletar simultaneamente todas as frequências da radiação infravermelha. O sinal obtido, denominado interferograma, é então convertido em um espectro de absorção (ou transmitância) através da transformada de Fourier (figura 6b) (Skoog et al., 2014). Essa abordagem oferece vantagens como maior sensibilidade, melhor resolução espectral e menor tempo de análise, características que o tornaram padrão em laboratórios de pesquisa e controle de qualidade.

Figura 6 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): (a) Espectrômetro FTIR IRSpirit da Shimadzu®; (b) Espectro de infravermelho do acetato de níquel tetrahidratado.



Fonte: (a) Imagem de divulgação do espectrômetro FTIR com reflectância total atenuada (ATR) – uma técnica de amostragem para sólidos e líquidos acoplada à espectroscopia de infravermelho – IRSpirit da Shimadzu®; (b) Adaptado de (Shriver et al., 2014).

O fundamento da espectroscopia de infravermelho é a interação da radiação infravermelha com os modos vibracionais das moléculas. Cada grupo funcional possui frequências características de vibração, e a absorção nessas frequências específicas permite identificar a presença de determinadas ligações químicas. No contexto molecular, essas vibrações incluem estiramentos e deformações das ligações atômicas, cuja energia depende das massas atômicas envolvidas e da constante de força da ligação (Shriver et al., 2014). Assim, o FTIR fornece uma espécie de “impressão digital” vibracional das substâncias analisadas.

No caso do nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), a espectroscopia FTIR tem sido amplamente empregada para confirmar a presença de suas estruturas heptazínicas características e avaliar modificações estruturais resultantes de dopagem ou

funcionalização. O g-C₃N₄ apresenta bandas vibracionais fortes, como as atribuídas ao estiramento C=N e C–N na região de 1200 a 1700 cm⁻¹, além de uma banda intensa em torno de 807 cm⁻¹ correspondente à vibração de “respiração” do anel triazínico. Adicionalmente, a presença de grupos amino terminais ou hidroxilas superficiais se manifesta como uma banda larga na região de 3000 a 3500 cm⁻¹ (Li et al., 2017). Essas bandas são altamente reprodutíveis e funcionam como marcadores confiáveis para a estrutura do material. A técnica FTIR é particularmente útil para o g-C₃N₄ porque as ligações C–N e C=N envolvidas em sua estrutura formam modos vibracionais fortes no infravermelho médio (4000-400 cm⁻¹), que são facilmente detectáveis (Pareek; Quamara, 2018). Dessa forma, variações sutis nos espectros podem indicar alterações na estrutura química sem necessidade de técnicas mais complexas.

Quando o g-C₃N₄ é dopado com fósforo, por exemplo, a espectroscopia FTIR permite observar se o dopante foi incorporado na matriz estrutural do material. Estudos indicam que, após a dopagem, as bandas principais do g-C₃N₄ permanecem visíveis, o que sugere que a base heptazínica do material é preservada (Chen et al., 2023). No entanto, modificações sutis, como o alargamento ou leve deslocamento das bandas, podem refletir aumento da desordem estrutural ou a introdução de novas ligações químicas. Em particular, a presença de fósforo pode ser sugerida por bandas adicionais na região de 940 a 960 cm⁻¹, atribuídas às ligações P–N ou P=N (Gao et al., 2024), embora nem todos os estudos relatem essas bandas de forma pronunciada (Zhang et al., 2022). De modo geral, o FTIR pode permitir concluir se a dopagem foi bem-sucedida a partir da análise dessas alterações sutis, já que mudanças nos modos vibracionais refletem diretamente a interação do dopante com a rede cristalina (Zhang et al., 2021).

Assim, o FTIR se mostra uma ferramenta valiosa para a caracterização estrutural de g-C₃N₄ e suas variações dopadas, permitindo verificar a integridade da rede heptazínica, detectar modificações químicas e acompanhar processos de funcionalização. Seu uso combinado com outras técnicas, como DRX, contribui para uma compreensão mais completa das mudanças estruturais promovidas pela dopagem com fósforo ou outros elementos heteroatômicos.

2.4.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem sua base teórica no fenômeno do espalhamento inelástico da luz, previsto por Adolf Smekal em 1923 (Smekal, 1923), mas só observado

experimentalmente em 1928 por C. V. Raman (Gardiner; Graves, 1989), sendo também detectado em cristais por Landsberg e Mandelstam (Landsberg; Mandelstam, 1928). Pela descoberta, Raman recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1930. O físico George Placzek desenvolveu a teoria matemática do espalhamento Raman na década de 1930 (Placzek, 1934). Inicialmente, a técnica utilizava fontes de luz como lâmpadas de mercúrio e detectores fotográficos (espectrógrafos), sendo limitada em sensibilidade e resolução. A introdução do laser de onda contínua, no início da década de 1960, trouxe uma fonte de luz de maior intensidade, coerente, monocromática e de feixe estreito que permitiu registrar espectros de amostras em pequenos volumes, coloridas, sólidas, líquidas, gasosas, entre outras (Gardiner; Graves, 1989). Na figura 7, apresenta-se um espectrômetro Raman moderno, com sonda de alta resolução para medidas *in-situ* e suporte para uso opcional de microscópio óptico para registro de imagens das amostras.

Figura 7 – Espectrômetro Raman de Sonda de Alta Resolução *RMP-500 Series* da JASCO®



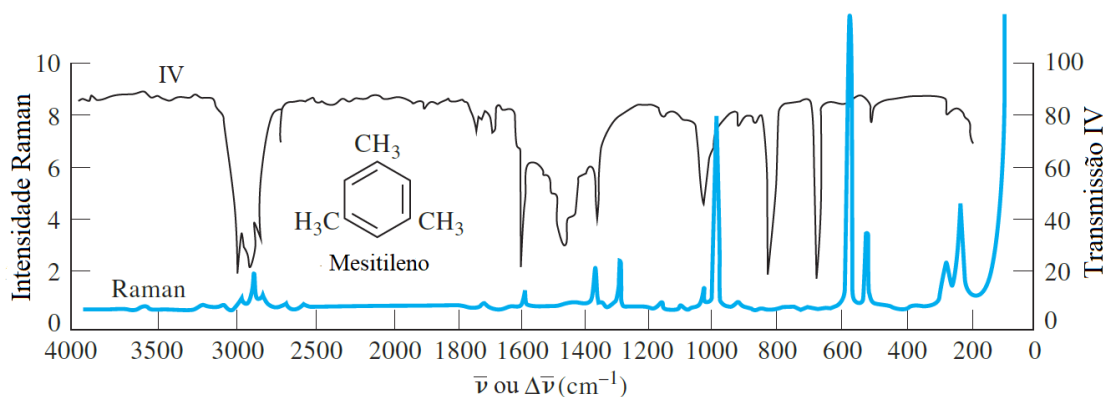
Fonte: Imagem de divulgação da JASCO®.

O princípio da espectroscopia Raman está baseado no espalhamento inelástico da luz: quando um feixe de laser monocromático incide sobre uma amostra, a maior parte da radiação é espalhada elasticamente (espalhamento Rayleigh), mas uma pequena fração sofre variação de energia por transferência para ou a partir dos modos vibracionais moleculares, resultando nos chamados deslocamentos Raman (mudanças na frequência da luz espalhada) (Shriver et al., 2014). Skoog et al. (2018) explica a diferença entre a espectroscopia Raman e de infravermelho:

As diferenças entre um espectro Raman e um espectro de IV não são surpreendentes quando se considera que os mecanismos básicos, embora dependentes dos mesmos modos vibracionais, surgem de processos mecanicamente diferentes. A absorção de IV requer uma mudança no momento dipolar ou na distribuição de carga durante a vibração. Somente então a radiação de mesma frequência pode interagir com a molécula e promovê-la a um estado vibracional excitado. Em contraste, o espalhamento envolve uma distorção momentânea dos elétrons distribuídos em torno de uma ligação em uma molécula, seguida pela reemissão da radiação à medida que a ligação retorna ao seu estado normal. Em sua forma distorcida, a molécula é temporariamente polarizada; isto é, ela desenvolve momentaneamente um dipolo induzido que desaparece no relaxamento e na reemissão. Devido a essa diferença fundamental no mecanismo, a atividade Raman de um determinado modo vibracional pode diferir acentuadamente de sua atividade de IV. (Skoog; Holler; Crouch, p.440, 2018, tradução minha).

Skoog et al. (2018) ainda explica que moléculas compostas por dois átomos iguais, como o hidrogênio ou o nitrogênio, não apresentam momento de dipolo, nem quando estão em equilíbrio nem quando suas ligações se alongam durante vibrações. Por esse motivo, elas não conseguem interagir com radiação infravermelha, já que essa absorção depende da variação do dipolo. No entanto, essas mesmas vibrações de alongamento provocam alterações periódicas na capacidade da ligação de ser polarizada — ou seja, na sua polarizabilidade. Essa variação acompanha a vibração e atinge valores máximos e mínimos conforme os átomos se afastam ou se aproximam. Esse comportamento torna possível a detecção dessas vibrações pela espectroscopia Raman, por meio de um deslocamento de frequência correspondente ao modo vibracional envolvido (Skoog; Holler; Crouch, 2018). Na figura 8 abaixo, apresenta-se uma comparação visual entre o espectro Raman e IV para o mesitileno (1,3,5-trimetilbenzeno).

Figura 8 – Comparação entre o espectro Raman e IV para o mesitileno



Fonte: Adaptado de (Skoog; Holler; Crouch, 2018).

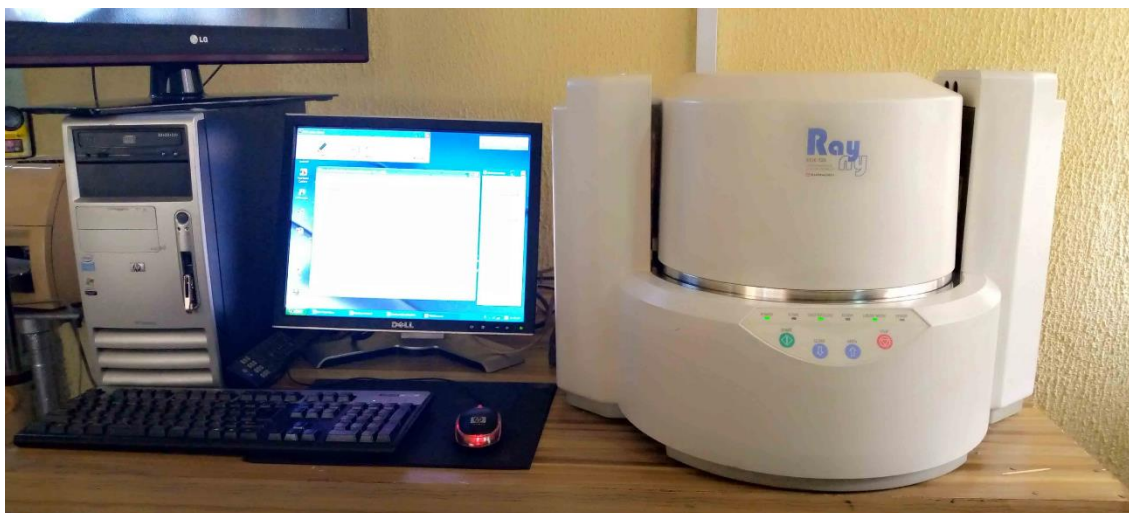
Em relação ao nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄), embora seja mais comum o uso de técnicas como FTIR ou DRX na sua caracterização, a espectroscopia Raman também pode ser empregada para analisar sua estrutura (Zinin et al., 2009). Os modos vibracionais das ligações C=N e C–N, associados às unidades triazínicas e heptazínicas, podem gerar picos Raman característicos, como verificado em alguns estudos experimentais (Maślana et al., 2020). Mudanças nesses modos, como alargamento ou deslocamento de bandas, podem indicar modificações estruturais, distorções locais e introdução de dopantes (Chen et al., 2023).

Portanto, a espectroscopia Raman representa uma ferramenta útil para a identificação e estudo do g-C₃N₄ e suas formas dopadas, permitindo o acompanhamento das mudanças estruturais, especialmente quando combinada a outras técnicas como FTIR e DRX.

2.4.4 Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDX)

A espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDX ou EDXRF) é uma técnica analítica baseada na detecção de raios X característicos emitidos por uma amostra após excitação por radiação de raios X primária. Seus fundamentos remontam à descoberta dos raios X por Wilhelm Röntgen em 1895 (Röntgen, 1895) e ao subsequente entendimento da emissão de raios X característicos por Moseley no início do século XX (Moseley, 1913). O avanço decisivo ocorreu com a introdução dos detectores de silício-lítio [Si(Li)] resfriados com nitrogênio líquido, que permitiram a detecção de raios X com resolução suficiente para diferenciar elementos químicos (Reed, 2005). Nas últimas décadas, a introdução dos detectores de deriva de silício (SDD, do inglês *Silicon drift detector*) aumentou a sensibilidade, estabilidade e velocidade das análises (Reed, 2005), consolidando a EDX como um dos métodos mais usados para caracterização elemental em ciência dos materiais e ciências aplicadas. Na figura 9 abaixo, apresenta-se o espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva de bancada Shimadzu EDX-720, equipamento que opera com tubo de raios X como fonte primária de excitação.

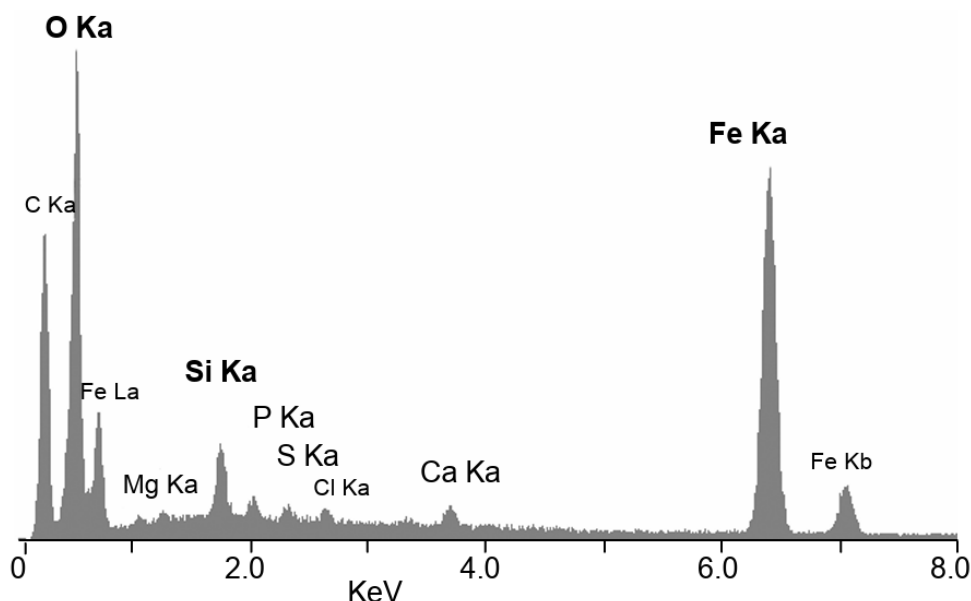
Figura 9 – Espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva de bancada Shimadzu EDX-720



Fonte: Imagem de divulgação da CAE, empresa americana sediada em Austin, Texas.

Diferentemente da espectroscopia EDS acoplada à microscopia eletrônica, na qual a excitação ocorre por feixe de elétrons (Goldstein et al., 2018), o EDX-720 utiliza um tubo de raios X para irradiar a amostra. A interação dos raios X incidentes com os átomos do material provoca a ejeção de elétrons das camadas internas (K, L ou M), gerando vacâncias eletrônicas. A recomposição eletrônica subsequente resulta na emissão de raios X fluorescentes característicos, cujas energias são específicas para cada elemento químico (Beckhoff et al., 2006). O detector do tipo SDD mede a energia desses fótons emitidos, produzindo um espectro no qual os picos correspondem às linhas características dos elementos presentes na amostra. A resolução típica de detectores SDD modernos situa-se na faixa de 120–140 eV para a linha $K\alpha$ do Mn (5,89 keV), permitindo a separação adequada de picos próximos (Lechner et al., 1996). A figura 10 apresenta um exemplo de espectro elementar EDX. As linhas $K\alpha$, $K\beta$ etc. são linhas características de emissão de raios X geradas quando um elétron de uma camada mais externa (L, M...) preenche uma vacância na camada interna K: cada transição eletrônica produz uma energia específica (ex.: $K\alpha$ = transição $L \rightarrow K$; $K\beta$ = $M \rightarrow K$). Essas energias são características de cada elemento, permitindo sua identificação no espectro (Goldstein et al., 2018).

Figura 10 – Espectro EDX: espectro típico da crosta mineral da espécie de camarão *Rimicaris exoculata* mostrando os picos marcados com os nomes dos elementos correspondentes



Fonte: espectro publicado no trabalho de (Corbari et al., 2008).

Os principais componentes de um sistema EDX incluem o tubo de raios X (fonte de excitação), o sistema óptico de colimação, o detector de raios X, geralmente do tipo Si(Li) ou, mais recentemente, de silício com estrutura de passivação com óxido (SDD) (Wu et al., 2020), a unidade de resfriamento (geralmente com nitrogênio líquido ou Peltier), e o software de análise espectral (Beckhoff et al., 2006).

Uma das vantagens da EDX é a sua capacidade de fornecer análise qualitativa e semi-quantitativa rápida (Newbury; Ritchie, 2013), além da possibilidade de mapeamento elemental. No entanto, a técnica apresenta limitações em relação à detecção de elementos leves ($Z < 5$) (Egerton, 2011), como o lítio, e possui sensibilidade inferior a outras técnicas, como a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) (Keskiväli, 2023).

A espectroscopia EDX tem sido amplamente utilizada na caracterização elemental do g-C₃N₄. A técnica permite verificar a presença dos principais elementos constituintes (C e N), bem como detectar elementos introduzidos por dopagem, como o fósforo (P). A identificação por EDX é especialmente útil durante e após os processos de síntese, permitindo confirmar qualitativamente a incorporação do dopante (Chen et al., 2023).

Na maior parte das aplicações, a dopagem do g-C₃N₄ com fósforo está relacionada à área da fotocatalise, com o objetivo de modificar a estrutura eletrônica da matriz,

ampliar sua absorção de luz visível e melhorar sua eficiência. Essa dopagem pode ser realizada por diversos métodos, como tratamento térmico com precursores fosforados (ex: ácido fosfórico, fosfatos orgânicos) (Škuta et al., 2021) ou por métodos solvotérmicos (Chen et al., 2019). Após a dopagem, a análise por EDX permite detectar a presença do P, tipicamente por meio de um pico na região de 2,01 keV (linha $K\alpha$ do fósforo) (Liao, 2006), além de fornecer informações sobre sua distribuição espacial quando combinada com mapeamento elementar (Newbury; Ritchie, 2013a).

Entretanto, é importante considerar que a EDX tem limitações na quantificação exata do teor de fósforo. Segundo Koivula e Zhang (2023),

Existem muitos problemas associados à quantificação de composições elementares pelo método EDX: (i) a existência de um contínuum de fundo no espectro EDX, que vem principalmente de raios X de *bremsstrahlung* e espalhamentos Compton; (ii) picos de emissão intrinsecamente sobrepostos; (iii) insuficiência da espessura da amostra. (Koivula e Zhang, p. 4, 2023, tradução minha).

Para uma análise mais precisa da dopagem, além do uso de métodos padronizados e *softwares* modernos (Koivula; Zhang, 2023), a EDX pode ser complementada com outras técnicas como XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X) (Babu; Park; Park, 2023) e espectroscopia Raman, que fornecem informações químicas e estruturais adicionais.

Dessa forma, a EDX se mostra uma ferramenta eficaz para a caracterização preliminar e de rotina de g-C₃N₄ dopado com fósforo, contribuindo para o entendimento da correlação entre estrutura e propriedades funcionais do material.

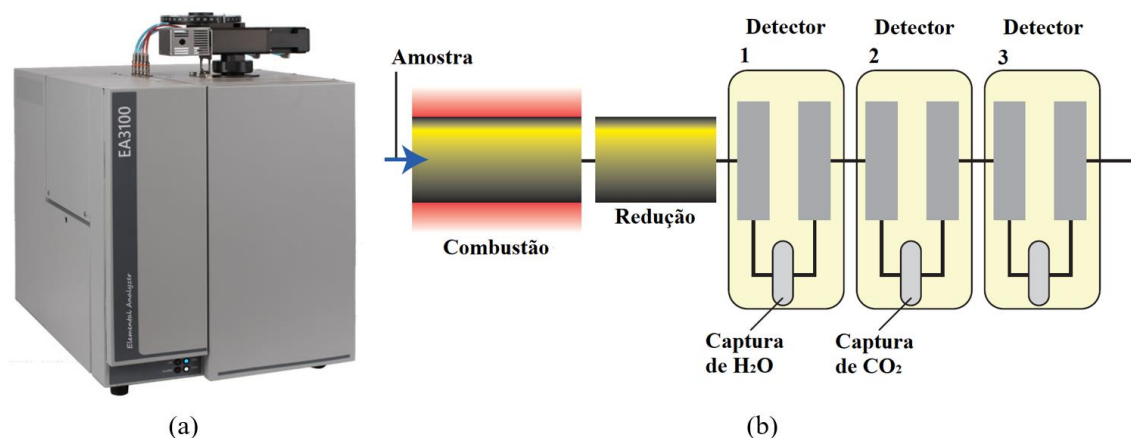
2.4.5 Análise Elementar (CHN)

A análise elementar CHN é uma técnica instrumental dedicada à determinação quantitativa dos elementos carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) (e ocasionalmente enxofre (S)) em compostos orgânicos e inorgânicos. Seu desenvolvimento remonta aos estudos clássicos da química orgânica nos séculos XVIII e XIX, quando químicos como Antoine-Laurent de Lavoisier (Brown, 2024), Joseph Louis Gay-Lussac (Encyclopædia Britannica, 1911) e Justus *Freiherr* von Liebig (Holmes, 1963) criaram métodos gravimétricos para a combustão de amostras, permitindo quantificar C, H e N com relativa precisão.

Com o avanço da instrumentação analítica ao longo do século XX, esses métodos foram gradualmente automatizados, culminando nos modernos analisadores elementares

CHN (figura 11a). A técnica é especialmente valiosa pela sua exatidão e simplicidade operacional, sendo amplamente utilizada em pesquisas acadêmicas e industriais para confirmar a composição elementar de compostos orgânicos, polímeros, fármacos, materiais carbonáceos e muitos outros (MaTestLab, 2024). A figura 11b apresenta o esboço do aparato básico para análise CHN.

Figura 11 – Análise Elementar CHN: (a) Analisador Elementar CHNS-O moderno da Eurovector® e (b) Esboço do aparato para análise CHN



Fonte: (a) Imagem de divulgação do analisador elementar CHNS-O da série EA3100 da Eurovector®; (b) Adaptado de (Shriver et al., 2014).

O princípio fundamental da análise CHN baseia-se na combustão total da amostra em atmosfera rica em oxigênio, a temperaturas que podem ultrapassar 1000 °C, dentro de um reator tubular. Shriver et al. (2014) explica o processo representado na figura 9b:

A amostra é aquecida a 900 °C em presença de oxigênio, produzindo uma mistura de dióxido de carbono, monóxido de carbono, água, nitrogênio e óxidos de nitrogênio. Um fluxo de hélio conduz os produtos para um forno tubular a 750 °C, onde o cobre reduz os óxidos de nitrogênio a nitrogênio e remove o excesso de oxigênio. O óxido de cobre converte o monóxido de carbono em dióxido de carbono. A mistura resultante, composta por H₂O, CO₂ e N₂, é analisada ao passar por uma série de três pares de detectores de condutividade térmica. A primeira célula do primeiro par de detectores mede a condutividade total da mistura gasosa; em seguida, a água é removida por um dispositivo de captura, e a condutividade térmica é medida novamente. A diferença entre os dois valores de condutividade corresponde à quantidade de água no gás — e, portanto, ao teor de hidrogênio da amostra. Um segundo par de detectores, separado por um capturador de dióxido de carbono, determina o teor de carbono, e o nitrogênio remanescente é medido no terceiro detector. Os dados obtidos por essa técnica são expressos como percentuais em massa de C, H e N. (Shriver et al., p. 261, 2014, tradução minha).

Além disso, versões modernas dos analisadores permitem a inclusão de módulos adicionais para quantificação de enxofre (S) e oxigênio (O), ampliando a técnica para CHNSO (Costech, [S.d.]). No entanto, a análise CHN convencional continua sendo a mais comum, especialmente quando se trata de caracterizar materiais nitrogenados ou carbonáceos com alto grau de pureza (Morgan, [S.d.]).

O g-C₃N₄ é um material composto exclusivamente por carbono e nitrogênio, com traços residuais de hidrogênio. Sua estrutura é formada por unidades repetitivas de tri-s-triazina, resultando em uma rede rica em nitrogênio. A análise elementar CHN é amplamente empregada para confirmar a proporção C/N em amostras de g-C₃N₄, funcionando como uma das principais técnicas para validar a síntese do material (Lomba-Fernández et al., 2025). Em geral, uma relação C/N próxima a 0,75 (ou 3:4, em termos estequiométricos) é esperada para materiais com alta pureza e boa ordenação estrutural. Pequenos desvios indicam a presença de defeitos ou impurezas (Pei et al., 2023).

Quando o g-C₃N₄ é dopado com fósforo (P), a análise CHN continua sendo útil como método de triagem para verificar alterações na proporção C/N — embora o fósforo em si não seja detectado diretamente pela técnica, pois o analisador CHN convencional não quantifica elementos diferentes de C, H e N. No entanto, a dopagem com P geralmente ocorre por substituição de nitrogênio ou por funcionalização das bordas da estrutura, podendo reduzir o teor de N ou alterar a relação C/N (Starukh; Praus, 2020). Dessa forma, a análise CHN pode indiretamente indicar a incorporação de dopantes, quando combinada com outras técnicas, como EDS, XPS ou ICP-OES (do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) (Liu et al., 2018).

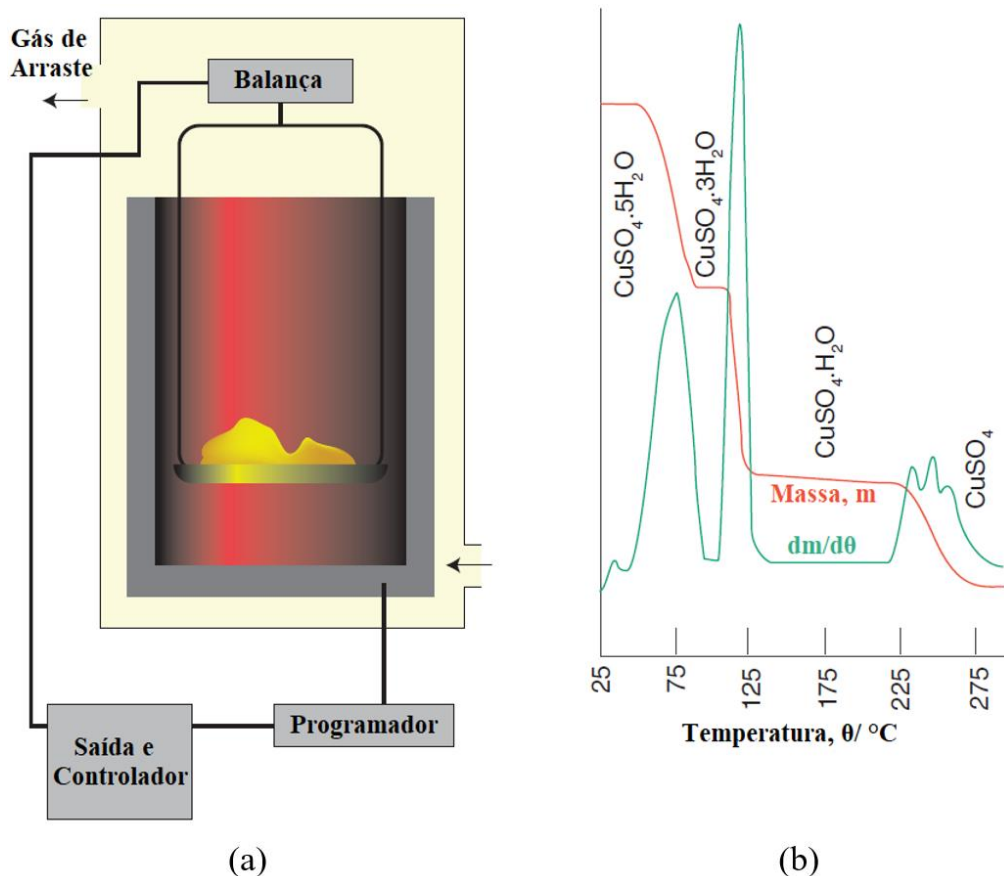
Em aplicações práticas, os pesquisadores utilizam a CHN para acompanhar modificações na composição elementar de g-C₃N₄ durante etapas de calcinação, dopagem, funcionalização ou processos de síntese em geral (Alwin et al., 2020). Assim, a técnica CHN não apenas verifica a pureza do material, mas também funciona como uma ferramenta complementar no estudo do processo de dopagem e/ou modificação estrutural de nitretos de carbono grafítico.

2.4.6 Termogravimetria (TG)

A análise térmica, hoje essencial na caracterização de materiais, teve um desenvolvimento histórico mais antigo e diverso do que tradicionalmente se reconhece. Embora Henry Le Chatelier seja frequentemente citado como o pioneiro por seus experimentos com curvas de aquecimento em 1887, estudos anteriores já atendiam aos critérios modernos da técnica. Jakob Fredrik Emanuel Rudberg, em 1829, realizou experimentos precisos com ligas metálicas usando curvas inversas de resfriamento, seguido por Moritz Frankenheim, em 1837, com estudos sobre solidificação e transições de fase, e James B. Hannay, em 1877, com curvas de variação de massa em processos isotérmicos. Esses trabalhos, desenvolvidos de forma independente na Suécia, Alemanha e Escócia, demonstram que a análise térmica foi sendo construída gradualmente, antes mesmo de receber definição formal, sendo importante reconhecer as contribuições desses precursores ao lado de Le Chatelier, que consolidou a área como campo contínuo de investigação científica (Mackenzie, 1982). Em 1915, Kotaro Honda desenvolveu a primeira termobalança, um dispositivo que permitia o monitoramento contínuo da variação do peso em função da temperatura (Keattch; Dollimore, 1993).

A análise termogravimétrica – TGA (do inglês *thermal gravimetric analysis*), ou termogravimetria, consiste em monitorar a variação de massa de uma amostra conforme ela é submetida a um programa controlado de temperatura, em atmosfera e tempo definidos. O aparelho típico é uma termobalança (figura 12a), composta de uma balança de alta sensibilidade, forno, termopar, suporte e sistema de purga de gases. A amostra é colocada em cadinho inerte; à medida que a temperatura sobe, ocorre perda ou ganho de massa que é registrada como função do tempo ou da temperatura. As curvas TG (termogravimétricas) mostram massa (ordenada) versus temperatura (abscissa) (figura 12b). Às vezes, realiza-se a curva DTG (termogravimetria derivada, do inglês *Derivative Thermogravimetry*), que representa a derivada da variação de massa (dm/dT), facilitando a identificação de taxas de perda ou ganho, com picos indicando eventos como desidratação ou decomposição (Shriver et al., 2014). Na figura 12b, é representada a curva termogravimétrica para o processo de desidratação do sulfato de cobre pentahidratado, partindo da temperatura ambiente até 300 °C.

Figura 12 – Análise Termogravimétrica: (a) Termobalança e (b) Curvas termogravimétricas – Massa em função da temperatura e dm/dT



Fonte: (a) e (b) adaptadas de (Shriver et al., 2014).

A técnica pode ser acoplada a DTA (do inglês, *Differential Thermal Analysis*), que mede a diferença de temperatura entre uma amostra e uma referência durante o aquecimento, indicando eventos como fusão ou decomposição, ou DSC (do inglês, *Differential Scanning Calorimetry*), que mede a quantidade de calor absorvido ou liberado pela amostra, permitindo quantificar transições térmicas como entalpia de fusão, para analisar transições térmicas que não envolvem necessariamente perda de massa (Shriver et al., 2014), e a FTIR ou MS (do inglês, *Mass Spectrometry*), para identificar os gases liberados em tempo real e reconstruir moléculas inteiras (Basalik, 2005). Entre os parâmetros cruciais, incluem-se: razão de aquecimento, atmosfera (inerte ou oxidante), massa da amostra e geometria do cadinho. A razão de aquecimento alta pode deslocar eventos térmicos a temperaturas superiores, influenciando a interpretação dos resultados e determinando a estequiometria aparente (devido à possível superposição de eventos térmicos) (Takkar, 2022). A TG é amplamente aplicada em caracterização de polímeros, fármacos, argilas, minérios, ligas metálicas e materiais nanoestruturados (nanotubos,

nanopartículas, etc.) (Loganathan et al., 2017), permitindo avaliar estabilidade térmica, funcionalização, pureza, adsorção/dessorção e reatividade.

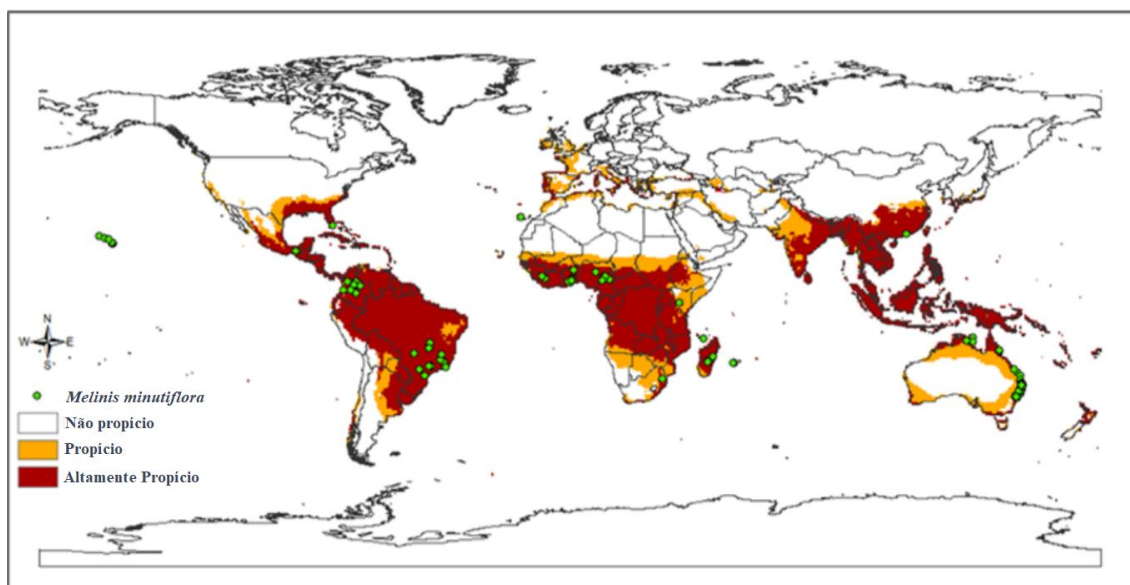
Embora pesquisas específicas sobre a aplicação da termogravimetria no nitreto de carbono grafitico ($g-C_3N_4$) sejam escassas, a TGA é perfeitamente indicada para avaliar sua estabilidade térmica, temperaturas de decomposição e massa residual, dados cruciais ao analisar sua integridade estrutural e possíveis alterações induzidas por dopagem. O uso dessa técnica facilitaria comparações claras entre o material puro e dopado. A análise poderia revelar, por exemplo, diferenças na estabilidade térmica (sobreposição ou deslocamento dos picos na TG/DTG), variação de massa residual relacionada à presença de fósforo, além de possíveis alterações na decomposição (múltiplas etapas térmicas). Em combinação com FTIR ou MS, seria viável identificar gases liberados específicos associados à dopagem ou fragmentação de grupos fosforados, auxiliando na elucidação de mecanismos de degradação.

Em síntese, embora dados publicados diretos sobre TG aplicada a $g-C_3N_4$ puro e P- $g-C_3N_4$ ainda sejam poucos, é evidente que essa técnica desempenha um papel essencial na compreensão da estabilidade e comportamento térmico desses materiais — especialmente se acoplada a métodos avançados de identificação de gases voláteis.

2.5 O Papel do Capim-gordura (*Melinis minutiflora*) em Incêndios Florestais

O capim-gordura, cientificamente denominado *Melinis minutiflora*, pertence à família Poaceae, atualmente a quinta maior família de plantas do mundo com 12000 espécies conhecidas (Christenhusz; Byng, 2016), tendo sido formalmente descrito em 1812 na obra *Essai d'une Nouvelle Agrostographie* por P. Beauv. (Beauvois, 1812). Originário da África, o capim-gordura exibe ampla distribuição em regiões tropicais e subtropicais, destacando-se como gramínea exótica naturalizada no Cerrado brasileiro (figura 13) (Guglieri; Caporal; Sciamarelli, 2009). No Parque Nacional de Brasília, por exemplo, essa espécie cobre até cerca de 50% do estrato rasteiro, evidenciando alta capacidade de invasão. Sua taxa de reprodução é elevada: as cultivares ‘Cabelo-de-Negro’ e ‘Roxo’ apresentam cerca de 29–30% de espiguetas férteis e produzem entre aproximadamente 74 e 116 kg de sementes por hectare (Martins, 2006).

Figura 13 – Distribuição global do capim-gordura (*Melinis minutiflora*)



Fonte: Adaptado de (Maciel et al., 2022).

No Brasil, o capim-gordura se espalhou amplamente no Sul e Sudeste, favorecido por estradas como vetores de dispersão, ocupando áreas como o Parque Estadual de Vila Velha (PR) e até o Parque Nacional de Brasília (DF), no cerrado, onde representa um grave problema ambiental (The Global Invasive Species Team, 2005). Sua introdução histórica incluiu o uso como cama para escravos trazidos da África (Parsons, 1972), o que teria contribuído para sua disseminação inicial, especialmente no Centro-Oeste brasileiro.

A espécie possui diversos sinônimos botânicos, como *Agrostis glutinosa*, *Muhlenbergia brasiliensis* e outros. No Brasil, também é conhecida popularmente por nomes como capim-meloso, capim-melado, capim-catingueiro, capim-graxa, entre outros. O capim-gordura é uma gramínea perene e cespitosa, com colmos nodosos de até 1-2 m, folhas pubescentes ou viscosa aromáticas, e inflorescência em panículas roxo-violáceas. Apresenta alta tolerância a solos pobres e secas de até 5 meses, adaptando-se em altitudes entre 300 a 2400 m, mas não tolera geadas ou enchentes (Rojas-Sandoval; Acevedo-Rodríguez, 2014). Prefere ambientes abertos ou margens de estradas (Hoffmann et al., 2004). Essa gramínea invasora é considerada extremamente agressiva, competindo eficazmente com a flora nativa e capaz de descaracterizar em poucos anos as fitofisionomias originais do Cerrado, sendo destaque entre as exóticas invasoras nesse bioma (Damasceno et al., 2018).

O capim-gordura desempenha um papel crucial na dinâmica de incêndios florestais, especialmente no Cerrado brasileiro. Sua elevada inflamabilidade contribui

para incêndios de alta intensidade — com as chamas podendo atingir até 6 m de altura (Rossi et al., 2014), enquanto o fogo típico do Cerrado atinge por volta de 85-840 °C e tem altura na faixa de 0,8-2,8 m (Miranda; Bustamante; Miranda, 2002), eliminando plantas nativas e favorecendo a expansão da espécie (Rossi et al., 2014).

Além disso, sua alta produtividade e acúmulo de biomassa combustível seco (Rossi, 2012), sobretudo durante a estação seca, altera o regime de fogo local, predispondo as áreas invadidas à ocorrência de incêndios mais frequentes e intensos (Neves, 2000). Esse fenômeno alimenta o chamado "ciclo capim-fogo": após a queima, o capim coloniza rapidamente a área perturbada, consumindo os recursos antes disponíveis às espécies nativas (Hauser, 2008).

Em experimentos realizados no Parque Nacional de Brasília, queimadas controladas reduziram temporariamente a cobertura vegetal em mais de 50%, mas, ao longo dos anos seguintes, o capim-gordura dominou novamente as áreas, demonstrando a ineficiência do fogo como ferramenta de controle isolada e a necessidade de manejo integrado para recuperação dos ecossistemas (Martins; Leite; Haridasan, 2004). Além disso, essa gramínea modificou negativamente o estabelecimento de espécies arbóreas e arbustivas nativas em bordas de cerrados, contribuindo para a alteração da estrutura da paisagem e redução da biodiversidade (Silva et al., 2015).

Em síntese, o capim-gordura promove incêndios mais intensos e frequentes, remodela o ambiente pós-fogo em seu favor e prejudica a regeneração de espécies nativas, configurando-se como um importante agente ecológico capaz de perpetuar sua dominância e comprometer a integridade dos ecossistemas que invade.

2.6 Testes de Retardância de Fogo

Desde a Antiguidade, a redução da inflamabilidade de materiais foi alvo de estudo. Registros apontam que egípcios e chineses embebiam madeira em sais minerais (como alume ou sais marinhos) para impedir a propagação do fogo. No século XVIII, na Inglaterra, Obadiah Wyld obteve a primeira patente de material retardante em 1735, aplicada a tecidos de lona, linho, entre outros. No século XIX, Gay-Lussac experimentou compostos como borax e fosfatos de amônio como retardantes em 1821 (Al-Mosawi, 2022).

Com a industrialização e a popularização dos plásticos no século XX, tornou-se vital desenvolver métodos padronizados de ensaio de inflamabilidade para garantir a segurança de produtos. Nos anos 1920, surgiu o teste ASTM E84, também conhecido como *Steiner Tunnel Test*, fundamentado em um equipamento desenvolvido por A.J. Steiner em 1922 e “usado para avaliar as características de propagação da chama dos materiais da superfície, juntamente com a fumaça produzida pela combustão” (Rizzo, 2024). A tragédia do *Coconut Grove Night Club*, em Boston (1942), e outras aceleraram a adoção de normas e regulamentos como a ASTM E84 em códigos de construção (Engineering Fire Protection, 2020).

Posteriormente, surgiram outros métodos: o teste UL 94, desenvolvido pela *Underwriters Laboratories* nas décadas de 1940–1950, passou a classificar plásticos conforme sua capacidade de autoextinção em posições horizontal (HB, do inglês *Horizontal Burn*) e vertical (V-0, V-1, V-2) (UL Solutions, 2022). Na década de 1960, introduziu-se o *Limiting Oxygen Index* (LOI), calculando a porcentagem mínima de oxigênio necessária para manter a combustão (Schinazi; Price; Schiraldi, 2022).

Nas últimas décadas, técnicas mais sofisticadas foram incorporadas à caracterização do comportamento ao fogo, como o calorímetro de cone (figura 14), capaz de medir parâmetros como taxa de liberação de calor (HRR, do inglês *Heat Release Rate*), fumaça, tempo até a ignição e perda de massa, baseados no consumo de oxigênio (Deatak, 2025). Essa técnica é padrão internacional (ISO 5660-1) e bastante utilizada em pesquisa e indústria (ISO, 2015).

Figura 14 – Calorímetro de Cone Deatak® Modelo CC-2



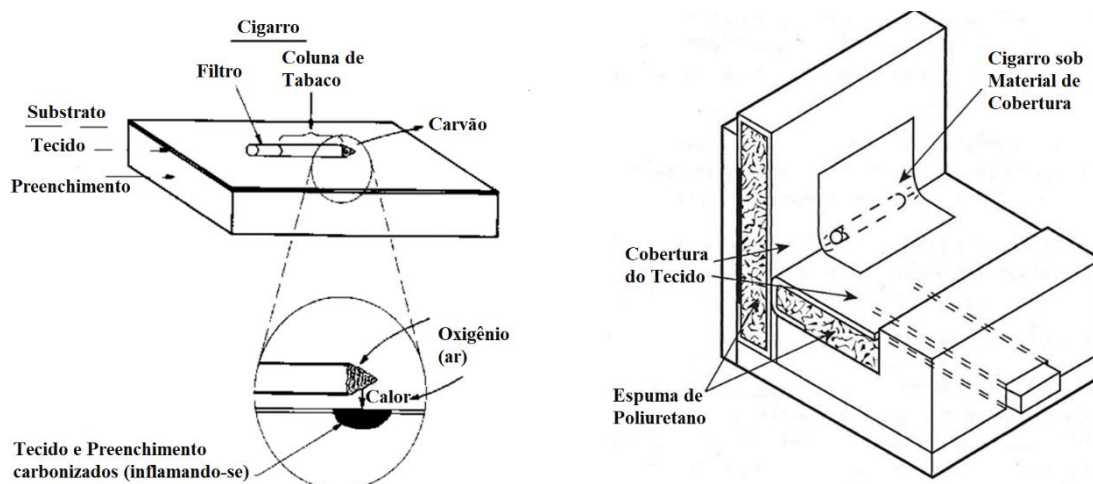
Fonte: Imagem de divulgação do calorímetro de cone Deatak® Modelo CC-2.

A termoanálise, como a TGA, também é usada para avaliar a decomposição térmica de polímeros com retardantes, embora seja complementar aos testes de chama, destacando estabilidade térmica e mecanismos de degradação (TA Instruments, 2025).

Em termos de regulamentação, nos Estados Unidos, o *Technical Bulletin 117* (TB117), da Califórnia, impulsionou o uso de retardantes em estofamentos desde 1975 (NIST, 2024). Foi revisado em 2013, eliminando a exigência de retardância química obrigatória, mas mantendo padrões de segurança (PFA, [S.d.]). Outras normas como NFPA 260/261 e suas versões ASTM estabelecem requisitos para resistência à ignição por cigarro em móveis estofados (FPES, 2023). Na figura 15, apresenta-se o teste desenvolvido pela NIST (do inglês *National Institute of Standards and Technology*) nos anos 1970 para avaliar a resistência de móveis estofados à ignição por cigarro, que consistia em algo simples e eficaz: um cigarro aceso era colocado no canto de uma miniatura de poltrona (combinando tecido e acolchoamento realistas), modelada no tamanho aproximado de uma caixa de sapato. O objetivo era verificar se o material começava a incendiar-se ou apenas ficava carbonizado e continuava a liberar gases

tóxicos sem entrar em chamas, permitindo avaliações confiáveis sobre a inflamabilidade de componentes típicos de móveis (NIST, 2024).

Figura 15 – Teste de inflamabilidade para móveis estofados residenciais da *National Institute of Standards and Technology* (NIST) dos EUA, mostrando a dinâmica de um cigarro aceso e o aparato para testagem dos componentes dos móveis



Fonte: Adaptado de (NIST, 2024).

Na Europa, a Regulamentação de Produtos de Construção (CPR) exige que os produtos forneçam dados sobre reação ao fogo, sendo a classificação baseada em testes padronizados na norma EN 13501-1:2018 (Martins, 2020). No Brasil, os órgãos como o Corpo de Bombeiros e a ABNT regulamentam o uso de normas como NBR 9442 (propagação de chama em materiais de construção) (Normas, [S.d.]), além de referenciar as normas internacionais citadas. Em relação aos retardantes de fogo usados em incêndios florestais, a legislação brasileira, no entanto, não estabelece “exigência governamental na forma de registro ou autorização de uso de produtos retardantes de chama, não havendo proibição no uso e nem critérios legais estabelecidos que devam ser obrigatoriamente observados para sua utilização no Brasil” (Ibama, 2020) — fazendo assim com que haja bastante espaço para maior consolidação normativa no país.

Finalmente, há testes específicos relacionados à resistência ao fogo em retardantes usados em incêndios florestais. Embora não existam normas tão padronizadas quanto UL 94 para essas formulações, pesquisadores empregam técnicas como ignição controlada, tempo até retardo de chama e taxa de espalhamento em vegetação simulada para avaliar a eficácia desses compostos em desmatamentos ou zonas de contenção (Filho et al., 2012). Essas metodologias são frequentemente descritas em estudos operacionais de agências

governamentais e empresas de combate a incêndios, mas ainda carecem de normatização formal.

Na realidade, testes mais simples simulando incêndios são especialmente interessantes para avaliar a eficácia de retardantes de fogo voltados ao combate de incêndios florestais por diversas razões práticas e técnicas. Em primeiro lugar, esses testes podem oferecer maior representatividade das condições reais encontradas no ambiente natural. Enquanto métodos laboratoriais tradicionais, como o Índice de Oxigênio Limitado (LOI) ou o teste UL-94, são adequados para materiais industriais como polímeros e tecidos, eles não conseguem reproduzir fielmente a complexidade de um ecossistema aberto (Fernandes; Botelho, 2003). Em um cenário de incêndio florestal, diversos fatores influenciam a propagação do fogo, como a presença de material vegetal seco, variações de umidade, incidência de vento e a heterogeneidade do terreno (Wotton, 2009). Testes simplificados com vegetação simulada ou folhas secas permitiriam, portanto, avaliar o desempenho do retardante de maneira mais realista, considerando esses aspectos.

Além disso, esses testes possibilitariam a observação direta do efeito residual do retardante. Diferente de materiais industriais, os retardantes aplicados em vegetação precisam permanecer ativos por longos períodos após a aplicação, inibindo a ignição e promovendo carbonização controlada (Yu et al., 2019). Em campo, ensaios simples com ignição direta em vegetação tratada ajudam a verificar por quanto tempo o produto continua eficaz, algo que os testes laboratoriais padronizados geralmente não conseguem mensurar com precisão. No entanto, é importante levar em conta o fator mais relevante em uma pesquisa – a viabilidade operacional: testes simplificados exigem poucos recursos – como um maçarico, bandejas com folhas secas e um cronômetro – e podem ser realizados tanto em laboratório quanto em campo, sendo ideais para avaliações rápidas de diferentes formulações durante o desenvolvimento de novos produtos, enquanto se considera também a potencial deturpação de cenários naturais, que é uma limitação do método simplificado.

Por fim, a simplicidade desses testes também permite a integração com avaliações ambientais, como a análise do impacto no solo ou no crescimento da vegetação após a aplicação do retardante, ainda que indiretamente. Isso é fundamental, já que muitos retardantes modernos são projetados para não apenas impedir a propagação do fogo, mas também minimizar danos ao meio ambiente, podendo até mesmo contribuir positivamente com a liberação controlada de nutrientes como fósforo e nitrogênio. Assim,

testes simplificados oferecem uma visão mais holística da eficácia e sustentabilidade dos retardantes em cenários reais, tornando-se ferramentas indispensáveis no desenvolvimento e validação desses produtos para uso em áreas naturais.

Quadro 3 – Resumo dos Principais Testes para Avaliar Retardância de Fogo

Teste / Norma	Material Aplicável	Descrição / Método
UL 94	Plásticos	Queima horizontal/vertical, classificação (HB, V-0, V-1, V-2)
LOI	Plásticos	Determina concentração mínima de O ₂ que sustenta a chama
ASTM E84 (<i>Steiner Tunnel</i>)	Materiais de construção	Propagação de chama e fumaça em túnel fechado
Calorímetro de Cone	Plásticos, compósitos, madeira	Mede HRR, fumaça, massa perdida, etc., sob calor irradiado
Testes operacionais simplificados	Retardantes de incêndios florestais	Ignibilidade, retardância e propagação em vegetação simulada (sem normativa formal)

Fonte: Elaborado pelo autor com base no conteúdo da dissertação.

2.7 Testes de Lixiviação

Os incêndios florestais têm se intensificado nas últimas décadas, em frequência e severidade, devido às mudanças climáticas, expansão agrícola e eventos extremos (Carrington, 2024). Para controlar o avanço das chamas e proteger áreas sensíveis, uma das estratégias mais empregadas é a aplicação aérea ou terrestre de retardantes de chama (Jones, 2025). Esses produtos formam barreiras químicas que inibem a ignição e retardam a propagação do fogo. No entanto, sua aplicação em ecossistemas naturais levanta preocupações quanto ao impacto ambiental, especialmente no solo e na água superficial (Wigglesworth, 2023).

Entre os principais constituintes de retardantes de fogo estão fosfatos de amônio, polifosfatos (Matsumoto et al., 2021) e, em menor escala, compostos nitrogenados (Lin et al., 2023). Esses ingredientes atuam promovendo carbonização da biomassa vegetal,

reduzindo sua combustibilidade. Uma vez aplicados, contudo, esses compostos podem se acumular no solo e serem progressivamente liberados por lixiviação — o que pode gerar efeitos negativos ou, sob determinadas condições, contribuir positivamente como fontes de nutrientes (Yu et al., 2021). Para entender essa dinâmica, ensaios de laboratório como os testes de azul de molibdênio (para fosfatos) (Nagul et al., 2015) e teste de Nessler (para amônia/amônio) (Utomo; Wu; Ng, 2022) podem ser empregados com o objetivo de quantificar a liberação desses íons no ambiente, permitindo estimar seu potencial poluidor ou fertilizante.

Os principais produtos comerciais utilizados no combate a incêndios florestais, como Phos-Chek® (Moffett, 2025), Fire-Trol® (Michalopoulos et al., 2016) e seus derivados, são formulados com sais solúveis, entre os quais se destacam o monoamônio e o diamônio fosfato (MAP/DAP, do inglês *monoammonium phosphate* e *diammonium phosphate*), polifosfatos de amônio, além de sulfato de amônio. Esses produtos também contêm espessantes naturais, como goma guar e argilas para aumentar a adesão à vegetação e reduzir a deriva no ar (Moffett, 2025). Devido à alta solubilidade em água desses compostos, eles são facilmente lixiviados após eventos de chuva ou irrigação. Estudos mostram que o fosfato liberado pode ser absorvido por microrganismos (Sharma et al., 2013) e plantas, enquanto o amônio, dependendo das condições do solo — como pH, umidade e temperatura —, pode passar por processos de nitrificação (Ayiti; Babalola, 2022) ou volatilização (He et al., 1999).

A liberação controlada de fosfato e nitrogênio em áreas previamente degradadas pode, inclusive, favorecer a recuperação da vegetação nativa (Xiao et al., 2023) ou beneficiar cultivos localizados em zonas de interface entre áreas agrícolas e ambientais (Zak et al., 2018), desde que sejam respeitados os limites relacionados à toxicidade e à eutrofização. Nesse contexto, torna-se essencial compreender a cinética de liberação desses nutrientes e a quantidade disponível no ambiente, a fim de classificar seus efeitos como poluentes ou benéficos (Yu et al., 2021).

O método do azul de molibdênio é um ensaio colorimétrico que quantifica fosfato inorgânico (PO_4^{3-}) em solução (Ganesh et al., 2012). O princípio consiste na reação do íon fosfato com ácido molíbdico (geralmente na presença de ácido sulfúrico (Shyla; Mahadevaiah; Nagendrappa, 2011)) formando o complexo fosfomolibdato, que é subsequentemente reduzido a uma coloração azul intensa por agentes como ácido ascórbico ou hidrazina (Ismail, 2023). A absorbância é medida em espectrofotômetro entre 700–880 nm (Lin et al., 2021).

O teste de Nessler é também um método colorimétrico clássico para quantificação de amônio (NH_4^+), baseado na reação do íon amônio com o reagente de Nessler (solução alcalina de iodeto de mercúrio e potássio), formando um complexo amarelo ou castanho-avermelhado proporcional à concentração. A intensidade da cor é lida em espectrofotômetro em torno de 410-420 nm (Zhao et al., 2019). Esse ensaio é amplamente utilizado por sua simplicidade e sensibilidade (Skok; Bazel; Vishnikin, 2023). É eficaz para detectar amônio proveniente da lixiviação de sais de amônio (Li et al., 2020a) usados como retardantes de chama, podendo indicar o grau de mobilidade e o potencial fertilizante ou tóxico (em concentrações elevadas) do composto.

A partir desses métodos, pesquisadores podem construir curvas de liberação dos nutrientes ao longo do tempo, simulando diferentes condições ambientais (chuvas ácidas, solos de diferentes pH, etc.). A liberação controlada de fosfato a partir de retardantes de fogo já foi demonstrada por outros métodos em um estudo de monitoramento que durou 28 dias (Gao; DeLuca, 2021).

Do ponto de vista da sustentabilidade, o uso de retardantes com duplo propósito — controle do fogo e aporte de nutrientes — é uma linha promissora de pesquisa. No entanto, há limitações: o excesso de fósforo pode causar eutrofização de corpos d'água (Carpenter, 2005) e o acúmulo de amônio pode acidificar o solo (Bolan; Curtin; Adriano, 2005) ou inibir microbiota benéfica (Song et al., 2023). O Quadro 4 apresenta o resumo dos testes de lixiviação.

Quadro 4 – Resumo dos Testes de Lixiviação

Composto	Função nos Retardantes de Chama	Nutriente Liberado	Teste Aplicável	Possível Efeito no Solo
Fosfato de amônio	Agente formador de carvão	Fosfato e amônio	Azul de molibdênio, Nessler	Fertilização, aumento da produtividade
Polifosfato de sódio	Estabilizador térmico	Fosfato (após hidrólise)	Azul de molibdênio (hidrolisado)	Fonte lenta de fósforo

Continua

Composto	Função nos Retardantes de Chama	Nutriente Liberado	Teste Aplicável	Possível Efeito no Solo
Nitrato de amônio	Fonte de gás inerte	Amônio e nitrato	Nessler	Fertilização nitrogenada
Goma Guar	Espessante	Não aplicável	Não aplicável	Biodegradável, sem efeito nutricional
Sulfato de amônio	Fonte secundária de N	Amônio	Nessler	Acidificação do solo se acumulado

Fonte: Elaborado pelo autor com base no conteúdo da dissertação.

A avaliação da lixiviação de componentes ativos de retardantes de chama utilizados no combate a incêndios florestais é fundamental para entender seu impacto ambiental e potencial agrônomo. Métodos clássicos como o azul de molibdênio e o teste de Nessler continuam sendo ferramentas eficazes na quantificação da liberação de fosfato e amônio, respectivamente. Em cenários controlados, a liberação lenta desses compostos pode ser benéfica para o solo, contribuindo para a recuperação de áreas queimadas. Contudo, o uso excessivo ou mal planejado pode causar efeitos indesejados, exigindo o monitoramento contínuo e o desenvolvimento de formulações mais balanceadas.

3 METODOLOGIA

3.1 Reagentes e Equipamentos

A Dicianodiamida 99% utilizada na preparação do Nitreto de Carbono Grafítico dopado com Fósforo foi adquirida da *Sigma-Aldrich Chemie GmbH* (D76609-1KG Lot # BCBP0675V, PCode: 101620781, CAS: 461-58-5); o Fosfato de Amônio Monobásico P.A. 98,0% utilizado na preparação do Nitreto de Carbono Grafítico dopado com Fósforo foi adquirido da *Neuroquímica Clínica – ICB – UF* (Lote: 3829, Código: 0348, Localização: 0274). No preparo do teste Azul de Molibdênio, o Molibdato de Amônio P.A. utilizado foi adquirido da *Neuroquímica Clínica – ICB – UF* (Lote: 0820, Código: 0192, Localização: 0192); e o Ácido Ascórbico-L P.A. utilizado no preparo do teste Azul de Molibdênio foi adquirido da *Anidrol Produtos Para Laboratórios* (Lote: 49.256-1). A Água Destilada foi produzida pelo destilador de água modelo MB1005 – 220V marca *Marte*, e armazenada nos barriletes *Permutation* 20 L. O ciclo-hexano P.A. utilizado na determinação da densidade dos retardantes de chama com o picnômetro foi adquirido da *Sigma-Aldrich Chemie GmbH* (Lote: DCBD6808V, Código: V000356-1L). A lignina foi adquirida da *Merck/Sigma-Aldrich* (Código: 370959, 97% em base seca).

A Mufla utilizada na polimerização térmica do Nitreto de Carbono Grafítico dopado com Fósforo foi adquirida da GP Científica (Nº: 20+11+11, A: 10, Lote: Digital, Mod.: 2000 B, V: 220 V, KW: 2.300, Temp.: 1200). A balança utilizada durante os experimentos foi adquirida da *BEL Engineering – BEL Photonics do Brasil E.C. Ltda* (Modelo M214Ai 24 V DC 550mA, Max.: 210 g, Min.: 10 g, e = 1 mg, d = 0,1 mg, Classe I, Temp.: 15-30 °C). O espectrofotômetro utilizado nos testes de Nessler e Azul de Molibdênio foi adquirido da *Shanghai Mapada Instruments Co., Ltda* (Modelo V-1100D, S/N: VEH 1212038, Power: AC 220V/50Hz, Fuse: F3. 15A, 250V, ϕ 5X20). Por último, o Maçarico Portátil *CAMPGAS NTK* utilizado nos testes de chama foi adquirido da *Nautika Comercial de Artigos para Lazer Ltda* (Propano 6%, Nor-Butano 60%, Iso-Butano 34%).

3.2 Síntese do P-g-C₃N₄

O material P-g-C₃N₄ foi preparado a partir de fosfato de amônio monobásico (NH₄H₂PO₄) e dicianodiamida (C₂H₄N₄). Utilizando uma balança analítica, foram

pesados aproximadamente 50 g de cada reagente. As substâncias foram então misturadas a seco em um almofariz com o auxílio de um pistilo, resultando em cerca de 100 g da mistura sólida. A partir dessa mistura, foram retiradas alíquotas de aproximadamente 10 g para a preparação dos materiais em diferentes condições térmicas. Cada alíquota foi submetida à polimerização térmica em mufla por cerca de 1 hora, nas seguintes temperaturas: 200 °C (amostra denominada PCN200), 300 °C (PCN300), 400 °C (PCN400) e 500 °C (PCN500). Além dos materiais dopados com fósforo, também foi preparado um material de referência contendo apenas nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), obtido a partir da polimerização térmica de dicianodiamida pura a 500 °C por 1 hora, sendo a amostra denominada CN500. Ademais, para os ensaios de termogravimetria (TG), foram preparadas misturas contendo 50% (m/m) de lignina e 50% (m/m) de cada material sintetizado: CN500, PCN500, PCN400, PCN300 e PCN200. As respectivas formulações foram denominadas LCN500, LPCN500, LPCN400, LPCN300 e LPCN200. A amostra de referência foi denominada “Lignina” (lignina 97% (m/m)).

3.3 Testes de Caracterização

Para a caracterização das amostras obtidas, empregaram-se diferentes técnicas analíticas a fim de compreender sua estrutura, composição e estabilidade térmica. Foram realizadas análises de difração de raios X (DRX) para avaliação da cristalinidade e identificação de fases, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para investigar grupos funcionais e modos vibracionais característicos, além de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) e análise elementar CHN para determinar a composição química. Adicionalmente, a densidade dos materiais foi determinada por picnometria a líquido, visando avaliar a compactação estrutural e a influência do teor de fósforo e da temperatura de síntese na organização do material. Complementarmente, utilizou-se a termogravimetria (TG) para examinar a estabilidade térmica e o perfil de degradação dos materiais, possibilitando uma caracterização abrangente dos retardantes de chama estudados.

3.3.1 Densidade

A densidade dos materiais obtidos foi determinada utilizando-se o método do picnômetro, empregando ciclo-hexano P.A. como líquido de referência. Inicialmente, os

sólidos sintetizados (PCN200, PCN300, PCN400, PCN500 e CN500) foram triturados manualmente em almofariz com pistilo, a fim de reduzir o tamanho das partículas e garantir uma amostra mais homogênea. Em seguida, aproximadamente 1 g de cada amostra foi cuidadosamente introduzida por vez em um picnômetro previamente seco e tarado. Após a adição do sólido, o picnômetro foi completado com ciclo-hexano até o menisco, assegurando-se a eliminação de bolhas de ar por meio de leve agitação manual. O picnômetro contendo a amostra e o líquido foi então pesado, e a densidade aparente de cada material sólido foi calculada com base na diferença de massa e no volume deslocado, conforme os princípios do método. Os valores obtidos foram expressos de forma relativa à densidade do CN500, que também foi medida experimentalmente sob as mesmas condições e utilizada como referência.

3.3.2 Difração de Raios X

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em aparelho equipado com tubo de raios X com alvo de cobre (Cu), operando a 40 kV e 30 mA. As condições experimentais incluíram fenda de divergência de $1,0^\circ$, fenda de espalhamento de $1,0^\circ$ e fenda de recepção de 0,3 mm. As medidas foram conduzidas no modo $\theta-2\theta$, em varredura contínua, abrangendo a faixa de 2θ de 4° a 80° . A velocidade de varredura foi de $2,0^\circ/\text{min}$, com passo de amostragem de $0,02^\circ$ e tempo de contagem por ponto de 0,6 s, parâmetros que asseguraram adequada resolução dos picos de difração e permitiram a avaliação da cristalinidade e da estrutura das amostras analisadas.

3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

As análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em espectrômetro equipado com acessório de refletância total atenuada (ATR), utilizando cristal de diamante. As medidas foram conduzidas na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e 150 varreduras acumuladas por espectro, garantindo boa relação sinal-ruído. Os espectros obtidos permitiram identificar as principais vibrações associadas às ligações químicas características da estrutura do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e das modificações induzidas pelos processos de polimerização térmica e dopagem.

3.3.4 Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia

As análises de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDX) foram realizadas em espectrômetro modelo EDX-720 (*Shimadzu*), operando sob vácuo, com colimador de 10 mm e sem rotação da amostra. As condições de excitação incluíram dois modos de análise: feixe de ródio a 50 kV, empregado para a verificação de elementos na faixa Ti–U, e feixe de ródio a 15 kV, destinado à análise de elementos leves na faixa Na–Sc, ambos em corrente automática. As aquisições cobriram faixas de energia de 0–40 keV e 0–20 keV, respectivamente, com tempo de contagem de 100 segundos por análise. Esses parâmetros permitiram identificar qualitativamente e quantitativamente a composição elementar das amostras de P-g-C₃N₄, correlacionando a presença dos elementos detectados com as modificações estruturais induzidas pelo tratamento térmico.

3.3.5 Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre

As análises elementares de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS) foram realizadas em analisador automático *Thermo Scientific*, modelo *Flash Smart CHNS/O* (UFMG). O equipamento foi calibrado previamente com padrões de referência, incluindo acetanilida e cistina, cujos valores teóricos de %C, %H, %N e %S foram comparados aos valores obtidos para validação do método. As amostras foram pesadas em cápsulas estanques, em massas da ordem de 1,7 a 3,5 mg, sendo analisadas em duplicata para assegurar a reprodutibilidade. O método permitiu determinar de forma quantitativa a composição elementar das amostras de P-g-C₃N₄, fornecendo dados fundamentais para a correlação entre a variação de composição química e o efeito do tratamento térmico.

3.3.6 Análises Termogravimétricas

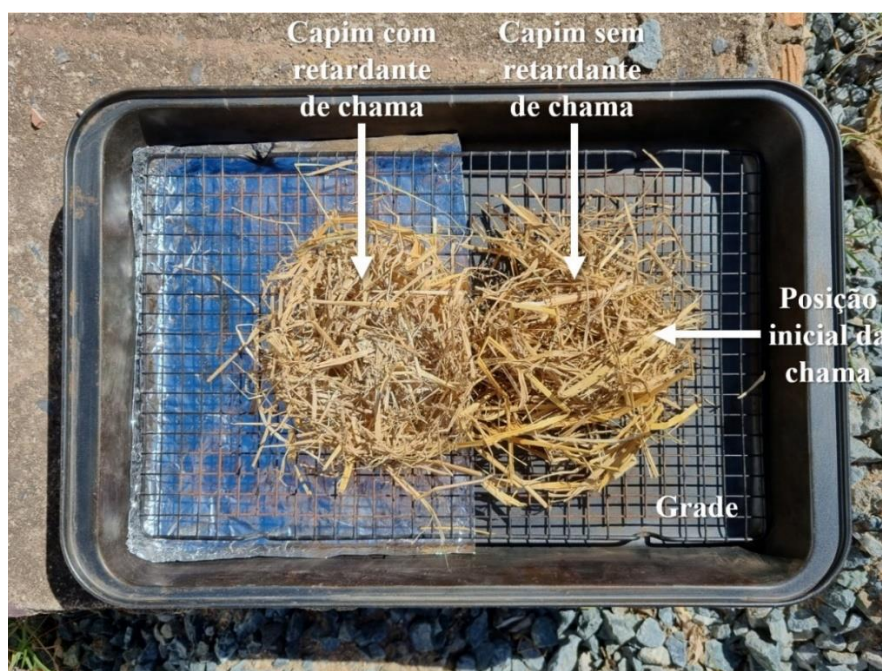
As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no Campus VI do CEFET-MG, com o intuito de avaliar a estabilidade térmica e os mecanismos de decomposição do material tanto em atmosfera oxidante quanto em atmosfera inerte. Para isso, utilizou-se um equipamento *Shimadzu* modelo DTG-60, operando com cadinho de alumina e massas de amostra em torno de 1,2–1,9 mg, em dois ensaios complementares: um em ar sintético e outro em nitrogênio, ambos com fluxo de 50 mL min⁻¹. O programa de

aquecimento consistiu em um patamar inicial em temperatura ambiente, seguido de aquecimento controlado à taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Essas condições experimentais permitiram avaliar a estabilidade térmica e os processos de decomposição associados à estrutura do P-g-C₃N₄. As análises termogravimétricas das amostras Lignina, LCN500 e LPCN200–LPCN500 foram realizadas no mesmo equipamento (Shimadzu DTG-60), sob condições experimentais idênticas em atmosfera oxidante (ar sintético). As massas iniciais situaram-se na mesma ordem de grandeza ($\sim 1,0\text{--}1,8\text{ mg}$).

3.4 Preparação e Testes com Capim-gordura

Os testes de queima com capim-gordura foram conduzidos em bandeja metálica posicionada em ambiente externo, sob condições ambientais monitoradas. No interior da bandeja, instalou-se uma grade metálica que permitia a circulação de ar pela parte inferior do material vegetal, favorecendo a propagação controlada da chama. Para delimitar visualmente a região contendo o capim tratado com retardante de chama, utilizou-se papel alumínio posicionado abaixo da grade (figura 16). Na preparação, aproximadamente 20 g de capim-gordura foram pesados em balança de precisão, sendo metade (10 g) misturada com o retardante de chama e a outra metade utilizada como referência e como frente inicial de ignição. A chama foi iniciada com auxílio de maçarico portátil, aplicado ao canto da porção controle, de forma a permitir sua propagação natural até a região tratada com retardante. Todos os testes foram realizados em condição seca, sem adição de água ou outro meio de dispersão do aditivo. Para cada ensaio, registraram-se temperatura ambiente, umidade relativa do ar, velocidade e direção do vento. Os experimentos foram realizados em triplicata para cada concentração de retardante de chama, empregando as amostras CN500, PCN500, PCN400, PCN300 e PCN200, em proporções de 1%, 5% e 10% em relação à massa de capim-gordura.

Figura 16 – Montagem para os testes de retardância de chama no capim-gordura



Fonte: Fotografia realizada pelo autor da dissertação, antes da realização de um teste de retardância de chama, em ambiente externo ao laboratório.

3.5 Testes de Lixiviação

Foram realizados dois testes de lixiviação: o teste de Nessler, destinado à detecção e quantificação de amônia/amônio, e o teste do Azul de Molibdênio, empregado para a determinação de fosfato inorgânico. Para o teste de Nessler, preparou-se uma curva de calibração a partir de uma solução mãe de cloreto de amônio (NH_4Cl) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, da qual foram obtidas cinco diluições sucessivas: $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. De cada solução, retirou-se uma alíquota de 1 mL, filtrada em seringa equipada com filtro hidrofílico de $0,45 \mu\text{m}$, a qual foi transferida para tubo de ensaio, adicionando-se 3 mL de água destilada e 200 μL da solução de Nessler. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro a 420 nm.

A curva de calibração para o teste do Azul de Molibdênio foi preparada a partir de diluições de uma solução mãe contendo 10 mg de fosfato de amônio monobásico em 100 mL de água destilada, resultando em soluções de 10 mg/100 mL, 8 mg/100 mL, 4 mg/100 mL, 1 mg/100 mL e 0,1 mg/100 mL. De cada solução, foi retirada uma alíquota de 1 mL, também filtrada por seringa com filtro de $0,45 \mu\text{m}$, e transferida para tubo de ensaio. Em seguida, adicionaram-se 1 mL de ácido ascórbico-L $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 2 mL de

solução de molibdato de amônio $0,020 \text{ mol L}^{-1}$. As amostras foram analisadas em espectrofotômetro a 650 nm.

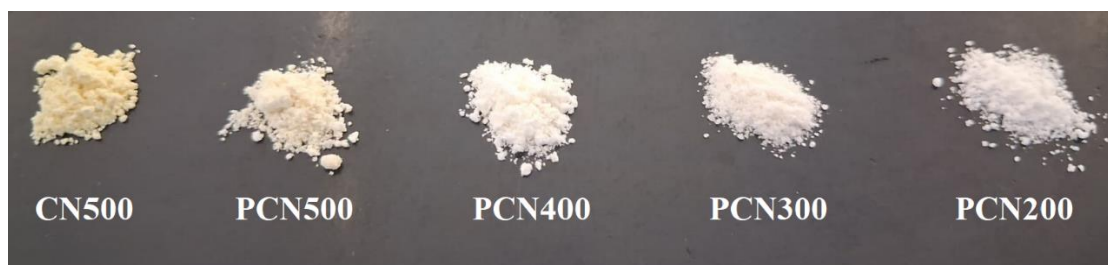
Para os testes de lixiviação das amostras, foram preparadas soluções contendo aproximadamente 0,1 g de cada material (CN500, PCN500, PCN400, PCN300 e PCN200) em 100 mL de água destilada, obtidas na manhã do primeiro dia de ensaio. Ao longo da semana, as concentrações de amônio/amônia e de fosfato liberadas foram determinadas por espectrofotometria, empregando-se 420 nm para amônio e 650 nm para fosfato.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese do P-g-C₃N₄

A síntese do nitreto de carbono grafítico dopado com fósforo (P-g-C₃N₄) foi conduzida por meio da polimerização térmica da dicianodiamida (C₂H₄N₄), em conjunto com o fosfato de amônio monobásico (NH₄H₂PO₄) como fonte de fósforo. Esse método envolve o aquecimento controlado dos precursores a diferentes temperaturas, promovendo reações de condensação responsáveis pela formação das unidades heptazínicas organizadas em camadas, que caracterizam a estrutura lamelar do g-C₃N₄. Apenas o PCN500 foi realizado na faixa de temperatura que poderia produzir o P-g-C₃N₄. O aquecimento do material precursor do P-g-C₃N₄ a 200 °C, pela literatura, poderia formar uma condensação inicial (melamina e/ou condensados iniciais do tipo melam (Xie et al., 2023)); a 300 °C, ocorreria a formação inicial de heptazina (transição melam para melem); e a 400 °C, a unidade heptazina se tornaria bem definida e o melem seria predominante (Kuntz et al., 2021). A proporção 1:1 entre os precursores foi escolhida de modo a compensar as perdas de fósforo durante o processo de polimerização térmica, garantindo incorporação efetiva no material final. Após a homogeneização, a mistura foi submetida a aquecimento em mufla por 1 hora, conforme descrito na seção de Metodologia. Na Figura 17 são apresentados os resultados das sínteses obtidas para as amostras CN500, PCN500, PCN400, PCN300 e PCN200.

Figura 17 – Pós finais obtidos nas sínteses de g-C₃N₄, P-g-C₃N₄ e das espécies intermediárias da policondensação preparados em diferentes temperaturas a partir da mistura de dicianodiamida e fosfato de amônio monobásico.



Fonte: Fotografia realizada pelo autor da dissertação dos pós organizados em pequenos montes na bancada do laboratório.

Na Figura 17, observa-se uma variação progressiva de tonalidade entre as amostras: aquelas produzidas em temperaturas mais baixas apresentam coloração mais clara, aspecto pulverulento heterogêneo e ligeira tendência a aglomeração superficial (PCN200–PCN400), enquanto as amostras obtidas em temperaturas mais elevadas exibem coloração mais escura e textura visivelmente mais homogênea (CN500 e PCN500). Essa evolução está associada ao maior grau de condensação das unidades heptazínicas (Alaghmandfard; Ghandi, 2022) e à perda gradual de nitrogênio durante o aquecimento (Pei et al., 2023), processos que conduzem à formação de estruturas mais ordenadas e parcialmente carbonizadas em condições mais severas de síntese. Em outros termos, em baixas temperaturas (200–300 °C), o material ainda aparente ser mais polimérico, com alta presença de nitrogênio e aspecto claro; enquanto que em altas temperaturas (400–500 °C), há perda gradual de nitrogênio (confirmada pelas análises CHN/TG), levando ao escurecimento da amostra (Embora a 400 °C, o material aparente estar em uma fase intermediária, não escurecido). Isso indica que parte da estrutura original se converte em uma rede mais grafitica, rica em carbono, ou seja, parcialmente carbonizada (destacando, portanto, que ainda existem resquícios da estrutura heptazínica original, e o material não se transformou totalmente em carbono amorfo – grafite ou carvão). A dopagem com fósforo, por sua vez, contribuiu para alterações sutis de cor e textura, sugerindo modificações químicas relevantes para a estabilidade térmica do material entre as amostras CN500 e PCN500. Assim, a imagem fornece uma representação visual clara dos efeitos combinados da temperatura e da dopagem na evolução estrutural das amostras, antecipando as tendências verificadas nas análises de caracterização subsequentes.

Na Tabela 1 encontram-se organizadas as massas empregadas nas sínteses de g-C₃N₄, P-g-C₃N₄ e as espécies intermediárias da policondensação, assim como os percentuais de rendimento obtidos para cada condição experimental. A amostra CN500 não integrou a etapa inicial da pesquisa experimental, tendo sido incorporada posteriormente apenas como material de referência para fins comparativos. Por esse motivo, os dados correspondentes a essa amostra foram obtidos a partir da literatura, considerando condições de síntese análogas às utilizadas no presente trabalho. No decorrer da pesquisa, a amostra CN500 foi sintetizada e parte dos testes de caracterização também passou a ser realizada sobre ela.

Tabela 1 – Massas da mistura de dicianodiamida e fosfato de amônio monobásico utilizadas como precursores e percentuais de rendimento obtidos nas sínteses de g-C₃N₄, P-g-C₃N₄ e as espécies intermediárias

Material	CN500*	PCN500	PCN400	PCN300	PCN200
Massa Inicial	ND	9,996 ± 0,001 g	10,003 ± 0,001 g	10,006 ± 0,001 g	10,000 ± 0,001 g
Massa Pós Tratamento Térmico	ND	3,815 ± 0,001 g	3,277 ± 0,001 g	5,427 ± 0,001 g	7,726 ± 0,001 g
% Em Relação à Massa Inicial	58,70%*	38,16%	32,76%	54,24%	77,26%

*Valores obtidos da literatura (Pérez-Molina et al., 2023).

Pela tabela 1, nota-se que os rendimentos variam significativamente em função da temperatura de síntese: os materiais obtidos em temperaturas mais baixas (PCN200 e PCN300) apresentaram maiores rendimentos (77,26% e 54,24%, respectivamente), enquanto aqueles preparados em temperaturas mais elevadas (PCN400 e PCN500) mostraram menores valores (32,76% e 38,16%). Essa tendência está relacionada à maior perda de massa decorrente da liberação de espécies voláteis, sobretudo amônia (Miller et al., 2017) e derivados de fósforo (Pardo; Romero; Ortiz, 2017), durante a polimerização térmica em temperaturas mais altas. Já o valor de referência para o CN500, extraído da literatura, permite contextualizar os resultados obtidos neste trabalho, reforçando a consistência dos rendimentos observados. Dessa forma, os resultados evidenciam que a temperatura de síntese exerce papel determinante tanto na composição final quanto no rendimento em massa dos materiais, em concordância com as variações visuais observadas na Figura 17.

Na Tabela 2, são apresentadas as densidades das amostras, determinadas pela técnica de picnometria utilizando ciclo-hexano a 25 °C (com os cálculos detalhados no Anexo A, p. 120). Além dos valores absolutos, são indicados os intervalos de confiança a 95% e as densidades relativas em comparação ao material de referência CN500. A escolha do ciclo-hexano como líquido de referência na determinação de densidade dos nitretos de carbono foi devido ao fato desse se apresentar mais adequado que a água, uma vez que líquidos polares apresentam baixa afinidade com superfícies hidrofóbicas, como as desse material, resultando em molhamento deficiente e retenção de bolhas de ar nos

poros. Em contrapartida, o ciclo-hexano, por ser apolar, interage de forma mais favorável com a superfície hidrofóbica, penetrando melhor na estrutura porosa e fornecendo valores de densidade mais representativos. Reconhecendo as limitações dessa técnica para materiais porosos como os nitretos de carbono, as densidades foram tratadas de forma relativa em relação a uma amostra de referência (CN500), de modo a tornar a análise comparativa mais confiável e consistente.

Tabela 2 - Densidades das amostras determinadas por picnometria e comparação relativa ao CN500

Amostra	CN500	PCN500	PCN400	PCN300	PCN200
Densidade	1,37 ±	0,92 ±	0,73 ±	1,55 ±	1,40 ±
Absoluta	0,02 g mL ⁻¹	0,40 g mL ⁻¹	0,28 g mL ⁻¹	0,14 g mL ⁻¹	0,15 g mL ⁻¹
Densidade					
Relativa	1,00	0,67	0,53	1,13	1,02

As medidas de densidade absoluta apresentaram valores distintos em função da temperatura de síntese e da presença de fósforo na estrutura. O material de referência CN500 exibiu densidade de $1,37 \pm 0,02 \text{ g mL}^{-1}$, servindo como base para as comparações relativas. Entre as amostras dopadas, os valores oscilaram entre $0,73 \pm 0,28 \text{ g mL}^{-1}$ (PCN400) e $1,55 \pm 0,14 \text{ g mL}^{-1}$ (PCN300), indicando variações significativas associadas às condições de polimerização térmica. Nota-se ainda que o PCN400 e o PCN500 obtiveram os maiores intervalos de confiança a 95%, o que, para o número de repetições adotado (triplicatas), reflete uma maior variabilidade experimental entre as medidas. Essa dispersão pode ser atribuída à heterogeneidade estrutural e morfológica das amostras nessa faixa de temperatura, bem como a dificuldades de molhabilidade e aglomeração observadas. Em contraste, o CN500, PCN200 e PCN300 apresentaram resultados mais consistentes, com menores incertezas associadas.

Ao se comparar as densidades relativas, tomando o CN500 como unidade, observa-se que o PCN500 (0,67) e o PCN400 (0,53) apresentaram densidades inferiores, sugerindo que a dopagem em temperaturas mais elevadas promove maior perda de nitrogênio e formação de uma estrutura menos compacta, coerente com os resultados de CHN e TG apresentados mais adiante. Por outro lado, PCN200 (1,02) e, especialmente, PCN300 (1,13) apresentaram densidades relativas superiores à referência, o que pode

estar relacionado a um equilíbrio mais favorável entre a condensação estrutural e a retenção de nitrogênio, resultando em materiais mais densos e estáveis.

Esses resultados estão em consonância com as evidências visuais apresentadas na Figura 17, em que as amostras obtidas em temperaturas mais baixas (PCN200 e PCN300) exibiram coloração mais clara e textura mais heterogênea, enquanto aquelas sintetizadas em temperaturas mais elevadas (PCN400 e PCN500) apresentaram coloração mais escura e aspecto mais homogêneo, em virtude da maior condensação e da perda de nitrogênio. Destaca-se ainda que, durante a manipulação experimental, a amostra PCN400 mostrou comportamento singular, apresentando maior tendência à aglomeração e superfície de caráter mais adesivo ao tato em comparação às demais. Essa característica pode estar associada a um estado intermediário de condensação estrutural, com retenção parcial de espécies nitrogenadas voláteis, o que ajuda a explicar sua menor densidade relativa; em outras palavras, a 400 °C, o material aparenta passar por um intervalo de grande perda de massa sem a consolidação estrutural correspondente, explicando tanto sua baixa densidade relativa quanto seu menor rendimento. Dessa forma, os dados de densidade reforçam que a temperatura de polimerização térmica e a dopagem com fósforo afetam de maneira decisiva não apenas as propriedades físico-químicas, mas também aspectos macroscópicos perceptíveis dos materiais, com impacto direto em sua aplicação como retardantes de chama e fontes de nutrientes.

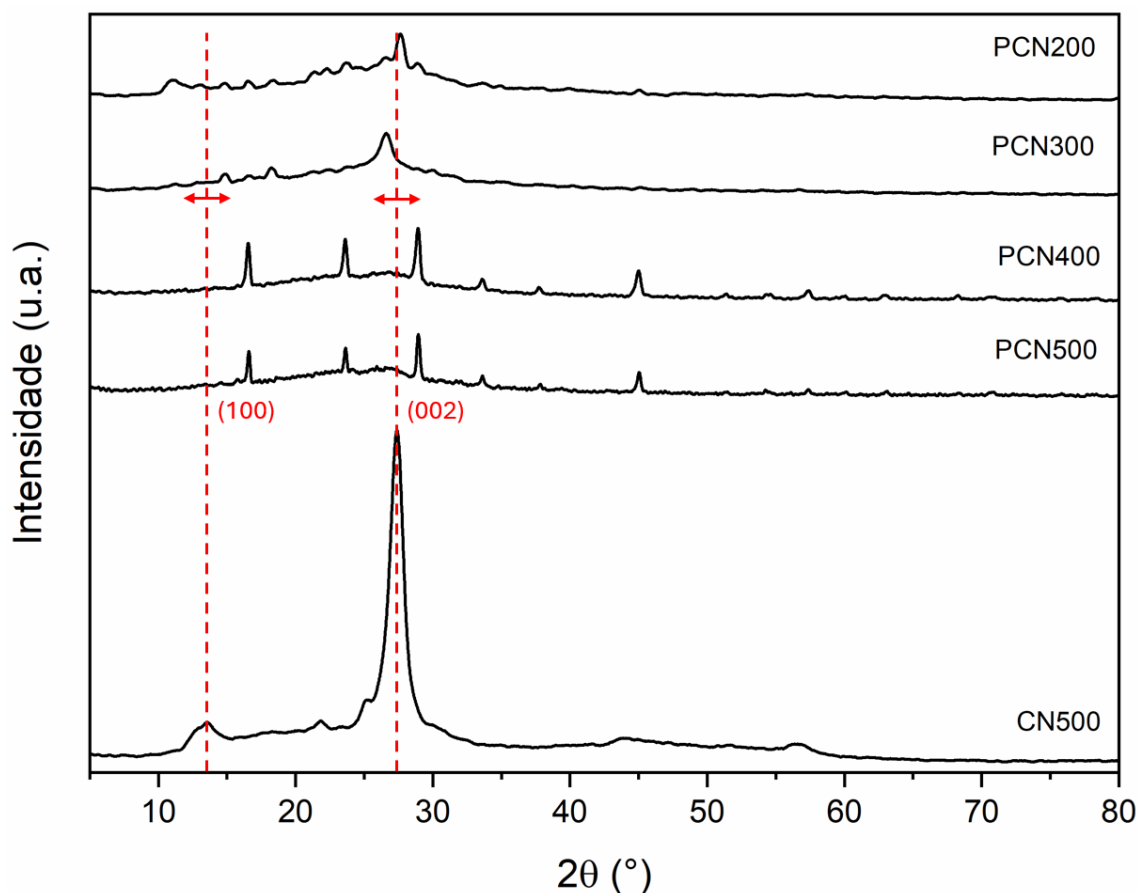
4.2 Testes de Caracterização

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Os ensaios de difração de raios X foram realizados no Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG logo após a síntese dos primeiros candidatos a retardantes de chama.

No Gráfico 1, são apresentados os resultados dos ensaios de difração de raios X com as marcações dos planos característicos dos nitretos de carbono. Os procedimentos experimentais empregados na aquisição dos difratogramas encontram-se descritos na seção de Metodologia.

Gráfico 1 – Difratomogramas de raios X das amostras de g-C₃N₄, P-g-C₃N₄ e as espécies intermediárias



No Gráfico 1 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras PCN200, PCN300, PCN400, PCN500 e do CN500 (g-C₃N₄ não dopado). Foram destacadas linhas de referência em $2\theta \approx 13^\circ$ e 27° , atribuídas respectivamente aos planos cristalográficos (100) e (002) do g-C₃N₄, conforme amplamente reportado na literatura. O pico em torno de 13° está associado ao ordenamento estrutural das unidades triazínicas na direção *in-plane*, ou seja, reflete a distância periódica entre os anéis na própria folha de g-C₃N₄, enquanto o pico mais intenso em aproximadamente 27° está relacionado ao empilhamento das camadas conjugadas na direção interplanar, característica fundamental do arranjo gráfico do material. Essas atribuições vêm de estudos de difração de raios X combinados com cálculos estruturais (método de *Rietveld* (Wirnhier et al., 2011), *Le Bail* (Bojdys et al., 2008) e simulações de estruturas baseadas em unidades heptazínicas), que mostram como os picos principais correspondem às repetições periódicas da rede (Fina et al., 2015).

O g-C₃N₄ apresenta uma estrutura lamelar bidimensional (Teter; Hemley, 1996), análoga ao grafite, composta por unidades triazínicas ou heptazínicas conectadas por pontes de nitrogênio. Essa rede organiza-se em um arranjo cristalino pseudo-hexagonal

(Zhao et al., 2021) – ou seja, aproxima-se da hexagonal, mas não cumpre exatamente todos os requisitos de simetria devido a imperfeições, distorções e empacotamento incompleto –, no qual se destacam dois parâmetros principais: o parâmetro a , associado à periodicidade lateral (*in-plane*) das unidades aromáticas dentro da camada, e o parâmetro c , relacionado ao empilhamento interlamelar das folhas (em geral, $a = b \neq c$, e $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). Portanto, dito novamente, no difratograma de raios X, o reflexo em torno de $2\theta \approx 13^\circ$ corresponde ao plano (100), caracterizando o ordenamento intraplano e, assim, refletindo o parâmetro a ; já o pico intenso em aproximadamente $2\theta \approx 27^\circ$ é atribuído ao plano (002), associado ao empilhamento das camadas e, conseqüentemente, ao parâmetro c . Com base no difratograma obtido para a amostra CN500 (radiação Cu K α , $\lambda = 0,15406$ nm), os parâmetros de rede foram estimados a partir das reflexões características do g-C₃N₄ nos máximos de pico em aproximadamente $2\theta \approx 13,30^\circ$ e $27,36^\circ$. Aplicando a equação de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), determinaram-se os espaçamentos interplanares $d_{100} \approx 0,665$ nm e $d_{002} \approx 0,326$ nm. Considerando a simetria comumente reportada obteve-se o parâmetro de rede $a \approx 0,758$ nm ($a = 2d_{100}/\sqrt{3}$) e $c \approx 0,652$ nm ($c = 2d_{002}$). Valores típicos reportados na literatura situam-se em torno de $a \approx 0,711$ nm e $c \approx 0,649$ nm, embora variações sejam comuns em função de dopagens e/ou modificações estruturais (Fina et al., 2015). Para o PCN200, $c \approx 0,645$ nm ($2\theta_{002} \approx 27,374^\circ$), evidenciando leve contração interlamelar em relação ao CN500, e para o PCN300, $c \approx 0,669$ nm ($2\theta_{002} \approx 26,617^\circ$), indicando expansão interlamelar. As relações $a = 2d_{100}/\sqrt{3}$ e $c = 2d_{002}$ vem da equação geral que associa d_{hkl} (espaçamento interplanar) com os parâmetros de rede para um sistema hexagonal (ou pseudo-hexagonal).

O difratograma do CN500 apresenta um pico (100) discreto, porém claramente identificável, em $\sim 13^\circ$, além de um pico (002) intenso, estreito e bem definido em $\sim 27^\circ$. Esse padrão é típico do g-C₃N₄ sintetizado a 500 °C e indica organização lamelar relativamente bem estabelecida, com domínios cristalinos maiores e empilhamento interlamelar mais regular. Dessa forma, o CN500 constitui uma referência adequada para avaliar os efeitos estruturais promovidos pela dopagem com fósforo. Assim, ao comparar as amostras dopadas (PCNs) com o CN500, nota-se que a introdução de fósforo, em conjunto com a temperatura de síntese, altera de forma marcante os picos característicos do g-C₃N₄. Em relação ao plano (100), o comportamento mais evidente é a supressão do reflexo em torno de 13° nas amostras dopadas: apenas o PCN200 apresenta um indício muito discreto de sinal nessa região, enquanto PCN300, PCN400 e PCN500 não exibem

um pico (100) distinguível do fundo/*baseline* nas condições de medida adotadas (passo de 0,020° e tempo de contagem de 0,60 s por ponto). Em termos de interpretação estrutural, a ausência do (100) nas PCNs indica perda significativa do ordenamento intraplano, sugerindo maior desorganização da rede aromática bidimensional (menor periodicidade lateral dentro das folhas) após a dopagem e/ou durante a policondensação térmica em presença de fósforo.

Para o reflexo (002), a análise do conjunto de difratogramas mostra que o comportamento das amostras dopadas não seria simplesmente uma redução de intensidade sem deslocamento: há mudanças de forma e posição, e, em algumas amostras, o sinal típico do (002) torna-se muito fraco ou não resolvido. O CN500 apresenta o máximo principal do (002) na região esperada ($\sim 27,3\text{--}27,4^\circ$), enquanto no PCN200 ainda se observa um pico amplo na região do empilhamento, porém deslocado para ângulos ligeiramente maiores (indicando redução da distância interlamelar média). Já o PCN300 mantém um sinal amplo do empilhamento, mas com deslocamento para menores ângulos (indicando expansão da distância interlamelar média). Em contraste, nas amostras sintetizadas em temperaturas mais elevadas (PCN400 e PCN500), o perfil na região de $27\text{--}29^\circ$ passa a ser dominado por um pico estreito em $\sim 28,93\text{--}28,95^\circ$, muito mais “cristalino” (estreito) do que o reflexo (002) típico do g-C₃N₄; no PCN400, por exemplo, a intensidade cresce rapidamente até um máximo em $\sim 28,92\text{--}28,96^\circ$, evidenciando a presença de uma fase cristalina secundária nessa região. Esse pico estreito em $\sim 29^\circ$ pode mascarar ou até indicar a substituição do sinal do (002) do g-C₃N₄ por contribuições de outras fases formadas durante a síntese (por exemplo, espécies fosfatadas cristalinas/residuais), motivo pelo qual, para PCN400 (e em parte para PCN500), o (002) “clássico” do g-C₃N₄ deve ser descrito como muito fraco, fortemente distorcido e/ou não resolvido no difratograma.

Esses resultados estão em consonância com relatos da literatura, segundo os quais a dopagem com fósforo tende a suprimir o reflexo (100) e a deslocar e/ou alargar o (002), evidenciando tanto a perda de periodicidade *in-plane* quanto a expansão da distância entre camadas (Fang et al., 2018). As setas incluídas no gráfico foram utilizadas para representar justamente essas possibilidades de deslocamento — para ângulos menores ou maiores — bem como a eventual supressão de picos, fenômenos recorrentes em materiais de g-C₃N₄ modificados por dopagem.

Além disso, a presença de picos finos adicionais (como os observados em torno de $\sim 16^\circ$, $\sim 24^\circ$ e $\sim 29^\circ$, mais evidentes em PCN400/PCN500) reforça a hipótese de

formação de fases secundárias cristalinas associadas ao processo de dopagem/síntese, as quais não correspondem aos planos característicos do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e, portanto, não devem ser interpretadas como parte direta da estrutura lamelar do nitreto de carbono. Assim, ao discutir cristalinidade do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nas amostras dopadas, torna-se mais seguro focar (i) na supressão do (100) e (ii) na deformação/deslocamento ou perda de resolução do (002), ao mesmo tempo em que se reconhece explicitamente que picos estreitos novos sugerem cristalinidade de fases não- $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

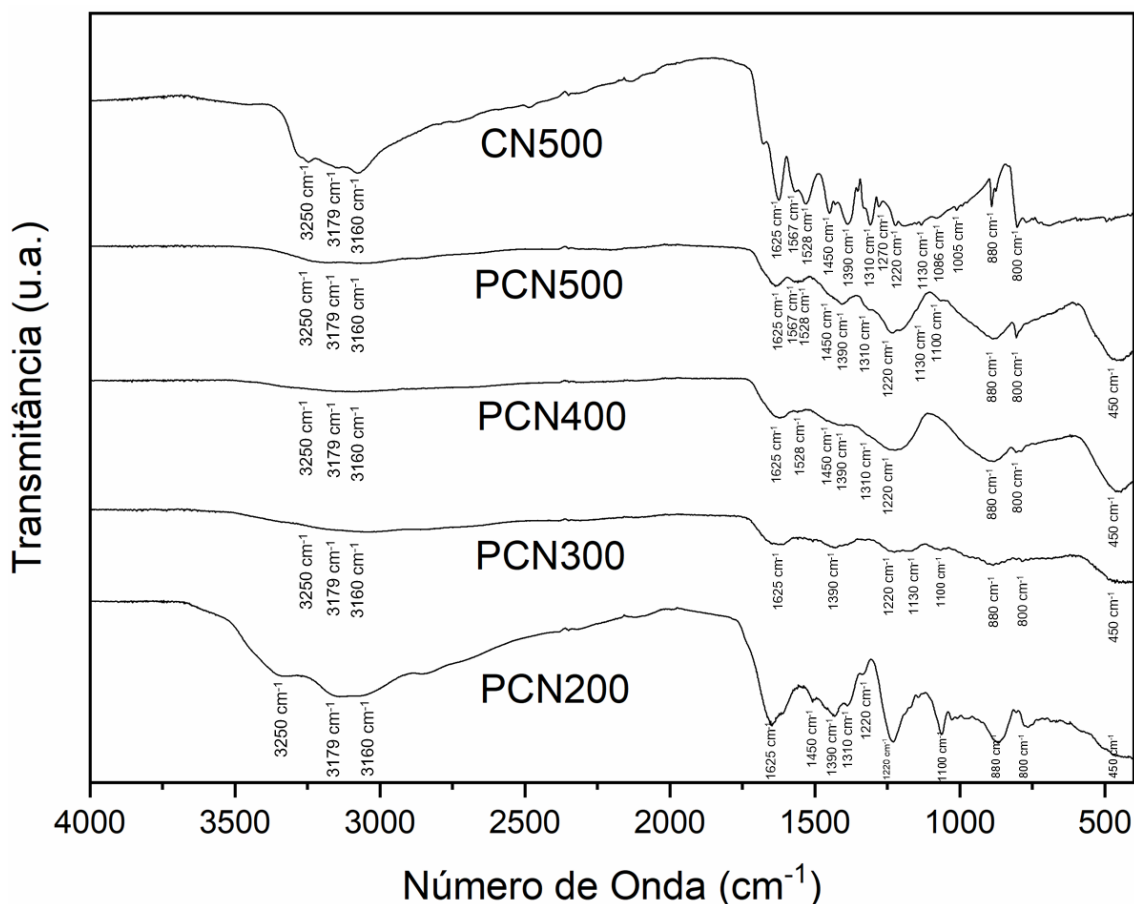
Por fim, é importante destacar que não se deve assumir correspondência direta entre a cristalinidade inferida do DRX e a densidade obtida por picnometria líquida (Daicho et al., 2020), pois (i) o DRX reflete sobretudo ordem de curto/médio alcance e domínios coerentes de difração (Cullity; Stock, 2014), enquanto (ii) a densidade pode ser fortemente afetada por porosidade, molhabilidade, bolhas aprisionadas, distribuição de tamanho de partícula e pela presença de fases secundárias (por exemplo, fosfatadas) que podem aumentar ou diminuir a densidade aparente independentemente do grau de ordenamento do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Webb; Orr, 1997). Em outras palavras, é possível que o DRX indique domínios localmente mais ordenados (ou até a presença de fases cristalinas secundárias), ao mesmo tempo em que a morfologia global do sólido permaneça mais porosa/heterogênea, levando a discrepâncias entre tendências de densidade e de cristalinidade sugerida pelos difratogramas.

4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os ensaios de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram conduzidos no Campus VI do CEFET-MG, seguindo os procedimentos descritos previamente na seção de Metodologia.

A Figura 18 apresenta a sobreposição dos espectros de FTIR das amostras CN500, PCN200, PCN300, PCN400 e PCN500, expressos em transmitância (u.a.), permitindo a comparação direta das principais bandas vibracionais. A análise foi conduzida tomando o CN500 como referência estrutural do $g\text{-C}_3\text{N}_4$, conforme as atribuições clássicas descritas na literatura para esse material (Almeida et al., 2025).

Figura 18 – Espectros de FTIR das amostras CN500, PCN500, PCN400, PCN300 e PCN200 com as principais bandas de transmitância indicadas segundo atribuições da literatura



Na região de 3500–3000 cm^{-1} observa-se, para o CN500, a banda larga característica atribuída ao estiramento N–H em C–N(H)–C, aos grupos terminais –NH_2 e à vibração O–H de água adsorvida na superfície (que provavelmente é oriunda do vapor de água do ambiente pós-tratamento térmico). Essa atribuição está de acordo com o descrito na referência citada, que associa essa faixa à presença de grupos amínicos residuais nas camadas do $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Comparativamente, a amostra PCN200 apresenta banda ainda bastante pronunciada nessa região, indicando maior retenção de grupos terminais e menor grau de condensação estrutural. Nas amostras PCN300 e PCN400 observa-se redução progressiva da intensidade relativa dessa banda, enquanto no PCN500 dopado a intensidade permanece inferior à do CN500. Essa tendência é coerente tanto com o aumento do grau de policondensação com a elevação da temperatura quanto com a possível substituição parcial de nitrogênio por fósforo (Hou et al., 2024), o que reduz a população de grupos N–H terminais (Yang et al., 2025).

Na região de impressão digital (*fingerprint*) do composto, entre 1640 e 1000 cm^{-1} , encontram-se as vibrações características do núcleo heptazínico (Tran Huu et al., 2021). De acordo com a literatura, a banda em torno de 1625 cm^{-1} é atribuída à deformação no plano de grupos NH_2 , enquanto as bandas em aproximadamente 1567, 1528, 1450 e 1390 cm^{-1} correspondem aos estiramentos das ligações $\text{C}=\text{N}$ e $\text{C}-\text{N}$ de aminas aromáticas secundárias e terciárias. A banda em torno de 1310 cm^{-1} é associada à deformação no plano de NH acoplada ao estiramento CN , enquanto as bandas em aproximadamente 1270 e 1220 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\text{C}-\text{N}$ ou NH . Ainda nessa região, sinais próximos de 1130 e 1086 cm^{-1} são relacionados ao movimento de deformação angular (*balanço/rocking*) dos hidrogênios em grupos NH_2 , e a banda fraca em torno de 1010 cm^{-1} é atribuída à vibração do anel aromático (Almeida et al., 2025). No CN500 essas bandas aparecem bem definidas, configurando a assinatura vibracional típica do $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Em comparação, a amostra PCN200 mantém forte similaridade com o CN500 dentro da série dopada, apresentando bandas $\text{C}-\text{N}$ e $\text{C}=\text{N}$ ainda bem evidentes. Observa-se, entretanto, a presença de contribuições adicionais na região de aproximadamente 1100–1000 cm^{-1} , que não são descritas como típicas do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ puro na referência e podem estar relacionadas à incorporação de fósforo (Movasaghi; Rehman; Ur Rehman, 2008).

No PCN300 verifica-se redução mais acentuada da intensidade das bandas associadas às ligações $\text{C}-\text{N}$ e $\text{C}=\text{N}$, bem como menor contraste vibracional na região de 1400–1200 cm^{-1} . Essa atenuação sugere que, nessa condição de síntese, a rede polimérica ainda não se encontra completamente desenvolvida como $\text{g-C}_3\text{N}_4$ típico, sendo esse perfil compatível com menor grau de condensação e com a presença de intermediários conhecidos da rota térmica ($\text{melam} \rightarrow \text{melem} \rightarrow \text{melon} \rightarrow \text{g-C}_3\text{N}_4$), que são formados em faixas de temperatura intermediárias (Walczak et al., 2023). A amostra PCN400 apresenta reorganização parcial dessa região vibracional, com melhor definição das bandas estruturais em comparação ao PCN300, indicando avanço no grau de policondensação. Já o PCN500 dopado exibe perfil vibracional muito próximo ao do CN500, com manutenção clara das bandas $\text{C}=\text{N}$ e $\text{C}-\text{N}$. As diferenças observadas concentram-se principalmente em variações de intensidade relativa e no aparecimento de contribuições adicionais atribuíveis ao fósforo, e não em alterações significativas de posição das bandas principais do esqueleto heptazínico.

A banda em aproximadamente 800 cm^{-1} , atribuída pela literatura ao modo de deformação fora do plano do núcleo ciamelúrico (C_6N_7) das unidades heptazínicas (Komatsu, 2001), constitui a assinatura estrutural mais característica do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (Phakathi;

Tichapondwa; Chirwa, 2024). No CN500 essa banda é bem definida. No PCN200, ela permanece presente, embora com intensidade inferior. No PCN300, observa-se redução significativa dessa banda, sugerindo menor consolidação do núcleo heptazínico. No PCN400, há recuperação parcial de sua intensidade, enquanto no PCN500 dopado essa banda volta a se apresentar com intensidade próxima à do CN500. Essa evolução confirma que as amostras tratadas a temperaturas mais baixas apresentam estrutura menos condensada, enquanto aquelas obtidas a 500 °C exibem consolidação mais completa do arcabouço heptazínico, ainda que com modificações químicas locais decorrentes da dopagem.

Por fim, na região abaixo de aproximadamente 700 cm⁻¹, observam-se feições adicionais nas amostras dopadas que não são típicas do g-C₃N₄ puro descrito na referência. Essas bandas podem estar associadas a modos vibracionais envolvendo fósforo, como deformações O–P–O ou vibrações P–N relatadas para fosfatos inorgânicos na literatura (Miao et al., 2021), reforçando a evidência de incorporação de espécies fosfatadas nas amostras PCN200, PCN300, PCN400 e PCN500.

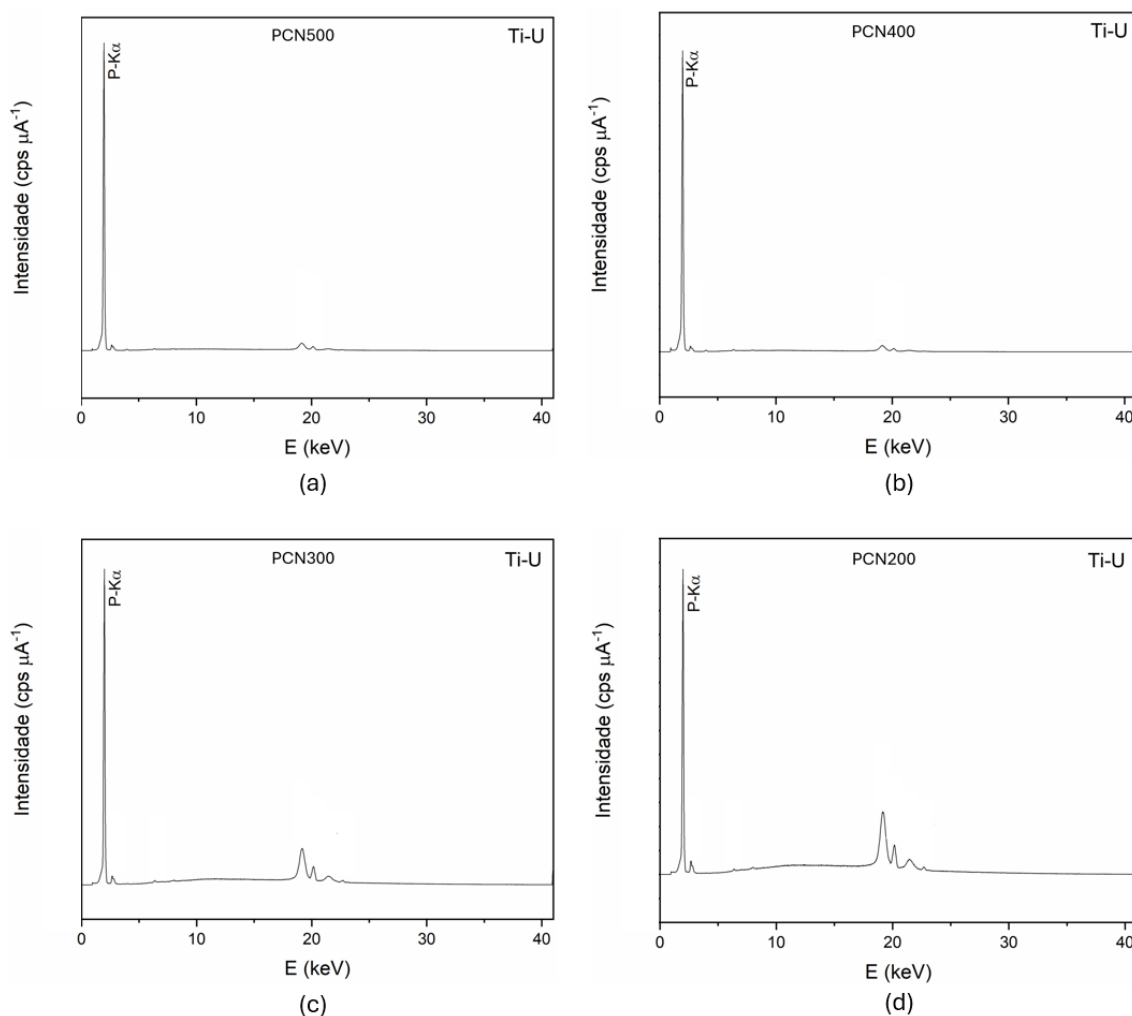
De forma integrada, os espectros indicam que o CN500 representa o g-C₃N₄ polimerizado com estrutura heptazínica bem consolidada, conforme descrito na literatura. As amostras PCN200 e PCN300 apresentam menor grau de condensação estrutural, sendo compatíveis com a presença de intermediários como melam e melem e maior quantidade de grupos terminais. O PCN400 representa um estágio intermediário de reorganização estrutural, enquanto o PCN500 dopado preserva o arcabouço heptazínico de maneira muito semelhante ao CN500, porém com modificações químicas locais associadas à incorporação de fósforo. Assim, as diferenças observadas entre as amostras concentram-se principalmente em variações de intensidade relativa das bandas, no grau de condensação estrutural e no surgimento de contribuições vibracionais associadas ao fósforo, sem perda da assinatura estrutural fundamental do g-C₃N₄ nas amostras tratadas a 500 °C. Para efeitos de comparação, os espectros individuais das amostras são apresentados em anexo (Anexo B, p. 121).

4.2.3 Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDX)

Os ensaios de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) foram realizados no Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, utilizando-se o espectrômetro Shimadzu EDX-720. A Figura 19 apresenta os espectros obtidos na condição analítica otimizada para elementos de Ti–U, empregando maior tensão de excitação, adequada para elementos de número atômico médio e elevado. Complementarmente, foram realizadas análises na condição Na–Sc (Figura 20), operando com parâmetros instrumentais ajustados para maior sensibilidade a elementos leves. Essa estratégia permite ampliar a faixa de detecção e otimizar a resposta analítica para diferentes intervalos de número atômico, considerando as diferenças de energia de excitação e profundidade de interação dos raios X na amostra. O espectro da amostra CN500 não é apresentado, uma vez que exibiu exclusivamente picos associados às linhas características do ródio (Rh), provenientes do tubo de raios X do equipamento, não sendo detectados analitos de interesse na faixa investigada.

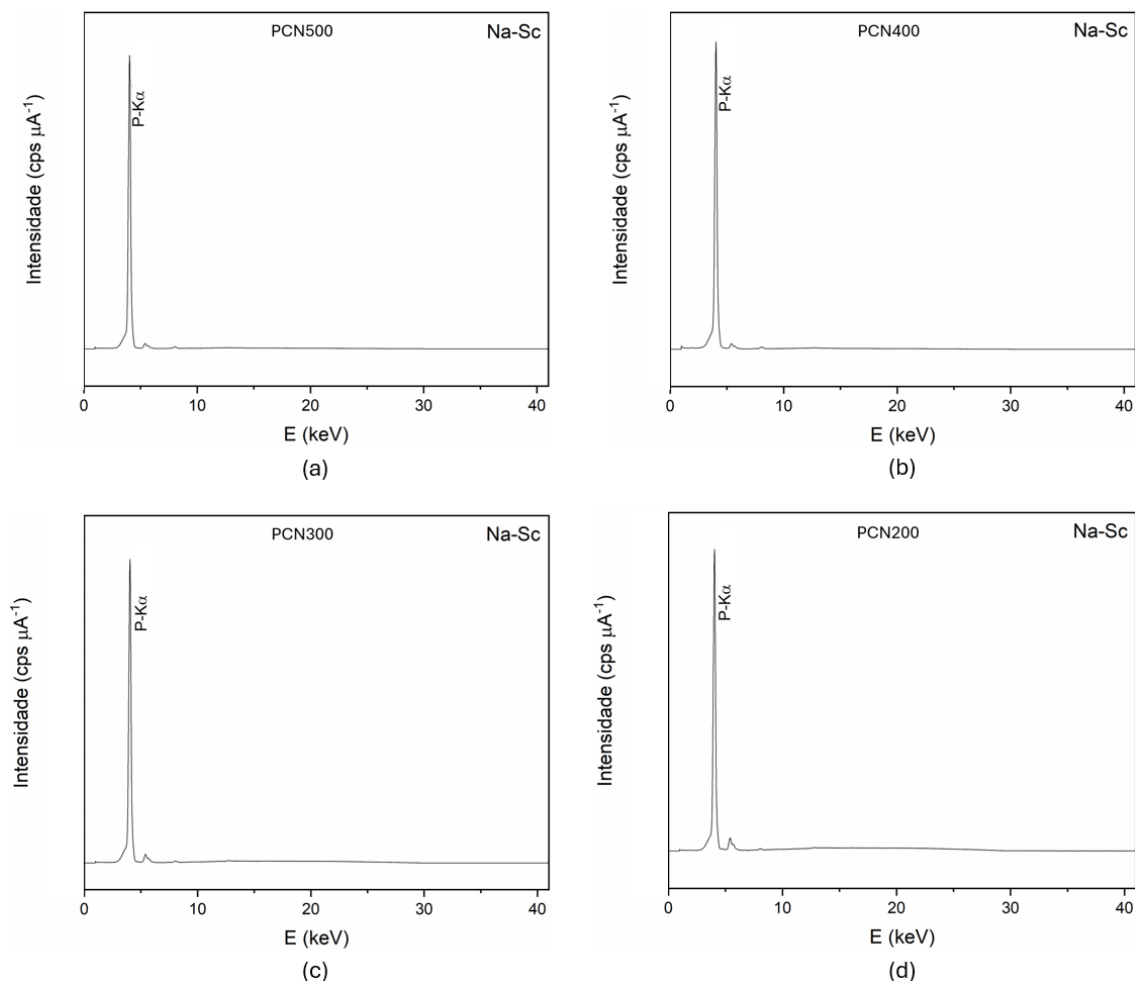
Nos espectros obtidos na região de Ti–U observou-se, de modo geral, um pico intenso associado ao fósforo, confirmando sua incorporação nas amostras dopadas. Além desse sinal predominante, registraram-se picos de baixa intensidade atribuídos ao ródio (Rh). Tais sinais, como dito anteriormente, não indicam a presença desse elemento nas amostras, mas correspondem às linhas características emitidas pelo ânodo de ródio do tubo de raios X do EDX-720, cuja radiação pode ser parcialmente detectada pelo sistema. Assim, os picos de Rh foram interpretados como artefatos instrumentais, sem relevância química para os materiais analisados, razão pela qual não foram destacados nos gráficos.

Figura 19 – Espectros de EDX (faixa de energias Ti–U) das amostras (a) PCN500, (b) PCN400, (c) PCN300 e (d) PCN200.



No eixo horizontal dos gráficos, a grandeza E (keV) indica a energia dos fótons de raios X detectados, enquanto o eixo vertical cps/ μA representa o número de contagens por segundo corrigido pela corrente do tubo, permitindo comparar a intensidade relativa dos sinais entre diferentes condições de operação. Nos espectros de EDX obtidos para a faixa de energias Ti–U (0–40 keV) de todas as amostras – PCN200, PCN300, PCN400 e PCN500 – destaca-se, em todos os casos, um único pico intenso correspondente à linha P K α . Essa linha resulta da emissão característica de raios X pelo fósforo quando seus elétrons da camada K sofrem transições eletrônicas, e constitui evidência direta da presença de fósforo incorporado ao material. A intensidade do pico principal situa-se em valores da ordem de alguns cps/ μA , sendo que a amostra PCN400 apresentou o maior sinal ($\approx 84,8$ cps/ μA), seguida de PCN500 ($\approx 82,5$ cps/ μA), PCN300 ($\approx 58,1$ cps/ μA) e PCN200 ($\approx 40,3$ cps/ μA).

Figura 20 – Espectros de EDX (faixa de energias Na–Sc) das amostras (a) PCN500, (b) PCN400, (c) PCN300 e (d) PCN200.



Na faixa de energias Na–Sc (0–20 keV), também se destacou apenas o pico P K α , porém com intensidades menores em relação à faixa Ti–U, atingindo valores máximos próximos de 24,0 cps/ μA para o PCN200, 34,2 cps/ μA para o PCN300, 50,0 cps/ μA para o PCN400 e 47,4 cps/ μA para o PCN500. Não foram observados picos de outros elementos, pois esta configuração do equipamento abrange apenas elementos de sódio (Na) a escândio (Sc) no espectro, não contemplando naturalmente nitrogênio ou carbono.

4.2.4 Análise Elementar (CHN)

As análises elementares de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN) foram realizadas no Departamento de Química da UFMG com o objetivo de quantificar, de forma rigorosa, a composição elementar das amostras sintetizadas. Essa determinação é essencial para avaliar a eficiência da síntese do nitrato de carbono dopado com fósforo, permitindo correlacionar a retenção de nitrogênio e a condensação do carbono com as diferentes temperaturas de polimerização e adicionando mais um elemento para compreender o desempenho do material como retardante de chama. Além disso, essas análises complementam os resultados de EDX, que, como visto anteriormente, identificaram qualitativamente o fósforo presente nas amostras. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos em duplicata para cada amostra – procedimento padrão do laboratório que realizou a análise, o que fornece base para a discussão integrada da composição química do material.

Tabela 3 – Resultados das análises elementares de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN), em duplicata, das amostras de g-C₃N₄, P-g-C₃N₄ e as espécies intermediárias.

Amostras/Replicatas	Valores obtidos		
	%C	%H	%N
PCN200	12,60	3,68	33,47
PCN200D*	12,53	3,77	33,24
PCN300	10,98	2,90	32,07
PCN300D	10,53	2,78	30,70
PCN400	9,27	2,49	30,78
PCN400D	9,10	2,57	29,87
PCN500	7,16	2,42	28,73
PCN500D	7,95	2,14	30,49
CN500	33,69	1,45	59,84
CN500D	30,35	1,25	53,28

*O “D” se refere à duplicata. A variação entre as duplicatas pode acontecer em amostras não homogêneas.

Os teores elementares tipicamente reportados para o g-C₃N₄ obtido por policondensação térmica de precursores nitrogenados (como melamina ou dicianodiamida) situam-se em C $\approx$ 37–39%, N $\approx$ 58–61% e H $\approx$ 1–3%, valores próximos

à estequiometria ideal do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (Gebreslassie et al., 2021), porém com hidrogênio residual associado a grupos amina terminais e defeitos estruturais decorrentes de condensação incompleta (Qiao et al., 2016). Em relação às massas das amostras, as análises foram conduzidas com massas ajustadas entre aproximadamente 1,8 e 3,5 mg, valores adequados ao intervalo recomendado pelo equipamento para garantir boa combustão e representatividade da amostra.

Os resultados obtidos revelam diferenças marcantes entre o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ de referência (CN500), a amostra de P- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (PCN500) e as espécies de condensação intermediária (PCN200, PCN300 e PCN400). Para a amostra de referência, os teores medidos (médias das duplicatas) foram da ordem de $\approx 32\%$ de C, $\approx 1,3\%$ de H e $\approx 56\%$ de N, muito próximos dos valores teóricos de um $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Já as amostras dopadas com fósforo apresentaram valores de C e N bem inferiores aos teóricos, com teores de C decrescendo de $\approx 12,6\%$ (PCN200) para $\approx 7,6\%$ (PCN500) e de N de $\approx 33\%$ para $\approx 29\%$, enquanto o teor de H manteve-se em torno de 2,1–3,8%, mais próximo do esperado. Essa discrepância indica que a introdução de fósforo e o aumento da temperatura de polimerização térmica favorecem perda de nitrogênio e carbonização parcial da estrutura, conduzindo a uma rede mais condensada e menos rica em C e N do que o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ puro. Para a amostra PCN500, os teores determinados por análise elementar foram significativamente inferiores aos usualmente reportados para P- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ na literatura (tipicamente C ≈ 34 – 35% e N ≈ 48 – 50% para materiais dopados com fósforo obtidos por policondensação) (Zhou et al., 2015). Essa discrepância indica que a amostra não é constituída majoritariamente por uma fase carbonitreto estequiometricamente próxima de C_3N_4 , mas apresenta elevada fração de componentes inorgânicos — possivelmente espécies fosfatadas e/ou resíduos derivados do precursor de fósforo — que diluem gravimetricamente os teores de C e N determinados por CHN. Como a análise elementar expressa os resultados em base mássica do material total, a presença significativa de fase inorgânica não combustível reduziria proporcionalmente os percentuais de carbono e nitrogênio, sugerindo que o PCN500 conteria uma fração mineral substancial associada ao processo de dopagem e às condições de síntese empregadas. De qualquer forma, a tendência ao longo da série sintetizada em temperaturas crescentes é: quanto maior a temperatura, menores os teores de C e N, confirmando um processo progressivo de degaseificação e rearranjo estrutural característico da policondensação térmica do precursor de $\text{g-C}_3\text{N}_4$. A amostra PCN200, obtida a menor temperatura, retém maior fração de nitrogênio ($\approx 33\%$) e carbono ($\approx$

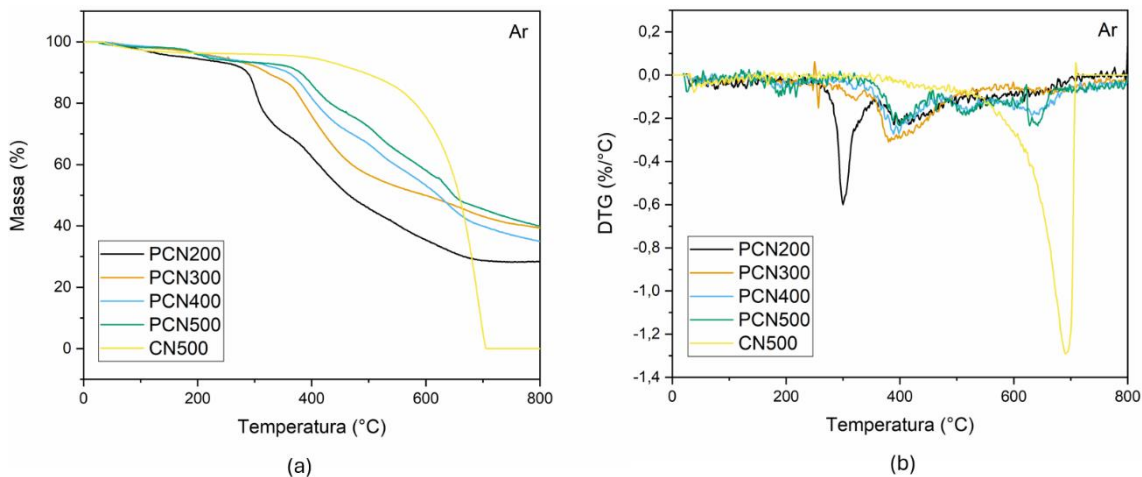
12%), enquanto o PCN500, como mencionado, obteve as menores frações. Esses resultados quantitativos reforçam a interpretação fornecida pelas análises de EDS – que identificaram a presença de fósforo – e demonstram que a dopagem com P, combinada ao aumento da temperatura de síntese, modifica significativamente a composição elementar e, consequentemente, a estrutura do material.

4.2.5 Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas (TGA) foram conduzidas no Campus VI do CEFET-MG, com o objetivo de avaliar o comportamento térmico das amostras tanto em atmosfera oxidante (Ar) quanto em atmosfera inerte (N₂), possibilitando diferenciar os processos de degradação por oxidação daqueles exclusivamente de pirólise. A partir dos dados brutos de massa (mg) em função da temperatura (°C), as curvas TGA foram normalizadas para 100 % de massa inicial, tomando como referência a média do intervalo de 20–30 °C, e então plotadas em % de massa remanescente versus temperatura. Para a obtenção das curvas de derivada termogravimétrica (DTG), calculou-se a derivada da massa percentual em relação à temperatura (% °C⁻¹). A fim de reduzir flutuações experimentais e evidenciar de forma mais nítida os eventos de perda de massa, as curvas DTG foram posteriormente suavizadas pelo filtro *Savitzky–Golay*, adotando-se janela de 11 pontos e polinômio de ordem 3, parâmetros que preservam a forma e a posição dos picos característicos sem distorções significativas.

A Figura 21a apresenta as curvas de Termogravimetria (TGA) das amostras CN500, PCN500, PCN400, PCN300 e PCN200, expressas em porcentagem de massa remanescente (%) em função da temperatura (°C), em atmosfera oxidante. Já a Figura 21b exibe as correspondentes curvas de Derivada Termogravimétrica (DTG), que representam a variação da massa em % por °C (% °C⁻¹) em função da temperatura (°C) para as mesmas amostras.

Figura 21 – Curvas de termogravimetria (TGA) (a) e derivada termogravimétrica (DTG) (b) das amostras CN500, PCN500, PCN400, PCN300 e PCN200, mostrando a variação da massa remanescente (%) e da taxa de perda de massa (% °C⁻¹) em função da temperatura (°C) em atmosfera oxidante.



No caso do CN500 (g-C₃N₄) em atmosfera oxidante (ar), o perfil TGA/DTG apresenta três faixas típicas de eventos térmicos, em concordância com a literatura para o material: (i) até ~300 °C, observa-se uma pequena perda de massa associada à remoção de umidade fisissorvida e voláteis leves (Saeed et al., 2022); (ii) entre ~400–550 °C, surge uma perda intermediária atribuível à eliminação de grupos terminais remanescentes (–NH_x, espécies pouco condensadas) e rearranjos iniciais do reticulado (Elshafie et al., 2020); e (iii) na faixa de alta temperatura (~600–700 °C) ocorre a degradação termo-oxidativa principal do esqueleto heptazínico, com um pico de DTG acentuado próximo de ~700 °C, compatível com a oxidação rápida do g-C₃N₄ e resultando em baixa massa remanescente ao final do aquecimento. Esse conjunto de características—três estágios, sendo o último dominante e relativamente concentrado em altas temperaturas—é representativo do comportamento do g-C₃N₄ em ar e serve como referência para comparação com as amostras dopadas.

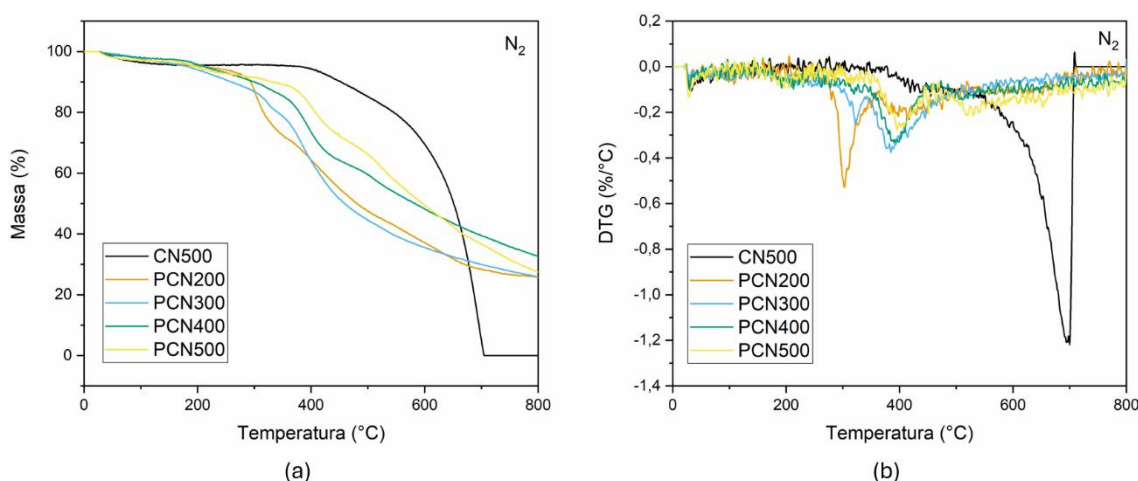
Para o material P-g-C₃N₄ (PCN500) e as espécies de condensação intermediária (PCN200, PCN300 e PCN400), as curvas TGA indicam maiores massas remanescentes em ar e as DTGs mostram picos menos abruptos do que no CN500, sugerindo queima mais controlada. Em particular, o PCN200 apresenta início de eventos térmicos em temperaturas mais baixas (antecipação da DTG em relação ao CN500), o que, do ponto de vista de retardância de chama, é desejável: a ativação precoce de espécies fosfatadas (ex.: ácido fosfórico/polifosfatos gerados *in situ*) catalisa a carbonização, favorecendo a

formação antecipada de uma camada de carvão protetora. Essa barreira física e quimicamente estável reduz a liberação de voláteis combustíveis e diminui o fluxo de calor para o interior do material, contribuindo para mitigar a propagação da chama (Lazar; Kolibaba; Grunlan, 2020).

Os PCN300, PCN400 e PCN500 exibem performances entre si semelhantes em atmosfera oxidante, com o PCN300 ligeiramente superior aos demais dois nesse cenário. De modo geral, esses três materiais mantêm a tendência de DTGs mais distribuídas (menos concentradas em um único pico agudo) e maior fração residual do que o CN500, coerente com um regime de degradação mais graduado sob ar. Em conjunto, os resultados apontam que todos os PCNs apresentam queima mais controlada que o CN500 (maiores resíduos e menor abruptidão do evento principal), enquanto o CN500 revela um evento rápido de degradação em torno de ~ 700 °C claramente observável na DTG—comportamento menos favorável à proteção térmica quando se pensa no uso como retardante de chama.

Na Figura 22 apresentam-se as curvas de termogravimetria (TGA) e de derivada termogravimétrica (DTG) obtidas em atmosfera inerte de N_2 para as amostras CN500, PCN500, PCN400, PCN300 e PCN200. Em (a), a TGA está expressa como massa remanescente (%) em função da temperatura (°C); em (b), a DTG corresponde à taxa de variação da massa ($\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) em função da temperatura (°C). A aquisição em N_2 permite isolar predominantemente os eventos de pirólise/condensação na ausência de oxidação, oferecendo uma referência comparativa para a interpretação dos mecanismos térmicos e para as discussões subsequentes sobre o desempenho como retardantes de chama.

Figura 22 – Curvas de TGA (a) e DTG (b) em atmosfera inerte (N_2) para as amostras CN500, PCN500, PCN400, PCN300 e PCN200.

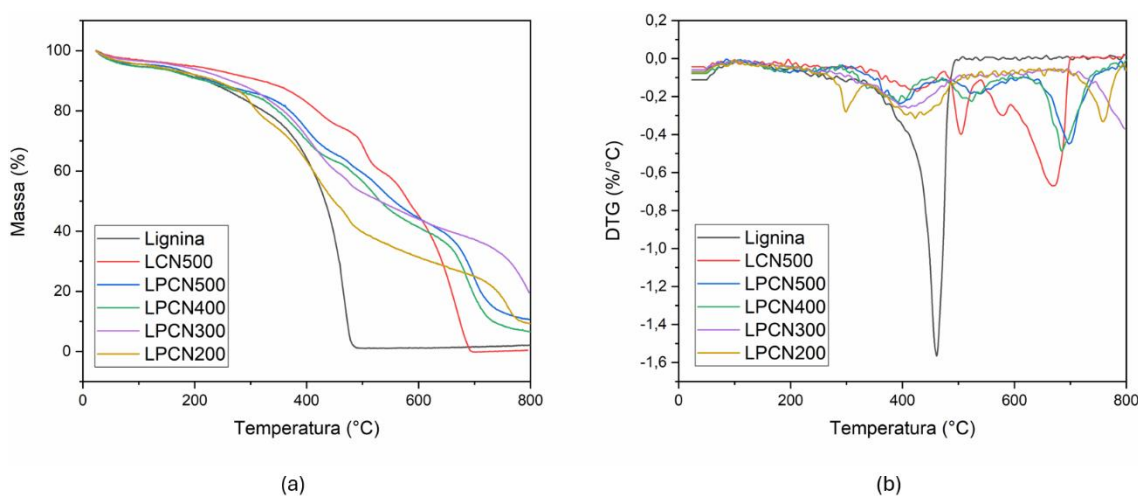


Em atmosfera inerte (N_2), as curvas TGA/DTG preservam, em linhas gerais, as mesmas tendências observadas em ar, mas algumas nuances importantes emergem. Em primeiro lugar, PCN200 e PCN300 passam a exibir desempenhos muito próximos, tanto na TGA quanto na DTG — nesta última, o PCN300 chega inclusive muito próximo do PCN200. Essa convergência é coerente com o fato de que, em N_2 , predominam rotas pirólíticas/condensação (desaminação, desidrogenação e rearranjos do reticulado), sem o “impulso” das vias termo-oxidativas. Como ambos (PCN200 e PCN300) combinam grau de condensação ainda moderado com a química do fósforo (geração *in situ* de espécies ácido-fosfatadas), as duas amostras tendem a ativar precocemente a fase condensada, promovendo degradação controlada e formação de carvão em faixas de temperatura semelhantes. Em ar, diferenças sutis de condensação/ordem estrutural podem se traduzir em maior separação entre os perfis; já em N_2 , a ausência de oxidação “equaliza” as rotas e aproxima o comportamento térmico desses dois PCNs. Em outras palavras, o que se evidencia em N_2 não é “retardo de chama” em si, mas sim a capacidade intrínseca de ativar mecanismos de fase condensada (carbonização) — capacidade essa que, em atmosfera oxidante, tende a se traduzir em proteção mais precoce do substrato (o que explica por que, em ar, o PCN200 frequentemente se destaca, e por que o PCN300 se mostra próximo a ele quando removemos o componente oxidativo).

No restante, os perfis mantêm a mesma lógica: o CN500 ($g-C_3N_4$) apresenta a assinatura típica do material, e em N_2 a perda intermediária fica ligeiramente mais nítida (ombro mais visível), provavelmente porque não há sobreposição com processos oxidativos que, em ar, tendem a comprimir/encobrir parcialmente esse degrau. Além disso, as curvas dos PCNs em N_2 se mostram um pouco mais suaves do que em atmosfera oxidante: a DTG resulta menos abrupta e mais distribuída, o que é consistente com um mecanismo cineticamente controlado por clivagens e condensações, sem “picos explosivos” de oxidação.

Ensaio adicionais de TGA/DTG foram realizados em atmosfera oxidante (ar) com o objetivo de aproximar a avaliação termogravimétrica das condições de aplicação dos materiais como retardantes de chama em biomassa lignocelulósica (Figura 23). Para isso, prepararam-se formulações binárias contendo 50% (m/m) de lignina e 50% (m/m) de cada material à base de nitreto de carbono, como descrito na seção de Metodologia.

Figura 23 – Curvas de TGA (a) e DTG (b) em atmosfera oxidante (ar) para as amostras Lignina, LCN500, LPCN200, LPCN300, LPCN400 e LPCN500.



A Figura 23 evidencia que a lignina pura apresenta degradação termo-oxidativa intensa e concentrada principalmente entre ~ 250 – 500 °C, com pico principal de DTG em ~ 460 °C e conversão praticamente completa até ~ 500 °C, resultando em baixo resíduo ao final do aquecimento ($\sim 2\%$). Já a formulação LCN500 exibe comportamento distinto: a presença do CN500 desloca o evento dominante para temperaturas mais elevadas, com um pico de DTG próximo de ~ 676 °C e resíduo final muito baixo ($\sim 0,2\%$), indicando que, embora o aditivo altere a cinética do processo, a fração carbonácea é quase totalmente consumida em alta temperatura. Por outro lado, as formulações contendo PCNs (LPCN200–LPCN500) exibem perfis de degradação mais graduais e maior fração residual, com DTGs menos abruptas do que a lignina pura, sugerindo maior participação de mecanismos de fase condensada (carbonização) e formação de uma barreira sólida durante o aquecimento. Entre as amostras, observa-se aumento expressivo do resíduo final sobretudo para LPCN300 ($\approx 20\%$ a 800 °C), seguido por LPCN500 e LPCN200 (≈ 9 – 11%) e LPCN400 (≈ 6 – 7%).

4.3 Testes com Capim-gordura

A definição dos ensaios destinados a avaliar a capacidade de retardância de chama das amostras sintetizadas para aplicação em capim-gordura não foi trivial. Uma parte significativa do tempo de pesquisa foi dedicada ao desenvolvimento de um método que permitisse verificar, de forma confiável, se os retardantes de chama de fato exerciam efeito sobre o material vegetal. Antes da apresentação dos resultados finais, considera-se

oportuno relatar, de maneira sucinta, os testes preliminares realizados, bem como as razões pelas quais não obtiveram êxito, e descrever o processo que conduziu à escolha do procedimento empregado na aquisição dos dados.

Na ausência de um calorímetro de cone disponível para os ensaios de queima, foi elaborada uma montagem experimental com alguns elementos análogos a esse equipamento. Utilizou-se uma balança acoplada a um computador, sobre a qual se posicionou uma pequena bacia de alumínio contendo, em seu interior, uma tela de arame destinada a sustentar o capim-gordura. Sob a tela, dentro da bacia, foi inserido um sensor de temperatura. Esse arranjo, instalado na capela de exaustão, permitiu monitorar simultaneamente a variação de massa e de temperatura durante a combustão do material. Embora os resultados iniciais tenham se mostrado promissores, a repetibilidade das medições revelou-se insatisfatória: as triplicatas apresentaram grande dispersão, com comportamento praticamente aleatório. Diante dessa limitação, tornou-se necessário abandonar esse método e buscar uma alternativa que possibilitasse avaliar de forma reprodutível a eficiência dos retardantes.

Em uma etapa inicial, os retardantes de chama foram aplicados ao capim em meio aquoso: a quantidade de aditivo desejada era pesada, dispersa em 10 mL de água em béquer e, em seguida, distribuída sobre o capim. Antes do teste de queima, o material era submetido a secagem em estufa por 1 h. Nestas condições, o efeito retardante era nitidamente superior ao da aplicação a seco. Contudo, em um episódio fortuito, ao empregar temperatura de estufa mais baixa, foi necessário prolongar a secagem para aproximadamente um dia. Quando o capim tratado foi testado no dia seguinte, o desempenho do retardante mostrou-se ainda inferior ao da amostra sem aditivo, possivelmente em virtude do ressecamento excessivo. Esse resultado evidenciou que a presença de água interferia na observação do efeito real dos retardantes, gerando distorções consideráveis. Assim, optou-se por empregar exclusivamente a aplicação a seco.

Nesse ponto, duas conclusões já se mostravam claras: (i) a montagem de queima na capela não apresentava repetibilidade adequada nas triplicatas, e (ii) a aplicação úmida, seguida de secagem em estufa, comprometia a avaliação do efeito retardante. Diante disso, decidiu-se adotar uma metodologia mais próxima das condições reais de ocorrência de incêndios florestais, contexto para o qual se destina a aplicação prática do material. Passou-se então a realizar os ensaios em bandeja metálica contendo uma grade que permitia a circulação de oxigênio por baixo do capim-gordura durante a queima. Essa

bandeja foi posicionada em área externa ao laboratório, contendo uma porção de capim tratada com o retardante e outra, sem aditivo, que funcionava como “cabeça de queima”. As condições meteorológicas — velocidade e direção do vento, umidade relativa do ar e temperatura ambiente — foram verificadas e registradas, com o intuito de reproduzir, ainda que de forma aproximada, um cenário de incêndio florestal.

Reconhece-se, entretanto, que essa adaptação apresenta limitações intrínsecas. Aspectos como a movimentação natural do capim durante um incêndio, a dinâmica dos colmos e a densidade espacial da vegetação não puderam ser fielmente simulados. O ideal seria a realização de ensaios em área aberta cultivada com capim-gordura, o que permitiria dados mais representativos e avaliação de efeitos ambientais posteriores, como lixiviação. Na impossibilidade de tais condições, a bandeja metálica foi considerada a alternativa mais adequada. Com a montagem descrita na seção de Metodologia, registrou-se, por meio de cronômetro, o tempo necessário para a extinção da chama após a ignição do capim sem retardante, seguido de teste de possível reignição utilizando maçarico portátil. Cabe destacar que as condições climáticas influenciaram fortemente os resultados; por essa razão, em cada dia de ensaio foram realizados testes em branco — capim sem retardante — com registro do tempo de extinção da chama para fins de controle.

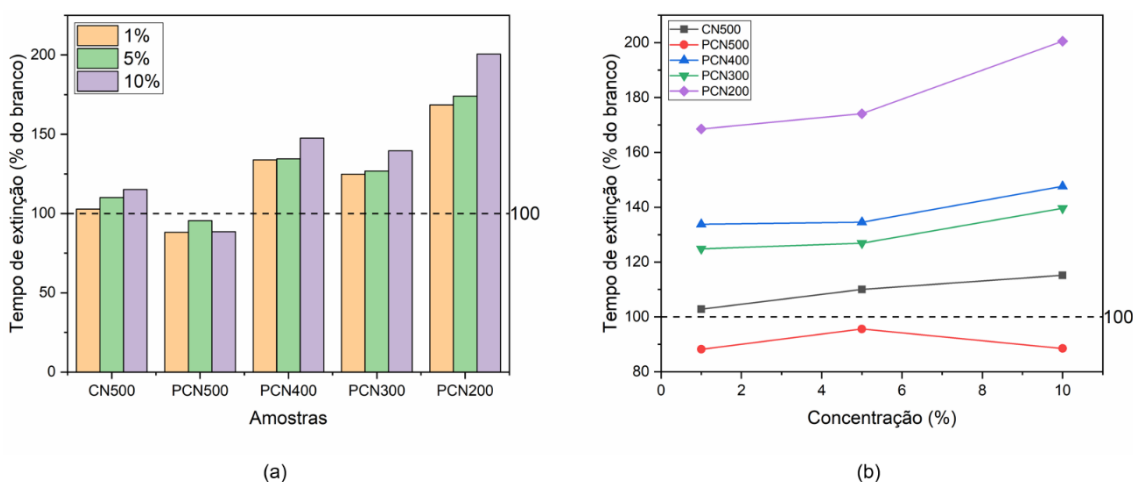
Os dados brutos obtidos nos ensaios de queima encontram-se integralmente apresentados no Anexo C, p. 124, para fins de transparência e reprodutibilidade. A seguir, são expostos e discutidos os dados já tratados, que foram organizados e analisados de modo a evidenciar o desempenho comparativo dos retardantes de chama (Tabela 4).

Tabela 4 – Tempo para extinção completa da chama nos ensaios de queima do capim-gordura, em função da amostra de retardante utilizada, incluindo o branco e as datas de realização dos testes

Amostra	CN500	PCN500	PCN400	PCN300	PCN200
(1%)	(63±20)s	(42±6)s	(57±14)s	(43±22)s	(58±18)s
(5%)	(67±39)s	(46±14)s	(57±12)s	(44±1)s	(60±25)s
(10%)	(71±42)s	(43±28)s	(63±22)s	(48±5)s	(69±19)s
Branco	61 s	48 s	43 s	34 s	34 s
Data	26/08/2025	05/09/2025	02/09/2025	22/08/2025	22/08/2025

Na Tabela 4 apresentam-se os tempos cronometrados, expressos em segundos, acompanhados dos respectivos intervalos de confiança de 95%. Observou-se que apenas a amostra CN500 a 5% deixou resíduo de capim não queimado para o teste de reignição; entretanto, esse fato deve ser interpretado como um evento fortuito, não representando necessariamente um melhor desempenho do retardante. Posteriormente, serão apresentados os dados referentes às condições ambientais e discutida a influência desses fatores sobre os resultados obtidos. Na Figura 24, encontram-se representados, em formato de barras agrupadas (a) e de linhas (b), os dados de tempo de extinção normalizados em relação ao branco (%), para as amostras CN500, PCN500, PCN400, PCN300 e PCN200, nas concentrações de 1%, 5% e 10%.

Figura 24 – Tempo de extinção normalizado em relação ao branco (%) para as amostras CN500, PCN500, PCN400, PCN300 e PCN200, nas concentrações de 1%, 5% e 10%, apresentado em (a) gráfico de barras agrupadas e em (b) gráfico de linhas em função da concentração.



A Figura 24 apresenta os tempos médios de extinção completa da chama normalizados em relação ao branco (%), para o capim-gordura tratado com os diferentes materiais — CN500 e as amostras PCN — nas proporções de 1%, 5% e 10% (m/m). Os resultados são mostrados tanto em formato de barras agrupadas (a), permitindo a comparação direta entre amostras em cada concentração, quanto em gráfico de linhas (b), evidenciando a tendência de variação do desempenho em função do aumento da concentração. A linha tracejada em 100% representa o comportamento do branco (capim sem aditivo), servindo como referência comparativa. Considera-se que valores superiores a 100% indicam maior eficiência retardante, uma vez que correspondem a um aumento

do tempo de extinção da chama em relação ao material não tratado, refletindo maior resistência à combustão.

Em termos quantitativos, as diferenças entre cada amostra e o branco evidenciam um comportamento bem definido. O PCN200 apresentou o melhor desempenho em todas as proporções avaliadas, alcançando acréscimos de aproximadamente +23 s (1%), +25 s (5%) e +34 s (10%) em relação ao branco. O PCN400 também se destacou, com ganhos de até +20 s na dosagem de 10%, seguido pelo PCN300, com incrementos de até +13 s. O CN500, por sua vez, apresentou aumentos mais modestos — inferiores a +10 s mesmo na maior dosagem — enquanto o PCN500 chegou a exibir tempos inferiores aos do branco, revelando comportamento comburente nas condições de teste. Esses resultados indicam que a eficiência do retardante está diretamente associada ao aumento do tempo para a extinção completa da chama, pois um maior intervalo evidencia maior capacidade do material em retardar a propagação do fogo e em dificultar a perda total de massa do capim.

A superioridade do PCN200 como retardante de chama, seguida pelo desempenho intermediário do PCN400 e do PCN300, pode ser compreendida a partir da combinação de diversos fatores estruturais e químicos. No FTIR, o PCN200 exibiu as bandas mais intensas associadas aos estiramentos C–N/C=N e N–H/O–H, logo após o CN500, evidenciando uma estrutura rica em grupos funcionais ativos, enquanto o PCN400 e o PCN300 apresentaram bandas menos pronunciadas; por outro lado, marcadores claros de fósforo foram detectados com maior nitidez no PCN200 (e, em menor grau, no PCN300), reforçando o papel da dopagem na formação de sítios ativos para a barreira térmica. Os dados de CHN confirmaram que a retenção de nitrogênio e carbono decresce com o aumento da temperatura de síntese, sendo o PCN200 o que mais preservou esses elementos — condição essencial para a sinergia P–N, reconhecida na literatura como determinante para a eficácia da retardância de chama. Complementarmente, as curvas de TGA evidenciaram que o PCN200 inicia os eventos térmicos em temperaturas mais baixas (seguido por PCN300, PCN400, PCN500 e CN500), favorecendo a carbonização precoce e a formação de uma camada protetora que desacelera a propagação da chama. Por fim, o PCN400, apesar de apresentar bandas de FTIR menos intensas, apresentou baixa densidade, o que, na aplicação sem agentes espessadores, proporcionou maior volume para a mesma massa e maior cobertura da superfície do capim, contribuindo para seu desempenho relativamente elevado. Em conjunto, esses fatores explicam por que o PCN200 se destacou como o retardante mais eficiente, seguido pelo PCN400 e pelo

PCN300, enquanto PCN500, com menor retenção de nitrogênio e menor sinergia entre fósforo e nitrogênio, apresentou resultados menos expressivos.

Após os ensaios de queima com os PCNs, observou-se a presença de aglomerados esbranquiçados, porosos e levemente expandidos distribuídos sobre o resíduo carbonizado do capim-gordura (Figura 25). Esses grânulos contrastam visivelmente com o fundo escurecido do material queimado e apresentam aspecto típico de uma “espuma” sólida. Durante a combustão, foi possível ouvir estalos característicos, atribuídos à liberação de gases (como vapor d’água, amônia ou pequenas quantidades de CO_2) enquanto a estrutura se expandia. Esse comportamento é consistente com o mecanismo de intumescência descrito para sistemas retardantes de chama à base de fósforo: a matriz de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dopada sofre reações de desidratação e oxidação, gerando fosfatos, pirofosfatos ou estruturas fosfocarbonadas que incham e solidificam em uma camada de carvão intumescente. Tal camada atua como barreira térmica, isolando o material vegetal do oxigênio e dificultando a propagação da chama, o que contribui diretamente para os maiores tempos de extinção observados, especialmente nas amostras com melhor desempenho, como o PCN200.

Além das características intrínsecas de cada retardante, as condições ambientais no momento dos ensaios de queima também exerceram influência significativa sobre os resultados. Variáveis como temperatura do ar, velocidade e direção do vento e umidade relativa afetam diretamente o processo de combustão e, conseqüentemente, os tempos medidos para a extinção completa da chama. Em dias com temperaturas mais elevadas e baixa umidade, a vegetação tende a perder água mais rapidamente, facilitando a ignição e acelerando a queima. Por outro lado, ventos mais intensos ou mudança súbita de direção podem tanto favorecer a propagação das chamas — aumentando a taxa de combustão — quanto, em alguns momentos, dispersar calor e dificultar a formação da camada protetora de carbonização gerada pelo retardante. Dessa forma, a interpretação da eficiência dos aditivos deve considerar não apenas suas propriedades químicas e estruturais, mas também as flutuações de temperatura, umidade e regime de ventos, que podem potencializar ou atenuar os mecanismos de intumescência e a capacidade de cada formulação em retardar a propagação do fogo.

Figura 25 – Resíduo carbonizado após a queima do capim-gordura tratado com retardante de chama (nesta imagem, do teste com PCN200), evidenciando a formação de aglomerados esbranquiçados porosos (carvão intumescente).



A Tabela 5 apresenta os valores registrados de temperatura do ar, umidade relativa, velocidade e direção do vento nos dias de realização dos ensaios de queima. Esses parâmetros fornecem suporte à interpretação dos resultados de desempenho dos retardantes, permitindo correlacionar eventuais variações no tempo de extinção da chama com as condições ambientais de cada teste.

As variáveis meteorológicas analisadas exercem papel determinante na combustão do capim e, consequentemente, na avaliação da eficiência dos retardantes. Ventos mais intensos aumentam o aporte de oxigênio e aceleram a queima, podendo reduzir artificialmente o tempo de extinção, enquanto variações de umidade e temperatura modulam a secagem e a inflamabilidade do material vegetal. Paralelamente, a aderência física do retardante à superfície do capim mostrou-se igualmente crítica: a baixa densidade do PCN400, como mencionado anteriormente, resultou em maior volume para a mesma massa, favorecendo uma cobertura mais homogênea e aderente ao material vegetal, o que potencializou seu desempenho. Em contraste, o PCN500, de maior

densidade (mas ainda baixa no geral), apresentou a menor adesão e, além disso, foi ensaiado justamente no dia em que se registrou a maior velocidade do vento (23 km/h em 05/09/2025), condição que favorece a propagação das chamas e a perda de material aderido. Essa combinação de baixa aderência e ambiente mais favorável à combustão explica o seu desempenho inferior, reforçando que a eficácia do retardante depende não apenas de suas propriedades químicas, mas também da interação física com o substrato e das condições ambientais vigentes durante os ensaios.

Tabela 5 – Condições ambientais registradas nos dias de realização dos ensaios de queima, contemplando temperatura do ar, umidade relativa, velocidade e direção do vento, utilizadas como parâmetros de apoio à interpretação do desempenho dos retardantes de chama.

Parâmetro	26/08/2025	05/09/2025	02/09/2025	22/08/2025
Velocidade do Vento	10 km/h	23 km/h	14 km/h	16 km/h
Direção do Vento	Oeste	Oeste	Oeste	Sudoeste
Temperatura (15 h)	27 °C	27 °C	23 °C	26 °C
Umidade Relativa do Ar	35%	49%	54%	46%
Branco	61,22 s	48,10 s	42,55 s	34,28 s

Na Tabela 5, observa-se que as maiores velocidades de vento ocorreram em 05/09/2025 (23 km/h), data em que o tempo de extinção do branco foi relativamente baixo (48,10 s), enquanto a menor velocidade (10 km/h, em 26/08/2025) coincidiu com o maior tempo de extinção do branco (61,22 s). Essa correlação sugere que ventos mais intensos favorecem a combustão, promovendo maior aporte de oxigênio e acelerando a queima do capim. A direção predominante de oeste manteve-se praticamente constante, com exceção de 22/08/2025 (sudoeste), quando o branco apresentou o menor tempo de extinção (34,28 s), reforçando a influência da circulação de ar. A temperatura do ar variou de 23 °C a 27 °C, enquanto a umidade relativa oscilou entre 35% e 54%. De modo geral, a velocidade do vento se mostrou o fator mais decisivo para explicar as diferenças nos tempos de extinção. Esses dados reforçam que a avaliação do desempenho dos retardantes deve

considerar as variações meteorológicas, já que elas modulam a propagação da chama e, portanto, influenciam a interpretação da eficácia de cada amostra.

4.4 Testes de Lixiviação

Os ensaios de lixiviação foram conduzidos no Laboratório 5 do Campus VI do CEFET-MG, no período compreendido entre as 10 h de 29 de outubro de 2024 e 29 de novembro do mesmo ano. As curvas de calibração, as respectivas equações, bem como os dados de absorbância e as concentrações calculadas encontram-se reunidos no Anexo D (p. 127). Nesta seção, apresentam-se apenas os valores já tratados e convertidos para unidades uniformes, de forma a possibilitar a comparação direta entre os resultados.

Nos espectros de EDX, o elemento fósforo apresentou forte intensidade em todas as amostras, sendo possível comparar a retenção relativa entre elas a partir da linha característica P K α . Os valores obtidos foram de 24,0 cps/ μ A para o PCN200, 34,2 cps/ μ A para o PCN300, 49,9 cps/ μ A para o PCN400 e 47,4 cps/ μ A para o PCN500 na faixa de energias Na–Sc (0–20 keV). Observa-se, portanto, uma tendência de aumento da intensidade de fósforo nas amostras polimerizadas a temperaturas mais elevadas, especialmente no PCN400 e PCN500. Essa distribuição relativa foi confirmada pelos testes de lixiviação, nos quais justamente essas amostras apresentaram maior liberação de fosfato em solução, em comparação às amostras tratadas a temperaturas mais baixas.

A análise elementar por CHN das amostras PCN200, PCN300, PCN400 e PCN500 mostrou teores de nitrogênio variando entre aproximadamente 33,5% (PCN200), 32,1% (PCN300), 30,8% (PCN400) e 28,7–30,5% (PCN500). Esses valores indicam a presença significativa de nitrogênio em todas as amostras. No entanto, a ordem de liberação de amônia/amônio observada nos testes de lixiviação não acompanhou diretamente a tendência de teor total de nitrogênio. Como veremos, experimentalmente, verificou-se que o PCN500 foi a amostra que mais liberou amônia, seguido de PCN400, PCN200 e, por último, PCN300.

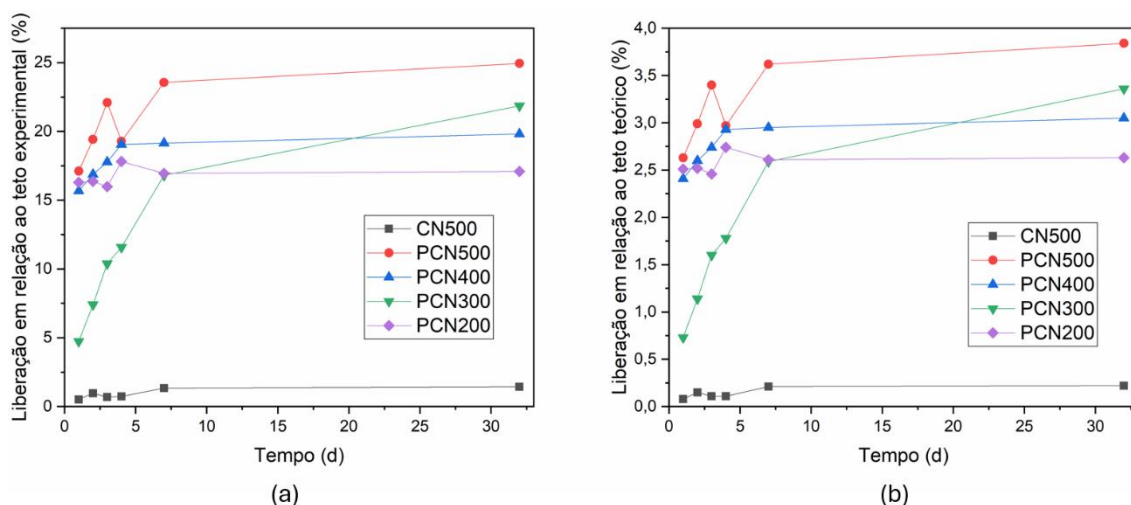
Esse descompasso evidencia que a quantidade total de nitrogênio medida por CHN não é suficiente para prever a fração solúvel de espécies amoniacaais que podem se desprender em meio aquoso. O que se libera nos ensaios não corresponde ao nitrogênio estruturalmente incorporado ao g-C₃N₄ ou às espécies nitrogenadas condensadas, mas sim a frações específicas e mais lábeis, relacionadas à decomposição parcial de grupos amônio residuais e de unidades nitrogenadas menos estáveis formadas durante a polimerização

térmica. Assim, os resultados de lixiviação refletem mais fortemente o estado químico do nitrogênio após o tratamento térmico do que seu teor global no sólido.

Para comparar a cinética relativa de liberação entre amônio/amônia e fosfato, as concentrações foram normalizadas em percentuais de um valor máximo de referência por ~0,1 g de material em 100 mL. Esses valores de referência foram determinados experimentalmente, a partir de uma solução de fosfato de amônio monobásico ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) preparada a 50 mg/100 mL e analisada de forma paralela pelos dois métodos colorimétricos empregados. No ensaio de Nessler, voltado à detecção de amônio/amônia, obteve-se uma concentração máxima de 4,33 mM, considerada como 100% da liberação de NH_4^+ . No teste do Azul de Molibdênio, destinado à determinação de fosfato, a concentração máxima detectável de ortofosfato em solução foi de 16,259 mg/100 mL, valor correspondente a aproximadamente 32,5% do limite estequiométrico de 50 mg/100 mL, mas adotado como 100% da liberação de PO_4^{3-} para efeito de normalização. Essa diferença demonstra que nem todo o fósforo presente se apresenta como ortofosfato livre e solúvel; parte permanece em formas condensadas ou retidas na matriz sólida, não sendo disponível ao reagente colorimétrico. Esse procedimento assegura que ambas as espécies sejam tratadas em bases experimentais consistentes, refletindo a fração realmente detectável em solução por cada método analítico. Adicionalmente, para o amônio, apresenta-se uma normalização complementar, baseada no teto teórico de contribuição da dicianodiamida (28,14 mM), utilizada apenas como referência de limite superior, dado que sua conversão integral em espécies amoniacais em água neutra não é realista na escala de dias. O valor de 28,14 mM adotado como teto teórico para o amônio corresponde ao somatório do NH_4^+ proveniente do $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (4,33 mM) com o nitrogênio potencialmente liberável da dicianodiamida. Considerando que 0,050 g (50% de 0,1 g de cada material usado no teste) de dicianodiamida ($M = 84,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) em 100 mL corresponde a 0,595 mmol de moléculas, e cada molécula contém quatro átomos de N, tem-se um total de 2,38 mmol de N, equivalente a 23,81 mM de NH_4^+ . Somando-se a contribuição do $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (4,33 mM), obtém-se 28,14 mM como limite superior.

A Figura 26 apresenta a evolução da liberação de amônio/amônia ao longo dos seis dias de monitoramento, expressa em porcentagem em relação aos valores de referência previamente definidos.

Figura 26 – Cinética de liberação de amônio/amônia em solução aquosa ao longo de seis dias, expressa em porcentagem em relação aos tetos experimental (4,33 mM) (a) e teórico (28,14 mM) (b).



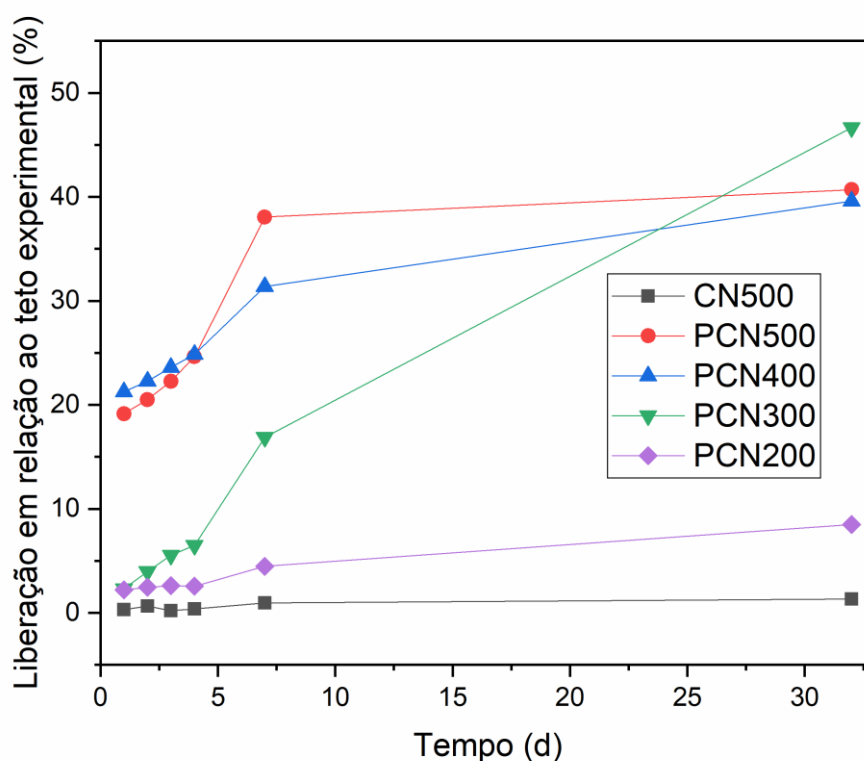
Na Figura 26, o material CN500, preparado apenas a partir de dicianodiamida, foi incluído como parâmetro de base, apresentando valores muito baixos de liberação (inferiores a 0,25% do teto experimental), condizentes com a ausência de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ em sua composição. Assim, a amônia detectada no CN500 pode ser atribuída exclusivamente à contribuição residual da dicianodiamida. Entre as amostras dopadas, o PCN500 apresentou os maiores percentuais de liberação, atingindo aproximadamente 25% do teto experimental (4,33 mM) no último dia, seguido pelo PCN400, que também exibiu liberação relativamente elevada. Em contraste, o PCN200 mostrou uma liberação reduzida e praticamente constante ao longo de todo o período, característica positiva do ponto de vista da estabilidade e do menor impacto ambiental, pois indica baixa mobilidade de espécies amoniacais em solução. Já o PCN300 apresentou crescimento gradual, aproximando-se do PCN200 apenas nos últimos dias de monitoramento.

De maneira geral, os resultados evidenciam que as temperaturas mais altas de síntese (400–500 °C) favoreceram a maior liberação de amônia em meio aquoso, enquanto a amostra PCN200 destacou-se pelo comportamento estável e controlado de liberação, e o CN500 serviu como referência para a contribuição mínima proveniente exclusivamente da dicianodiamida.

O Gráfico 2 apresenta a liberação de fosfato inorgânico pelas amostras ao longo de seis dias de monitoramento, expressa em porcentagem em relação ao teto experimental de 16,259 mg/100 mL, obtido com o teste do Azul de Molibdênio a partir do $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

puro. Diferentemente do comportamento observado para a amônia, a liberação de fosfato mostrou-se mais diretamente associada ao teor de fósforo presente nas amostras, conforme indicado pela intensidade da linha P K α nos espectros de EDX.

Gráfico 2 – Cinética de liberação de fosfato inorgânico em solução aquosa ao longo de seis dias, expressa em porcentagem em relação ao teto experimental de 16,259 mg/100 mL.



Conforme esperado, as amostras dopadas com fósforo apresentaram liberação significativa de ortofosfato, em contraste com o material de referência CN500, que não contém fosfato em sua composição. Ainda assim, o CN500 mostrou valores percentuais muito baixos (inferiores a 1,5%), que provavelmente correspondem a ruídos analíticos do método ou a pequenas interferências de matriz, e não a liberação efetiva de fosfato — fato que reforça sua utilização apenas como parâmetro de base. Entre as amostras dopadas, observou-se que o PCN500 e o PCN400 foram os que apresentaram os maiores percentuais de liberação de fosfato, alcançando, ao final do período, valores próximos a 40% do teto experimental. Essa tendência está em boa concordância com a maior intensidade do pico de fósforo observada nos espectros de EDX dessas amostras,

sugerindo que a retenção de espécies fosfatadas durante o tratamento térmico a temperaturas mais elevadas se traduz em maior disponibilidade de fosfato solúvel em meio aquoso.

O PCN300, por sua vez, apresentou comportamento distinto: liberação relativamente baixa nos primeiros dias, seguida de crescimento acentuado, atingindo mais de 45% do teto experimental após 32 dias de monitoramento. Esse resultado sugere um processo mais lento de liberação, possivelmente associado à maior incorporação do fósforo em formas estruturais menos solúveis, que só gradualmente se disponibilizam em solução. Já o PCN200 apresentou valores baixos e estáveis ao longo de todo o ensaio (inferiores a 10%), comportamento que pode ser considerado positivo em termos de retenção estrutural do fósforo e de menor impacto ambiental imediato. De modo geral, os resultados de lixiviação de fosfato mostram boa correlação com a intensidade do fósforo detectado por EDX, especialmente para o PCN400 e o PCN500, mas também evidenciam nuances na cinética de liberação, com destaque para o perfil retardado observado no PCN300 e a estabilidade do PCN200.

Para complementar a análise, calcularam-se as taxas médias de liberação de amônio/amônia e fosfato ao longo dos 31 dias de ensaio, obtidas pela razão entre a variação de concentração do primeiro ao último dia e o intervalo de tempo correspondente. Os resultados indicaram que o PCN300 apresentou a maior taxa de liberação de amônio (0,0239 mM/dia), seguido de PCN500 (0,0109 mM/dia) e PCN400 (0,0058 mM/dia), enquanto o PCN200 (0,0011 mM/dia) permaneceu em níveis bastante reduzidos. Para o fosfato, o comportamento foi análogo: as maiores taxas foram observadas para o PCN300 (0,2327 mg/100 mL/dia), seguido por PCN500 (0,1130 mg/100 mL/dia) e PCN400 (0,0961 mg/100 mL/dia), ao passo que o PCN200 (0,0330 mg/100 mL/dia) apresentou um valor significativamente mais baixo. Esses resultados estão sumarizados na Tabela 6, que apresenta as mesmas taxas convertidas para $\text{mol L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$, assegurando a compatibilidade com o Sistema Internacional de Unidades. O cálculo das taxas foi realizado a partir da diferença entre as concentrações finais (32º dia) e iniciais (1º dia), dividida pelo intervalo de 31 dias, permitindo uma comparação direta entre as amostras quanto à velocidade média de liberação das espécies solúveis.

Tabela 6 – Taxas médias de liberação de amônio/amônia e fosfato ao longo de 31 dias de monitoramento, expressas em mol L⁻¹ dia⁻¹.

Amostra	PCN500	PCN400	PCN300	PCN200
Amônio	$1,09 \times 10^{-5}$	$5,80 \times 10^{-6}$	$2,39 \times 10^{-5}$	$1,10 \times 10^{-6}$
Fosfato	$9,82 \times 10^{-6}$	$8,35 \times 10^{-6}$	$2,02 \times 10^{-5}$	$2,87 \times 10^{-6}$

Na literatura científica, trabalhos relacionados a materiais de liberação controlada — especialmente fertilizantes de liberação lenta e aditivos contendo fósforo e nitrogênio — frequentemente reportam taxas de desprendimento de nutrientes em ordens de grandeza comparáveis às observadas neste estudo. Os valores médios obtidos para os materiais sintetizados situaram-se entre 10^{-5} e 10^{-6} mol L⁻¹ dia⁻¹, equivalentes a aproximadamente 0,01–0,001 mM/dia para amônio e 0,03–0,23 mg/100 mL/dia para fosfato, indicando um perfil de liberação moderada a lenta (Borges et al., 2019). Em termos acumulados, após 32 dias de monitoramento, a liberação máxima de fosfato atingiu cerca de 46% do teto experimental (no PCN300), enquanto a liberação de amônio alcançou aproximadamente 25% (no PCN500). Esses valores, embora significativos, permanecem inferiores ao que se observa em materiais de liberação rápida, nos quais mais de 50% da carga pode ser liberada em apenas alguns dias (Lawrencina et al., 2021). Assim, os resultados obtidos aqui se alinham ao comportamento de sistemas de liberação controlada descritos na literatura, reforçando o potencial dos materiais sintetizados como retardantes de chama que também apresentam estabilidade em meio aquoso.

Do ponto de vista da legislação ambiental, entretanto, as concentrações medidas em solução ultrapassam os limites estabelecidos para águas superficiais. De acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, para águas de classe 2 (destinadas ao abastecimento humano após tratamento e à proteção da vida aquática), o limite para nitrogênio amoniacal é de 3,7 mg/L (~0,21 mM) (para pH ≤ 7,5), enquanto o limite para fósforo total é de “até 0,030 mg/L, em ambientes lênticos”, e “até 0,050 mg/L, em ambientes intermediários, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lêntico” (Brasil, 2005). Considerando que, nos ensaios realizados, as concentrações acumuladas de amônio atingiram valores da ordem de 1 mM (até 4,58 mM no teto experimental) e as de fosfato chegaram a 60–70 mg/L, fica claro que, em um cenário de lixiviação direta para corpos hídricos, tais valores seriam incompatíveis com os padrões de qualidade ambiental. Ressalta-se, contudo, que os testes foram conduzidos

em condições laboratoriais controladas, em sistemas fechados e com excesso de água em relação à massa de sólido, não refletindo de forma direta os processos de campo. Portanto, os dados devem ser interpretados sobretudo como comparativos entre os diferentes materiais sintetizados, e não como valores absolutos de impacto ambiental.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo investigar a síntese e o comportamento térmico de materiais derivados da policondensação da dicianodiamida na presença de fosfato de amônio monobásico, visando à obtenção de estruturas à base de nitreto de carbono modificadas com fósforo e à avaliação de seu potencial como retardantes de chama aplicáveis a biomassa vegetal lignocelulósica. A espécie *Melinis minutiflora* foi utilizada como sistema modelo experimental devido à sua relevância nos incêndios florestais brasileiros, mas os resultados obtidos apresentam implicações mais amplas para substratos vegetais de composição similar.

As análises estruturais indicaram que os materiais sintetizados não correspondem, em todas as condições térmicas, a uma fase única de P-g-C₃N₄ completamente condensada. Em temperaturas mais baixas (200–300 °C), observou-se predominância de espécies intermediárias da policondensação — compatíveis com estruturas do tipo melam e melem — evidenciando que o reticulado heptazínico ainda não se encontra plenamente desenvolvido. Em 400–500 °C, verificou-se maior organização estrutural e formação de unidades heptazínicas mais definidas, aproximando-se da estrutura típica do g-C₃N₄, ainda que com presença significativa de fração inorgânica associada ao fósforo. Os resultados de CHN revelaram desvios expressivos em relação à estequiometria ideal C₃N₄, particularmente para o PCN500 (em relação ao P-g-C₃N₄), indicando elevada contribuição de espécies fosfatadas ou resíduos minerais na composição final. Assim, os materiais obtidos devem ser compreendidos como sistemas híbridos orgânico-inorgânicos derivados da policondensação do C₃N_x em presença de fósforo, e não como P-g-C₃N₄ substitucionalmente dopado em sentido estrito. Apesar disso, os ensaios termogravimétricos demonstraram que a incorporação de fósforo altera significativamente o perfil de degradação termo-oxidativa, promovendo eventos mais distribuídos e maior formação de resíduo carbonizado em comparação ao CN500. Ensaios adicionais com misturas contendo lignina reforçaram esse comportamento, evidenciando que os materiais dopados favorecem mecanismos em fase condensada e estabilização térmica do substrato orgânico.

Nos ensaios de queima, observou-se aumento do tempo de extinção da chama para as formulações contendo PCNs, especialmente em maiores concentrações. O PCN200 destacou-se pelo desempenho mais consistente, sugerindo que graus intermediários de condensação estrutural, combinados à maior disponibilidade de espécies fosfatadas

reativas, podem ser mais eficientes na ativação precoce da carbonização do que estruturas altamente condensadas. Esses resultados indicam que o desempenho retardante não depende exclusivamente do grau máximo de grafitação do nitreto de carbono, mas da interação sinérgica entre nitrogênio estrutural e espécies fosforadas na promoção de mecanismos de proteção térmica.

Os testes de lixiviação mostraram que a liberação de amônio e fosfato depende do grau de condensação e da forma de incorporação do fósforo. Embora as taxas observadas estejam na faixa típica de sistemas de liberação controlada, a comparação com limites normativos ambientais reforça que os ensaios devem ser interpretados como avaliação comparativa em escala laboratorial.

De forma geral, conclui-se que os materiais obtidos — ainda que não correspondam integralmente a uma fase única de $P-g-C_3N_4$ — apresentam potencial como aditivos retardantes de chama para biomassa vegetal e materiais lignocelulósicos em geral, em virtude da atuação sinérgica entre fósforo e nitrogênio na modulação da degradação térmica e na promoção de mecanismos em fase condensada. A utilização do capim-gordura neste estudo constitui um modelo representativo, mas os princípios observados podem ser extrapolados para outros sistemas vegetais com composição estrutural similar.

Para trabalhos futuros, recomenda-se o avanço em formulações que otimizem a aderência e a estabilidade do material sobre substratos vegetais, bem como ensaios em condições mais próximas de cenários reais de incêndio, visando consolidar a aplicabilidade prática desses sistemas.

6 REFERÊNCIAS

ALAGHMANDFARD, Amirhossein; GHANDI, Khashayar. A Comprehensive Review of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)–Metal Oxide–Based Nanocomposites: Potential for Photocatalysis and Sensing. **Nanomaterials**, v. 12, n. 2, p. 294, 17 jan. 2022.

ALMEIDA, Éverton Wilker A. *et al.* Graphitic Carbon Nitride: Synthesis and Characterization, Monolayer at the Air–Water Interface, Langmuir–Blodgett Films, and Its Photocatalytic Performance. **ACS Omega**, v. 10, n. 16, p. 17024–17032, 29 abr. 2025.

AL-MOSAWI, A. I. Flame retardants, their beginning, types, and environmental impact: a review. **építôanyag: Journal of Silicate Based and Composite Materials**, v. 74, n. 1, jan. 2022.

ALWIN, Emilia *et al.* Influence of High Temperature Synthesis on the Structure of Graphitic Carbon Nitride and Its Hydrogen Generation Ability. **Materials**, v. 13, n. 12, p. 2756, 17 jun. 2020.

AMEDLOUS, Abdallah *et al.* Self-Supporting g-C₃N₄ Nanosheets/Ag Nanoparticles Embedded onto Polyester Fabric as “Dip-Catalyst” for Synergic 4-Nitrophenol Hydrogenation. **Catalysts**, v. 11, n. 12, p. 1533, 16 dez. 2021.

ANJUMOL, K. S. *et al.* Graphitic carbon nitride-based nanocomposites. *In*: THOMAS, Sabu; ANAS, S.; JOY, Jomon (Orgs.). **Synthesis, Characterization, and Applications of Graphitic Carbon Nitride: An Emerging Carbonaceous Material**. 1 ed. ed. Amsterdam: Elsevier, 2023. p. 60.

AYITI, Oluwatobi Esther; BABALOLA, Olubukola Oluranti. Factors Influencing Soil Nitrification Process and the Effect on Environment and Health. **Frontiers in Sustainable Food Systems**, v. 6, 24 mar. 2022.

AZIZI-TOUPKANLOO, Hossein *et al.* Photocatalytic mineralization of hard-degradable morphine by visible light-driven Ag@g-C₃N₄ nanostructures. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 30, p. 30941–30953, 26 out. 2019.

BABU, Pradeepta; PARK, Hyewon; PARK, Jeong Young. Surface chemistry of graphitic carbon nitride: doping and plasmonic effect, and photocatalytic applications. **Surface Science and Technology**, v. 1, n. 1, p. 29, 20 dez. 2023.

BASALIK, T. **TGA With Evolved Gas Analysis**. Disponível em: <<https://www.americanlaboratory.com/914-Application-Notes/19153-TGA-With-Evolved-Gas-Analysis/>>. Acesso em: 19 ago. 2025.

BEAUVOIS, A. M. F. J. P. **Essai d'une nouvelle agrostographie, ou, Nouveaux genres des graminées: avec figures représentant les caractères de tous les genres**. Paris: Chez L'auteur, 1812.

BECKHOFF, Burkhard *et al.* **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006.

BOJDYS, Michael J. *et al.* Ionothermal Synthesis of Crystalline, Condensed, Graphitic Carbon Nitride. **Chemistry – A European Journal**, v. 14, n. 27, p. 8177–8182, 19 set. 2008.

BOLAN, N. S.; CURTIN, D.; ADRIANO, D. C. ACIDITY. *In: Encyclopedia of Soils in the Environment*. [S.l.]: Elsevier, 2005. p. 11–17.

BORGES, Roger *et al.* Potential Sustainable Slow-Release Fertilizers Obtained by Mechanochemical Activation of MgAl and MgFe Layered Double Hydroxides and K₂HPO₄. **Nanomaterials**, v. 9, n. 2, p. 183, 1 fev. 2019.

BRAGG, H. W.; BRAGG, W. L. The reflection of X-rays by crystals. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 88, n. 605, p. 428–438, jul. 1913.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. . 18 mar. 2005.

BROWN, Thomas. Lavoisier's *Traité élémentaire de chimie*: At the Intersection of Chemistry and French. **Substantia**, v. 8, n. 1, p. 51–55, 4 mar. 2024.

CAI, Bo *et al.* An eco-friendly acidic catalyst phosphorus-doped graphitic carbon nitride for efficient conversion of fructose to 5-Hydroxymethylfurfural. **Renewable Energy**, v. 199, p. 1629–1638, nov. 2022.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 10. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2018.

CARPENTER, Stephen R. Eutrophication of aquatic ecosystems: Bistability and soil phosphorus. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 102, n. 29, p. 10002–10005, 19 jul. 2005.

CARRINGTON, D. **Climate crisis driving exponential rise in most extreme wildfires**. Disponível em: <<https://www.theguardian.com/world/article/2024/jun/24/climate-crisis-driving-exponential-rise-in-most-extreme-wildfires>>. Acesso em: 20 ago. 2025.

CHAN, Ming-Hsien; LIU, Ru-Shi; HSIAO, Michael. Graphitic carbon nitride-based nanocomposites and their biological applications: a review. **Nanoscale**, v. 11, n. 32, p. 14993–15003, 2019.

CHEN, Lu *et al.* Phosphorus doped and defect modified graphitic carbon nitride for boosting photocatalytic hydrogen production. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 25, n. 1, p. 117–123, 2023.

CHEN, Y. *et al.* **P-doped solvothermal g-C₃N₄ photocatalyst preparation method**. People's Republic of ChinaChina National Intellectual Property Administration, , 14 maio 2019.

CHEN, Zhongwei *et al.* Polymerization of hydroxylated graphitic carbon nitride as an efficient flame retardant for epoxy resins. **Composites Communications**, v. 29, p. 101018, jan. 2022.

CHRISTENHUSZ, M. J. M.; BYNG, J. W. The number of known plants species in the world and its annual increase. **Phytotaxa**, v. 261, n. 3, p. 201, 20 maio 2016.

CHUKHCHIN, D. G. *et al.* Diffractometric method for determining the degree of crystallinity of materials. **Crystallography Reports**, v. 61, n. 3, p. 371–375, 2 maio 2016.

CORBARI, L. *et al.* Iron oxide deposits associated with the ectosymbiotic bacteria in the hydrothermal vent shrimp *Rimicaris exoculata*. **Biogeosciences**, v. 5, n. 5, p. 1295–1310, 10 set. 2008.

COSTECH. ECS 8040 – CHNS-O Analyzer Organic Elemental Analysis. Disponível em: <<https://costechanalytical.com/analytical-instruments/elemental-microanalysis-ecs-8040-chnso-single-furnace/>>. Acesso em: 18 ago. 2025.

CULLITY, B. D.; STOCK, R. S. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. Harlow, UK: Pearson, 2014.

DAICHO, Kazuho *et al.* Crystallinity-Independent yet Modification-Dependent True Density of Nanocellulose. **Biomacromolecules**, v. 21, n. 2, p. 939–945, 10 fev. 2020.

DAMASCENO, Gabriella *et al.* Impact of invasive grasses on Cerrado under natural regeneration. **Biological Invasions**, v. 20, n. 12, p. 3621–3629, 28 dez. 2018.

DEATAK. Cone Calorimeter MODEL: CC-2. Disponível em: <<https://deatak.com/instruments/5f19c0c5e19d890557207403/Cone-Calorimeter>>. Acesso em: 20 ago. 2025.

DEH, Sarah; GÄHR, Frank; BUCHMEISER, Michael R. Synergistic effects in the pyrolysis of phosphorus-based flame-retardants: The role of Si- and N-based compounds. **Polymer Degradation and Stability**, v. 130, p. 155–164, ago. 2016.

DEMIRCI, Sahin; SAHINER, Nurettin. Use of Heteroatom-Doped g-C₃N₄ Particles as Catalysts for Dehydrogenation of Sodium Borohydride in Methanol. **C**, v. 8, n. 4, p. 53, 16 out. 2022.

EGERTON, R. F. **Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope**. Boston, MA: Springer US, 2011.

ELSHAFIE, M. *et al.* Preparation characterization and non-isothermal decomposition kinetics of different carbon nitride sheets. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 29, n. 1, p. 21–29, mar. 2020.

ENCICLOPÆDIA BRITANNICA. **Bragg law**. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/Bragg-law>>. Acesso em: 16 ago. 2025.

ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA. **Gay-Lussac, Joseph Louis**. Disponível em: <https://en.wikisource.org/wiki/1911_Encyclop%C3%A6dia_Britannica/Gay-Lussac,_Joseph_Louis>. Acesso em: 18 ago. 2025.

ENGINEERING FIRE PROTECTION. **Development of Fire Protection Codes and Standards: Historical Fire Events**. Disponível em: <<https://www.engineeringfireprotection.com/post/development-of-fire-protection-codes-and-standards-historical-fire-events>>. Acesso em: 20 ago. 2025.

FANG, Hua-Bin *et al.* Fragmented phosphorus-doped graphitic carbon nitride nanoflakes with broad sub-bandgap absorption for highly efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 225, p. 397–405, jun. 2018.

FERNANDES, Paulo M.; BOTELHO, Hermínio S. A review of prescribed burning effectiveness in fire hazard reduction. **International Journal of Wildland Fire**, v. 12, n. 2, p. 117, 2003.

FILHO, Cláudio Machado *et al.* Eficiência de um retardante de fogo de longa duração utilizado em incêndios florestais. **Ciência Florestal**, v. 22, n. 2, p. 365–371, 29 jun. 2012.

FINA, Federica *et al.* Structural Investigation of Graphitic Carbon Nitride via XRD and Neutron Diffraction. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 7, p. 2612–2618, 14 abr. 2015.

FPES. **NFPA 261: Standard Method of Test for Determining Resistance of Mock-Up Upholstered Furniture Material Assemblies to Ignition by Smoldering Cigarettes 2023 ed.** Disponível em: <<https://www.fire-police-ems.com/NFPA261-2023.shtml>>. Acesso em: 20 ago. 2025.

FRIEDRICH, W.; KNIPPING, P.; LAUE, M. von. Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen. *In: München: Sitzungsberichte der Mathematisch-Physikalischen Classe der Königlich-Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München*, 1912.

GANESAN, Selvaganapathy *et al.* Efficient photocatalytic degradation of textile dye pollutants using thermally exfoliated graphitic carbon nitride (TE-g-C₃N₄). **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 2284, 27 jan. 2024.

GANESH, S. *et al.* Spectrophotometric determination of trace amounts of phosphate in water and soil. **Water Science and Technology**, v. 66, n. 12, p. 2653–2658, 1 dez. 2012.

GAO, Hang *et al.* Amorphous Carbon and Cyano-Group Self-Modified P-Doped g-C₃N₄ for Boosting Photocatalytic H₂ Evolution. **Catalysts**, v. 14, n. 8, p. 523, 13 ago. 2024.

GAO, Si; DELUCA, Thomas H. Influence of fire retardant and pyrogenic carbon on microscale changes in soil nitrogen and phosphorus. **Biogeochemistry**, v. 152, n. 1, p. 117–126, 3 jan. 2021.

GARDINER, D. J.; GRAVES, P. R. **Practical Raman spectroscopy**. 1. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1989.

GEBRESLASSIE, Gebrehiwot *et al.* Graphitic Carbon Nitride with Extraordinary Photocatalytic Activity Under Visible Light Irradiation. *In: [S.l.: S.n.]*. p. 423–441.

GOLDSTEIN, Joseph I. *et al.* **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. New York, NY: Springer New York, 2018.

GRIFFITHS, P. R.; DE HASETH, J. A. **Fourier Transform Infrared Spectrometry**. 2. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

GUGLIERI, A.; CAPORAL, F. J. M.; SCIAMARELLI, A. Modelos de distribuição geográfica de cinco gramíneas invasoras em Mato Grosso do Sul, Brasil. *In: Corumbá: Embrapa Informática Agropecuária/INPE*, 11 nov. 2009.

GUO, Xiuling *et al.* Highly efficient Z-scheme g-C₃N₄/ZnO photocatalysts constructed by co-melting-recrystallizing mixed precursors for wastewater treatment. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 5, p. 2018–2031, 10 fev. 2020.

HAUSER, A. S. **Melinis minutiflora**. Disponível em:
<<https://www.fs.usda.gov/database/feis/plants/graminoid/melmin/all.html>>. Acesso em: 19 ago. 2025.

HE, Z. L. *et al.* AMMONIA VOLATILIZATION FROM DIFFERENT FERTILIZER SOURCES AND EFFECTS OF TEMPERATURE AND SOIL pH1. **Soil Science**, v. 164, n. 10, p. 750–758, out. 1999.

HOFFMANN, William A. *et al.* Impact of the invasive alien grass *Melinis minutiflora* at the savanna-forest ecotone in the Brazilian Cerrado. **Diversity and Distributions**, v. 10, n. 2, p. 99–103, 24 mar. 2004.

HOLMES, Frederic L. Elementary Analysis and the Origins of Physiological Chemistry. **Isis**, v. 54, n. 1, p. 50–81, mar. 1963.

HOU, Shaoqi *et al.* Decade Milestone Advancement of Defect-Engineered g-C₃N₄ for Solar Catalytic Applications. **Nano-Micro Letters**, v. 16, n. 1, p. 70, 4 dez. 2024.

HUANG, Guobo *et al.* Engineering Ce/P-functionalized g-C₃N₄ for advanced ABS nanocomposites exhibiting unparalleled fire retardancy, enhanced thermal and mechanical properties. **Applied Materials Today**, v. 38, p. 102191, jun. 2024.

IBAMA. **Nota de esclarecimento - Retardantes**. Disponível em:
<<https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/noticias/2020/nota-de-esclarecimento-retardantes>>. Acesso em: 20 ago. 2025.

INTERTEK. **X-Ray Diffraction for Polymers and Composites**. Disponível em:
<<https://www.intertek.com/polymers-plastics/x-ray-diffraction-composites/?>>. Acesso em: 16 ago. 2025.

ISMAIL, Vian S. The Blue Molybdenum Reaction for the Determination of Phosphate in Natural Water and Detergent Samples. **JOURNAL OF UNIVERSITY OF BABYLON for Pure and Applied Sciences**, p. 10–25, 2 out. 2023.

ISO. **Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method)**. Disponível em: <<https://www.iso.org/cms/%20render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/05/79/57957.html>>. Acesso em: 20 ago. 2025.

JONES, A. M. **What is the pink powder fire crews are dropping on L.A., and how does it work?** Disponível em: <<https://www.cbc.ca/news/science/fire-retardant-explained-1.7432157>>. Acesso em: 20 ago. 2025.

KEATTCH, C. J.; DOLLIMORE, D. Studies in the history and development of thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis**, v. 39, n. 1, p. 97–118, 26 jan. 1993.

KESKIVÄLI, J. **Elemental analysis – methods and applications**. Disponível em: <<https://measurlabs.com/blog/elemental-analysis-applications-and-method-comparison/>>. Acesso em: 18 ago. 2025.

KESSLER, Fabian Karl. **Structure and Reactivity of s-Triazine-Based Compounds in C/N/H Chemistry**. Tese de Doutorado—München: Ludwig-Maximilians-Universität München, 22 out. 2019.

KOIVULA, Risto; ZHANG, Wenzhong. Compositional Analysis of Metal(IV) Phosphate and Phosphonate Materials—Pitfalls and Best Practices. **Separations**, v. 10, n. 12, p. 600, 18 dez. 2023.

KOMATSU, Tamikuni. The First Synthesis and Characterization of Cyameluric High Polymers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 202, n. 1, p. 19–25, 1 jan. 2001.

KUNTZ, C. *et al.* Kinetic modeling and simulation of high-temperature by-product formation from urea decomposition. **Chemical Engineering Science**, v. 246, p. 116876, dez. 2021.

LANDSBERG, G. S.; MANDELSTAM, L. I. Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen. **Die Naturwissenschaften**, v. 16, n. 28, p. 557–558, jul. 1928.

LAWRENCIA, Dora *et al.* Controlled Release Fertilizers: A Review on Coating Materials and Mechanism of Release. **Plants**, v. 10, n. 2, p. 238, 26 jan. 2021.

LAZAR, Simone T.; KOLIBABA, Thomas J.; GRUNLAN, Jaime C. Flame-retardant surface treatments. **Nature Reviews Materials**, v. 5, n. 4, p. 259–275, 28 jan. 2020.

LECHNER, Peter *et al.* Silicon drift detectors for high resolution room temperature X-ray spectroscopy. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 377, n. 2–3, p. 346–351, ago. 1996.

LI, Daoliang *et al.* Detection methods of ammonia nitrogen in water: A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 127, p. 115890, jun. 2020a.

LI, Hao *et al.* Construction of a well-dispersed Ag/graphene-like g-C₃N₄ photocatalyst and enhanced visible light photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 7, n. 14, p. 8688–8693, 2017.

LI, Hao *et al.* Facile Fabrication of a Novel Au/Phosphorus-Doped g-C₃N₄ Photocatalyst with Excellent Visible Light Photocatalytic Activity. **Catalysts**, v. 10, n. 6, p. 701, 22 jun. 2020b.

LIAO, Y. **EDS Measurements of Phosphorus (P)**. Disponível em: <<https://www.globalsino.com/EM/page1315.html>>. Acesso em: 18 ago. 2025.

LIN, Chia-feng *et al.* High Leach-Resistant Fire-Retardant Modified Pine Wood (*Pinus sylvestris* L.) by In Situ Phosphorylation and Carbamylation. **ACS Omega**, v. 8, n. 12, p. 11381–11396, 28 mar. 2023.

LIN, Xue *et al.* Determination of available phosphorus in alkaline soil by molybdenum blue spectrophotometry. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 781, n. 5, p. 052003, 1 maio 2021.

LIU, Bing *et al.* Phosphorus-Doped Graphitic Carbon Nitride Nanotubes with Amino-rich Surface for Efficient CO₂ Capture, Enhanced Photocatalytic Activity, and Product Selectivity. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 4, p. 4001–4009, 31 jan. 2018.

LOGANATHAN, Sravanthi *et al.* Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials. *In: Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*. [S.l.]: Elsevier, 2017. p. 67–108.

LOMBA-FERNÁNDEZ, Bárbara *et al.* Synthesis of ZnO/g-C₃N₄ Composites Obtained by Pyrolysis of a Ternary Deep Eutectic Solvent and Their Application as Catalysts in Different AOPs. **Applied Sciences**, v. 15, n. 5, p. 2475, 25 fev. 2025.

MA, Fukun *et al.* One-step exfoliation and fluorination of g-C₃N₄ nanosheets with enhanced photocatalytic activities. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 8, p. 3061–3067, 2017.

MACIEL, Josiane Costa *et al.* **The potential global distribution of the invasive alien species *Melinis minutiflora* under current and future climates**. , 17 jun. 2022.

MACKENZIE, R. C. Origin of Thermal Analysis. **Israel Journal of Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 203–205, 20 jan. 1982.

MARTINS, A. **Reação ao fogo: como são classificados os materiais de construção?** Disponível em: <<https://www.inegi.pt/pt/noticias/reacao-ao-fogo-como-sao-classificados-os-materiais-de-construcao/>>. Acesso em: 20 ago. 2025.

MARTINS, C. R. **Caracterização e manejo da gramínea *Melinis minutiflora* P. Beauv. (capim-gordura): uma espécie invasora do cerrado**. Dissertação de Mestrado—Brasília: Universidade de Brasília, abr. 2006.

MARTINS, Carlos Romero; LEITE, Laércio Leonel; HARIDASAN, Mundayatan. Capim - gordura (*Melinis minutiflora* P. Beauv.), uma gramínea exótica que compromete a recuperação de áreas degradadas em unidades de conservação. **Revista Árvore**, v. 28, n. 5, p. 739–747, out. 2004.

MAŚLANA, Klaudia *et al.* Synthesis and Characterization of Nitrogen-doped Carbon Nanotubes Derived from g-C₃N₄. **Materials**, v. 13, n. 6, p. 1349, 17 mar. 2020.

MATEJKA, Vlastimil *et al.* The role of the g-C₃N₄ precursor on the P doping using HCCP as a source of phosphorus. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 18, p. 3319–3335, maio 2022.

MATESTLAB. **Carbon-Hydrogen-Nitrogen (CHN) Analysis**. Disponível em: <<https://matestlabs.com/resources/metrology/carbon-hydrogen-nitrogen-chn-analysis/>>. Acesso em: 18 ago. 2025.

MATSUMOTO, Koki *et al.* A mechanism for fire retardancy realized by a combination of biofillers and ammonium polyphosphate in various polymer systems. **Cellulose**, v. 28, n. 6, p. 3833–3846, 22 abr. 2021.

MIAO, Qiusu *et al.* Fourier-Transform Infrared (FTIR) spectroscopy analysis of seven wisconsin biosolids. **Journal of Emerging Investigators**, v. 4, n. 1, 29 abr. 2021.

MICHALOPOULOS, Charalampos *et al.* Impact of a long-term fire retardant (Fire Trol 931) on the leaching of Ca, Mg, and K from a Mediterranean forest loamy soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 6, p. 5487–5494, 16 mar. 2016.

MILLER, T. S. *et al.* Carbon nitrides: synthesis and characterization of a new class of functional materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 24, p. 15613–15638, 2017.

MIRANDA, H. S.; BUSTAMANTE, M. M. C.; MIRANDA, A. C. **The Cerrados of Brazil Ecology and Natural History of a Neotropical Savanna**. New York: Columbia University Press, 2002.

MISHRA, Priti *et al.* Facile construction of a novel NiFe₂O₄@P-doped g-C₃N₄ nanocomposite with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 5, p. 1864–1879, 2019.

MOFFETT, P. **Unveiling the Chemistry and Environmental Impact of Phos-Chek Fire Retardant**. Disponível em: <<https://www.randrmagonline.com/articles/91273-unveiling-the-chemistry-and-environmental-impact-of-phos-chek-fire-retardant>>. Acesso em: 20 ago. 2025.

MORGAN, P. **Elemental Analysis for Pharmaceutical and Fine Chemical Manufacturing**. Disponível em: <<https://www.labmate-online.com/article/laboratory-products/3/elementar/elemental-analysis-for-pharmaceutical-and-fine-chemical-manufacturing/2720>>. Acesso em: 18 ago. 2025.

MOSELEY, Henry G. J. The high-frequency spectra of the elements. **Philosophical Magazine**, v. 26, p. 1024–1034, 1913.

MOVASAGHI, Zanyar; REHMAN, Shazza; UR REHMAN, Dr. Ihtesham. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, n. 2, p. 134–179, fev. 2008.

NAGUL, Edward A. *et al.* The molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: Opening the black box. **Analytica Chimica Acta**, v. 890, p. 60–82, ago. 2015.

NEVES, B. M. C. **Comportamento de queimadas, temperaturas do solo e recuperação da biomassa aérea em campo sujo nativo e em capim gordura (Melinis minutiflora)**. Dissertação de Mestrado—Brasília: Universidade de Brasília, mar. 2000.

NEWBURY, Dale E.; RITCHIE, Nicholas W. M. Elemental mapping of microstructures by scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS): extraordinary advances with the silicon drift detector (SDD). **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, n. 7, p. 973, 2013a.

NEWBURY, Dale E.; RITCHIE, Nicholas W. M. Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive <scp>X</scp>-ray Spectrometry (<scp>SEM</scp> / <scp>EDS</scp>) Quantitative? **Scanning**, v. 35, n. 3, p. 141–168, 9 maio 2013b.

NIST. **Cigarette resistant furnishings (1970s)**. Disponível em: <<https://www.nist.gov/node/1862031/dialog>>. Acesso em: 20 ago. 2025.

NOAA. **Wildfire climate connection**. Disponível em: <<https://www.noaa.gov/noaa-wildfire/wildfire-climate-connection>>. Acesso em: 17 jul. 2025.

NORMAS. **NBR9442 DE 12/2024**. Disponível em: <<https://www.normas.com.br/visualizar/abnt-nbr-nm/3491/abnt-nbr9442-materiais-de-construcao-determinacao-do-indice-de-propagacao-superficial-de-chama-pelo-metodo-do-painel-radiante>>. Acesso em: 20 ago. 2025.

PARDO, A.; ROMERO, J.; ORTIZ, E. High-temperature behaviour of ammonium dihydrogen phosphate. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 935, p. 012050, dez. 2017.

PAREEK, Saurabh; QUAMARA, Jitendra Kumar. Dielectric and optical properties of graphitic carbon nitride–titanium dioxide nanocomposite with enhanced charge separation. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 1, p. 604–612, 31 jan. 2018.

PARSONS, James J. Spread of African Pasture Grasses to the American Tropics. **Journal of Range Management**, v. 25, n. 1, p. 12, jan. 1972.

PEI, Junxiang *et al.* Recent Advances in g-C₃N₄ Photocatalysts: A Review of Reaction Parameters, Structure Design and Exfoliation Methods. **Catalysts**, v. 13, n. 11, p. 1402, 28 out. 2023.

PÉREZ-MOLINA, Álvaro *et al.* Photodegradation of cytostatic drugs by g-C₃N₄: Synthesis, properties and performance fitted by selecting the appropriate precursor. **Catalysis Today**, v. 418, p. 114068, jun. 2023.

PFA. **Flammability**. Disponível em: <<https://pfa.org/fire-safety/>>. Acesso em: 20 ago. 2025.

PHAKATHI, Nothando Abiagal; TICHAPONDWA, Shepherd M.; CHIRWA, Evans M. N. **Enhanced Photodegradation of Tetracycline by Novel Porous G-C₃n₄ Nanosheets Under Visible Light Irradiation**. , 2024.

PLACZEK, G. **Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt**. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1934. v. 6

QIAO, Sha *et al.* Pore confinement effects and stabilization of carbon nitride oligomers in macroporous silica for photocatalytic hydrogen production. **Carbon**, v. 106, p. 320–329, set. 2016.

RAJESHWARI, M. R.; KOKILAVANI, S.; SUDHEER KHAN, S. Recent developments in architecturing the g-C₃N₄ based nanostructured photocatalysts: Synthesis, modifications and applications in water treatment. **Chemosphere**, v. 291, p. 132735, mar. 2022.

REED, S. J. B. **Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology**. 2. ed. The Edinburgh Building, Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

RIZZO, M. **The Origins of ASTM E84**. Disponível em:
<<https://www.ngctestingservices.com/blog/the-origins-of-astm-e84>>. Acesso em: 20 ago. 2025.

ROJAS-SANDOVAL, J.; ACEVEDO-RODRÍGUEZ, P. **Melinis minutiflora (molasses grass)**. **CABI Compendium**, 27 jun. 2014.

RÖNTGEN, Wilhelm C. Über eine neue Art von Strahlen. **Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft zu Würzburg**, v. 9, p. 132–141, 1895.

ROSSI, R. D. **Capim-Gordura (Melinis minutiflora) no Parque Estadual da Serra do Rola-Moça: impactos na comunidade de plantas, alterações do micro-clima, características do fogo e características reprodutivas**. Dissertação de Mestrado—Belo Horizonte: UFMG, 21 jun. 2012.

ROSSI, Rafael Drumond *et al.* Impact of invasion by molasses grass (*Melinis minutiflora* Beauv.) on native species and on fires in areas of campo-cerrado in Brazil. **Acta Botanica Brasilica**, v. 28, n. 4, p. 631–637, dez. 2014.

SAEED, Muhammad *et al.* Facile Synthesis of a Novel Ni-WO₃@g-C₃N₄ Nanocomposite for Efficient Oxidative Desulfurization of Both Model and Real Fuel. **ACS Omega**, v. 7, n. 18, p. 15809–15820, 10 maio 2022.

SAJID, Mohd *et al.* Graphitic carbon nitrides as electrode supporting materials for lithium-ion batteries: what lies ahead in view of the current challenges? **Frontiers in Energy Research**, v. 11, 22 dez. 2023.

SARMAST, Ardeshir *et al.* Residual stress analysis in industrial parts: a comprehensive comparison of XRD methods. **Journal of Materials Science**, v. 58, n. 44, p. 16905–16929, 14 nov. 2023.

SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**, v. 26, n. 1, p. 98–100, 1918.

SCHINAZI, Gustavo; PRICE, Erik J.; SCHIRALDI, David A. Fire testing methods of bio-based flame-retardant polymeric materials. *In: Bio-Based Flame-retardant Technology for Polymeric Materials*. [S.l.]: Elsevier, 2022. p. 61–95.

SHARMA, Seema B. *et al.* Phosphate solubilizing microbes: sustainable approach for managing phosphorus deficiency in agricultural soils. **SpringerPlus**, v. 2, n. 1, p. 587, 31 dez. 2013.

SHARMA, Vinod *et al.* Synergistic effect of graphitic carbon nitride in enhancing flame-retardant properties of polypropylene composites. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 10, n. 6, p. 1280–1290, 2025.

SHRIVER, D. *et al.* **Inorganic Chemistry**. 6. ed. New York, NY: W. H. Freeman and Company, 2014.

SHYLA, B.; MAHADEVAIAH; NAGENDRAPPA, G. A simple spectrophotometric method for the determination of phosphate in soil, detergents, water, bone and food samples through the formation of phosphomolybdate complex followed by its reduction with thiourea. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 78, n. 1, p. 497–502, jan. 2011.

SILVA, Sandro Dutra *et al.* Fronteira do Gado e a Melinis Minutiflora P. Beauv. (POACEAE): **Sustainability in Debate**, v. 6, n. 2, p. 17–32, 31 ago. 2015.

SKOK, Arina; BAZEL, Yaroslav; VISHNIKIN, Andriy. A new miniaturized microextraction HS-LPME-OIP procedure for ammonium determination based on Nessler's method. **Chemical Papers**, v. 77, n. 12, p. 7303–7309, 14 dez. 2023.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 9. ed. Belmont, CA: Brooks/Cole, 2014.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 7. ed. Boston, MA: Cengage Learning, 2018.

ŠKUTA, Radim *et al.* On P-doping of graphitic carbon nitride with hexachlorotriphosphazene as a source of phosphorus. **Applied Surface Science**, v. 552, p. 149490, jun. 2021.

SMEKAL, Adolf. Zur Quantentheorie der Dispersion. **Die Naturwissenschaften**, v. 11, n. 43, p. 873–875, out. 1923.

SONG, Bing *et al.* Soil Acidification Under Long-Term N Addition Decreases the Diversity of Soil Bacteria and Fungi and Changes Their Community Composition in a Semiarid Grassland. **Microbial Ecology**, v. 85, n. 1, p. 221–231, 18 jan. 2023.

STARUKH, Halyna; PRAUS, Petr. Doping of Graphitic Carbon Nitride with Non-Metal Elements and Its Applications in Photocatalysis. **Catalysts**, v. 10, n. 10, p. 1119, 28 set. 2020.

TA INSTRUMENTS. **Use of TGA to Distinguish Flame-Retarded Polymers from Standard Polymers**. Disponível em: <<https://www.tainstruments.com/applications-notes/use-of-tga-to-distinguish-flame-retarded-polymers-from-standard-polymers/>>. Acesso em: 20 ago. 2025.

TAKKAR, W. **Thermogravimetric Analysis TGA principle, instrumentation | Application of thermogravimetric analysis**. Disponível em: <<https://chemistrywithwiley.com/thermogravimetric-analysis/>>. Acesso em: 19 ago. 2025.

TANG, Huaijun *et al.* A graphitic-C₃N₄ derivative containing heptazines merged with phenyls: synthesis, purification and application as a high-efficiency metal-free quasi-green phosphor for white LEDs. **RSC Advances**, v. 13, n. 18, p. 12509–12517, 2023.

TETER, D. M.; HEMLEY, M. J. Low-Compressibility Carbon Nitrides. **Science**, v. 271, n. 5245, p. 53–55, 5 jan. 1996.

THAKRAL, Naveen K. *et al.* Applications of Powder X-Ray Diffraction in Small Molecule Pharmaceuticals: Achievements and Aspirations. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 107, n. 12, p. 2969–2982, dez. 2018.

THE GLOBAL INVASIVE SPECIES TEAM. **Melinis minutiflora – Species summary**. Disponível em: <<https://www.invasive.org/gist/moredocs/melmin01.html>>. Acesso em: 19 ago. 2025.

TRAN HUU, Ha *et al.* One-pot synthesis of S-scheme MoS₂/g-C₃N₄ heterojunction as effective visible light photocatalyst. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 14787, 20 jul. 2021.

TSOLELE, R.; AROTIBA, O. A.; MALINGA, S. P. Fabrication of phosphorus-doped graphitic carbonitride towards the photodegradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 10, p. 7009–7023, 3 jun. 2024.

UL SOLUTIONS. **Combustion (Fire) Tests for Plastics**. Disponível em: <<https://www.ul.com/services/combustion-fire-tests-plastics>>. Acesso em: 20 ago. 2025.

UTOMO, Wahyu Prasetyo; WU, Hao; NG, Yun Hau. Quantification Methodology of Ammonia Produced from Electrocatalytic and Photocatalytic Nitrogen/Nitrate Reduction. **Energies**, v. 16, n. 1, p. 27, 20 dez. 2022.

WALCZAK, Michał *et al.* A Study on Byproducts in the High-Pressure Melamine Production Process. **Materials**, v. 16, n. 17, p. 5795, 24 ago. 2023.

WANG, Bin *et al.* The Construction of Phosphorus-Doped g-C₃N₄/Rh-Doped SrTiO₃ with Type-II Band Alignment for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. **Nanomaterials**, v. 12, n. 24, p. 4428, 12 dez. 2022.

WANG, E. Research on carbon nitrides. **Progress in Materials Science**, v. 41, n. 5, p. 241–298, dez. 1997.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. 1. ed. Norcross, Ga.: Micromeritics Instrument Corp, 1997.

WIGGLESWORTH, A. **Aerial fire retardant drops are attacked as ineffective and environmentally harmful**. Disponível em: <<https://www.latimes.com/california/story/2023-03-29/u-s-forest-service-defends-use-of-pink-wildfire-retardant>>. Acesso em: 20 ago. 2025.

WIRNHIER, Eva *et al.* Poly(triazine imide) with Intercalation of Lithium and Chloride Ions [(C₃N₃)₂(NH_xLi_{1-x})₃·LiCl]: A Crystalline 2D Carbon Nitride Network. **Chemistry – A European Journal**, v. 17, n. 11, p. 3213–3221, 7 mar. 2011.

WOTTON, B. Mike. Interpreting and using outputs from the Canadian Forest Fire Danger Rating System in research applications. **Environmental and Ecological Statistics**, v. 16, n. 2, p. 107–131, 1 jun. 2009.

WU, Yiqing *et al.* Surface passivation in n-type silicon and its application in silicon drift detector*. **Chinese Physics B**, v. 29, n. 3, p. 037702, 1 fev. 2020.

WUDIL, Y. S. *et al.* Tuning of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for photocatalysis: A critical review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 3, p. 104542, mar. 2023.

XIAO, Ziliang *et al.* Nitrogen and phosphorus change the early natural vegetation restoration in degraded Phaeozems of gullies. **Science of The Total Environment**, v. 888, p. 164107, ago. 2023.

XIE, Qidong *et al.* Regulating Intermediate Concentration to Synthesize Highly Crystalline g-C₃N₄ under Spontaneous Ultrahigh Pressure. **ChemNanoMat**, v. 9, n. 11, 26 nov. 2023.

YANG, Zixu *et al.* Dual-Mechanism Study of Metal-Free g-C₃N₄ Catalysts for Advanced Oxidation Under Non-Photocatalytic Conditions. **Molecules**, v. 30, n. 2, p. 247, 10 jan. 2025.

YU, A. C. *et al.* Wildfire prevention through prophylactic treatment of high-risk landscapes using viscoelastic retardant fluids. **Applied Physical Sciences**, v. 116, n. 42, p. 20820–20827, 30 set. 2019.

YU, Anthony C. *et al.* Seasonal Impact of Phosphate-Based Fire Retardants on Soil Chemistry Following the Prophylactic Treatment of Vegetation. **Environmental Science & Technology**, v. 55, n. 4, p. 2316–2323, 16 fev. 2021.

ZAK, Dominik *et al.* Nitrogen and Phosphorus Removal from Agricultural Runoff in Integrated Buffer Zones. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 11, p. 6508–6517, 5 jun. 2018.

ZHANG, Weiwei *et al.* Core-Shell Graphitic Carbon Nitride/Zinc Phytate as a Novel Efficient Flame Retardant for Fire Safety and Smoke Suppression in Epoxy Resin. **Polymers**, v. 12, n. 1, p. 212, 15 jan. 2020.

ZHANG, Wenjun *et al.* Element-doped graphitic carbon nitride: confirmation of doped elements and applications. **Nanoscale Advances**, v. 3, n. 15, p. 4370–4387, 2021.

ZHANG, Xiaohan *et al.* Anion–Cation Co-Doped g-C₃N₄ Porous Nanotubes with Efficient Photocatalytic H₂ Evolution Performance. **Nanomaterials**, v. 12, n. 17, p. 2929, 25 ago. 2022.

ZHANG, Yuanjian *et al.* Phosphorus-Doped Carbon Nitride Solid: Enhanced Electrical Conductivity and Photocurrent Generation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 18, p. 6294–6295, 12 maio 2010.

ZHAO, Luneng *et al.* New structure candidates for the experimentally synthesized heptazine-based and triazine-based two dimensional graphitic carbon nitride. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 128, p. 114535, abr. 2021.

ZHAO, Yunxuan *et al.* Ammonia Detection Methods in Photocatalytic and Electrocatalytic Experiments: How to Improve the Reliability of NH₃ Production Rates? **Advanced Science**, v. 6, n. 8, 15 abr. 2019.

ZHAO, Zaiwang; SUN, Yanjuan; DONG, Fan. Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review. **Nanoscale**, v. 7, n. 1, p. 15–37, 2015.

ZHOU, Yajun *et al.* Brand new P-doped g-C₃N₄: enhanced photocatalytic activity for H₂ evolution and Rhodamine B degradation under visible light. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 7, p. 3862–3867, 2015.

ZHU, Junjiang *et al.* Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 19, p. 16449–16465, 8 out. 2014.

ZHU, Yulu *et al.* Graphite-like Carbon Nitride/Polyphosphoramidate Nanohybrids for Enhancement on Thermal Stability and Flame Retardancy of Thermoplastic Polyurethane Elastomers. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 4, n. 1, p. 121–128, 14 jan. 2022.

ZHU, Yun-Pei; REN, Tie-Zhen; YUAN, Zhong-Yong. Mesoporous Phosphorus-Doped g-C₃N₄ Nanostructured Flowers with Superior Photocatalytic Hydrogen Evolution Performance. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 30, p. 16850–16856, 5 ago. 2015.

ZININ, Pavel V. *et al.* Ultraviolet and near-infrared Raman spectroscopy of graphitic C₃N₄ phase. **Chemical Physics Letters**, v. 472, n. 1–3, p. 69–73, abr. 2009.

7 ANEXOS

Anexo A – Valores de Densidade

A densidade dos sólidos foi determinada por picnometria utilizando ciclo-hexano como líquido de referência (25 °C; $\rho_l = 0,7785 \text{ g mL}^{-1}$), com rigoroso controle de temperatura do laboratório (25 °C, ar-condicionado). Denotando m_1 como a massa do picnômetro vazio, m_2 a massa do picnômetro cheio de ciclo-hexano e m_3 a massa do picnômetro contendo ciclo-hexano + sólido, e chamando de m_s a massa da amostra (CN500, PCN500, PCN400, PCN300 e PCN200), o volume do sólido é obtido pela diferença entre o volume total do picnômetro e o volume efetivamente ocupado pelo líquido na presença do sólido, resultando em (1). Assim, a densidade do sólido é calculada por (2). Antes das medidas, as amostras foram cuidadosamente adicionadas para evitar aprisionamento de bolhas e o menisco conferido visualmente; a constância de 25 °C foi mantida durante todas as pesagens, minimizando variações da densidade do ciclo-hexano e garantindo reprodutibilidade para a maior parte dos testes.

$$V_s = \frac{m_2 - m_3 + m_s}{\rho_l} \quad (1)$$

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} = \rho_l \times \frac{m_s}{m_s + m_2 - m_3} \quad (2)$$

A massa m_1 foi medida como $21,2073 \pm 0,0010 \text{ g}$ e m_2 como $42,4078 \pm 0,0010 \text{ g}$. O volume do picnômetro utilizado foi de 25 mL. Na tabela 7 abaixo, são apresentados os valores das massas m_3 e m_s de cada uma das amostras em triplicata.

Tabela 7 – Valores das Triplicatas das Massas m_3 e m_s das Amostras

Triplicata		CN500	PCN500	PCN400	PCN300	PCN200
1	m_3	42,8514 g*	42,7022 g	42,4825 g	42,8863 g	42,8334 g
	m_s	1,0190 g	1,0008 g	1,0007 g	1,0079 g	1,0040 g
2	m_3	42,8412 g	42,4834 g	42,1515 g	42,9145 g	42,8518 g
	m_s	1,0081 g	1,0012 g	1,0012 g	1,0039 g	1,0066 g
3	m_3	42,8406 g	42,4466 g	42,3337 g	42,9195 g	42,8787 g
	m_s	1,0046 g	1,0024 g	1,0006 g	1,0025 g	1,0018 g

*Em todos os casos, as massas foram medidas em balança analítica ($\pm 0,0010 \text{ g}$).

Na Tabela 8 são apresentados os valores de densidade determinados para as amostras em triplicata, calculados por meio da equação (2), bem como as médias correspondentes e os intervalos de confiança a 95%.

Tabela 8 – Médias e Intervalos de Confiança a 95% das Densidades das Amostras

Triplicata	CN500	PCN500	PCN400	PCN300	PCN200
1	1,3787 g mL ⁻¹	1,1029 g mL ⁻¹	0,8413 g mL ⁻¹	1,4821 g mL ⁻¹	1,3513 g mL ⁻¹
2	1,3656 g mL ⁻¹	0,8421 g mL ⁻¹	0,6198 g mL ⁻¹	1,5719 g mL ⁻¹	1,3929 g mL ⁻¹
Continua					

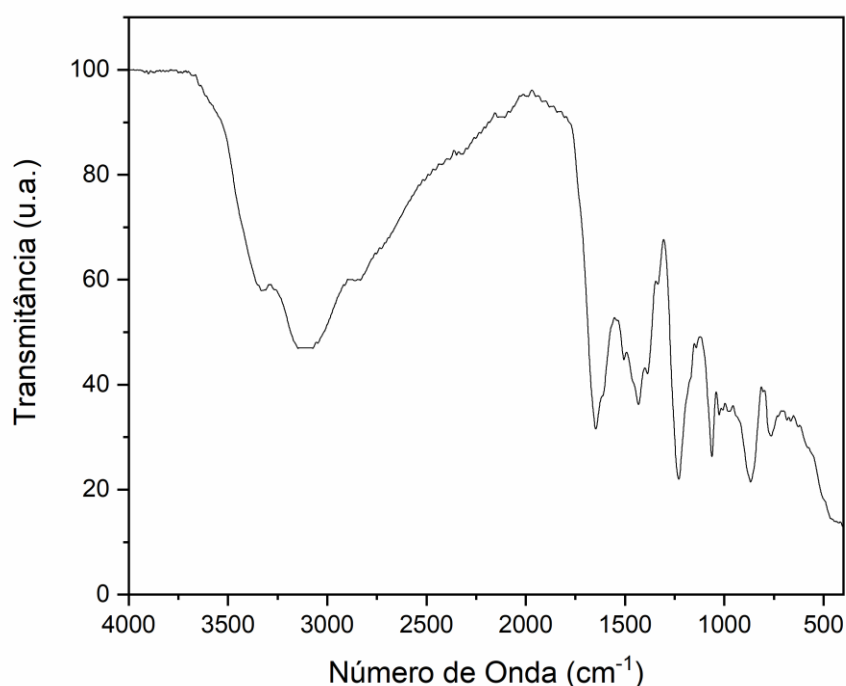
Tabela 8 – Médias e Intervalos de Confiança a 95% das Densidades das Amostras

Triplicata	CN500	PCN500	PCN400	PCN300	PCN200
3	1,3678 g mL ⁻¹	0,8098 g mL ⁻¹	0,7248 g mL ⁻¹	1,5902 g mL ⁻¹	1,4690 g mL ⁻¹
Média	1,3707 g mL ⁻¹	0,9183 g mL ⁻¹	0,7286 g mL ⁻¹	1,5481 g mL ⁻¹	1,4044 g mL ⁻¹
IC95%	0,0174	0,3992	0,2752	0,1437	0,1483

*Intervalos de Confiança a 95%.

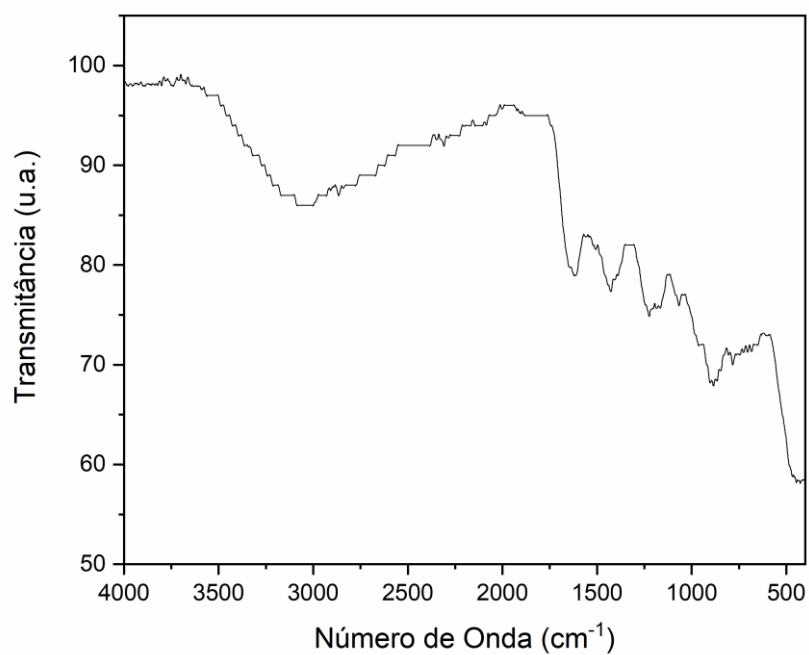
Anexo B – Espectros de Infravermelho Individuais das Amostras

Neste anexo são apresentados os espectros de infravermelho individuais das amostras CN500, PCN500, PCN400, PCN300 e PCN200 para fins de comparação (suavização Savitzky-Golay, 25 pontos de janela e polinomial 3). Abaixo, segue o espectro de FTIR da amostra PCN200 (Gráfico 3).

Gráfico 3 – Espectro de FTIR da amostra PCN200

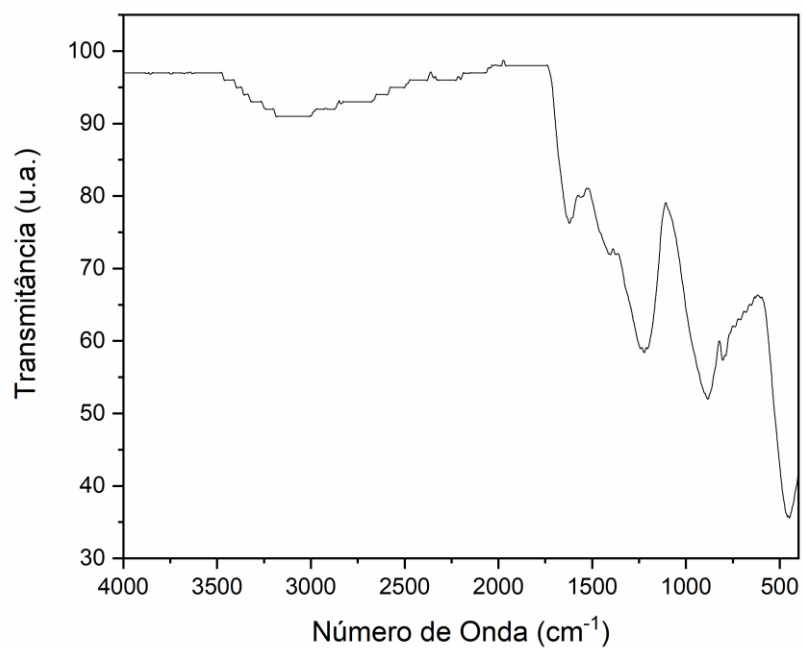
Abaixo, segue o espectro de FTIR da amostra PCN300 (Gráfico 4).

Gráfico 4 – Espectro de FTIR da amostra PCN300



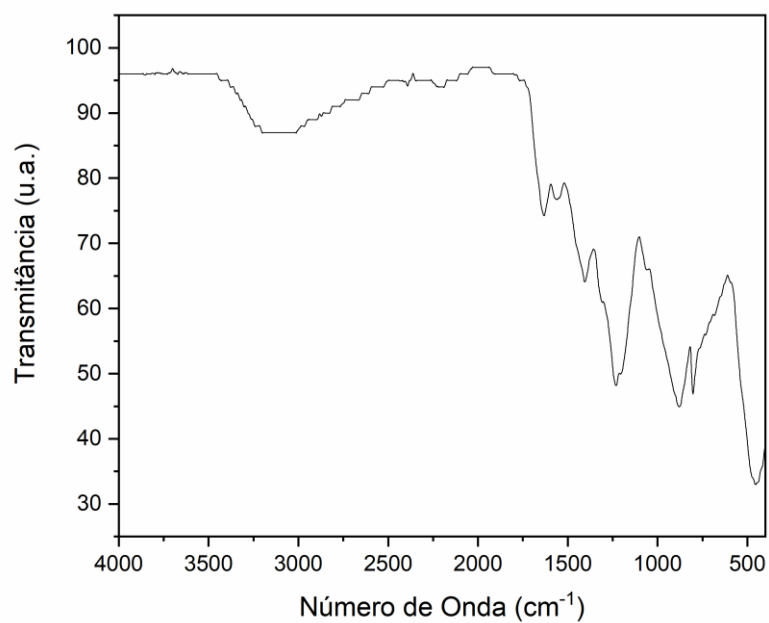
Abaixo, segue o espectro de FTIR da amostra PCN400 (Gráfico 5).

Gráfico 5 – Espectro de FTIR da amostra PCN400



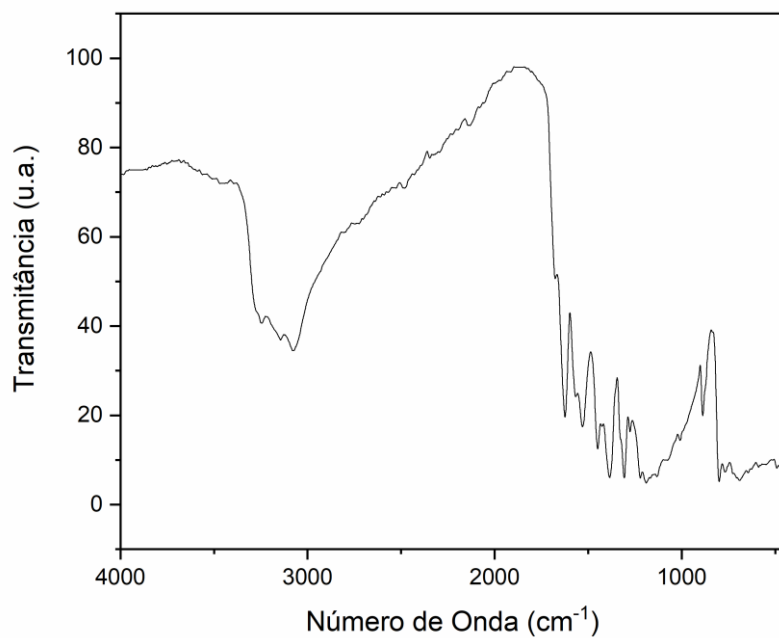
Abaixo, segue o espectro de FTIR da amostra PCN500 (Gráfico 6).

Gráfico 6 – Espectro de FTIR da amostra PCN500



Abaixo, segue o espectro de FTIR da amostra CN500 (Gráfico 7).

Gráfico 7 – Espectro de FTIR da amostra CN500



Anexo C – Dados dos Testes de Queima

Neste anexo são apresentadas as tabelas contendo os dados completos obtidos nos ensaios de queima, acompanhados das respectivas datas de realização. Para cada conjunto de medições, incluem-se ainda as médias calculadas e os intervalos de confiança a 95%, de modo a evidenciar a consistência e a confiabilidade estatística dos resultados experimentais. Na tabela 9, são apresentados os dados do CN500.

Tabela 9 – Resultados dos ensaios de queima para a amostra CN500: dados brutos, médias e intervalos de confiança (95%)

Triplicata	CN500 (g) 26/08/2025	Massa do Capim (g)		Massa residual do capim não queimado (g)	Tempo decorrido até a extinção completa da chama	Reignição
1	(1%) 0,1032	10,06	10,06	Q/T*	0 min 55,35 s	-
2	(1%) 0,1086	10,15	10,15	Q/T	1 min 11,58 s	-
3	(1%) 0,1048	10,19	10,15	Q/T	1 min 1,84 s	-
Média±IC95%	N/D**	N/D		N/D	(62,92±20,3)s	N/D
1	(5%) 0,5017	10,13	10,08	Q/T	1 min 3,37 s	-
2	(5%) 0,5081	10,18	10,12	6,28	1 min 24,74 s	Não
3	(5%) 0,5020	10,13	10,02	Q/T	0 min 53,96 s	-
Média±IC95%	N/D	N/D		N/D	(67,36±39,2)s	N/D
1	(10%) 0,9975	10,04	10,07	Q/T	1 min 5,64 s	-
2	(10%) 1,0010	10,05	10,28	Q/T	0 min 56,64 s	-
3	(10%) 1,0029	10,05	10,04	Q/T	1 min 29,27 s	-
Média±IC95%	N/D	N/D		N/D	(70,52±41,9)s	N/D

*Q/T significa “Queimou tudo”, ou seja, não houve massa residual.

**N/D significa “Não disponível”, ou seja, o valor não foi calculado por não ser de interesse.

Na Tabela 9, observa-se que apenas a segunda triplicata correspondente à proporção de 5 % m/m de retardante em relação à massa do capim apresentou massa residual, isto é, parte do material vegetal não sofreu combustão completa. Na tentativa subsequente de reacender a chama sobre o capim remanescente, não foi possível obter reignição. Em sequência, a Tabela 10 apresenta os dados brutos obtidos nos ensaios de queima da amostra PCN500.

Tabela 10 – Resultados dos ensaios de queima para a amostra PCN500: dados brutos, médias e intervalos de confiança (95%)

Triplicata	PCN500 (g) 05/09/2025	Massa do Capim (g)		Massa residual do capim não queimado (g)	Tempo decorrido até a extinção completa da chama	Reignição
1	(1%) 0,1080	10,08	10,13	Q/T	0 min 43,64 s	-
2	(1%) 0,1052	10,11	10,14	Q/T	0 min 39,81 s	-
3	(1%) 0,1023	10,23	10,10	Q/T	0 min 43,79 s	-
Média±IC95%	N/D	N/D		N/D	(42,41±5,60)s	N/D
1	(5%) 0,5040	10,11	10,10	Q/T	0 min 39,81 s	-
2	(5%) 0,5004	10,05	10,09	Q/T	0 min 47,47 s	-
3	(5%) 0,5041	10,08	10,05	Q/T	0 min 50,65 s	-
Média±IC95%	N/D	N/D		N/D	(45,98±13,9)s	N/D
1	(10%) 1,0050	10,09	10,08	Q/T	0 min 31,54 s	-
2	(10%) 1,0014	10,08	10,04	Q/T	0 min 54,34 s	-
3	(10%) 0,9950	10,08	10,07	Q/T	0 min 41,78 s	-
Média±IC95%	N/D	N/D		N/D	(42,55±28,4)s	N/D

A Tabela 11 apresenta os dados brutos obtidos nos ensaios de queima da amostra PCN400.

Tabela 11 – Resultados dos ensaios de queima para a amostra PCN400: dados brutos, médias e intervalos de confiança (95%)

Triplicata	PCN400 (g) 02/09/2025	Massa do Capim (g)		Massa residual do capim não queimado (g)	Tempo decorrido até a extinção completa da chama	Reignição
1	(1%) 0,1026	10,08	10,08	Q/T	0 min 52,00 s	-
2	(1%) 0,1021	10,07	10,07	Q/T	1 min 03,31 s	-
3	(1%) 0,1021	10,08	10,17	Q/T	0 min 55,49 s	-
Média±IC95%	N/D	N/D		N/D	(56,93±14,4)s	N/D
1	(5%) 0,5326	10,05	10,06	Q/T	0 min 51,83 s	-
2	(5%) 0,5162	10,13	10,06	Q/T	0 min 59,47 s	-
3	(5%) 0,5092	10,10	10,07	Q/T	1 min 0,46 s	-
Média±IC95%	N/D	N/D		N/D	(57,25±11,8)s	N/D
1	(10%) 1,0021	10,12	10,13	Q/T	1 min 12,64 s	-
2	(10%) 1,0115	10,07	10,06	Q/T	0 min 59,36 s	-
3	(10%) 1,0007	10,07	10,04	Q/T	0 min 56,39 s	-
Média±IC95%	N/D	N/D		N/D	(62,80±21,5)s	N/D

A Tabela 12 apresenta os dados brutos obtidos nos ensaios de queima da amostra PCN300.

Tabela 12 – Resultados dos ensaios de queima para a amostra PCN300: dados brutos, médias e intervalos de confiança (95%)

Triplicata	PCN300 (g) 22/08/2025	Massa do Capim (g)		Massa residual do capim não queimado (g)	Tempo decorrido até a extinção completa da chama	Reignição
1	(1%) 0,1028	10,07	10,07	Q/T	0 min 43,72 s	-
2	(1%) 0,1039	10,05	10,05	Q/T	0 min 50,94 s	-
3	(1%) 0,1050	10,06	10,06	Q/T	0 min 33,67 s	-
Média±IC95%	N/D	N/D		N/D	(42,78±21,6)s	N/D
1	(5%) 0,5088	10,05	10,06	Q/T	0 min 43,12 s	-
2	(5%) 0,5036	10,06	10,06	Q/T	0 min 43,23 s	-
3	(5%) 0,5033	10,04	10,05	Q/T	0 min 44,13 s	-
Média±IC95%	N/D	N/D		N/D	(43,49±1,38)s	N/D
1	(10%) 1,0076	10,06	10,06	Q/T	0 min 45,63 s	-
2	(10%) 0,9933	10,08	10,05	Q/T	0 min 49,03 s	-
3	(10%) 0,9991	10,06	10,05	Q/T	0 min 48,85 s	-
Média±IC95%	N/D	N/D		N/D	(47,84±4,73)s	N/D

A Tabela 13 apresenta os dados brutos obtidos nos ensaios de queima da amostra PCN200.

Tabela 13 – Resultados dos ensaios de queima para a amostra PCN200: dados brutos, médias e intervalos de confiança (95%)

Triplicata	PCN200 (g) 22/08/2025	Massa do Capim (g)		Massa residual do capim não queimado (g)	Tempo decorrido até a extinção completa da chama	Reignição
1	(1%) 0,1054	10,04	10,04	Q/T	0 min 49,59 s	-
2	(1%) 0,1122	10,06	10,06	Q/T	1 min 02,74 s	-
3	(1%) 0,1000	10,05	10,06	Q/T	1 min 0,94 s	-
Média±IC95%	N/D	N/D		N/D	(57,76±17,7)s	N/D
1	(5%) 0,5008	10,04	10,02	Q/T	1 min 04,06 s	-
2	(5%) 0,5048	10,05	10,05	Q/T	1 min 06,79 s	-
3	(5%) 0,5013	10,06	10,04	Q/T	0 min 48,21 s	-
Média±IC95%	N/D	N/D		N/D	(59,69±24,9)s	N/D
1	(10%) 1,0071	10,07	10,08	Q/T	1 min 00,13 s	-
2	(10%) 1,0332	10,04	10,04	Q/T	1 min 13,62 s	-
3	(10%) 1,0041	10,04	10,04	Q/T	1 min 12,45 s	-
Média±IC95%	N/D	N/D		N/D	(68,73±18,6)s	N/D

A seguir, são apresentados os valores obtidos nos ensaios em branco, realizados com o capim-gordura sem a adição de retardantes de chama, acompanhados das respectivas datas de execução (Tabela 14).

Tabela 14 – Resultados dos ensaios em branco no capim-gordura sem retardantes de chama, com as respectivas datas de execução

Data do Teste	Massa do Capim (g)		Massa residual do capim não queimado (g)	Tempo decorrido até a extinção completa da chama	Reignição
22/08/2025	10,05	10,05	Q/T	0 min 34,28 s	-
26/08/2025	10,06	10,03	Q/T	1 min 01,22 s	-
02/09/2025	10,08	10,06	Q/T	0 min 42,55 s	-
05/09/2025	10,07	10,20	Q/T	0 min 48,10 s	-

Anexo D – Dados dos Testes de Lixiviação

Neste anexo são apresentadas as tabelas contendo os dados das curvas de calibração utilizadas nos testes de lixiviação, acompanhadas das respectivas equações, dos valores de absorvância e das concentrações calculadas. A Tabela 15 reúne os dados correspondentes à curva de calibração da amônia.

Tabela 15 – Dados da curva de calibração da amônia obtida para os ensaios de lixiviação

Concentração (mM)	1,00	0,80	0,40	0,10	0,01
Absorvância (u.a.)	0,696	0,536	0,242	0,062	0,010

O Gráfico 8 apresenta a curva de calibração obtida para a determinação de amônia nos ensaios de lixiviação, correspondente aos dados compilados na Tabela 15. A reta de calibração, construída a partir dos valores de absorvância em função da concentração padrão, evidencia a relação linear característica do método, cujo ajuste de regressão linear forneceu a equação (3) e o coeficiente de determinação utilizados para o cálculo das concentrações das amostras analisadas.

$$Concentração = \frac{Absorvância + 0,0102}{0,6914} \quad (3)$$

Na Tabela 16 estão reunidos os dados referentes à curva de calibração utilizada para a determinação de fosfato nos ensaios de lixiviação. Assim como no caso da amônia (Tabela 15), são apresentados os valores de concentração das soluções-padrão, as leituras de absorvância obtidas experimentalmente e a equação da reta de regressão linear (4), com o respectivo coeficiente de determinação, que serviu de base para o cálculo das concentrações de fosfato nas amostras analisadas. O Gráfico 9 apresenta a curva de calibração obtida para a determinação do fosfato nos ensaios de lixiviação.

$$Concentração = \frac{Absorvância + 0,0055}{0,2941} \quad (4)$$

Gráfico 8 – Curva de calibração da amônia

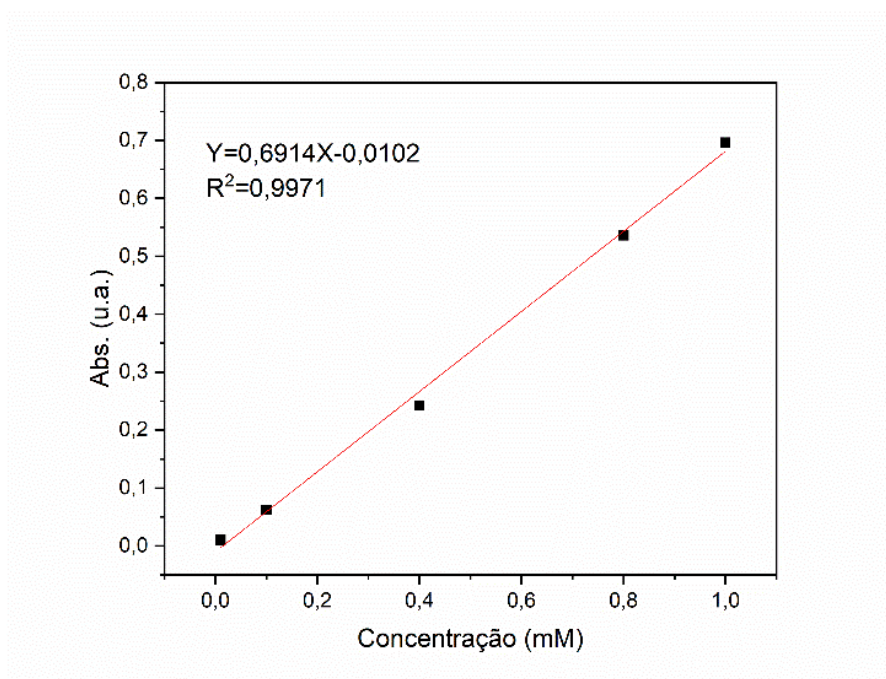
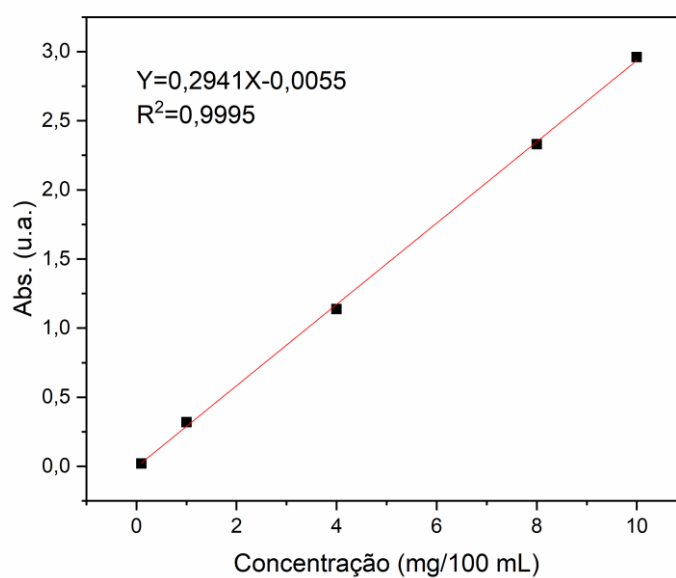


Tabela 16 – Dados da curva de calibração do fosfato obtida para os ensaios de lixiviação

Concentração (mg/100 mL)	10,00	8,00	4,00	1,00	0,10
Absorbância (u.a.)	2,960	2,330	1,138	0,320	0,019

Gráfico 9 – Curva de calibração do fosfato



A Tabela 17 apresenta os valores de absorvância obtidos nos testes de Nessler para determinação de amônio/amônia, ao longo de seis dias de monitoramento compreendidos entre 29 de outubro de 2024 e 29 de novembro do mesmo ano. Os dados referem-se às soluções preparadas com aproximadamente 0,1 g de cada material — CN500, PCN500, PCN400, PCN300 e PCN200 — dispersos em 100 mL de água destilada. As medições, realizadas sempre no período da manhã, permitem avaliar comparativamente a evolução da resposta de absorvância associada à presença de amônio/amônia em cada amostra ao longo do tempo.

Tabela 17 – Absorvâncias dos testes de Nessler para amônio/amônia nas soluções dos testes de lixiviação (seis dias de monitoramento, entre 29/10 e 29/11/2024)

Amostra Dia	CN500 Absorvância	PCN500 Absorvância	PCN400 Absorvância	PCN300 Absorvância	PCN200 Absorvância
1 (29/10/24)	0,005	0,502	0,459	0,132	0,478
2 (30/10/24)	0,019	0,571	0,495	0,212	0,480
3 (31/10/24)	0,011	0,651	0,522	0,301	0,468
4 (01/11/24)	0,012	0,567	0,560	0,337	0,523
7 (04/11/24)	0,030	0,695	0,563	0,493	0,497
32 (29/11/24)	0,033	0,738	0,583	0,644	0,501

A Tabela 18 apresenta os valores de absorvância obtidos nos testes de Azul de Molibdênio para a determinação de fosfato inorgânico, ao longo de seis dias de monitoramento compreendidos entre 29 de outubro de 2024 e 29 de novembro do mesmo ano.

Tabela 18 – Absorvâncias dos testes de Azul de Molibdênio para determinação de fosfato inorgânico nas soluções dos testes de lixiviação (seis dias de monitoramento, entre 29/10 e 29/11/2024)

Amostra Dia	CN500 Absorvância	PCN500 Absorvância	PCN400 Absorvância	PCN300 Absorvância	PCN200 Absorvância
1 (29/10/24)	0,010	0,910	1,012	0,105	0,100
2 (30/10/24)	0,026	0,975	1,060	0,185	0,112
3 (31/10/24)	0,005	1,059	1,123	0,259	0,120
4 (01/11/24)	0,013	1,172	1,183	0,305	0,117
7 (04/11/24)	0,040	1,814	1,495	0,802	0,209
32 (29/11/24)	0,058	1,94	1,888	2,226	0,401

A Tabela 19 apresenta as concentrações de amônio/amônia obtidas nas soluções dos testes de lixiviação, calculadas a partir da equação da regressão linear derivada da curva de calibração da amônia (Tabela 15). Os valores correspondem às medições realizadas ao longo dos seis dias de monitoramento, entre 29 de outubro de 2024 e 29 de novembro do mesmo ano.

Tabela 19 – Concentrações de amônio/amônia em mM calculadas a partir da equação de regressão linear da curva de calibração para as soluções de lixiviação monitoradas entre 29/10 e 29/11/2024

Amostra Dia	CN500 Concentração	PCN500 Concentração	PCN400 Concentração	PCN300 Concentração	PCN200 Concentração
1 (29/10/24)	0,022	0,741	0,679	0,205	0,706
2 (30/10/24)	0,042	0,841	0,731	0,321	0,709
3 (31/10/24)	0,030	0,957	0,770	0,450	0,692
4 (01/11/24)	0,032	0,835	0,825	0,502	0,771
7 (04/11/24)	0,058	1,020	0,829	0,728	0,734
32 (29/11/24)	0,062	1,080	0,858	0,946	0,740

A Tabela 20 apresenta as concentrações de fosfato inorgânico nas soluções dos testes de lixiviação, determinadas a partir da equação de regressão linear obtida na curva de calibração correspondente (Tabela 16). Os valores referem-se às medições realizadas ao longo de seis dias de monitoramento, entre 29 de outubro de 2024 e 29 de novembro do mesmo ano, permitindo avaliar comparativamente a liberação de fosfato inorgânico pelas diferentes amostras durante o período analisado.

Tabela 20 – Concentrações de fosfato inorgânico em mg/100 mL calculadas a partir da equação de regressão linear da curva de calibração para as soluções de lixiviação monitoradas entre 29/10 e 29/11/2024

Amostra Dia	CN500 Concentração	PCN500 Concentração	PCN400 Concentração	PCN300 Concentração	PCN200 Concentração
1 (29/10/24)	0,051	3,112	3,459	0,374	0,357
2 (30/10/24)	0,105	3,333	3,622	0,646	0,398
3 (31/10/24)	0,034	3,619	3,837	0,898	0,425
4 (01/11/24)	0,061	4,003	4,041	1,054	0,415
7 (04/11/24)	0,153	6,187	5,102	2,745	0,728
32 (29/11/24)	0,214	6,616	6,439	7,588	1,381