



# Desenvolvimento de Nanofolhas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Dopadas com Fósforo e sua Aplicação como Retardantes de Chama em Incêndios Florestais

Daniel Ribeiro Batista (PG)<sup>1,2</sup>, Emerson Fernandes Pedroso (PQ)<sup>1</sup>, Eudes Lorençon (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Av. Amazonas, 5253 - Nova Suíça, Belo Horizonte - MG, 30421-169 - <sup>2</sup>E-mail: danielribeirobatista123@gmail.com

## RESUMO

O nitreto de carbono grafítico ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) é um material polimérico de baixo custo produzido através da polimerização térmica de uma série de possíveis precursores diferentes: melamina, cianamida, dicianodiamida (2-cianoguanidina), ureia e tiourea. Quando dopados com fósforo, compostos contendo nitrogênio são conhecidos por estabelecer uma relação sinérgica que aumenta o efeito de retardamento de fogo. Atualmente, em face das mudanças climáticas, urge-se aumentar o combate às queimadas florestais, o que é geralmente realizado aplicando-se retardantes de fogo nas bordas do incêndio para evitar que o mesmo se propague. Nesse sentido, objetivou-se, no presente trabalho, o desenvolvimento de nanofolhas de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  dopadas com fósforo para aplicação em incêndios florestais, especificamente utilizando o capim-gordura (*Melinis minutiflora*) como modelo de vegetação devido a seu papel dominante em incêndios florestais nas regiões em que é encontrado (tropicais e subtropicais).

**Palavras-chave:** nitreto de carbono grafítico, dopagem com fósforo, incêndios florestais, nanofolhas, capim-gordura

## Introdução

O nitreto de carbono grafítico ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ), um material polimérico de baixo custo sintetizado por polimerização térmica de precursores como melamina e ureia, tem demonstrado potencial na área de retardantes de fogo, especialmente quando dopado com fósforo (1). Essa dopagem estabelece uma relação sinérgica com compostos nitrogenados, ampliando sua eficácia no combate ao espalhamento de incêndios florestais. Diante da urgência em mitigar os impactos das queimadas em face das mudanças climáticas (2), este estudo propõe o desenvolvimento de nanofolhas de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  dopadas com fósforo, direcionadas à aplicação em vegetação dominante em incêndios, como o capim-gordura (*Melinis minutiflora*) (3), visando maximizar sua eficiência como barreira contra a propagação de fogo.

## Experimental

### Síntese do $P\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$

O  $P\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$  foi obtido por polimerização térmica a partir de uma mistura seca de dicianodiamida e fosfato de amônio monobásico, na proporção 1:1 (m/m). A mistura foi calcinada em forno mufla a 200, 300, 400 e 500 °C (etiquetados como PCN200, PCN300, PCN400 e PCN400<sub>2</sub> respectivamente) por 1 h.

### Caracterização

O material  $P\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$  foi caracterizado por DRX para análise estrutural, EDS e CHN para composição elementar, FTIR para grupos funcionais e TG para estabilidade térmica. A degradação térmica também foi investigada por pirólise acoplada à cromatografia

gasosa com espectrometria de massas (Py-GC/MS).

### Preparação e Testes com Capim-gordura

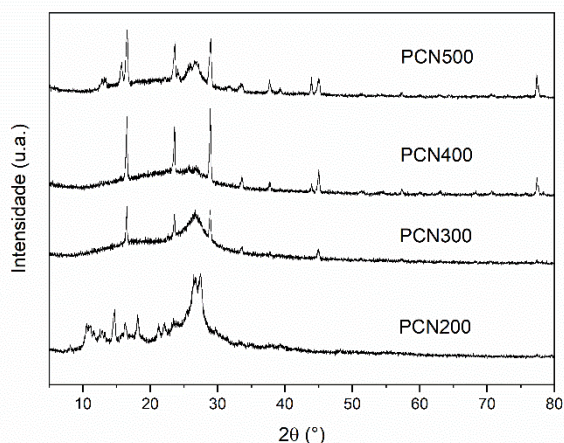
Amostras de 10 g de capim-gordura foram tratadas com o retardante de chama  $P\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$  nas concentrações de 1%, 5% e 10%, por aplicação a seco e úmida. As amostras foram submetidas à chama direta com maçarico portátil, sendo monitoradas a temperatura e a perda de massa durante a combustão.

### Testes de Lixiviação

A lixiviação foi avaliada pela imersão de 0,1 g do material  $P\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$  em 100 mL de água destilada, mantidos em repouso por 1 mês. Alíquotas foram coletadas diariamente para análise de fosfato (azul de molibdênio) e amônia (reagente de Nessler).

## Resultados e Discussão

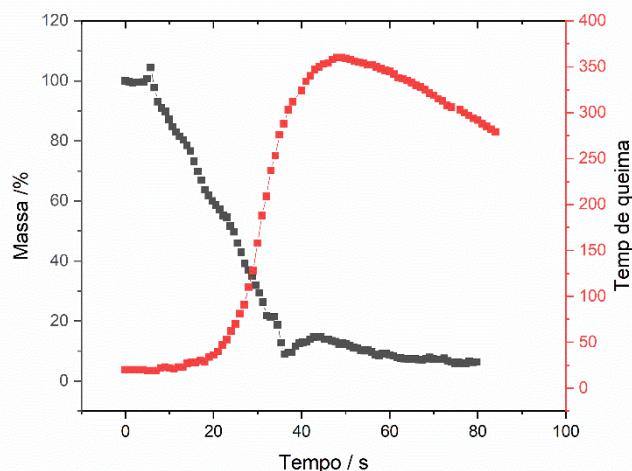
A seguir, são destacados os principais resultados obtidos, incluindo os difratogramas de DRX dos retardantes de fogo  $P\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$  calcinados a diferentes temperaturas (Figura 1) e as curvas de temperatura e massa para a amostra calcinada a 200 °C (PCN200). Os difratogramas indicam que o aumento da temperatura de calcinação promove maior cristalinidade e melhor ordenamento estrutural do  $P\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ . No entanto, a 500 °C, observam-se indícios de degradação, sugerindo um limite térmico para a integridade do material. Os picos em ~13° e ~27° confirmaram a presença do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  nas amostras (principais picos da literatura). Alterações nesses picos, como deslocamento, estreitamento ou aumento de intensidade indicam efeitos da dopagem com fósforo, como aumento da cristalinidade, reorganização lamelar ou expansão da rede cristalina. A ausência de picos novos fortes sugere que o fósforo foi incorporado na estrutura existente, sem gerar uma fase segregada cristalina.



**Figura 1.** Os padrões mostram aumento da cristalinidade com a temperatura, com melhor ordenamento estrutural em 400 °C e indícios de degradação acima desse valor.

O espectro EDS confirmou a presença de fósforo nas amostras, e os resultados da análise elementar CHN mostraram que o aumento da temperatura levou à degradação parcial da estrutura e à perda de nitrogênio, resultando em materiais com menor %N e %H. O PCN200, com maior teor de nitrogênio e menor teor de carbono, manteve uma estrutura mais polimérica e menos porosa, enquanto o PCN500 teve uma maior decomposição térmica, liberando grupos termicamente instáveis e favorecendo uma organização melhor que a do PCN200 (vide DRX). A análise FTIR confirmou que o aumento da temperatura levou à condensação da estrutura do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dopado com fósforo. Observou-se a redução progressiva dos grupos N–H (3000–3400 cm<sup>-1</sup>) e das ligações aromáticas C–N/C=N (1200–1650 cm<sup>-1</sup>), indicando degradação de grupos terminais e reorganização estrutural. A persistência do pico em ~800 cm<sup>-1</sup> mostra que o esqueleto triazínico é preservado, ainda que com maior ordenação. A análise TGA também constatou que o aumento da temperatura de síntese leva a uma maior condensação e posterior degradação térmica da estrutura dopada com fósforo. A amostra PCN200 é a mais estável termicamente, preservando mais massa, o que indica uma estrutura menos condensada e mais polimérica. Já a PCN500 apresenta maior perda de massa, sugerindo uma estrutura mais reorganizada, com maior decomposição de grupos voláteis e formação de regiões mais cristalinas.

A Figura 2 apresenta os perfis de temperatura e perda de massa durante a queima do capim-gordura com aplicação do retardante de chama P-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> referente ao PCN200. Sem o tratamento, o perfil térmico e gravimétrico da queima do capim-gordura mostra rápida elevação de temperatura e perda abrupta de massa, refletindo uma combustão intensa e descontrolada, típica da vegetação seca em incêndios florestais. Porém, com a presença do retardante de fogo, há redução no pico térmico e queima mais lenta.



**Figura 2.** Curvas de temperatura e massa durante a queima do capim tratado com P-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, evidenciando menor pico térmico e queima mais lenta. O comportamento indica ação eficaz do retardante na dissipação térmica e no controle da combustão.

O melhor desempenho do PCN200, apesar de sua menor cristalinidade, pode estar relacionado à maior presença de grupos funcionais superficiais e à estrutura mais amorfa, que favorecem a liberação de compostos voláteis contendo fósforo e nitrogênio durante a queima. Esses compostos formam uma barreira protetora na superfície da biomassa, dificultando a propagação do fogo e dissipando calor de forma mais eficiente.

Em relação aos testes de lixiviação, o PCN500 apresentou a maior taxa de liberação de amônia (0,596 mg/L·dia<sup>-1</sup>), enquanto o PCN300 apresentou a maior taxa de liberação de fosfato (2,273 mg/L·dia<sup>-1</sup>). O PCN200 apresentou a menor taxa em ambos os casos (0,383 e 0,455 mg/L·dia<sup>-1</sup> respectivamente). A estrutura menos cristalina do PCN200 aparenta ter reduzido a mobilidade dos nutrientes dentro da matriz, provavelmente devido à menor porosidade e à menor área superficial ativa, limitando a difusão dos íons no meio.

## Conclusões

O material P-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> calcinado a 200 °C foi eficaz na redução da temperatura e da velocidade de queima do capim-gordura. Apesar da baixa cristalinidade observada no DRX, o desempenho como retardante de chama foi significativo. Os resultados demonstram seu potencial como alternativa prática para controle de incêndios florestais.

## Agradecimentos

Agradecemos à FAPEMIG pelo suporte financeiro à realização deste trabalho, assim como ao CEFET-MG pelo fornecimento dos laboratórios e materiais utilizados.

## Referências

1. D. A. Faria, Tese de Mestrado, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2020.
2. J. T. Abatzoglou; A. P. Williams, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2016, 113, 11770–11775.
3. C. R. Martins; J. D. Hay; B. M. T. Walter; C. E. B. Proença; L. J. Vivaldi, Rev. Bras. Bot. 2011, 34, 73–90.