



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ADÉLIA VICTÓRIA LÁZARO RODRIGUES

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE COMPÓSITOS DE NITRETO
DE CARBONO GRAFÍTICO COM MAGNETITA**

SÃO CARLOS - SP

2026

Adélia Victória Lázaro Rodrigues

**Propriedade magnética de compósitos de nitreto de carbono grafítico
com magnetita**

DISSERTAÇÃO apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física

Orientador: Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira

São Carlos

2026

“A teoria sem a prática vira 'verbalismo', assim como a prática sem teoria, vira ativismo. No entanto, quando se une a prática com a teoria tem-se a práxis, a ação criadora e modificadora da realidade”.

FREIRE, 1996

FICHA CATALOGRÁFICA

Rodrigues, Adélia Victória Lázaro

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE COMPÓSITOS DE NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO COM MAGNETITA / Adélia Victória Lázaro

Rodrigues -- 2026.

94f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Adilson Jesus Aparecido de Oliveira

Banca Examinadora: Adilson Jesus Aparecido de Oliveira, Ducinei Garcia, José Varalda

Bibliografia

1. Magnetismo. 2. Nitreto de carbono grafitico. 3. Magnetita. I. Rodrigues, Adélia Victória Lázaro. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIENCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Folha de aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Mestrado do candidato Adélia Victória Lázaro Rodrigues realizada em 24/04/2026:

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Prof. Dr. Ducinei Garcia
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Prof. Dr. José Varalda
Universidade Federal do Paraná - UFPR

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a minha mãe Silvana que esteve sempre presente, me apoiando em todas as decisões e agora é uma super vovó. Te amo e te admiro por toda a vida. Obrigada por todo cuidado e amor comigo e com Amália. Agradeço também ao meu pai que não mede esforços para me ajudar e demonstrar seu amor, sempre atencioso e prestativo.

Em seguida agradeço a existência da minha amada filha, Amália que me reensinou a viver com consciência e atenção as coisas belas da vida. Te ver crescer e descobrir o mundo é um privilégio enorme. Ao meu esposo que é presente e amoroso sempre com palavras de apoio, obrigada por tanto e pelo melhor presente do mundo, nossa princesa.

A minha querida avó que é um exemplo de dedicação e me ensinou o significado de família! Ao meu tio Ricardo e tias Virginia, Cristina, Zezé que se fazem sempre presentes e carinhosos, cuidando sempre com amor da minha filha e me apoiando imensamente.

Ao Adilson que é um grande orientador, sempre prestativo e atencioso, sempre me compreendendo e disposto a ajudar. Sem você nada disso seria possível, meu eterno carinho e agradecimento!

A minha querida amiga Ducinei que é um exemplo de dedicação, força e perseverança, uma super mulher e física! Minha querida mãe da graduação, te desejo muita saúde.

A minha amiga companheira e compreensiva Catarine, que não mede esforços para me apoiar, reconhecer e ajudar. Minha amiga, você é uma mulher e física incrível e te admiro demais. Obrigada por tudo e por tanto!

Aos meus amigos queridos amigos José, Elvis, Barbara, Rafael e May que ao longo desses anos me apoiaram, sempre foram companheiros e com quem pude contar.

Meu muito obrigada a todos vocês!

RESUMO

O advento da descoberta do grafeno os materiais baseados em estruturas de carbono têm sido extensivamente pesquisados devido às suas diversas aplicações potenciais, baixo custo de produção e estrutura eletrônica singular. Entre esses materiais, o nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) destaca-se por suas várias morfologias, como nanofolhas porosas, nanotubos, nanoflocos ou nanohastes, sendo frequentemente combinado com óxidos não tóxicos. Em particular, a incorporação de materiais magnéticos ao $g-C_3N_4$ abre perspectivas para aplicações ainda mais significativas. Enquanto o nitreto de carbono grafítico tem sido explorado para a geração de hidrogênio por meio de processos como a eletrólise da água e a fotodegradação de poluentes ambientais, a magnetita tem sido estudada por suas propriedades magnéticas e seu potencial em aplicações como armazenamento de energia e tratamento de água. A presente dissertação tem como objetivo investigar as propriedades estruturais e magnéticas do compósito $(1-x) g-C_3N_4/(x) Fe_3O_4$ com $x = 0,01; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$. O foco principal é a comparação das amostras em forma de pó e pastilha, analisando o comportamento magnético do material considerando diferentes pressões de pastilhamento. Os nossos resultados mostram que ao se aplicar essa pressão nas amostras ocorrem mudanças significativas na magnetização remanente, de saturação e no campo coercivo, indicando que as mudanças estruturais produzidas pela pressão afetam diretamente o comportamento magnético

ABSTRACT

The advent of the discovery of graphene, materials based on carbon structures have been extensively investigated due to their wide range of potential applications, low production cost, and unique electronic structure. Among these materials, graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) stands out for its diverse morphologies, such as porous nanosheets, nanotubes, nanoflakes, and nanorods, and is frequently combined with non-toxic oxides. In particular, the incorporation of magnetic materials into $g\text{-C}_3\text{N}_4$ opens new perspectives for even more significant applications. While graphitic carbon nitride has been widely explored for hydrogen generation through processes such as water electrolysis and the photodegradation of environmental pollutants, magnetite has been extensively studied for its magnetic properties and its potential applications in areas such as energy storage and water treatment. The aim of this dissertation is to investigate the structural and magnetic properties of the $(1-x) g\text{-C}_3\text{N}_4/(x) \text{Fe}_3\text{O}_4$ composite, with $x = 0.01, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30,$ and 0.40 . The focus is the comparison between powder and pelletized samples, analyzing the magnetic behavior of the material under different pelletizing pressures. Our results show that the application of pressure to the samples leads to significant changes in remanent magnetization, saturation magnetization, and coercive field, indicating that pressure-induced structural modifications directly affect the magnetic behavior of the composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Linha do tempo do nitreto de carbono grafitico	18
Figura 2: Mecanismo de formação do nitreto de carbono grafitico	21
Figura 3: DRX do nitreto de carbono grafitico sintetizados a partir dos precursores de Na-PHI e PCN, ao lado das estruturas químicas dos precursores	22
Figura 4: Estrutura da magnetita.	24
Figura 5: Gráfico de número de publicações por ano para pesquisa a partir de lógica booleana no SCOPUS: graphitic nitrite carbon AND magnetite OR g-C ₃ N ₄ AND magnetite OR graphitic nitrite carbon AND Fe ₃ O ₄ OR g-C ₃ N ₄ AND Fe ₃ O ₄ . De 2014 a 2026	26
Figura 6: Ordens magnéticas: a) Paramagnetismo, b) Ferromagnetismo, c) Antiferromagnetismo, d) Ferrimagnetismo	27
Figura 7: Exemplos de curvas de magnetização para aplicação de campo externo em diferentes ordens magnéticas	28
Figura 8: Histerese ferromagnética detalhada	34
Figura 9: Esquema do processo de síntese do composto g-C ₃ N ₄ /Fe ₃ O ₄ . Inicialmente, realiza-se a pesagem dos reagentes para a preparação das soluções S1 e S2. Em seguida, essas soluções são misturadas aos pós previamente sintetizados de nitreto de carbono grafitico sob atmosfera inerte de nitrogênio (N ₂). O material obtido é transferido para um cadinho, o qual é então inserido no reator para o tratamento térmico por aquecimento em micro-ondas.	36
Figura 10: VSM	39
Figura 11: Transição de coloração para as amostras a) de Na-PHI de 1% a 40% de magnetita, b) de PCN apenas as amostras com 1% e 20% de magnetita ..	40
Figura 12: Difratoograma das amostras sintetizadas pela rota sintética Na-PHI (M1 a M6). Os picos indexados em roxo são referentes ao nitreto de carbono grafitico, os laranjas são da magnetita e os cinzas são referentes a hematita	41
Figura 13: Difratoograma das amostras sintetizadas pela rota sintética PCN (U1 a U6). Os picos indexados em roxo são referentes ao nitreto de carbono grafitico, os laranjas são da magnetita e os cinzas são referentes a hematita	42

Figura 14: MEV das amostras obtidas pela via sintética PCN: a)U1 com 1%, b)U2 com 5%, C)U3 com 10% d)U4 com 20%, e)U5 com 30% e f)U6 com 40% de magnetita	47
Figura 15: MEV das amostras obtidas pela via sintética PCN: a)M1 com 1%, b)M2 com 5%, C)M3 com 10% d)M4 com 20%, e)M5 com 30% e f)M6 com 40% de magnetita	50
Figura 16: EDS das amostras com 1% de magnetita, a) U1 e b) M1. A cor verde corresponde ao nitrogênio, azul ao oxigênio, amarelo ao carbono e vermelho ao ferro.	52
Figura 17: EDS das amostras com 5% de magnetita, a) U2 e b) M2. A cor verde corresponde ao nitrogênio, azul ao oxigênio, amarelo ao carbono e vermelho ao ferro.	53
Figura 18: EDS das amostras com 10% de magnetita, a) U3 e b) M3. A cor verde corresponde ao nitrogênio, azul ao oxigênio, amarelo ao carbono e vermelho ferro.	54
Figura 19: EDS das amostras com 20% de magnetita, a) U4 e b) M4. A cor verde corresponde ao nitrogênio, azul ao oxigênio, amarelo ao carbono e vermelho ao ferro.	54
Figura 20: EDS das amostras com 30% de magnetita, a) U5 e b) M5. A cor verde corresponde ao nitrogênio, azul ao oxigênio, amarelo ao carbono e vermelho ao ferro.	55
Figura 21: EDS das amostras com 40% de magnetita, a) U6 e b) M6. A cor verde corresponde ao nitrogênio, azul ao oxigênio, amarelo ao carbono e vermelho ao ferro.	56
Figura 22: Curvas de magnetização em função do campo magnético dos compósitos g-C ₃ N ₄ /Fe ₃ O ₄ em pó e pastilhados, contendo 10% de magnetita (0,90g-C ₃ N ₄ /0,10Fe ₃ O ₄), correspondentes às amostras de PCN.....	58
Figura 23: Curvas de magnetização em função do campo magnético dos compósitos g-C ₃ N ₄ /Fe ₃ O ₄ em pó e pastilhados, contendo 20% de magnetita (0,80g-C ₃ N ₄ /0,20Fe ₃ O ₄), correspondentes às amostras de PCN.	59
Figura 24: Curvas de magnetização em função do campo magnético dos compósitos g-C ₃ N ₄ /Fe ₃ O ₄ em pó e pastilhados, contendo 30% de magnetita (0,70g-C ₃ N ₄ /0,30Fe ₃ O ₄), correspondentes às amostras de PCN.....	60

Figura 25: Curvas de magnetização em função do campo magnético dos compósitos g-C ₃ N ₄ /Fe ₃ O ₄ em pó e pastilhados, contendo 40% de magnetita (0,60g-C ₃ N ₄ /0,40Fe ₃ O ₄), correspondentes às amostras de PCN.....	61
Figura 26: Curvas de magnetização em função do campo magnético dos compósitos g-C ₃ N ₄ /Fe ₃ O ₄ em pó e pastilhados, contendo 10% de magnetita (0,90g-C ₃ N ₄ /0,10Fe ₃ O ₄), correspondentes às amostras de Na-PHI.....	64
Figura 27: Curvas de magnetização em função do campo magnético dos compósitos g-C ₃ N ₄ /Fe ₃ O ₄ em pó e pastilhados, contendo 20% de magnetita (0,80g-C ₃ N ₄ /0,20Fe ₃ O ₄), correspondentes às amostras de Na-PHI.	65
Figura 28: Curvas de magnetização em função do campo magnético dos compósitos g-C ₃ N ₄ /Fe ₃ O ₄ em pó e pastilhados, contendo 30% de magnetita (0,70g-C ₃ N ₄ /0,30Fe ₃ O ₄), correspondentes às amostras de Na-PHI.....	66
Figura 29: Curvas de magnetização em função do campo magnético dos compósitos g-C ₃ N ₄ /Fe ₃ O ₄ em pó e pastilhados, contendo 40% de magnetita (0,60g-C ₃ N ₄ /0,40Fe ₃ O ₄), correspondentes às amostras de Na-PHI.....	67
Figura 32: Magnetização remanente para amostras em pó de nitreto de carbono grafítico via PCN e Na-PHI co-precipitado com 10%, 20%, 30% e 40% de magnetita	75
Figura 33: Magnetização de saturação para amostras em pó de nitreto de carbono grafítico via PCN e Na-PHI co-precipitado com 10%, 20%, 30% e 40% de magnetita.	77
Figura 34: Campo coercivo para amostras em pó de nitreto de carbono grafítico via PCN e Na-PHI co-precipitado com 10%, 20%, 30% e 40% de magnetita ..	78
Figura 35: Magnetização remanente para amostras compactadas de nitreto de carbono grafítico via PCN e Na-PHI co-precipitado com 10%, 20%, 30% e 40% de magnetita	79
Figura 36: Magnetização de saturação para amostras compactadas de nitreto de carbono grafítico via PCN e Na-PHI co-precipitado com 10%, 20%, 30% e 40% de magnetita	81
Figura 37: Campo coercivo para amostras compactadas de nitreto de carbono grafítico via PCN e Na-PHI co-precipitado com 10%, 20%, 30% e 40% de magnetita	83

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Nomenclatura das amostras separadas por método de síntese	40
Quadro 2: Tamanho de cristalito do nitreto de carbono grafitico no plano (002) e da magnetita no plano (311) para as amostras preparadas pela via sintética PCN.	44
Quadro 3: Tamanho de cristalito do nitreto de carbono grafitico no plano (002) e da magnetita no plano (311) para as amostras obtidas pela via sintética Na-PHI.....	45
Quadro 4: Razão de remanência (Mr/Ms) para amostras em pó e pastilhadas via Na-PHI e PCN com 10% de magnetita (0,90 g-C ₃ N ₄ /0,10 Fe ₃ O ₄).....	70
Quadro 5: Razão de remanência (Mr/Ms) para amostras em pó e pastilhadas via Na-PHI e PCN com 20% de magnetita (0,80 g-C ₃ N ₄ /0,20 Fe ₃ O ₄).....	71
Quadro 6: Razão de remanência (Mr/Ms) para amostras em pó e pastilhadas via Na-PHI e PCN com 30% de magnetita (0,70 g-C ₃ N ₄ /0,30 Fe ₃ O ₄).....	71
Quadro 7: Razão de remanência (Mr/Ms) para amostras em pó e pastilhadas via Na-PHI e PCN com 40% de magnetita (0,60 g-C ₃ N ₄ /0,40 Fe ₃ O ₄).....	72

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. Histórico do nitreto de carbono grafitico	16
2.1.1. Propriedades do nitreto de carbono grafitico.....	19
2.2. Magnetita	22
2.2.1. Comportamento magnético da magnetita.....	24
2.3. Compósitos de nitreto de carbono com magnetita	25
2.4. Propriedades magnéticas dos materiais	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1. Síntese das amostras	35
3.2. Caracterizações Estruturais	37
3.2.1. Difração de raios-x.....	37
3.2.2. Microscopia Eletrônica.....	38
3.3. Caracterização magnética	38
4. RESULTADOS	39
4.1. Resultado da síntese dos materiais	39
4.1.1. Difração de raio-X	41
4.1.2. Microscopia eletrônica de varredura	46
4.1.3. EDS	51
4.2. MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO	57
4.2.1. Amostras de PCN.....	57
4.2.2. Amostras Na-PHI	63
4.2.3. Comparação entre PCN e Na-PHI.....	69
4.2.3.1. Detalhes de comparação das amostras em pó	75
4.2.3.2. Detalhes de comparação das amostras pastilhadas	79
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	84
6. REFERÊNCIAS	86

1. INTRODUÇÃO

O estudo de sistemas híbridos envolvendo materiais bidimensionais e óxidos magnéticos tem se consolidado como uma frente relevante da Física da Matéria Condensada, especialmente no contexto do magnetismo em nanoescala e de efeitos interfaciais. Além disso, materiais ferromagnéticos bidimensionais são fortes candidatos para aplicação em dispositivos lógicos e de memória, possibilitando sua utilização em sistemas nanoeletrônicos e spintrônicos [1].

Contudo, a otimização desses materiais é desafiadora. Nesse cenário, o composto formado por nitreto de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) e magnetita (Fe_3O_4) apresenta-se como um sistema de grande interesse físico, pois combina um semicondutor estruturalmente bidimensional, rico em defeitos eletrônicos, com um óxido ferrimagnético largamente estudado, cujas propriedades magnéticas são altamente sensíveis ao tamanho de partícula, à superfície e às interações de troca [1,2].

O $g\text{-C}_3\text{N}_4$ é um material polimérico semicondutor, composto majoritariamente por unidades heptazínicas ligadas por átomos de nitrogênio, apresentando uma estrutura em camadas análoga ao grafite. Do ponto de vista físico, esse material destaca-se pela elevada densidade de estados localizados associados a defeitos estruturais, vacâncias e grupos terminais, que influenciam diretamente sua estrutura eletrônica e sua resposta a campos externos [3,4]. Embora sejam intrinsecamente diamagnéticos, em determinadas condições materiais grafiticos, como é o caso do nitreto de carbono, podem exibir ordem ferromagnética. A origem dessa ordem magnética estaria associada a defeitos, dopagens e formação de compostos induziriam momentos magnéticos locais, conferindo ao $g\text{-C}_3\text{N}_4$ um hospedeiro interessante para investigação respostas magnéticas emergentes [5,6].

A magnetita, por sua vez, é o material magnético mais antigo conhecido. Ele apresenta alta temperatura de Curie, biocompatível, estável, facilmente sintetizado, sendo um óxido ferrimagnético com estrutura espinélio inverso. Suas propriedades magnéticas como magnetização de saturação, coercividade e comportamento superparamagnético em nanoescala são fortemente dependentes do tamanho das partículas e das interações de superfície [7,8]. Em

particular, nanopartículas de Fe_3O_4 exibem um aumento significativo da contribuição de spins de superfície, que pode levar a efeitos como “spin canting”, redução da magnetização e alterações na anisotropia magnética [9-12].

A formação de um compósito g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ cria uma interface físico-química na qual emergem fenômenos que não estão presentes nos materiais isolados. Do ponto de vista do magnetismo, essa interface pode modificar as interações de troca na magnetita, afetar o acoplamento entre spins de superfície e influenciar o regime superparamagnético ou ferrimagnético do sistema. Além disso, a presença de uma matriz bidimensional semicondutora pode favorecer efeitos de acoplamento interfacial, pinagem de spins e modificações na anisotropia efetiva que são aspectos centrais para a compreensão do magnetismo em sistemas nanocompósitos [10-12].

Outro ponto relevante é que o g- C_3N_4 atua como uma plataforma estrutural capaz de dispersar e estabilizar nanopartículas magnéticas, reduzindo a aglomeração e permitindo um controle mais refinado das interações dipolares entre partículas de Fe_3O_4 . Esse controle é fundamental para o estudo sistemático da transição entre regimes magnéticos coletivos e não interagentes, bem como para a análise da validade de modelos clássicos, em sistemas reais [8].

Dessa forma, é importante expandir os estudos do compósito g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, na qual a sua maioria estão voltados para fotocatalise, retirada de poluentes e produção de hidrogênio. Ao investigar o compósito g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sob a ótica do magnetismo é possível contribuir na identificação das propriedades magnéticas desses materiais sob influência de pressão, bem como para compreender os efeitos de superfície, interações interfaciais e magnetismo em nanoescala, temas centrais da Física contemporânea. Além disso, tais estudos fornecem subsídios experimentais para o desenvolvimento de modelos teóricos mais realistas, capazes de descrever sistemas híbridos nos quais a estrutura eletrônica, dimensionalidade reduzida e ordenamento magnético estão fortemente acoplados, viabilizando novas aplicações.

Ainda são escassos trabalhos na literatura focados em estudar e aprimorar as propriedades magnéticas dos compósitos de nitreto de carbono

com magnetita, sendo identificadas apenas pesquisas voltadas para aplicações fotocatalíticas, remediação de poluentes, nanocarregadores farmacêuticos, sensores químicos e geração de oxigênio e hidrogênio a partir da água [13-18]

A presente dissertação está organizada em capítulos que abrangem os principais aspectos teóricos, experimentais e analíticos relacionados ao estudo das propriedades magnéticas de compósitos de nitreto de carbono grafitico com magnetita.

O **capítulo 1** apresenta uma breve introdução contendo os objetivos, a motivação e a relevância do trabalho. No **capítulo 2**, é realizada uma revisão bibliográfica abrangente, abordando inicialmente o histórico dos trabalhos sobre nitreto de carbono grafitico discutindo as suas possíveis estruturas e suas propriedades magnéticas. Em seguida, a magnetita é tratada quanto as suas características estruturais e magnéticas, assim como sua transição de fase magnética. Também se discute a relevância e as características magnéticas conhecidas dos compósitos de nitreto de carbono e magnetita, culminando na análise das diferentes ordens magnéticas existentes.

O **capítulo 3** detalha a metodologia para a síntese e caracterização dos compósitos de g-C₃N₄/Fe₃O₄. São descritos os materiais utilizados em cada uma das etapas experimentais, incluindo a síntese das amostras, as caracterizações estruturais, como difração de raios X e microscopia eletrônica, e as medidas magnéticas, como a magnetização em função do campo magnético.

O **Capítulo 4** apresenta e analisa os resultados obtidos, divididos em aspectos estruturais e magnéticos. Por fim, o **capítulo 5** sintetiza os principais achados da pesquisa, destacando suas contribuições e possíveis desdobramentos futuros. Essa estrutura visa garantir uma abordagem clara e sistemática para a compreensão do tema proposto.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Histórico do nitreto de carbono grafitico

Os primeiros registros de um material rico em nitrogênio e carbono,

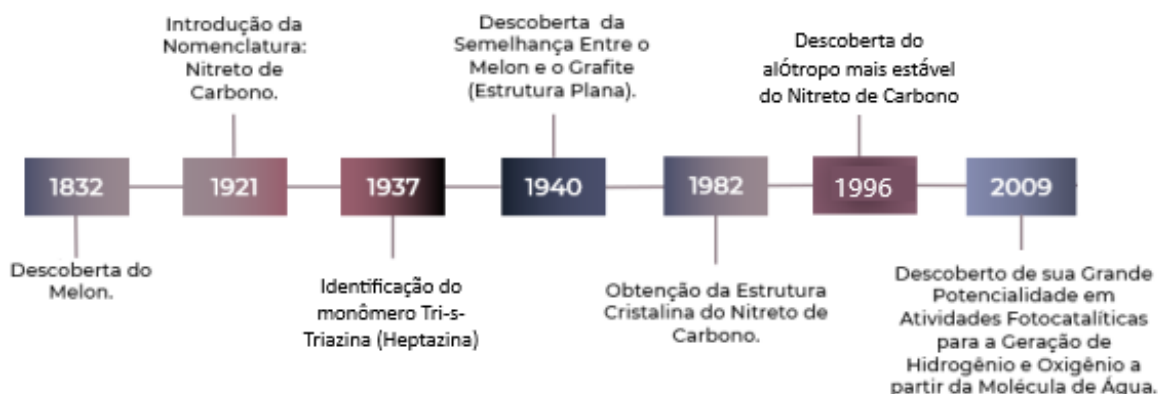
denominado melon, foram em 1832, quando Liebig identificou o material que foi posteriormente sintetizado por Berzelius [17]. Em 1921, estudos realizados por Franklin aprofundaram-se na estrutura desse material, obtendo através do tratamento térmico do melon, novos compostos que foram nomeados de nitreto de carbono [19]. Em 1937, Pauling e Sturdivant descobriram tri-s-triazina, atualmente conhecida como heptazinas, a unidade monomérica que compõe a estrutura do nitreto de carbono [20]. Três anos depois, em 1940 a similaridade entre as longas estruturas planas formadas por ligações duplas do melon e do grafite foi observada por Redemann e Lucas e relatada na literatura [21]. Apesar desses estudos prévios, apenas em 1982 a estrutura cristalina do nitreto de carbono foi realmente obtida através do processamento de um derivado de ciamelúrico [22].

À medida que os estudos sobre os nitretos de carbono avançavam, crescia também o interesse pelas propriedades estruturais desses materiais [23]. Nesse contexto, uma pesquisa teórica proposta por Liu e Cohen em 1989 previa a existência de um novo sólido de baixa compressibilidade constituído de carbono e nitrogênio [24]. Esse material hipotético teria a fórmula química $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ e possuiria compressibilidade próxima ao diamante. Retomando esse estudo em 1996, Teter e Hemley [25] usaram teoria do funcional da densidade para identificar outras estruturas de nitreto de carbono que seriam energeticamente mais favoráveis e mais estáveis que aquela descrita anteriormente por Liu e Cohen. Dentre as estruturas alótropas analisadas estão $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, $c\text{-C}_3\text{N}_4$, $p\text{-C}_3\text{N}_4$ e $g\text{-C}_3\text{N}_4$, esse último, por sua vez, seria o alótropo mais estável dentre as substâncias estudadas.

Em 2004, na busca pelo aprimoramento da condutividade elétrica do grafeno, os cientistas André Geim e Konstantin Novoselov realizaram sua esfoliação mecânica, preservando a integridade estrutural e a elevada condutividade do material mesmo quando reduzido à espessura de um único átomo. A partir da descrição de suas propriedades eletrônicas no artigo publicado na *Science* em 2004 [26], outros materiais similares à base de carbono ganharam ampla notoriedade científica, impulsionados pelas diversas possibilidades de aplicação decorrentes de suas características, como: elevada estabilidade química, alta resistência térmica, biocompatibilidade, excelente

condutividade elétrica, estrutura eletrônica singular — associada a uma frequência de band gap em torno de $\sim 2,7$ eV no espectro visível (≈ 460 nm) — e elevada dureza [3,18].

Figura 1: Linha do tempo do nitreto de carbono grafitico



Fonte 1: Adaptado de Oliveira [18]

A descoberta de Geim e Novoselov [26] rendeu aos cientistas o prêmio Nobel de Física em 2010, aumentando ainda mais o número de pesquisa com grafeno e materiais similares, devido as diversas possibilidades de aplicação desse material no campo da nanotecnologia. Dentre esses materiais semelhantes ao grafeno, isto é, a base de carbono, está o nitreto de carbono grafitico ($g-C_3N_4$) que apesar de ser descoberto na década de 1980, ganhou notoriedade apenas em 2009 quando o material foi aplicado para a produção de energia limpa através de reações de fotocatalise sob espectro de luz visível para produção de hidrogênio a partir de partículas de água [3]

A versatilidade estrutural e eletrônica do $g-C_3N_4$ tem despertado crescente interesse da comunidade científica, especialmente devido à possibilidade de modulação de suas propriedades por meio de funcionalização. Nesse contexto, a incorporação de materiais magnéticos ao nitreto de carbono grafitico tem sido amplamente explorada como estratégia para aprimorar suas características físicas e funcionais, uma vez que essa funcionalização pode introduzir novos estados eletrônicos, modificar a resposta magnética e facilitar a separação e

recuperação do material por campos magnéticos externos. Além disso, a presença de fases magnéticas possibilita a expansão do espectro de aplicações do g-C₃N₄, incluindo catálise, fotocatálise, dispositivos magnetoeletrônicos e sistemas multifuncionais, motivando a incorporação de metais e óxidos metálicos ao longo dos últimos anos [9,18,23]

2.1.1. Propriedades do nitreto de carbono grafitico

O nitreto de carbono grafitico (g-C₃N₄) é um composto polimérico orgânico livre de metais e sua hibridização sp^2 possui proporções estequiométricas C₃N₄. Entre os átomos de carbono e nitrogênio dos anéis há formação de ligações fortes sigma pela sobreposição dos orbitais atômicos sp no plano enquanto os orbitais p não hibridizados se sobrepõem formando uma estrutura π conjugada entre as camadas. Essa formação de ligações fracas π criam uma rede por toda a estrutura molecular na qual os elétrons deslocalizados podem ser encontrados, se assemelhando a estrutura do grafeno [23].

Os nitretos de carbono poliméricos (PCNs) são compostos por estruturas heptazinas interconectadas via nitrogênio. Tanto a matéria prima como o método de preparação podem influenciar diretamente as propriedades desses materiais. Uma das estruturas de PCN bem conhecidas é o g-C₃N₄ baseado em heptazinas (tri-s-triazina) interligadas por aminas terciárias, com uma distância média entre as camadas de 0,32 nm. Outra estrutura de PCN bem conhecida é a poli heptazinas imida (PHI), baseada em seis unidades de heptazinas ligadas por pontes NH para formar rede. A última é comumente sintetizada na presença de sal metálico fundido, de forma que o metal é incorporado ao PHI promovendo a desprotonação das pontes imida, isso é, formando sítios aniônicos e modificando a estrutura do polímero, que passa a ser iônico [23,27]

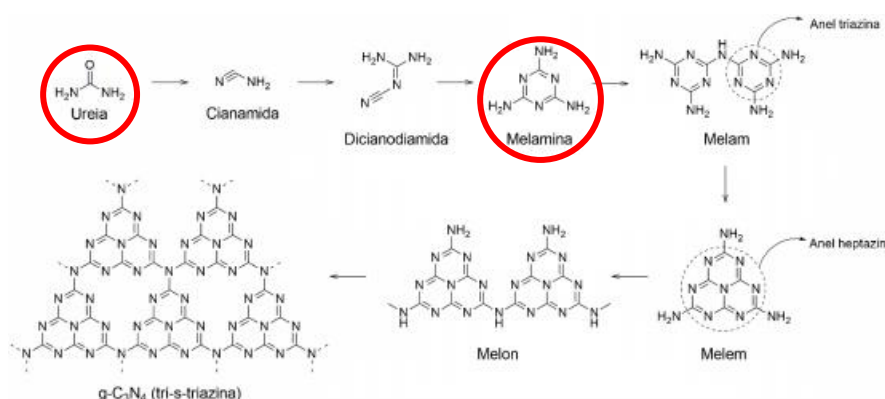
Sabe-se que além da rota de síntese química, os precursores dos nitretos de carbono grafiticos também possuem um papel fundamental na formação da estrutura do material e devem ser ricos em carbono e nitrogênio, sendo comum que a síntese desse composto se dê por condensação térmica de precursores não tóxicos como: cianodiamida, ureia, tioureia e melamina. Em geral, a maioria

dos materiais formados possui alto grau de defeitos, baixa cristalinidade e baixa área superficial específica [19,24-26]. Além disso, as propriedades geométricas eletrônicas, elásticas e termodinâmicas do nitreto de carbono grafítico também podem ser alteradas significativamente pela aplicação de pressão no material, e para aqueles baseados em heptazinas, independentemente do sentido de compactação sua estabilidade mecânica é controlada pelo módulo de cisalhamento, uma vez que essas estruturas apresentam maior facilidade de deformação nas direções tangenciais. Nesse contexto, tanto o módulo de volume que descreve a resposta à compressão uniforme, quanto o módulo de Young que expressa a rigidez do material frente a tensões externas, aumentam com a aplicação de pressão; ainda assim, a resistência ao cisalhamento permanece como o principal fator que governa a integridade estrutural do material sob compressão [23].

Dentre os mecanismos de formação do nitreto de carbono grafítico está a condensação dos precursores para a formação do nitreto de carbono, como pode ser visto na Figura 2. A maior dificuldade do processo é a liberação de amônia (NH_3) ao longo da síntese. O acúmulo desse gás no meio reacional interfere no equilíbrio químico, favorecendo a formação de espécies de menor tamanho. Além disso, as aminas primárias facilitam a ruptura das unidades triazínicas[4].

A melamina passa apenas pelos intermediários *melon* formado pela condensação de duas unidades triazinas provenientes da melamina, ao ser aquecido há a formação do melon ao qual outra unidade triazina é recebida formando um anel heptazínicos, com a condensação de unidades heptazínicas há a formação da estrutura polimérica altamente ordenada melon – primeiro intermediário descoberto do grupo - que ao ser condensado forma a rede polimérica do nitreto de carbono grafítico. A ureia, por sua vez, deve passar por mais duas etapas antes de formar a melamina, sendo elas a formação de cianamida e depois dicianodiamida, o que influencia no rendimento final da reação, formando um nitreto mais cheio de defeitos [9,27].

Figura 2: Mecanismo de formação do nitreto de carbono grafítico

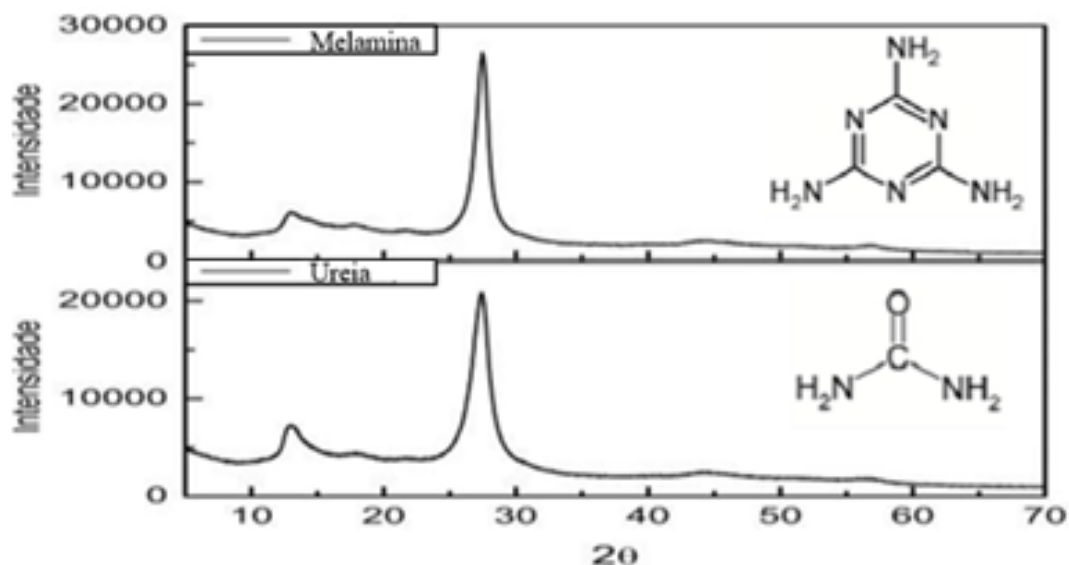


Fonte 2: Adaptado de [9]

Na Figura 3 são apresentados os padrões de difração de raios X refletindo diferenças associadas aos precursores de melamina e ureia. Observa-se que a amostra derivada da melamina exibe picos mais intensos e estreitos, em especial na região em torno de $2\theta \approx 27-28^\circ$, característica do plano (002) do g-C₃N₄, indicando maior grau de policondensação, melhor empilhamento interplanar e maior ordem estrutural. Em contraste, os materiais obtidos a partir de ureia apresentam pico significativamente mais alargado e de menor intensidade, sugerindo redução da cristalinidade, menor tamanho de domínio coerente e maior desordem estrutural. Essas diferenças podem ser atribuídas à maior liberação de gases durante a decomposição térmica da ureia uma vez que essa passa por mais etapas intermediárias antes de chegar ao nitreto de carbono grafítico, o que dificulta a condensação completa das unidades heptazina e favorece a formação de defeitos estruturais e poros, que facilitam o processo de associação deste com outros compostos químicos [28]. Assim, o DRX evidencia que a escolha do precursor exerce influência direta sobre a organização estrutural do g-C₃N₄, impactando propriedades físicas subsequentes, como comportamento eletrônico e resposta magnética.

Z

Figura 3: DRX do nitreto de carbono grafitico sintetizados a partir dos precursores de Na-PHI e PCN, ao lado das estruturas químicas dos precursores



Fonte 3: Adaptado de [13] e [28]

O nitreto de carbono grafitico é idealmente um semiconductor intrinsecamente diamagnético, não apresentando ordem magnética de longo alcance devido ao emparelhamento completo dos elétrons de valência em sua rede covalente baseada em unidades heptazina. No entanto, estudos experimentais e teóricos têm demonstrado que a introdução de defeitos estruturais, vacâncias, dopagens, formação de compósito ou manipulação atômica pode romper esse emparelhamento eletrônico, dando origem a momentos magnéticos locais. Esses momentos podem interagir entre si, levando ao surgimento de novas ordem magnética no material como o paramagnetismo ou o ferromagnetismo [9]

2.2. Magnetita

A história do magnetismo remonta a mais de dois milênios, quando filósofos gregos observaram que determinadas rochas naturais eram capazes de atrair materiais ferrosos. Essas rochas eram encontradas na região da Magnésia, na Ásia Menor, motivo pelo qual passaram a ser denominadas magnetita, enquanto o fenômeno associado recebeu o nome de magnetismo.

Registros atribuídos a Tales de Mileto (século VI a.C.) já mencionavam a capacidade dessas pedras de exercer forças à distância, embora apenas de forma qualitativa. Durante séculos, o magnetismo permaneceu restrito a observações empíricas, sendo utilizado principalmente na navegação, com o desenvolvimento das primeiras bússolas na China por volta do século XI [29].

O entendimento científico do magnetismo começou a se consolidar apenas a partir do século XVII, com os trabalhos sistemáticos de William Gilbert, que reconheceu a Terra como um grande ímã e estabeleceu as bases da magnetostática [30]. Contudo, foi somente no século XX, com o avanço da física do estado sólido e das técnicas experimentais, que a magnetita passou a ser investigada de forma detalhada quanto às suas propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas. Nesse contexto, ao realizar medidas de capacidade calorífica em 1929, Millar se deparou com uma transição de baixa temperatura em magnetitas, sugerindo a existência de uma transição de fase [31]. Mas foi Verwey em 1939 quem mostrou que a transição metal-isolante para um monocristal de magnetita acontece em aproximadamente 120 K, onde o Fe_3O_4 passa de um semicondutor ferrimagnético para um isolante ferromagnético. Portanto, a mudança na estrutura cristalina da magnetita faz com que a resistividade elétrica aumente bruscamente durante o resfriamento [32].

A temperatura de Verwey é altamente sensível a estequiometria dos elementos constituintes, em especial à razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e ao conteúdo de oxigênio na rede cristalina. Assim, pequenas variações estequiométricas, defeitos estruturais ou dopagens podem deslocar ou até suprimir essa transição [34]. Em especial, a estequiometria do oxigênio é um fator crucial para a magnetita, uma vez a criação de fases indesejadas pode alterar não só a temperatura de Verwey como a resposta magnética. Um problema comum é a oxidação parcial da magnetita, que leva à criação da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) antiferromagnética como segunda fase, o que poderia diminuir a magnetização remanente da magnetita ferrimagnética [35].

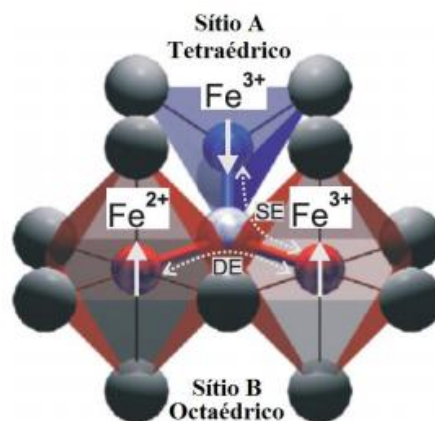
De maneira geral, óxidos de ferro, como a magnetita, apresentam forte dependência de suas propriedades magnéticas com a temperatura, podendo exibir transições estruturais e magnéticas distintas. A magnetita apresenta

estrutura ferrimagnética estável à temperatura ambiente, com magnetização de saturação em torno de 6030 Oe. Esse ordenamento magnético se mantém até a temperatura de Curie (~ 853 K), acima da qual o material passa a exibir comportamento paramagnético, caracterizado pela ausência de magnetização remanente e de saturação [11,36]. Essas transições tornam a magnetita um sistema modelo para o estudo da correlação entre estrutura cristalina, transporte eletrônico e magnetismo.

2.2.1. Comportamento magnético da magnetita

A magnetita, ou ferrita de ferro (Fe_3O_4) possui estrutura cristalina do tipo espinélio invertido constituída de cátions de Fe^{2+} e Fe^{3+} e ânions O^{2-} . A organização desses íons na rede cristalina é ilustrada na figura a seguir [3,17].

Figura 4: Estrutura da magnetita.



Fonte 4: Retirado de [11]

Conforme mostrado na Figura 4 é possível observar que os íons de ferro sendo coordenados por íons de oxigênio tanto nos sítios octaédricos (indicado em vermelho) quanto nos tetraédricos (indicado em azul). Observa-se que os momentos magnéticos associados a esses sítios se organizam antiparalelos característica da estrutura espinélio inversa. No sítio octaédrico B os momentos magnéticos dos cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} estão acoplados ferromagneticamente por uma interação de Double Exchange (DE), associada à mobilidade eletrônica entre estados de valência mista. Em contraste, os íons de Fe^{3+} do sítio tetraédrico A e octaédrico B se acoplam via interação de superexchange (SE),

mediado pelos ânions de oxigênio, resultando em acoplamento antiferromagnético entre as sub-redes que se compensa, anulando os íons Fe^{3+} . Dessa forma, a magnetização líquida da magnetita decorre essencialmente da contribuição dos íons Fe^{2+} presentes exclusivamente nos sítios octaédricos, resultando em um estado ferrimagnético com magnetização espontânea não nula, caracterizando a estrutura magnética do tipo Néel A-B [11].

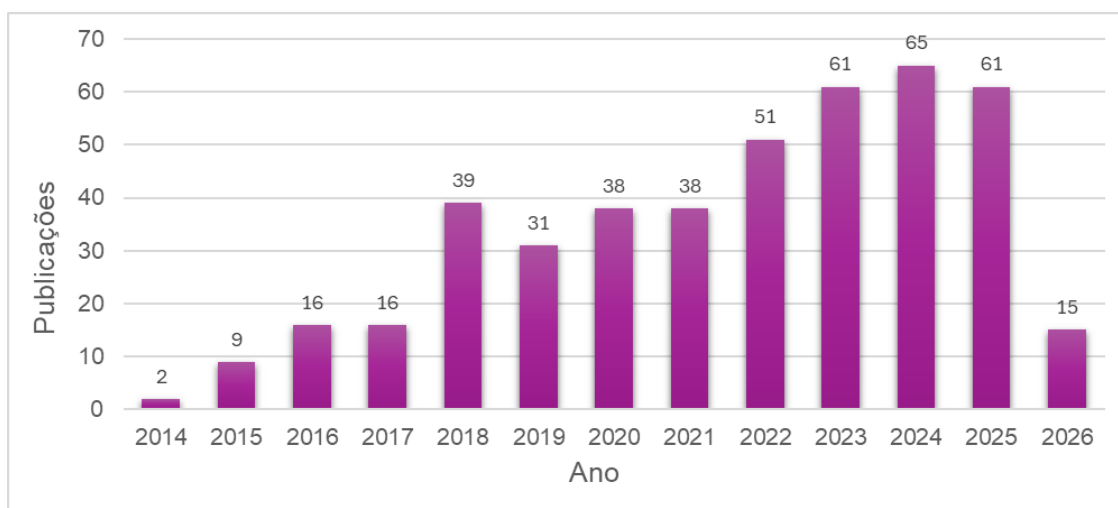
No modelo Néel A-B, os momentos magnéticos dos cátions localizados nos sítios diferentes se acoplam antiferromagneticamente devido à forte interação de superexchange mediada pelos ânions de oxigênio. Já os cátions do mesmo elemento químico no mesmo sítio, se acoplam via interação double exchange. No âmbito dos mecanismos de troca magnética, a interação SE é um mecanismo comum nos metais de transição em que o acoplamento magnético indireto ocorre entre íons magnéticos, como o Fe^{3+} para magnetita, separados por um ânion não magnético, o oxigênio. Nesse processo, o acoplamento entre os momentos magnéticos dos cátions é mediado pela sobreposição dos orbitais eletrônicos d do metal com os orbitais p do oxigênio, sem que haja transporte real de elétrons entre os sítios metálicos, sendo fortemente dependente da geometria local e dos ângulos Fe–O–Fe [29]. Por outro lado, a interação de DE ocorre em sistemas contendo cátions do mesmo elemento químico em diferentes estados de valência, permitindo a mobilidade eletrônica entre eles. Na magnetita, os elétrons podem se deslocar entre esses íons Fe^{2+} e Fe^{3+} por meio dos orbitais do oxigênio, desde que os spins dos cátions estejam alinhados paralelamente (acoplamento ferromagnético), o que minimiza a energia cinética do sistema. A eficiência desses mecanismos está diretamente relacionada à mobilidade eletrônica, sendo fortemente afetada pela temperatura, pela estequiometria e pelo grau de ordenamento eletrônico do material [8].

2.3. Compósitos de nitreto de carbono com magnetita

As publicações contendo termos relacionados a nitreto de carbono grafítico e magnetita encontradas no site SCOPUS estão exibidas na figura 5. Para realizar a pesquisa foram analisadas publicações a partir de lógica booleana, utilizando-se termos como AND para adição entre dois termos diferentes

relativos ao nitreto de carbono grafitico e outro a magnetita e OR para variar a combinação desses termos. As primeiras publicações contendo esse conjunto de materiais só foi encontrada em 2013 e tiveram um aumento expressivo desde então, somando 444 publicações ao longo de 13 anos. Os trabalhos tratando nitreto de carbono com magnetita estão focados em áreas como: química; ciências dos materiais; ciência ambiental; bioquímica; engenharia; medicina; energia e física. Porém o foco desses estudos está majoritariamente em remediação de poluentes, geração de energia limpa, carregamento de fármacos e mesmo aqueles voltados para física não possuem foco em otimização magnética ou caracterização magnética após a aplicação de presença de pressão.

Figura 5: Gráfico de número de publicações por ano para pesquisa a partir de lógica booleana no SCOPUS: graphitic nitrite carbon AND magnetite OR g-C₃N₄ AND magnetite OR graphitic nitrite carbon AND Fe₃O₄ OR g-C₃N₄ AND Fe₃O₄ . De 2014 a 2026



Fonte 5: A Autora

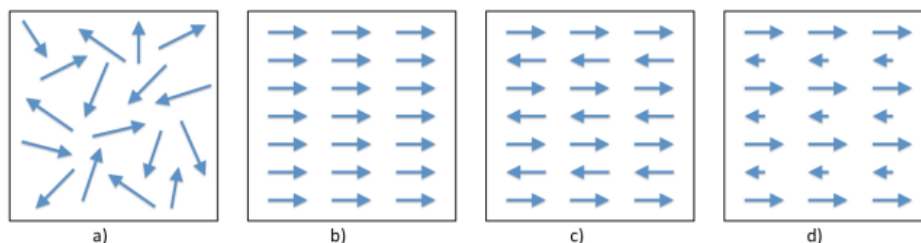
Assim, investigar a magnetização dos compósitos de nitreto de carbono grafitico sintetizados a partir de diferentes vias químicas e co-precipitado com magnetita é essencial para compreender como a magnetita altera os mecanismos magnéticos da matriz de nitreto originada de diferentes formas. Nesse contexto, a aplicação de pressão externa em amostras de PCN e Na-PHI

representa uma abordagem inovadora, pois permite modificar distâncias interatômicas, acoplamentos supertroca Fe–O–Fe e a interação entre folhas do nitreto, possibilitando observar mudanças estruturais e eletrônicas que não são acessíveis apenas por variação composicional. Dessa forma, o estudo magneto-estrutural sob pressão pode revelar correlações inéditas entre compressão da rede, acoplamento interfacial e resposta magnética, contribuindo para compreender o papel do nitreto de carbono como mediador do magnetismo em heteroestruturas híbridas, uma vez que não há referências diretas a esses fenômenos de estudo.

2.4. Propriedades magnéticas dos materiais

Os materiais magnéticos apresentam regiões denominadas domínios magnéticos, nas quais os momentos magnéticos encontram-se alinhados em uma determinada direção. A forma com que os momentos se organizam no material e respondem a aplicação de um campo magnético externo é determinante para classificação da ordem magnética à qual o material pertence. Dentre as classes magnéticas dos materiais destacam-se o paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo, diamagnetismo e o superparamagnetismo, esse último observado exclusivamente em sistemas nanométricos [7,8]. A figura 5 ilustra esquematicamente diferentes ordens magnéticas.

Figura 6: Ordens magnéticas: a) Paramagnetismo, b) Ferromagnetismo, c) Antiferromagnetismo, d) Ferrimagnetismo

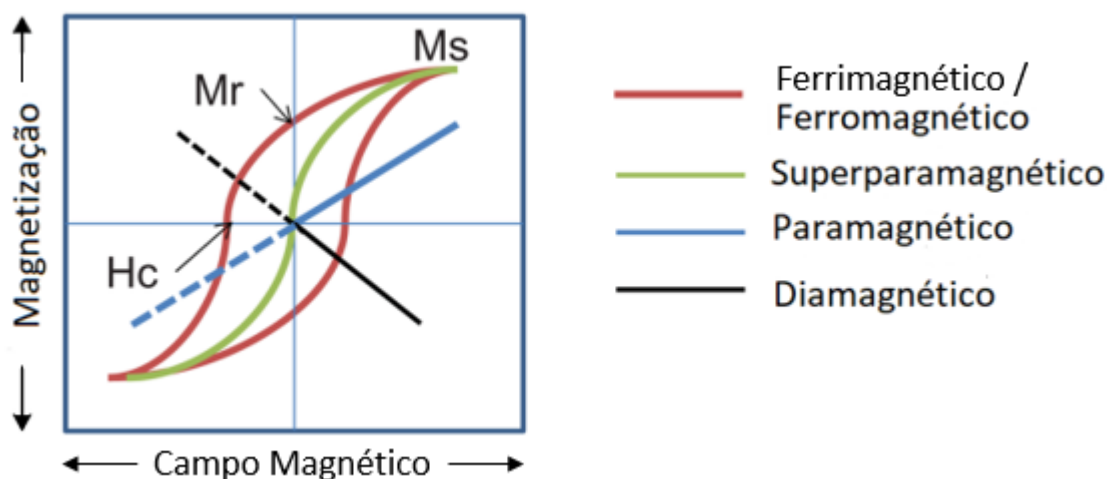


Fonte 6: Retirado de [37]

A figura 7 apresenta uma comparação direta entre as curvas de magnetização em função do campo aplicado para as diferentes ordens

magnéticas tratadas até aqui. Observa-se que materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos exibem histerese bem definida, enquanto materiais superparamagnéticos apresentam comportamento sigmoidal sem magnetização remanente. Já os materiais paramagnéticos e diamagnéticos exibem respostas lineares, com suscetibilidade positiva e negativa, respectivamente [7,41].

Figura 7: Exemplos de curvas de magnetização para aplicação de campo externo em diferentes ordens magnéticas



Fonte 7: Adaptado de [41]

Materiais que apresentam desordem dos domínios magnéticos na ausência de campo magnético são classificados como paramagnéticos (Figura 6a). Nesses materiais, os momentos magnéticos associados a elétrons desemparelhados encontram-se orientados aleatoriamente, resultando em magnetização macroscópica nula. Quando um campo magnético é aplicado em materiais paramagnéticos, ocorre uma orientação parcial dos momentos magnéticos no sentido do campo aplicado, originando uma fraca magnetização que é removida quando o campo externo é removido [7,8,37-40]. A suscetibilidade magnética dos paramagnetos apresenta dependência inversa com a temperatura, sendo descrita pela lei de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{Eq. (1)}$$

Na qual χ é a suscetibilidade magnética, C é a constante de Curie e T é a temperatura. Considerando um campo molecular interno, pode-se obter a

dependência da magnetização com a temperatura, descrevendo a magnetização pela equação de Langevin modificada, para isso consideramos o material com n átomos com momentos magnéticos μ , que gera uma magnetização M provenientes dos momentos orbitais e de spin. Incluindo a constante de campo molecular γ , resulta em:

$$\frac{M}{(H + \gamma M)} = \frac{C}{T} \quad \text{Eq. (2)}$$

Uma das ordens magnéticas com propriedades mais marcantes é o ferromagnetismo, sendo caracterizado pelo alinhamento paralelo e espontâneo dos momentos magnéticos (figura 6-b) mesmo na ausência de campo externo. Esse comportamento é consequência da forte interação de troca entre átomos vizinhos. Quando um campo magnético externo é aplicado os momentos magnéticos se reorientam progressivamente, se alinhando a esse campo até atingir a magnetização de saturação (M_s). Uma vez que o campo é removido o material mantém uma magnetização remanente (M_r). [7,8,37-39]. A competição entre a energia térmica e a energia de troca faz com que ordenamento ferromagnético seja dependente da temperatura, de modo que, quando o material ultrapassar a temperatura de Curie, há uma transição do estado ferromagnético para o paramagnético [8, 39, 40].

A principal interação que descreve os sistemas ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos é a interação de troca que pode ser escrita pelo Hamiltoniano de Heisenberg:

$$H = -J_e \sum_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad \text{Eq. (3)}$$

na qual \vec{S}_i e \vec{S}_j são os momentos magnéticos em posições distintas, e J_e é a integral de troca (ou integral de Exchange), que determina o tipo de interação e sua intensidade. Quando J_e é positivo, os momentos se alinham paralelamente e o sistema é ferromagnético, enquanto J_e negativo implica em momentos magnéticos com alinhamento antiparalelo, característico de sistemas antiferromagnético ou ferrimagnético [8,16, 37,39].

A ordem antiferromagnética (figura 6-c) pode ser descrita como a sobreposição de duas redes ferromagnéticas alinhadas na mesma direção, mas em sentidos opostos, se compensando. Os materiais com esse ordenamento

magnético não possuem magnetização espontânea com campo magnético nulo. A temperatura de transição de fase antiferromagnética/paramagnética é denominada de temperatura de Néel [8,41-44]. A suscetibilidade antiferromagnética apresenta caráter anisotrópico, podendo ser decomposta em componentes perpendicular e paralela à orientação dos spins. Quando o campo magnético externo é aplicado perpendicularmente à direção dos momentos magnéticos, a suscetibilidade permanece aproximadamente constante abaixo da temperatura de Néel ($T < T_N$). Por outro lado, quando o campo é aplicado paralelamente aos spins, estes tendem a se alinhar parcialmente na direção do campo, resultando em uma suscetibilidade paralela dependente da temperatura [8,43,44].

No regime paramagnético ($T > T_N$), a suscetibilidade pode ser descrita pela lei de Curie-Weiss

$$\chi_{\parallel} = \frac{C}{T + \theta} \quad \text{Eq. (4)}$$

Os materiais ferrimagnéticos (Figura 6-d) apresentam uma ordem magnética antiparalela semelhante à observada nos sistemas antiferromagnéticos; entretanto, diferem destes por possuírem sub-redes magneticamente não equivalentes. Nessas sub-redes, os cátions ocupam sítios cristalográficos distintos e apresentam distribuições eletrônicas diferentes, o que resulta em momentos magnéticos de magnitudes desiguais. Como consequência, o alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos não se cancela completamente, dando origem a uma magnetização espontânea não nula mesmo na ausência de campo magnético externo. Quando submetidos a um campo magnético externo, os materiais ferrimagnéticos exibem elevada suscetibilidade magnética, associada à reorientação dos domínios magnéticos na direção e sentido do campo, podendo ser descrita pela relação apresentada pela equação de Curie-Weiss modificada [8,37,40-44]:

$$\chi = \frac{C}{T - \left(\frac{C}{\chi_0}\right)} \quad \text{Eq. (5)}$$

Na qual χ_0 representa a suscetibilidade magnética intrínseca de referência, que reflete o efeito das interações de troca entre as sub-redes magnéticas a partir da extrapolação linear de $\frac{1}{\chi}$ em função da temperatura da

fase magnética. Isso permite introduzir na equação de Curie–Weiss utilizada para descrever a susceptibilidade antiferromagnética a temperatura característica $\theta = -\frac{C}{\chi_0}$.

Por fim, quando a curva de magnetização por campo magnético (MxH) não forma histerese magnética, resultando em comportamento linear no regime de baixos campos magnéticos aplicados, o material pode ser classificado como paramagnético ou diamagnético. Vale destacar que materiais antiferromagnéticos abaixo da temperatura de Néel ($T < T_N$), também apresentam comportamento linear, sem histerese em baixos campos, o que pode levar à ambiguidade. Nesses casos, a diferenciação requer análise da dependência com a temperatura ou medições em campos mais elevados. Para baixo campo aplicado as curvas com inclinação positiva indicam suscetibilidade positiva, característica do paramagnetismo, que tem seus momentos magnéticos alinhado ao campo aplicado voltando a ser desorganizados na ausência do campo. Enquanto inclinações negativas estão associadas ao diamagnetismo, observado em materiais sem momento magnético permanente, nos quais a magnetização induzida se opõe ao campo aplicado e desaparece na ausência deste [8,41]. Assim, pode-se representar a magnetização proporcional ao campo na forma:

$$M = \chi H \quad \text{Eq. (6)}$$

na qual χ é a suscetibilidade responsável por representar a ordem magnética do material e está diretamente relacionada a permeabilidade magnética (μ) do material por:

$$\chi = \frac{\mu}{\mu_0} - 1 \quad \text{Eq. (7)}$$

É importante destacar que o diamagnetismo é uma resposta magnética que todos os materiais, embora na maioria dos casos sua contribuição é mascarada por outros efeitos mais intensos. Esse comportamento origina-se da alteração induzida pelo campo magnético externo no momento orbital dos elétrons, que gera uma magnetização oposta ao campo aplicado e está associado a tendência das cargas elétricas protegerem o interior de um corpo contra um campo externo, por isso é possível dizer que os diamagnetos tem a tendência de repelir o campo magnético [8,41, 23], de forma análoga a Lei de

Lenz, que gera uma corrente induzida oposta a variação do fluxo. Contudo, a suscetibilidade diamagnética é um fenômeno quântico e apresenta valores negativos e pequenos e é praticamente independente da temperatura [7,43,44]

Em sistemas nanométricos, quando o tamanho das partículas é inferior ao tamanho crítico de domínio único, ocorre o fenômeno do superparamagnetismo. Nesse regime, em analogia ao paramagnetismo descrito por Bean e Livingston, as partículas nanométricas comportam-se como monodomínios magnéticos não interagentes, apresentam facilidade de magnetização em determinado sentido na presença de campo magnético externo, porém uma vez que o campo é retirado, o material não apresenta magnetização remanente. Esse comportamento ocorre, pois, os monodomínios magnéticos são a forma menos energética de materiais nanométricos encontram de se agrupar, uma vez que a formação das paredes de Bloch não é favorecida energeticamente devido ao tamanho das partículas nanométricas [7,8,39,44].

Um aspecto fundamental para a compreensão do superparamagnetismo reside na própria origem quântica do magnetismo, que decorre da combinação entre o princípio de exclusão de Pauli e as interações elétron-elétron descritas pelo termo coulombiano do potencial eletrônico. Abaixo de um diâmetro crítico (D_c), característico de cada material, as partículas deixam de se comportar como sistemas multidomínio e passam a apresentar uma organização magnética do tipo monodomínio, frequentemente descrita como um macrospin. Como não há formação de paredes de domínio as variações da magnetização ocorrem predominantemente por meio da rotação coerente de todos os momentos magnéticos atômicos. As partículas monodomínio possuem alto momento magnético total, definido por [8,45]:

$$\mu = V \cdot M_s \quad \text{Eq. (8)}$$

na qual V é o volume da nanopartícula, M_s a magnetização de saturação do material e μ o momento magnético total desprezando os efeitos de superfície.

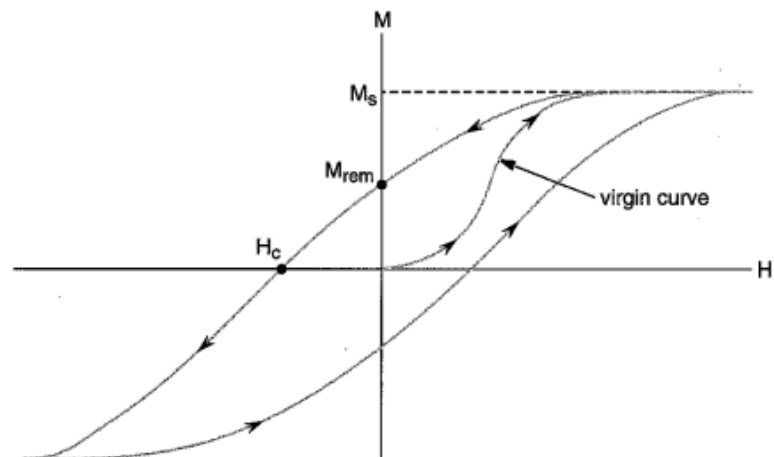
A performance do material formado por nanopartículas magnéticas depende da organização espacial e grau de dispersão dessas nanopartículas, uma vez que a proximidade entre as partículas intensifica as interações magnéticas e altera significativamente a resposta coletiva do sistema. As contribuições magnéticas em materiais policristalinos são divididas em intragrão, associada às propriedades internas de cada grão, e intergrão, relacionada às

interações entre grãos, incluindo efeitos de contornos, defeitos e acoplamentos magnéticos. Em sistemas de nanopartículas incorporadas a matrizes rígidas, como polímeros, o momento magnético tende a alinhar-se ao longo do eixo fácil de magnetização o , definido pela anisotropia magnetocristalina (ou, dependendo do sistema, pela anisotropia de forma), correspondente à direção energeticamente mais favorável para a magnetização [7,8].

Quando há a associação das partículas em aglomerados nanométricos, o comportamento magnético, se difere da tradicional interação de troca que é de curto alcance e dominante no interior dos grãos (intragrão). Nesse regime, o comportamento magnético coletivo é governado pela interação intergrão entre os aglomerados nanométricos, sendo mediado pela natureza dipolar. Além disso, os nanoaglomerados são influenciados pelas modificações eletrônicas e estruturais na superfície da partícula, o que pode reduzir a intensidade das interações de troca e aumentar a frustração magnética, levando à formação de uma estrutura de spins não colineares, isto é spin canting. [45]

O comportamento ferromagnético e ferrimagnético é evidenciado pela presença de um loop de histerese, conforme ilustrado na Figura 7. Esse ciclo resulta da movimentação das paredes de domínio durante a magnetização e desmagnetização do material. De maneira geral, o loop de histerese se inicia pela aplicação de um campo magnético que reordena as paredes dos domínios magnéticos até a magnetização de saturação (M_s) por uma curva irreversível, chamada de curva virgem. A curva se torna horizontal uma vez que a magnetização de saturação é alcançada. Quando o campo magnético é reduzido, a magnetização diminui até alcançar a magnetização remanente (M_r), na qual não há presença de campo magnético, mas existe ordem magnética. Ao se aplicar um campo de sentido contrário a magnetização remanente diminui, até que não exista mais alinhamento dos domínios magnéticos. O campo que leva a esse estado é denominado de campo coercivo ou coercitivo (H_c). Se o campo continuar a ser diminuído, a magnetização negativa aumenta, até que se alcance a saturação novamente. O processo segue até que o campo chegue ao seu primeiro valor máximo (M_s) fechando a curva de histerese. Caso o campo que está sendo aplicado no material for bruscamente retirado, passa a ocorrer o processo de relaxação magnética, na qual os momentos magnéticos são rapidamente desorganizados [7,8,37, 40].

Figura 8: Histerese ferromagnética e ferrimagnética detalhada



Fonte 8: Retirado de [40]

Vale destacar, ainda, que a curva de histerese é uma característica intrínseca de cada material magnético, refletindo sua resposta específica aos processos de magnetização e desmagnetização. Nesse contexto, a área interna do ciclo de histerese está diretamente associada à perda de energia durante esses processos, sendo um parâmetro fundamental para a avaliação do desempenho do material em aplicações práticas [8,37,40]. Além disso, embora a magnetização de saturação constitua uma propriedade intrínseca do composto, a magnetização remanente depende fortemente das condições de preparação do material, isto é, de sua história magnética e térmica, incluindo fatores como tratamentos térmicos, taxa de resfriamento e aplicação prévia de campos magnéticos.

Além disso, é importante considerar que as características da curva de histerese determinam as possíveis aplicações tecnológicas dos materiais ferromagnéticos. Quando é necessário que o campo coercivo e a magnetização sejam altos, isto é, quando há necessidade de dificultar a magnetização ou desmagnetização, como em ímãs permanentes, os materiais são chamados de ferromagnéticos duros. Em contrapartida, ferromagnetos moles apresentam baixa coercividade e baixa magnetização remanente, favorecendo aplicações que requerem facilidade no processo de magnetização e desmagnetização, com mínimas perdas energéticas. Esses materiais precisam ser altamente

permeáveis, conseqüentemente possuem uma curva de histerese estreita diminuindo a perda de energia e justificando a baixa magnetização remanente [7,8,37–40].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Síntese das amostras

A síntese do nitreto de carbono grafitico foi realizada pelos colaboradores do Laboratório em Nanotecnologia e Biotecnologia do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (NANOBIODQ/UFSCar) por duas rotas de síntese diferentes: PCN e Na-PHI baseada no trabalho de Silva et al [46]. Na primeira, 60 g de Na-PHI foi adicionada a um cadinho de porcelana e inserido no forno, que é aquecido até 600 °C com taxa de aquecimento 2,3 °C/min e mantido por 4hs. Em seguida o PCN é resfriado formando um sólido de coloração amarelo-clara. Na segunda, uma mistura de 10 g de Na-PHI com 100 g de cloreto de sódio foi moído por 5 min e frequência de 25 rpm/s. A mistura sólida é transferida para um cadinho de porcelana e aquecida até 600 °C sob fluxo de nitrogênio (5 L/min) com taxa de aquecimento de 2,3 °C/min e permanecendo a 600 °C por 4 h. Após o resfriamento o Na-PHI é lavado com 1 litro de água deionizada a 90°C por 2h. Em seguida foi centrifugado a 9000 rpm por 5 min, lavado com água deionizada e seco em estufa a vácuo (10 mbar) a 60 °C durante a noite.

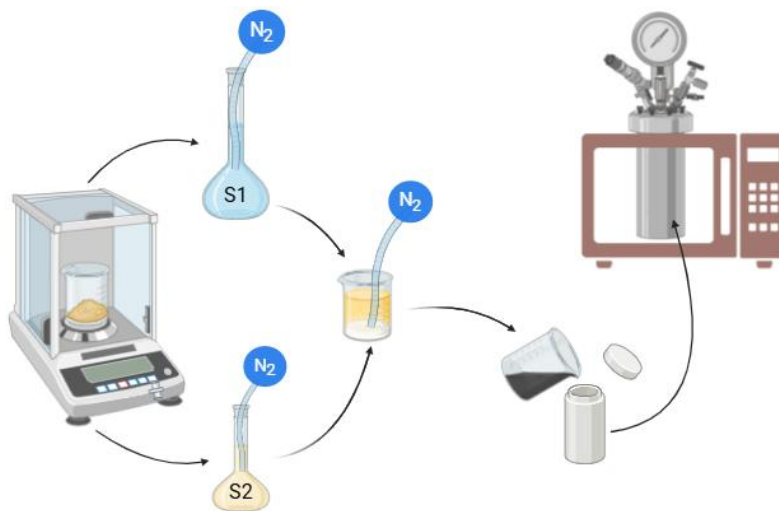
Em posse dos pós de nitreto de carbono grafitico, os demais procedimentos foram realizados pela autora do trabalho. A produção da magnetita, foi realizada baseando-se na técnica de co-precipitação descrita pelo trabalho de Apesteguy et al [42]. O procedimento se inicia ao calcular e pesar as quantidades dos precursores e agentes oxidantes de magnetita a partir das concentrações descrita a seguir:

- **Solução 1 (S1):** KNO_3 – Concentração 0.022 M. KOH – Concentração 0.15 M. Ambos completamente dissolvidos em 540ml de água destilada (na condição de borbulhamento de N_2) durante 15 min em temperatura ambiente.
- **Solução 2 (S2):** $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – Concentração 0.27 M. Dissolvido em 54

ml de água destilada e H_2SO_4 com concentração de 2M (6 ml) no borbulhamento de N_2 por 15 min a temperatura ambiente.

Em seguida, a solução 2 é lentamente adicionada à solução 1, sob agitação mecânica e borbulhamento em atmosfera de nitrogênio por 15 minutos, a temperatura ambiente. Porém algumas adaptações do processo de referência descrito acima foram realizadas: A adição da solução 2 em 1 se deu na presença do nitreto de carbono gráfico sendo avolumada para 80 ml com água destilada na condição de borbulhamento de N_2 por 15 min em temperatura ambiente. O procedimento está ilustrado na figura abaixo.

Figura 9: Esquema do processo de síntese do composto $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Inicialmente, realiza-se a pesagem dos reagentes para a preparação das soluções S1 e S2. Em seguida, essas soluções são misturadas aos pós previamente sintetizados de nitreto de carbono gráfico sob atmosfera inerte de nitrogênio (N_2). O material obtido é transferido para um cadinho, o qual é então inserido no reator para o tratamento térmico por aquecimento em micro-ondas.



Fonte 9: A autora

Os compostos $(1-x) \text{g-C}_3\text{N}_4/(x) \text{Fe}_3\text{O}_4$ com $x = 0,01; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30$ e $0,40$ com 1%, 5%, 10%, 20%, 30% e 40% de magnetita respectivamente são colocados em cadinho de porcelana que em seguida é adicionado ao reator autoclave. O reator é inserido no micro-ondas aquecido a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos, com uma pressão média de 3 kgf/cm^3 , como mostrado na Figura 9, com resfriamento em temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram lavadas

por três vezes com uma mistura de isopropanol/ água (50:50) e centrifugadas a 9000 rpm por 10 minutos. Finalmente, o pó foi colocado para secar em forno a 80 °C por 24 horas seguido por um resfriamento lento até temperatura ambiente dentro do forno desligado.

Após a síntese, os materiais obtidos foram divididos em duas porções. Uma parte permaneceu em forma de pó fino, utilizada tanto para as análises estruturais e morfológicas (DRX e MEV) quanto para as medições magnéticas por VSM. A outra parte foi prensada em discos e empregada exclusivamente nas medições magnéticas, também realizadas por VSM. Essa abordagem permitiu não apenas avaliar a magnetização das amostras em diferentes formas físicas, mas também possibilitou a comparação direta entre a resposta magnética do pó e do material prensado, oferecendo uma visão mais completa do comportamento magnético dos compósitos.

As amostras foram prensadas uniaxialmente em prensa manual com uma tonelada, por 30 segundos, com pastilhador metálico de aço inox de 1 cm de diâmetro. Resultando em amostras com 1 cm de diâmetro e espessura de aproximadamente 1mm prensadas a 125 MPa.

3.2. Caracterizações Estruturais

3.2.1. Difração de raios-x

A análise estrutural dos materiais foi realizada por difração de raios X (DRX), empregando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), na faixa de 2θ de 10° a 80°, com passo de 0,02° e tempo de contagem total de 15 minutos por varredura. Essa técnica é fundamental para a identificação das fases cristalinas presentes no material policristalino, permitindo verificar a formação do g-C₃N₄ e a presença das fases correspondentes ao Fe₃O₄, bem como possíveis impurezas ou subprodutos da síntese. Além disso, a partir dos difratogramas obtidos, foi analisada a cristalinidade relativa, a largura dos picos de difração e, conseqüentemente, estimar o tamanho médio de cristalito por meio da equação de Scherrer. Esse conjunto de informações foi essencial para correlacionar as características estruturais dos compósitos preparados com suas propriedades

magnéticas e funcionais.

3.2.2. Microscopia Eletrônica

A caracterização morfológica e microestrutural dos compósitos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o equipamento Magellan 400L (FEI), disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar. Para a preparação das amostras, pequenas quantidades dos pós obtidos foram previamente dispersas em água destilada sob agitação ultrassônica, de modo a favorecer a separação das partículas e evitar aglomerações. Em seguida, uma gota da suspensão foi depositada sobre o suporte apropriado e seca à temperatura ambiente antes da análise. Essa técnica possibilitou a obtenção de imagens de alta resolução da superfície dos materiais, permitindo avaliar a morfologia, a distribuição e o tamanho médio dos grãos, bem como a homogeneidade das partículas no compósito. Além disso, por meio do acoplamento com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), foi realizada uma análise química elementar, fornecendo informações qualitativas e semi-quantitativas sobre a composição dos materiais sintetizados. Esses resultados são fundamentais para correlacionar a estrutura e a distribuição das nanopartículas de Fe_3O_4 na matriz de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ com as propriedades físicas e magnéticas observadas.

3.3. Caracterização magnética

As caracterizações magnéticas das amostras foram realizadas pela técnica de magnetometria de amostra vibrante (VSM), utilizando o equipamento modelo 4500, fabricado pela EG&G Princeton Applied Research (Figura 10). O sistema é composto pelo cabeçote do VSM acoplado a um eletroímã de cobre, cujo funcionamento é controlado por software desenvolvido pelo Grupo de Supercondutividade e Magnetismo (GSM) do DF-UFSCar. Durante as medidas, o canudo que continha a amostra foi submetido a vibração perpendicular ao campo magnético externo, enquanto o eletroímã variava ciclicamente entre +10 kOe a -10 kOe. A magnetização da amostra, sob a ação do campo aplicado, gera uma tensão nas bobinas detectoras do equipamento, permitindo a medida do momento magnético. Os dados obtidos foram normalizados pela massa das

amostras.

As curvas de magnetização obtidas nessa faixa de campo permitiram a construção de curvas de $M \times H$ e dos loops de histerese, a partir dos quais foram determinados parâmetros magnéticos fundamentais, tais como a magnetização de saturação (M_s), a magnetização remanente (M_r) e o campo coercivo (H_c).

As amostras, previamente prensadas em forma de discos, foram analisadas em duas orientações distintas — paralela e perpendicular ao campo magnético aplicado — com o objetivo de investigar a presença de possíveis efeitos anisotrópicos.

Figura 10: VSM



Fonte 10: A autora

4. RESULTADOS

4.1. Resultado da síntese dos materiais

A síntese dos compósitos de nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) contendo diferentes porcentagens de magnetita (Fe_3O_4) resultou em materiais com morfologias, colorações e propriedades magnéticas distintas, mostrando a influência direta da quantidade de fase magnética incorporada à matriz

semicondutora. As amostras $(1-x)$ g-C₃N₄/(x) Fe₃O₄ com $x= 0,01; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30$ e $0,40$ de PCN serão nomeadas respectivamente U1, U2, U3, U4, U5 e U6, os compósitos de Na-PHI com as mesmas frações de magnetita serão referidos respectivamente por M1, M2, M3, M4, M5, M6. Quando referenciar-se as amostras prensadas será adicionado um **p** frente ao número como exibido no quadro abaixo que sintetiza essas informações.

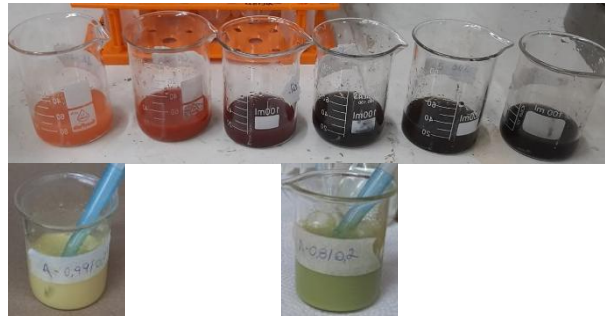
Quadro 1 - Nomenclatura das amostras separadas por método de síntese

	PCN	PCN prensada	Na-PHI	Na-PHI prensada
1% Fe ₃ O ₄	U1	U1p	M1	M1p
5% Fe ₃ O ₄	U2	U2p	M2	M2p
10% Fe ₃ O ₄	U3	U3p	M3	M3p
20% Fe ₃ O ₄	U4	U4p	M4	M4p
30% Fe ₃ O ₄	U5	U5p	M5	M5p
40% Fe ₃ O ₄	U6	U6p	M6	M6p

Fonte: 1 A autora

Visualmente, como exibido na Figura 11, observou-se uma transição gradual da coloração amarela típica do g-C₃N₄ puro para tons esverdeados, verde acinzentado a preto intenso à medida que a fração de Fe₃O₄ aumentava em relação ao nitreto de carbono PCN. Para o Na-PHI à medida que a porcentagem de magnetita aumentava o tom amarelo do g-C₃N₄ dava espaço para tons alaranjado, vermelho e roxo, que se acinzentaram até alcançarem o e preto intenso da magnetita para amostras de 40% de Fe₃O₄. Essa mudança cromática indica a incorporação efetiva da magnetita na matriz de nitreto de carbono grafítico.

Figura 11: Transição de coloração para as amostras a) de Na-PHI de 1% a 40% de magnetita, b) de PCN apenas as amostras com 1% e 20% de magnetita



Fonte 11: A autora

4.1.1. Difração de raio-X

A análise dos difratogramas de raios-X dos materiais sintetizados apresentados nas figuras 12 e 13 para as rotas sintéticas Na-PHI e PCN de nitreto de carbono grafitico, respectivamente, confirmam a presença da matriz de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e das nanopartículas de Fe_3O_4 , em ambos os métodos de síntese. Contudo, para as amostras sintetizadas via Na-PHI seja possível encontrar a presença de hematita em maior quantidade do que naquelas sintetizadas por PCN.

Figura 12: Difratograma das amostras em pó sintetizadas pela rota sintética Na-PHI (M1 a M6). Os picos indexados em roxo são referentes ao nitreto de carbono grafitico, os laranjas são da magnetita e os cinzas são referentes a hematita

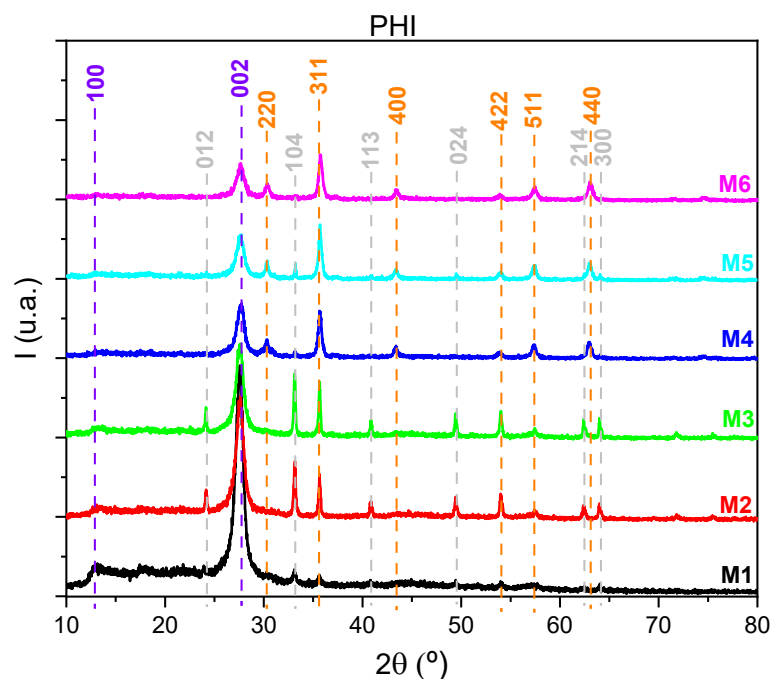
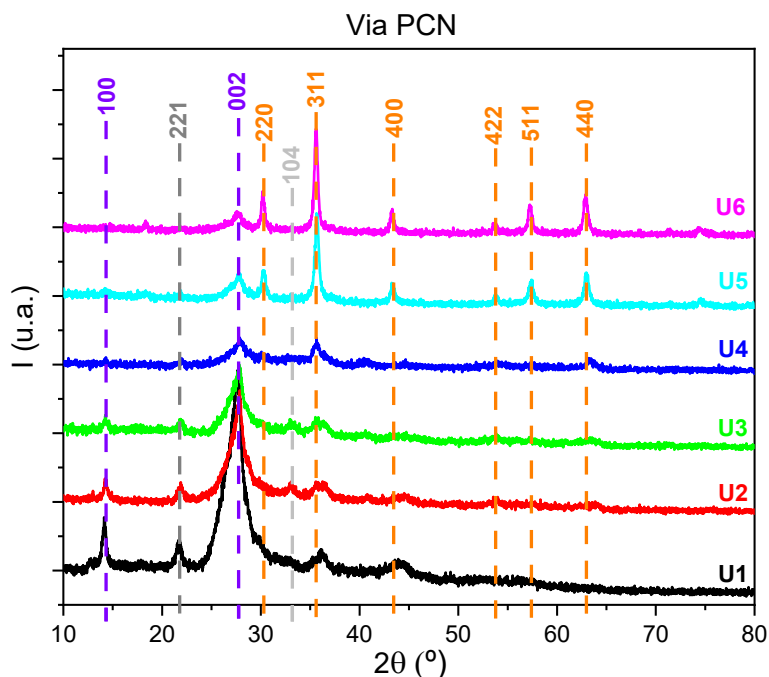


Figura 13: Difratoograma das amostras em pó sintetizadas pela rota sintética PCN (U1 a U6). Os picos indexados em roxo são referentes ao nitreto de carbono grafítico, os laranjas são da magnetita e os cinzas são referentes a hematita



Para a fase de Fe_3O_4 , os difratogramas mostram claramente as reflexões características de sua estrutura cúbica de espinélio invertido — os planos encontrados são: (220) em $\sim 30,4^\circ$, (311) em $\sim 35,8^\circ$ sendo o plano de difração principal da magnetita presente para todas as composições, aumentando sua intensidade com o aumento de magnetita, como esperado, o (400) em $\sim 43,5^\circ$, (422) em $\sim 54^\circ$, (511) em $\sim 57,5^\circ$ e (440) em $\sim 63,2^\circ$. Esses picos estão em acordo com o padrão ICSD 029129, típico de Fe_3O_4 . O pequeno deslocamento desses picos para menores ângulos (2θ) foi mais evidente nas amostras de PCN, o que sugere a introdução de aumento na distância interplanar na rede cristalina [47]. As especificações da magnetita são, grupo espacial $Fd\bar{3}m$ com estrutura cúbica de espinélio invertido com parâmetro de rede: $a = b = c = 8,39 \text{ \AA}$.

No caso do $g\text{-C}_3\text{N}_4$, ambos difratogramas exibem o pico principal intenso em $2\theta \approx 27,3\text{--}27,5^\circ$, correspondente ao plano (002), que representa o empilhamento interplanar dos sistemas aromáticos conjugados das folhas, caracterizando o espaçamento interplanar do $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Quanto ao outro pico característico relativamente fraco em aproximadamente $2\theta \approx 13,1^\circ$, que é atribuído ao plano (100) e representa o empacotamento intraplanar das unidades

heptazinas, isto é, correspondente aos segmentos aromáticos, esse pico está presente nas amostras com menores porcentagens de magnetita, sendo elas U1, U2, U3 e M1. O pico $27,5^\circ$ referente ao plano de Miller (002) é amplo e nítido para todos os compósitos estudados, indicando alta cristalinidade e estrutura atômica altamente ordenada. [48,49]. O nitreto de carbono gráfico apresenta estrutura lamelar pseudo-hexagonal, com parâmetro de rede $a = 6,8 \text{ \AA}$.

Foi encontrada ainda a presença de hematita padrão ICSD 022505 em todas as amostras estudadas, especialmente naquelas que o nitreto de carbono gráfico foi sintetizado por Na-PHI. Enquanto as amostras sintetizadas por PCN tiveram apenas um plano cristalográfico de hematita (104) em $\sim 33,2^\circ$, presentes nas amostras U1, U2 e U3, presentes também em M1, M2, M3, M4 e M5 as amostras sintetizadas por Na-PHI também tiveram outros planos difratados, sendo eles: (012) em $\sim 24,1^\circ$ em M1, M2 e M3; já para M2 e M3 encontramos os planos (113) $\sim 40,9^\circ$; (024) em $\sim 49,4^\circ$ e (300) $\sim 64^\circ$. Demonstrando alta formação de fase secundária nas amostras de Na-PHI com 1%, 5% e 10% de magnetita o que impacta diretamente na resposta magnética dos compósitos.

Essas identificações permitem concluir que ambas as fases foram incorporadas com sucesso no compósito. A distinção clara das reflexões do g- C_3N_4 e da Fe_3O_4 permite ainda avaliar o grau de cristalização, o empacotamento das camadas do g- C_3N_4 e a presença da magnetita na matriz, para todas as amostras. Os compostos preparados pela via sintética Na-PHI formaram estruturas de nitreto de carbono gráfico organizados e estáveis com picos alongados com pequena largura a meia altura e bem localizados, o que leva a concluir que as estruturas de heptazinas foram formadas com sucesso. Mas para as amostras preparadas pela via sintética PCN encontra-se o plano de Miller (100) que é característico do g- C_3N_4 presente apenas para baixa concentração de magnetita isso indica que as amostras U4, U5 e U6 possuem baixa condensação dos grupos heptazínicos, favorecendo a formação de estruturas triazinas possibilitando a existência de baixo empilhamento lamelar, maior densidade de defeitos e vacâncias ou ainda presença de estruturas semi-polinizadas. Esse comportamento leva a formação de um nitreto de carbono menos cristalino e mais poroso. Nesse contexto, os poros estão associados à

desordem estrutural, falhas no empilhamento das camadas e lacunas na rede, podendo incluir micro e mesoporos. Essas regiões porosas aumentam a área superficial específica do material e atuam como sítios de ancoragem para as nanopartículas de magnetita, facilitando sua incorporação e dispersão na matriz. Como consequência, observa-se maior intensidade dos picos de magnetita nos difratogramas de PCN quando comparado ao difratograma Na-PHI.

Com base nos difratogramas apresentados acima e utilizando a equação de Debye-Scherrer é possível calcular o tamanho médio do cristalito para as amostras de ambos os métodos de síntese. Essa relação expressa por:

$$d = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad \text{Eq. (9)}$$

Permite calcular o tamanho do domínio coerente de difração a partir do alargamento dos picos de difração dos raios-X difratados. Nessa expressão, d representa o tamanho médio do cristalito, o fator de forma adotado é 0,9, uma vez que o formato dos grãos não é bem definido, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (Cu K α , 1,5406 Å), β corresponde à largura à meia altura (FWHM) de cada pico correspondente ao ângulo de reflexão θ correspondente [50,51].

Os resultados obtidos foram sintetizados nos quadros a seguir, onde o tamanho médio do cristalito está exibido em nm e junto aos planos cristalinos. O quadro 2 expressa d para os compostos sintetizados a partir da PCN. O plano cristalino (002) possui tamanho médio do cristalito do nitreto de carbono grafítico crescendo com o aumento da fração da magnetita, tendo uma pequena baixa de crescimento em U3. Analogamente, a magnetita tem o tamanho médio de cristalito crescendo a partir de 10% de magnetita do plano (311), com menores valores em U1 e U3 e maior cristalito para U6.

Quadro 2: Tamanho de cristalito do nitreto de carbono grafítico no plano (002) e da magnetita no plano (311) para as amostras preparadas pela via sintética PCN.

PCN	(002)	(311)
U1	4,77 nm	4,81 nm

U2	5,68 nm	6,00 nm
U3	5,47 nm	4,81 nm
U4	7,37 nm	12,97 nm
U5	8,40 nm	18,61 nm
U6	12,96 nm	20,39 nm

O quadro 3 representa os tamanhos médios de cristalito para os compostos obtidos pela rota sintética Na-PHI, no qual o plano (002) referente ao nitreto de carbono grafítico possui tamanho médio de cristalito de 10 nm, com menor cristalito presente na amostra M4 com 20% de magnetita. Para o plano (311) referente a magnetita o tamanho médio de cristalito varia significativamente entre as amostras, com menores valores para M4 e M6 e maior valor para M3.

Quadro 3: Tamanho de cristalito do nitreto de carbono grafítico no plano (002) e da magnetita no plano (311) para as amostras obtidas pela via sintética Na-PHI.

Na-PHI	(002)	(311)
M1	10,76 nm	27,80 nm
M2	10,22 nm	34,75 nm
M3	9,74 nm	39,72 nm
M4	7,44 nm	20,85 nm
M5	10,49 nm	26,91 nm
M6	11,36 nm	20,85 nm

Esses resultados indicam que o método de síntese exerce influência direta sobre o grau de ordenamento estrutural e, conseqüentemente, sobre o tamanho dos cristalitos. Observou-se as amostras obtidas com PCN apresentando cristalitos menores com alargamento dos picos mais pronunciado, sugerindo menor grau de ordenamento e maior presença de defeitos estruturais, resultado da menor eficiência de condensação das unidades triazínicas [52]. As amostras de Na-PHI, por sua vez, exibiram cristalitos maiores e difratogramas com picos mais definidos.

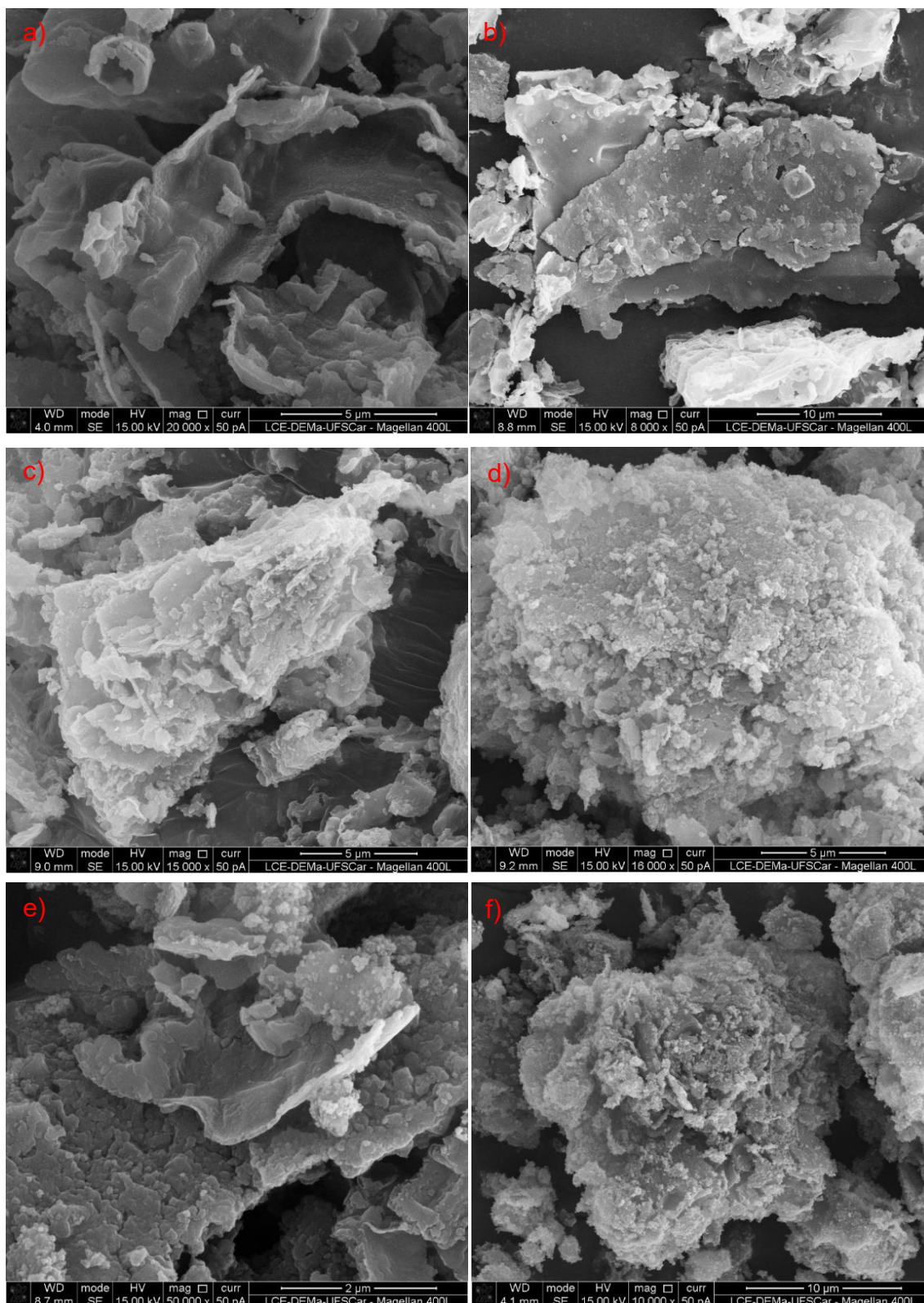
Assim, os valores obtidos pela equação de Scherrer representam uma

estimativa qualitativa da coerência cristalina e reforçam o caráter nanométrico e multifuncional do compósito g-C₃N₄/Fe₃O₄ sintetizado.

4.1.2. Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) evidenciam que as amostras de g-C₃N₄/Fe₃O₄ representadas nas figuras a seguir apresentam boa dispersão das partículas magnéticas sobre a matriz de nitreto de carbono grafítico. Observa-se que as partículas de Fe₃O₄ encontram-se bem distribuídas entre as folhas de g-C₃N₄, o que sugere forte interação entre as fases e favorece a formação de heteroestruturas estáveis. Essa morfologia é coerente com o comportamento esperado para materiais obtidos por síntese térmica, que tendem a originar folhas empilhadas e porosas de g-C₃N₄, nas quais as nanopartículas magnéticas podem se ancorar de modo uniforme [53].

Figura 14: MEV das amostras obtidas pela via sintética PCN: a)U1 com 1%, b)U2 com 5%, c)U3 com 10% d)U4 com 20%, e)U5 com 30% e f)U6 com 40% de magnetita



As imagens obtidas para as amostras de PCN revelaram o aspecto

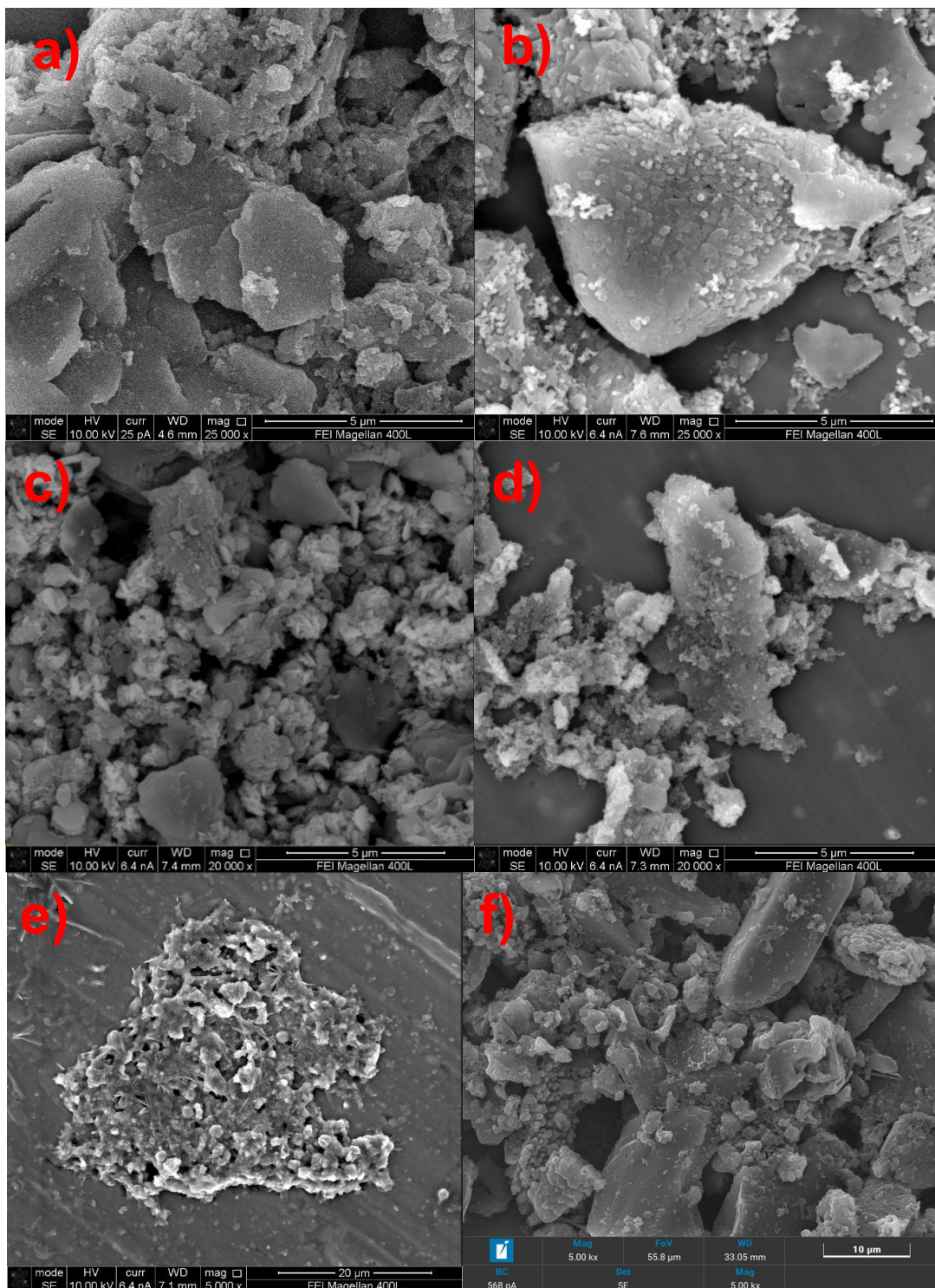
tridimensional dos nanocompósitos de nitreto de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) com magnetita (Fe_3O_4) em diferentes proporções, permitindo uma análise morfológica detalhada das superfícies. O $g\text{-C}_3\text{N}_4$ apresenta de forma geral estruturas volumosas de aspecto folhoso. Como pode ser visto na (figura 14- a), o compósito $0,99g\text{-C}_3\text{N}_4/0,01\text{Fe}_3\text{O}_4$ exibe o típico aspecto de folhas soltas com pontas enrugadas, típico do nitreto de carbono grafítico. Há pouca evidência de grãos de magnetita dispersos sobre a superfície, na Figura 14-b se encontra a amostra U2 com $0,95g\text{-C}_3\text{N}_4/0,05\text{Fe}_3\text{O}_4$ apresenta folhas de nitreto de carbono grafítico soltas sobrepostas, com poucas partículas de magnetita difusas na superfície das folhas com morfologia predominantemente elíptica ou esférica. A amostra U3 de $0,9g\text{-C}_3\text{N}_4/0,1\text{Fe}_3\text{O}_4$ exibida na imagem 14-c possui empilhamento folhoso desorganizado, iniciando a compactação das lamelas de nitreto de carbono grafítico, com porções de magnetita entre elas e na superfície das folhas, iniciando a alteração da morfologia da amostra. Com o aumento da concentração de magnetita o aspecto dos compósitos com $0,8g\text{-C}_3\text{N}_4/0,2\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $0,7g\text{-C}_3\text{N}_4/0,3\text{Fe}_3\text{O}_4$, representados respectivamente pelas (figuras 14- d, e) passam a exibir estruturas ainda mais volumosas apresentando folhas de carbono dobradas e sobrepostas, sugerindo ancoragem das nanopartículas magnéticas entre tais folhas. Nesses compósitos ficam evidentes os nanoaglomerados de magnetita com formato elíptico ancorados na estrutura do nitreto de carbono grafítico. Por fim, o compósito $0,6 g\text{-C}_3\text{N}_4/ 0,4 \text{Fe}_3\text{O}_4$ possui morfologia mais complexa mantendo as características citadas nas amostras com 20% e 30% de magnetita, porém com um efeito conhecido como “nanoflowers” que nada mais são do que flores nanométricas formadas pela compactação das lamelas e da presença de magnetita entre elas e na superfície dessas folhas. Uma nanoflor pode ser vista na (figura 14 – f) com diversos aglomerados de Fe_3O_4 espalhados por toda a estrutura do nitreto de carbono grafítico [43,54,55].

Segundo a literatura, a presença de um nanoflores de magnetita pode ser explicada pelo método de síntese empregado, os métodos de síntese química em meio aquoso, como coprecipitação, tendem a gerar nanopartículas menos monodispersas em comparação com métodos baseados em decomposição térmica; contudo, tais métodos apresentam a vantagem de permitir a obtenção

de nanopartículas em grande escala. Assim, a síntese química por meio aquoso empregada nesse trabalho favorece a auto-organização das nanopartículas de magnetita em estruturas hierarquizadas do tipo nanoflores com diâmetro médio de 10.000 nm, com três ordens de grandeza a mais do que os tamanhos médios de cristalito, para a mesma amostra, calculados a partir do DRX [55].

A Figura 15 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos compósitos de g-C₃N₄/Fe₃O₄ preparados a partir de Na-Phi como via de síntese do nitreto de carbono grafítico, nas quais é possível observar diferenças morfológicas entre os compósitos conforme a proporção de magnetita incorporada à matriz de nitreto de carbono grafítico.

Figura 15: MEV das amostras obtidas pela via sintética PCN: a)M1 com 1%, b)M2 com 5%, c)M3 com 10% d)M4 com 20%, e)M5 com 30% e f)M6 com 40% de magnetita



Na Figura 15-a da amostra M1 com 0,99g-C₃N₄/0,01Fe₃O₄, observa-se uma estrutura predominantemente lamelar, formada por folhas, características

do $g\text{-C}_3\text{N}_4$. A baixa quantidade de magnetita não altera significativamente a morfologia, e apenas pequenas partículas dispersas são visíveis sobre a matriz. A figura 15-b da amostra M2 com 5% de magnetita apresenta folhas mais largas e sobrepostas, com partículas finas de Fe_3O_4 ancoradas nas bordas e superfícies do nitreto de carbono. Essa incorporação discreta indica boa interação entre as fases sem perda da estrutura folhosa. Na figura c tem-se a amostra M3 de $0,9\text{g-C}_3\text{N}_4/0,1\text{Fe}_3\text{O}_4$, exibindo aumento de volume e a presença de regiões mais espessas, sugerindo um empilhamento mais intenso das folhas. Pequenos aglomerados de Fe_3O_4 começam a se tornar visíveis, indicando maior nucleação sobre a superfície das folhas. O compósito $0,8\text{g-C}_3\text{N}_4/0,2\text{Fe}_3\text{O}_4$ exibido na imagem d mostra uma textura mais irregular e compacta, com partículas esféricas de Fe_3O_4 dispersas entre as lamelas, o que sugere uma maior interação e ancoragem entre as fases inorgânica e polimérica. Na figura 15 e com 30% de magnetita, o aspecto da estrutura é espesso e heterogêneo, sugerindo a formação de uma grande folha com nanopartículas de Fe_3O_4 aglomeradas e bem distribuídas ao longo das lamelas. Por fim, na imagem f de $0,6\text{g-C}_3\text{N}_4/0,4\text{Fe}_3\text{O}_4$, observa-se um material mais denso, com diminuição das regiões lamelares livres e aumento dos aglomerados de Fe_3O_4 .

De forma geral, as micrografias das amostras sintetizadas por Na-PHI e PCN evidenciam que o aumento da concentração de magnetita induz uma transição gradual de uma morfologia lamelar para uma estrutura volumosa com folhas aglomeradas, demonstrando maior interação entre as partículas de Fe_3O_4 ancoradas nas estruturas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Os resultados de MEV corroboram os padrões observados na difração de raios X (DRX), confirmando a integração estrutural entre $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e Fe_3O_4 e a formação de um compósito estável. A distribuição homogênea da magnetita é um indicativo de interação eficiente entre as fases, aspecto essencial para o bom desempenho magnético e a estabilidade estrutural do material, conforme também relatado por [56].

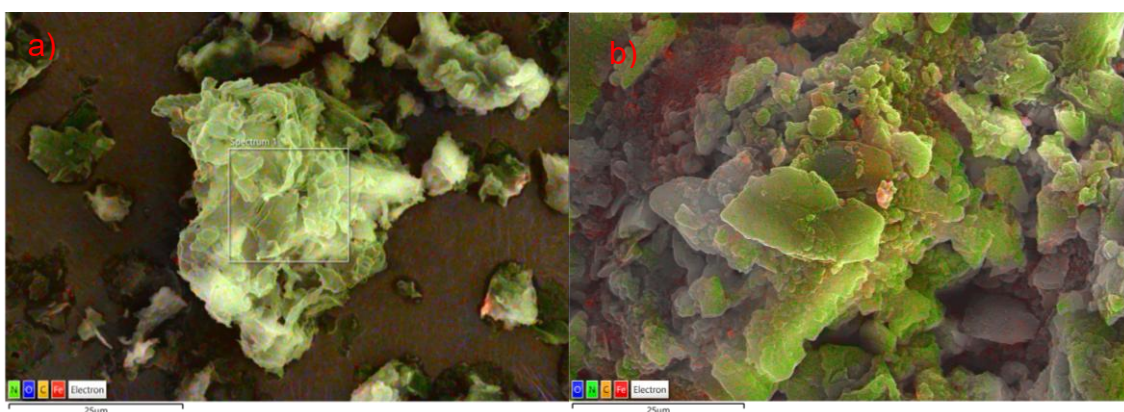
4.1.3. EDS

A seguir são apresentadas as espectroscopias de energia dispersiva (EDS) obtidos para amostras de nitreto de carbono grafitico com magnetita,

sintetizadas a partir de ambos os precursores empregados neste trabalho. Os mapeamentos revelam a presença dos elementos constituintes dos compósitos: carbono (C) e nitrogênio (N), associados à matriz de g-C₃N₄, bem como ferro (Fe) e oxigênio (O), atribuídos à fase magnética Fe₃O₄. A detecção desses elementos em todas as amostras confirma a incorporação efetiva da magnetita na matriz polimérica, com a presença do ferro se evidentemente se intensificando entre as amostras.

As amostras com 1% de magnetita são exibidas na figura 16 na qual as cores predominantes são referentes ao nitreto de carbono grafítico, sendo o verde referente ao nitrogênio e o amarelo ao carbono. Ambas as figuras (a e b) possuem pouca presença de ferro, evidenciada pelo vermelho, enquanto o oxigênio (azul) está associado ao ferro. A imagem 16-a) U1 mostra folhas volumosas de nitrogênio e carbono de alta dimensão (~37,6 μm) nas quais há pequenas partículas de ferro e oxigênio bem disperso na matriz sem a formação de nanoaglomerados. Enquanto a figura 16-b) M1 mostra folhas empilhadas de nitrogênio e carbono de dimensões variadas de dimensões consideravelmente menores do que U1, com a presença de ferro e oxigênio dispersos nas folhas, iniciando a formação de nanoaglomerados de magnetita.

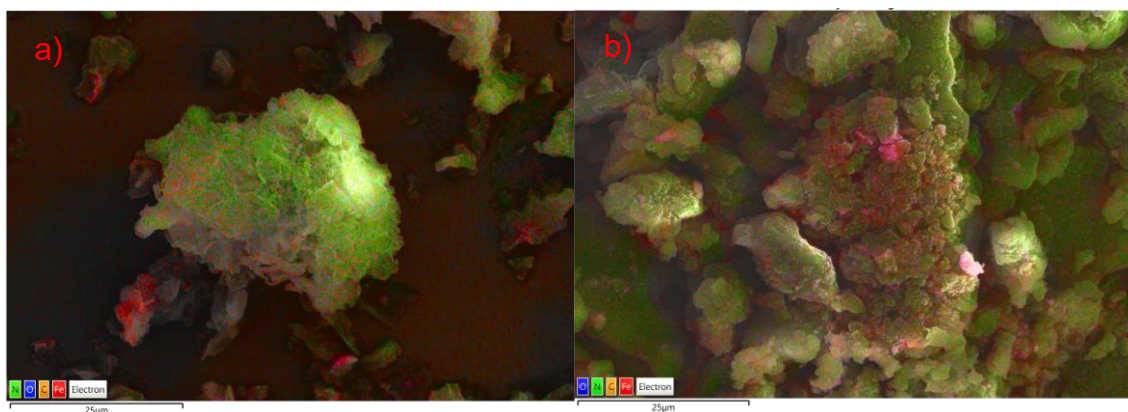
Figura 16: EDS das amostras com 1% de magnetita, a) U1 e b) M1. A cor verde corresponde ao nitrogênio, azul ao oxigênio, amarelo ao carbono e vermelho ao ferro.



As amostras de 5% de magnetita são exibidas na Figura 17 onde predominam as cores verde do nitrogênio e o amarelo do carbono referentes ao nitreto de carbono grafítico, com pouca presença das cores vermelhas e azul alusivo ao ferro e ao oxigênio respectivamente. Enquanto a figura 17-a) U2 mostra partícula análoga à folha amassada de nitreto de carbono grafítico

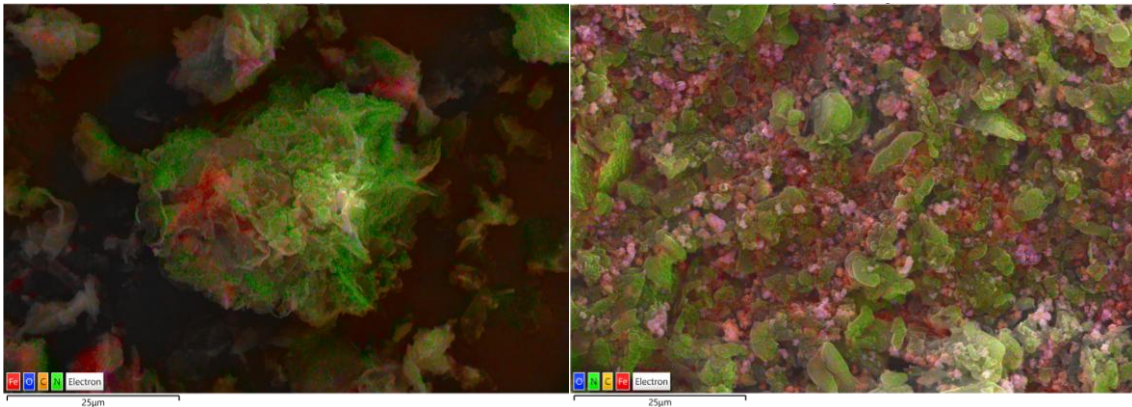
representada por nitrogênio (verde) e carbono (amarelo) também de dimensão elevada (\sim emu/g), porém menor do que U1 nas quais há pequenas partículas de ferro e oxigênio acoplados na superfície, há a formação de pequenos nanoaglomerados na superfície da matriz de nitreto de carbono. A figura 17-b) referente a M2 mostra folhas mais volumosas do que M1 de nitrogênio e carbono de dimensões variadas e consideravelmente menores do que U2, com a presença de ferro e oxigênio ancorados nas superfícies onde há a formação de diversos nanoaglomerados de magnetita dispersos nas partículas de g-C₃N₄.

Figura 17: EDS das amostras com 5% de magnetita, a) U2 e b) M2. A cor verde corresponde ao nitrogênio, azul ao oxigênio, amarelo ao carbono e vermelho ao ferro.



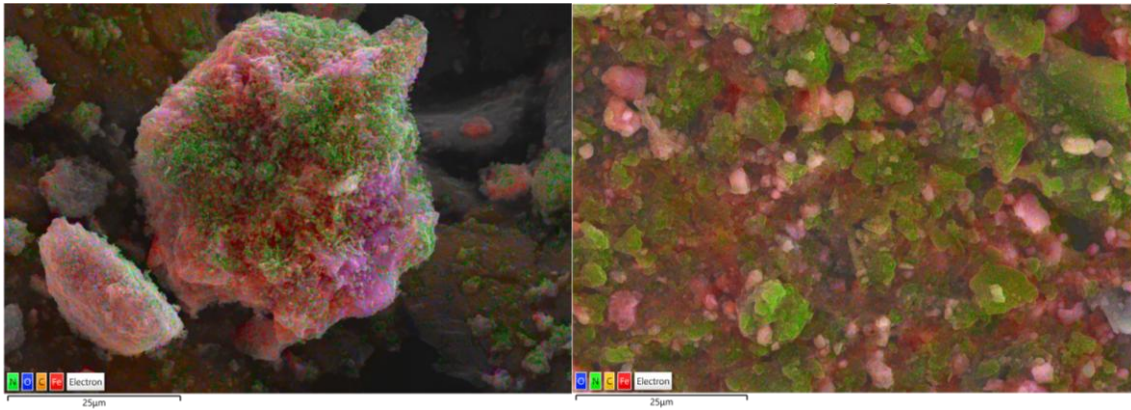
Na figura 18 são exibidas as amostras com 10% de magnetita nas quais a presença do ferro começa a ser mais evidente, especialmente para a amostra M3. Para a amostra M3 as partículas de ferro (vermelho) e oxigênio (azul) estão acopladas em toda a superfícies das folhas de baixas dimensões do g-C₃N₄, formando uma superfície toda magnética; enquanto os grãos maiores predominam o carbono (amarelo) e o nitrogênio (verde) de forma que o ferro continua disperso na superfície em menores quantidades. Já na amostra U3 (figura 17-a) as folhas de nitreto de carbono grafítico seguem com aspecto de folha amassada de maiores dimensões (\sim 37,3 μ m) quando comparado a M3, onde as folhas de nitreto de carbono grafítico possuem cerca de 5,8 μ m com o predomínio das cores verde do nitrogênio e o amarelo do carbono, com presença do ferro (vermelho) e do oxigênio (azul) formando nanoaglomerados acoplados a superfície folhosa do de g-C₃N₄0.

Figura 18: EDS das amostras com 10% de magnetita, a) U3 e b) M3. A cor verde corresponde ao nitrogênio, azul ao oxigênio, amarelo ao carbono e vermelho ferro.



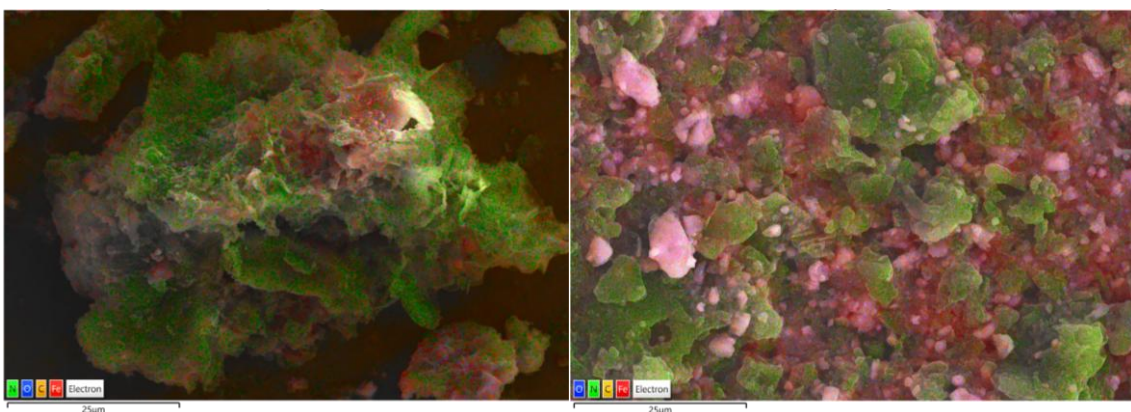
As figuras 19 mostram o mapeamento das amostras com 20% de magnetita, enquanto as imagens anteriores possuíam figuras majoritariamente verdes e amarelas, características do nitreto de carbono grafitico, as amostras U4 e M4 passam a ter predomínio da cor vermelha, relacionada à presença de magnetita. A figura 19-a mostra U4 uma folha volumosa de 44,4 µm predominado pelas nanopartículas de ferro acopladas à superfície, com pouca evidência de nitrogênio e carbono. Os demais grãos da imagem são menores, mas também possuem presença predominante do ferro na superfície das folhas. Já a figura 19-b mostra M4 com presença de partículas de dimensões consideravelmente menores que U4, há mais nanofolhas com nitrogênio eminente e as nanopartículas de ferro são predominantes em parte das folhas de menores dimensões.

Figura 19: EDS das amostras com 20% de magnetita, a) U4 e b) M4. A cor verde corresponde ao nitrogênio, azul ao oxigênio, amarelo ao carbono e vermelho ao ferro.



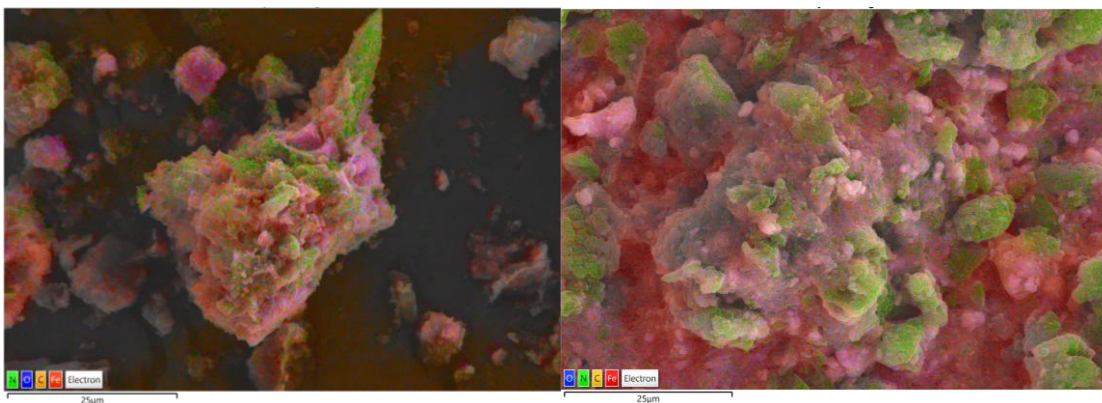
Na Figura 20 são exibidas as amostras com 30% de magnetita, U5 e M5, nas quais a presença do ferro (vermelho) e do oxigênio (azul) torna-se predominante na superfície dos compósitos. Enquanto as cores verde e amarelo associadas ao nitrogênio e ao carbono continuam presente, indicando a preservação da estrutura folhosa do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ na qual o elevado teor de magnetita foi incorporado superficialmente. Para amostra U5, observa-se a formação de aglomerados volumosos de ferro sobre as folhas de nitrogênio e carbono e ao que tudo indica entre as folhas do nitreto de carbono grafítico, sugerindo que a fase magnética começa a dominar a superfície do material, estando presente inclusive entre as folhas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ que se avolumam. Na amostra M5 observa-se um recobrimento expressivo das folhas de nitreto de carbono grafítico por partículas de ferro, indicando uma distribuição contínua da magnetita ao longo da superfície. As regiões correspondentes permanecem visíveis, porém com menor destaque, sugerindo que a fase magnética passa a dominar a morfologia superficial do material.

Figura 20: EDS das amostras com 30% de magnetita, a) U5 e b) M5. A cor verde corresponde ao nitrogênio, azul ao oxigênio, amarelo ao carbono e vermelho ao ferro.



Na Figura 21 são apresentadas as amostras com 40% de magnetita, U6 e M6, nas quais a presença do ferro (vermelho) e do oxigênio (azul) passa a dominar de forma marcante toda a área analisada. Na amostra U6, pode-se ver partículas mais volumosas do que em M6, com elevada concentração de ferro e oxigênio distribuídos na superfície das amostras e entre as lamelas que estão sobrepostas, indicando distribuição mais heterogênea, com aglomerados magnéticos bem definidos sobre as folhas de nitreto de carbono grafitico. O carbono e nitrogênio ainda permanecem visíveis em determinadas regiões, sugerindo que, mesmo com 40% de magnetita, parte da estrutura do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ainda pode ser visualizada. Na amostra M6 observa-se um recobrimento quase completo da superfície das partículas por magnetita, com intensa sobreposição da cor vermelha associada à fase magnética, resultando em uma superfície altamente magnética, uma vez que o material possui aglomerados de nitreto de carbono grafitico menos volumosos, ainda é possível distinguir as folhas de carbono e nitrogênio. Esses comportamentos indicam elevado grau de incorporação da magnetita à matriz do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ em ambas as amostras.

Figura 21: EDS das amostras com 40% de magnetita, a) U6 e b) M6. A cor verde corresponde ao nitrogênio, azul ao oxigênio, amarelo ao carbono e vermelho ao ferro.



Assim, pode-se concluir que a incorporação da magnetita ao nitreto de carbono grafitico se deu de forma efetiva para todas as amostras. Para menores quantidades de magnetita (1% e 5%) há pouca presença de ferro visível, enquanto acima de 10% já se tem uma boa distribuição de magnetita sobre as superfícies das amostras. O Na-PHI possui partículas com dimensões consideravelmente menores de nitreto de carbono grafitico do que o PCN, assim há uma distribuição mais homogênea das nanopartículas de magnetita

acopladas à matriz o g-C₃N₄, enquanto o PCN forma aglomerados micrométricos onde as partículas de magnetita formam nanoaglomerados magnéticos acoplados a superfície das folhas.

4.2. MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

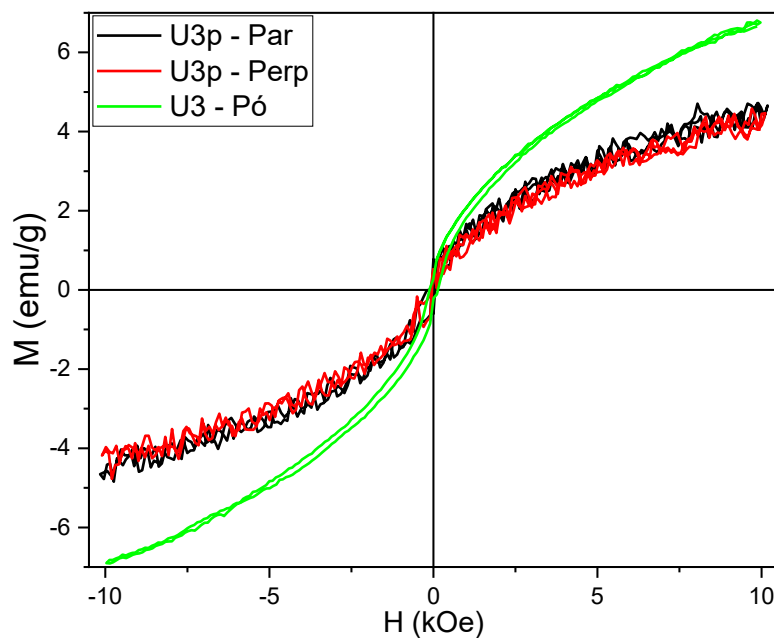
Nessa seção serão apresentados e comparados os resultados das medidas de magnetização nas amostras em pó e pastilhadas no sentido paralelo e perpendicular ao campo magnético aplicado. As medidas magnéticas realizadas no compósito g-C₃N₄/Fe₃O₄ revelam a influência significativa da compactação das amostras nas propriedades de magnetização. Também será comparada a via de síntese do nitreto de carbono grafitico sendo PCN ou Na-PHI nas propriedades de magnetização. De maneira geral as curvas de histerese obtidas mostram que o compósito tem magnetismo fortemente dependente das nanopartículas de magnetita, devido as características não magnética da matriz de nitreto de carbono grafitico.

4.2.1. Amostras de PCN

As amostras em pó e pastilhadas com 10% de magnetita (0,9g-C₃N₄/0,1Fe₃O₄), são apresentadas na figura 22. A amostra em pó U3 apresenta uma histerese estreita, característica de materiais superparamagnéticos. Embora o tamanho médio de cristalito seja semelhante ao observado para 1% de magnetita (4,81 nm) esse comportamento é consistente com a maior quantidade de nanopartículas magnéticas no compósito. As medidas realizadas nas direções paralela e perpendicular campo magnético externo aplicado, também possuem comportamento típico do superparamagnetismo, sem magnetização remanente ou saturação definida. Nesse regime, as nanopartículas tornam-se magnetizadas na presença do campo externo, retornando ao estado desmagnetizado quando o campo é removido. Esse comportamento indica a presença de nanopartículas magneticamente isoladas ou fracamente interagentes sendo associado à distribuição uniforme das nanopartículas de magnetita na matriz de nitreto de carbono grafitico, com

diâmetros estimados entre 10 nm e 150 nm [57]. Esse diâmetro estimado pode ser confirmado pelo MEV também pelo EDS exibidos na seção anterior. Note que a compactação das amostras diminui a magnetização máxima das amostras, o que pode estar associado a redução da resposta coletiva ao campo magnético externo devido à mudança na disposição espacial das nanopartículas.

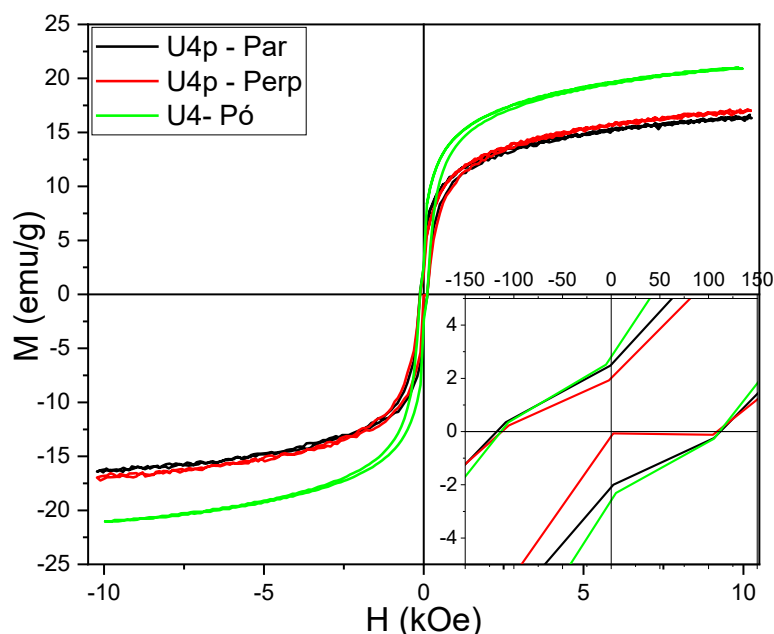
Figura 22: Curvas de magnetização em função do campo magnético dos compósitos g- C_3N_4/Fe_3O_4 em pó e pastilhados, contendo 10% de magnetita ($0,90g-C_3N_4/0,10Fe_3O_4$), correspondentes às amostras de PCN.



À medida que a proporção de magnetita aumenta para 20%, no compósito $0,8g-C_3N_4/0,2Fe_3O_4$ apresentado na Figura 23, a amostra em pó (U4) e pastilha (U4p) nas direções paralela e perpendicular passam a exibir características típicas de materiais ferrimagnéticos. A curva de histerese permite identificar claramente a magnetização remanente bem como a magnetização de saturação e o campo coercivo. Para U4 a magnetização remanente atinge 3,18 emu/g e a de saturação 21,06 emu/g indicando maior interação entre as nanopartículas de magnetita e a matriz de nitreto de carbono grafitico. Para as curvas de histerese da amostra U4p na forma de pastilha, as magnetizações remanentes são consideravelmente inferiores com a direção paralela alcançando apenas 2,48 emu/g e perpendicular 1,92 emu/g. As magnetizações de saturação também são menores atingindo apenas 16,81 emu/g na orientação paralela e 16,27 emu/g na perpendicular. As curvas apresentam comportamento semelhante nas duas

direções, sem variações significativas, indicando isotropia magnética. A redução da magnetização devido a compactação das amostras U4p em relação às amostras U4 em pó pode estar associada à reorganização das nanopartículas durante a prensagem, o que afeta a eficiência da magnetização sob o campo magnético externo.

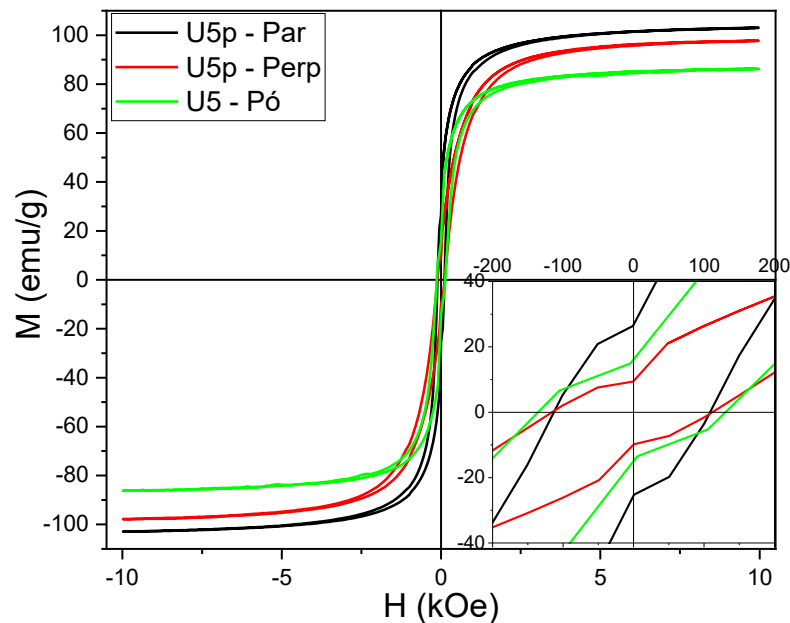
Figura 23: Curvas de magnetização em função do campo magnético dos compósitos $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ em pó e pastilhados, contendo 20% de magnetita ($0,80\text{g-C}_3\text{N}_4/0,20\text{Fe}_3\text{O}_4$), correspondentes às amostras de PCN.



A Figura 24 corresponde ao compósito $0,7\text{g-C}_3\text{N}_4/0,3\text{Fe}_3\text{O}_4$, com 30% de magnetita no qual a amostra em pó U5 e compactadas U5p apresenta curvas de histerese ferrimagnética bem definidas e com magnetização de saturação próxima. Para o pó os valores de magnetização remanente (18,7 emu/g) e de magnetização de saturação (86,21 emu/g) evidenciam o comportamento magnético dominante da magnetita nesse compósito [43]. Para a pastilha medidas nas direções paralela e perpendicular ao campo magnético externo o comportamento das magnetizações remanentes é bem distinto entre si. A magnetização remanente na medida paralela é de 26,41 emu/g, valor significativamente superior ao observado na orientação perpendicular de 9,37 emu/g. As magnetizações de saturação são mais próximas, sendo 103,02 emu/g na orientação paralela e 97,71 emu/g na perpendicular. Note que enquanto a saturação da amostra em pó é significativamente inferior àquelas prensadas em

ambos os sentidos de medição, a magnetização remanente do pó possui valor intermediário aos das pastilhas, sendo a orientação paralela superior e a perpendicular inferior.

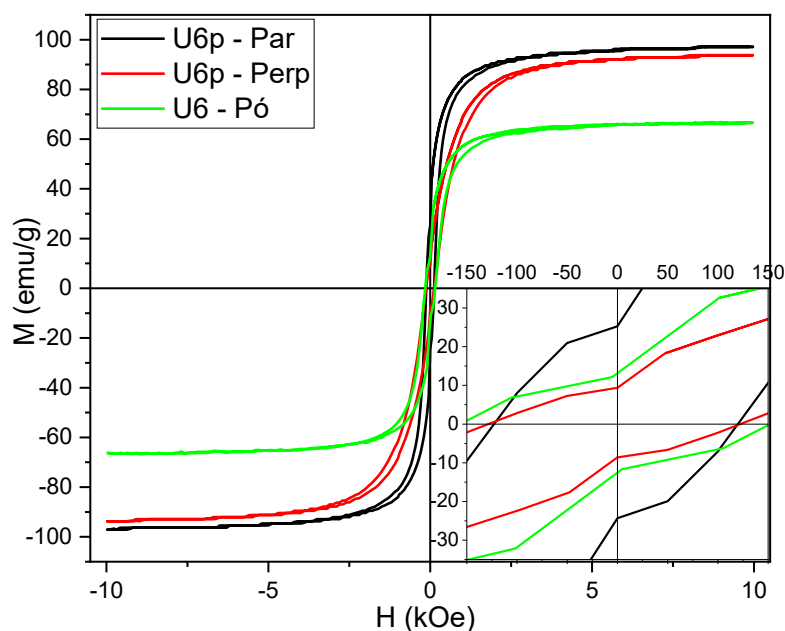
Figura 24: Curvas de magnetização em função do campo magnético dos compósitos g- C_3N_4/Fe_3O_4 em pó e pastilhados, contendo 30% de magnetita ($0,70g-C_3N_4/0,30Fe_3O_4$), correspondentes às amostras de PCN.



A figura 25 apresenta os resultados da amostra em pó U6 e em pastilhas U6p do compósito $0,6g-C_3N_4/0,4Fe_3O_4$ (40% de magnetita). O material exibe comportamento ferrimagnético, com laços de histerese amplos e valores expressivos de magnetização remanente e de saturação. A magnetização remanente da amostra em pó é de 14,48 emu/g, enquanto a magnetização de saturação atinge 66,34 emu/g. Já as curvas de histerese U6p nas direções paralela e perpendicular apresentam magnetização remanente consideravelmente diferentes entre si, sendo a orientação paralela superior ao pó e a perpendicular inferior. A medida na orientação paralela é de 25,2 emu/g, valor significativamente superior ao obtido na orientação perpendicular (9,37 emu/g). As magnetizações de saturação das pastilhas são próximas, sendo 97,12 emu/g na orientação paralela e 93,75 emu/g na perpendicular, correspondendo a aproximadamente 96% do valor paralelo, sendo ambas superiores ao pó. A diferença entre a magnetização remanente das pastilhas, pode estar associada a possível indução de anisotropia magnética com a

compactação do pó.

Figura 25: Curvas de magnetização em função do campo magnético dos compósitos g- C_3N_4/Fe_3O_4 em pó e pastilhados, contendo 40% de magnetita ($0,60g-C_3N_4/0,40Fe_3O_4$), correspondentes às amostras de PCN.



Os resultados obtidos evidenciam que a prensagem exerce papel crucial na modificação das respostas magnéticas dos compósitos g- C_3N_4/Fe_3O_4 para rota sintética PCN. Esse efeito indica que a redução das distâncias interpartículas foi promovida pela densificação, intensificando as interações dipolares e de troca entre as nanopartículas magnéticas.

Para amostra com 10% de Fe_3O_4 (U3), o comportamento evolui para superparamagnético nas amostras prensadas, caracterizado pela ausência de magnetização remanente e campo coercitivo e fica no limite superparamagnético para a amostra em pó, apresentando curva característica superparamagnética porém com magnetização remanente não nula (0,29 emu/g). Tal fenômeno está relacionado à dispersão uniforme de nanopartículas de magnetita na matriz de g- C_3N_4 com tamanho do cristalito 4,81 nm calculado a partir do DRX, que permitem que os momentos magnéticos se alinhem temporariamente sob o campo externo e se desordenem novamente na sua ausência. Enquanto a amostra em pó apresenta uma histerese estreita com magnetização remanente próxima de 0,2 emu/g, campo coercivo 0,127 kOe e a magnetização de

saturação de 6,81 emu/g a pastilha não mostra magnetização remanente ou campo coercivo, mas a magnetização de saturação é de 4,72 emu/g para U3p – paralela e 4,58 emu/g para U3p - perpendicular. Esse resultado indica que a prensagem alterou significativamente a natureza superparamagnética, sugerindo que as nanopartículas de magnetita permanecem bem dispersas na matriz de nitreto de carbono grafitico, ainda que a compactação tenha reduzido a magnetização de saturação.

No compósito com 20% de Fe_3O_4 (U4) as amostras apresentam curva de histerese característica de materiais ferrimagnéticos, em forma de pó a magnetização remanente é de aproximadamente 18,7 emu/g e de saturação é de 86,21 emu/g. Já as pastilhas apresentam magnetização remanente muito inferior, em torno de 2 emu/g para as medidas paralelas (2,48 emu/g) e perpendiculares (1,92 emu/g) ao campo, enquanto a magnetização de saturação fica em aproximadamente 16 emu/g para ambas as direções. Essa diferença indica que a compactação reduziu fortemente o efeito ferrimagnético, possivelmente devido à reorganização estrutural com diminuição dos poros do nitreto de carbono grafitico podendo também ter aumentado as interações de frustração magnética entre as partículas durante o processo de prensagem.

Para as amostras com 30% de Fe_3O_4 (U5) tanto os pós como as pastilhas exibem comportamento ferrimagnético. Entretanto, a amostra prensada apresenta magnetização remanente significativamente maior na direção paralela ao campo com 26,41 emu/g do que na perpendicular com 9,37 emu/g, enquanto a amostra em pó apresenta valor intermediário de 18,7 emu/g. A magnetização de saturação das amostras compactadas não tem uma diferença tão grande, sendo a direção paralela de 103,02 emu/g e a perpendicular 97,71 emu/g, sendo ambas com saturação maior do que a do pó 86,21 emu/g. A diferença entre as direções na pastilha indica que o processo de prensagem induziu anisotropia magnética, favorecendo o acoplamento de partículas ao longo do plano de compactação.

As amostras com 40% de Fe_3O_4 (U6) também apresentam comportamento ferrimagnético em ambas as formas. A amostra em pó possui magnetização remanente de 14,47 emu/g, enquanto na pastilha observa-se

aumento expressivo dessa propriedade na direção paralela atingindo 25,2 emu/g e diminuição na direção perpendicular com apenas 9,37 emu/g. Apesar das magnetizações de saturação próximas para as pastilhas, 97,12 emu/g paralela e 93,75 emu/g perpendicular, o aumento na direção paralela confirma a tendência de anisotropia induzida pela compactação, associada ao rearranjo direcional das nanopartículas magnéticas.

De forma geral, os resultados demonstram que a prensagem uniaxial é um fator determinante no controle das propriedades magnéticas dos compósitos g-C₃N₄/Fe₃O₄ sintetizados via PCN. Em concentrações intermediárias (10%), a prensagem favorece um comportamento superparamagnético ideal, eliminando a magnetização remanente observada nas amostras em pó. Esse resultado sugere que a compactação pode reduzir a formação de aglomerados magnéticos, mantendo as nanopartículas suficientemente pequenas e isoladas. Para concentrações mais elevadas de magnetita ($\geq 20\%$), a ordem magnética permanece ferrimagnética independentemente do estado físico, porém a prensagem induz anisotropia magnética significativa, especialmente evidenciada pelo aumento da magnetização remanente na direção paralela ao campo aplicado. Esse comportamento pode ser atribuído à formação de caminhos magnéticos preferenciais e ao alinhamento parcial das partículas durante o processo de compactação, fenômeno amplamente relatado em materiais granulares e compósitos magnéticos densificados. [58,59]

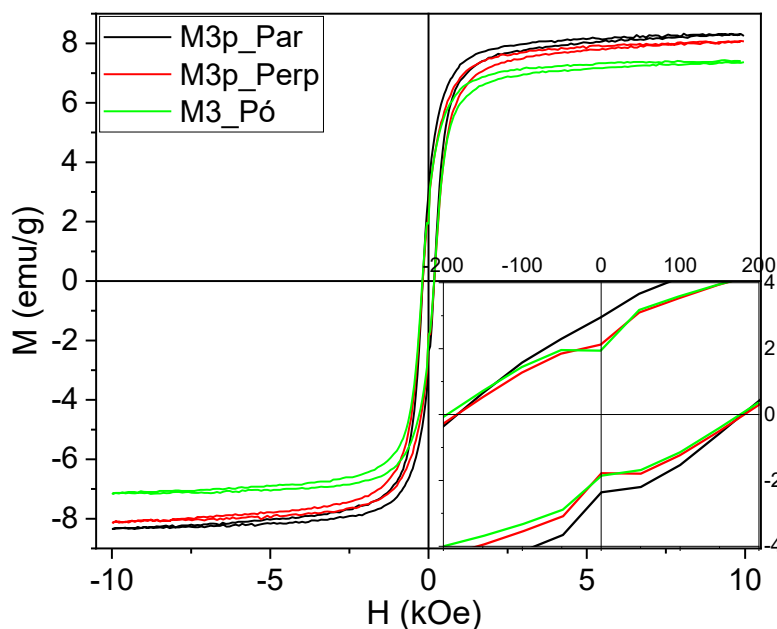
Portanto, os resultados obtidos evidenciam que a morfologia, a densidade e o estado físico são parâmetros-chave na engenharia das propriedades magnéticas dos compósitos g-C₃N₄/Fe₃O₄, via rota sintética PCN, permitindo ajustar o comportamento magnético desde regimes diamagnéticos, paramagnéticos, superparamagnéticos e ferrimagnéticos anisotrópicos, o que amplia significativamente o potencial desses materiais para aplicações tecnológicas [60,61].

4.2.2. Amostras Na-PHI

A figura 26 apresenta os resultados da amostra em pó M3 e em pastilhas M3p do compósito 0,90g-C₃N₄/0,10Fe₃O₄ (10% de magnetita). Ambas

apresentam comportamento ferrimagnético, com valores bem definidos de magnetização remanente, campo coercivo e magnetização de saturação, ainda que de baixa magnitude, refletindo a pequena quantidade de Fe_3O_4 presente no compósito. A magnetização remanente das amostras em pó e paralelas são próximas, enquanto M1 tem valor 1,92 emu/g a M1p paralela possui 2,96 emu/g e a perpendicular 2,12 emu/g. As magnetizações de saturação também são todas próximas de 8 emu/g para o pó e para as pastilhas. Sendo 7,41 emu/g para o pó, 8,33 emu/g para a direção paralela e 8,08 emu/g para perpendicular. A semelhança entre as curvas indica que a prensagem não induziu anisotropia magnética relevante nessa proporção de magnetita, ou alterou significativamente a interação entre as partículas magnéticas. Indicando que as nanopartículas interagem de forma significativa na matriz de Na-PHI, formando regiões com alinhamento estável dos momentos magnéticos [57].

Figura 26: Curvas de magnetização em função do campo magnético dos compósitos g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ em pó e pastilhados, contendo 10% de magnetita ($0,90\text{g-C}_3\text{N}_4/0,10\text{Fe}_3\text{O}_4$), correspondentes às amostras de Na-PHI.

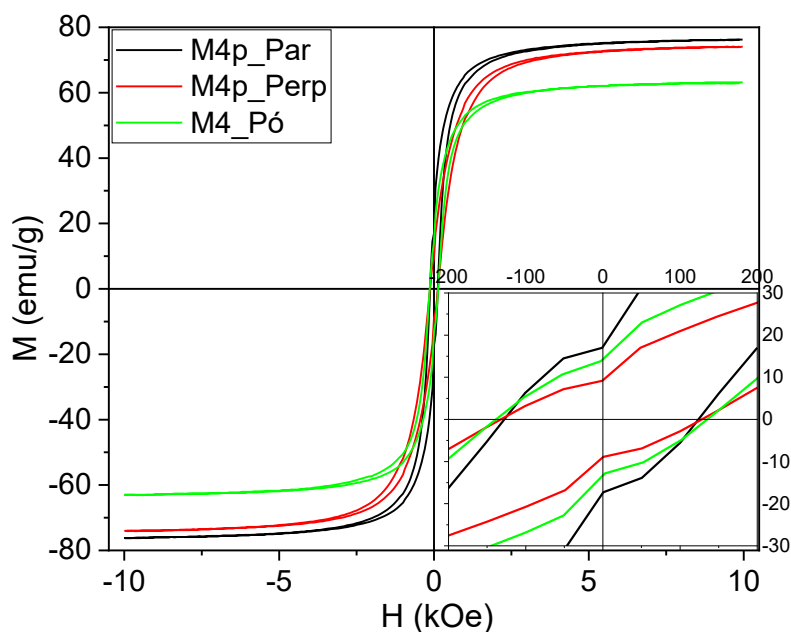


A figura 27 exibe o comportamento das curvas de histerese ferrimagnética para os compósitos com 20% de magnetita ($0,80\text{g-C}_3\text{N}_4/0,20\text{Fe}_3\text{O}_4$) para o pó M4 e para a pastilha M4p medida nas direções paralelas e perpendiculares ao campo magnético. Como esperado para amostras M4 e M4p, o comportamento das curvas de histerese se manteve ferrimagnético, com histerese bem

delimitada. Nota-se um aumento expressivo da magnetização remanente em relação as amostras anteriores M3 e M3p. Esse aumento indica maior densidade de partículas magnéticas por volume de matriz, o que intensifica as interações entre o nitreto de carbono grafitico e a magnetita, favorecendo a formação de aglomerados magnéticos e intensificação das interações interpartículas.

Nas amostras prensadas M4p, observa-se a magnetização remanente mais elevada na direção paralela com 17,18 emu/g em comparação com a perpendicular com 9,28 emu/g, sendo o pó intermediário com 14,26 emu/g. De modo semelhante, a magnetização de saturação é ligeiramente superior na medida paralela (76,22 emu/g) em relação à perpendicular (73,94 emu/g). Porém o pó possui saturação mais baixa do que as amostras prensadas, com apenas 63,18 emu/g. Esses resultados indicam melhor acoplamento entre as partículas de Fe_3O_4 na direção do campo paralelo, sugerindo a presença de anisotropia magnética preferencial induzida pela compactação.

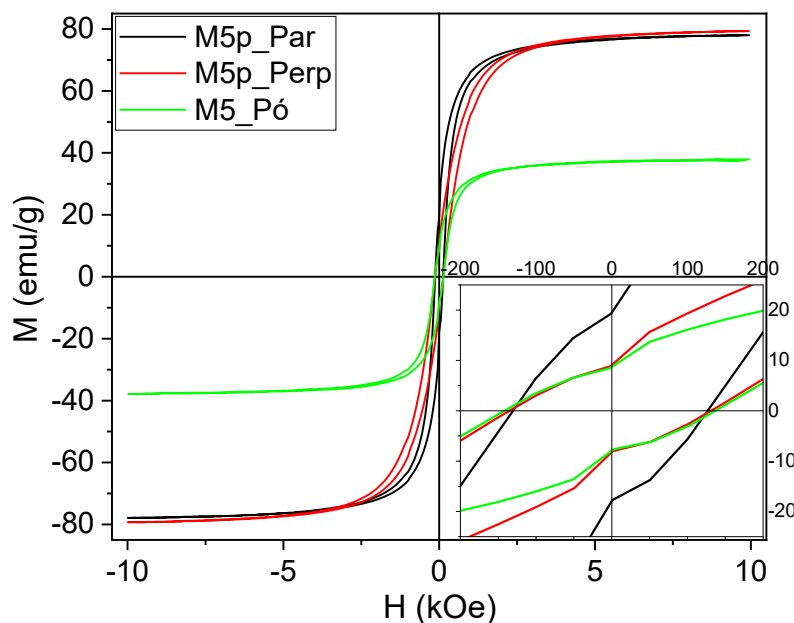
Figura 27: Curvas de magnetização em função do campo magnético dos compósitos $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ em pó e pastilhados, contendo 20% de magnetita ($0,80\text{g-C}_3\text{N}_4/0,20\text{Fe}_3\text{O}_4$), correspondentes às amostras de Na-PHI.



A figura 28 apresenta os resultados da amostra M5 e M5p corresponde ao compósito $0,7\text{g-C}_3\text{N}_4/0,3\text{Fe}_3\text{O}_4$ (com 30% de magnetita), que exibe curvas de histerese ferrimagnética bem definidas. O valor de magnetização remanente de 8,73 emu/g para M5 com valor inferior as amostras na forma de pastilha M5p, nas

quais as magnetizações remanentes são de 19,46 emu/g na direção paralela ao campo e 9,07 emu/g perpendicular ao campo magnético aplicado. A magnetização de saturação do pó é de apenas 37,88 emu/g enquanto a pastilha mantém valores superiores de magnetização de saturação, porém o comportamento oposto a remanente, no qual a direção perpendicular passa a ser levemente superior à paralela atingindo respectivamente 79,38 emu/g e 77,99 emu/g, sugerindo uma distribuição mais complexa das interações magnéticas internas, porém há o comportamento magnético dominante da magnetita sob a matriz de nitreto de carbono nesse composto [43].

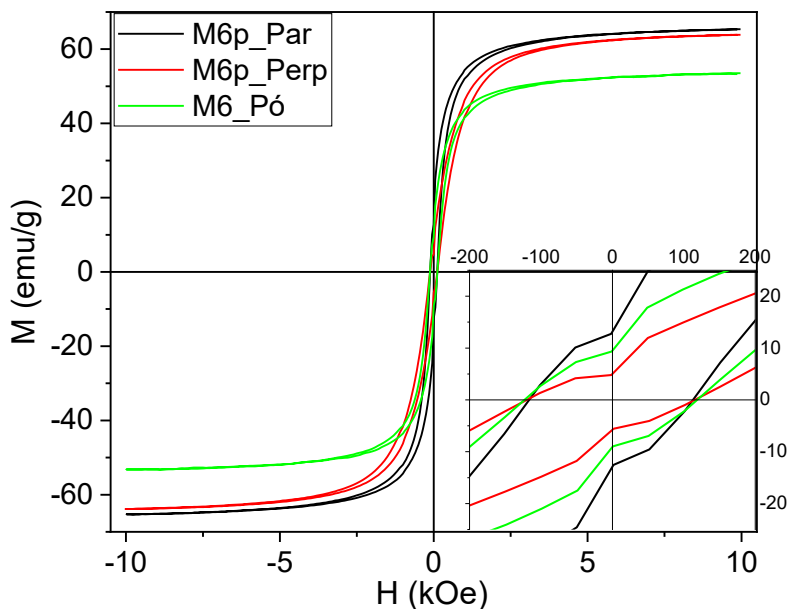
Figura 28: Curvas de magnetização em função do campo magnético dos compósitos $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ em pó e pastilhados, contendo 30% de magnetita ($0,70\text{g-C}_3\text{N}_4/0,30\text{Fe}_3\text{O}_4$), correspondentes às amostras de Na-PHI



A figura 29 referentes as amostras M6 em pó e M6p em pastilha do compósito com 40% de magnetita ($0,6\text{g-C}_3\text{N}_4/0,4\text{Fe}_3\text{O}_4$) exibem características ferrimagnéticas com laços de histerese amplos e valores expressivos de magnetização remanente, saturação e campo coercivo. A magnetização remanente das amostras em pó é de 9,48 emu/g, enquanto a magnetização de saturação atinge 53,53 emu/g. Para a amostra M6p na forma de pastilha, as magnetizações remanentes são de 13,31 emu/g na direção paralela e 5,09 emu/g na perpendicular, sendo o pó com magnetização remanente intermediária entre elas. As magnetizações de saturação da pastilha são mais elevadas do que o

pó, sendo ligeiramente maior na direção paralela, atingindo 66,27 emu/g frente a 64,73 emu/g na orientação perpendicular.

Figura 29: Curvas de magnetização em função do campo magnético dos compósitos g- C_3N_4/Fe_3O_4 em pó e pastilhados, contendo 40% de magnetita ($0,60g-C_3N_4/0,40Fe_3O_4$), correspondentes às amostras de Na-PHI.



Na amostra M3 referente ao compósito $0,9 g-C_3N_4/0,1 Fe_3O_4$, tanto o pó quanto a pastilha apresentam comportamento ferrimagnético, com histerese bem definida. Não se observa grande distinção de magnetização remanente e de saturação das amostras em pó e prensadas. Isso indica que o processo de prensagem reforçou significativamente a relação entre as partículas magnéticas e a matriz de nitreto de carbono grafítico. O fato de as curvas paralela e perpendicular nas pastilhas apresentarem respostas muito próximas indica que o processo de compactação também não induziu anisotropia magnética significativa.

Para o compósito com 20% de magnetita (M4), ambas as formas exibem comportamento ferrimagnético, porém com intensificação da resposta após a prensagem. Enquanto o pó apresentou magnetização remanente (14,26 emu/g) e saturação (63,18 emu/g) mais elevadas do que as amostras de menor teor de Fe_3O_4 , as pastilhas exibem magnetização remanente (17,18 emu/g) e de saturação (76,22 emu/g) superiores na direção paralela ao campo, sugerindo melhora na resposta magnética com a prensagem e o desenvolvimento de uma

leve anisotropia induzida mecanicamente, uma vez que as pastilhas tem magnetização remanente de 9,28 emu/g e de saturação de 73,94 emu/g na direção perpendicular.

A amostra M5, com 30% de Fe_3O_4 , mantém o caráter ferrimagnético em ambas as condições, com curvas abertas e bem definidas. No pó, a magnetização remanente atinge 8,7 emu/g valor próximo ao de pastilha na direção paralela com 9,07 emu/g ambas consideravelmente inferiores a direção paralela que alcança 19,46 emu/g. Essa diferença sugere que a prensagem aumentou a densidade das amostras, criando anisotropia entre os eixos radial e de espessura melhorando a interação magnética entre as partículas de magnetita mesmo no eixo de difícil magnetização. Quanto as magnetizações de saturação, a amostra em pó tem um valor consideravelmente menor (37,88 emu/g) do que àquelas comprimidas, com 77,99 na direção paralela e 79,38 emu/g na direção perpendicular.

Por fim, o compósito M6 com 40% de magnetita, também apresenta em ambas as formas, pó e pastilha, comportamento ferrimagnético bem definido, mas com redução da magnetização remanente no eixo radial da pastilha quando comparada ao pó. Enquanto o material em pó mantém remanência expressiva de 9,49 emu/g, a amostra prensada registra apenas 5,01 emu/g na direção perpendicular e valor superior na direção paralela de 13,31 emu/g. Essa diminuição pode estar relacionada à compactação do pó criando um eixo de fácil magnetização no sentido da espessura da pastilha, de forma que o eixo de difícil magnetização tem a remanência diminuída.

De modo geral, observa-se que a prensagem influencia especialmente o comportamento magnético dos compósitos obtidos por Na-PHI com maiores porcentagens de magnetita, isto é, 20% em diante, criando anisotropia e um eixo preferencial de magnetização. Embora preserve a natureza superparamagnética ou ferrimagnética das amostras, ela afeta a magnitude das magnetizações remanentes e de saturação. Esses resultados indicam que o processo de compactação atua não apenas como fator de densificação, mas também reestrutura as amostras, seus poros e vacâncias de oxigênio.

4.2.3. Comparação entre PCN e Na-PHI

Os compósitos $(1-x)$ g-C₃N₄/ (x) Fe₃O₄ para $x=0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$ possuem pós com comportamento ferrimagnético dos quais é fácil obter pontos característicos como magnetização remanente, magnetização de saturação e campo coercivo. Esses dados serão analisados a seguir estão organizados para as duas amostras em conjunto, facilitando a comparação entre eles.

Os dados apresentados nos quadros a seguir correspondem aos valores da razão de remanência magnética (M_r/M_s) obtidos para os compósitos com diferentes teores de magnetita (10%, 20%, 30% e 40%), avaliados nas configurações em pó e em pastilhas orientadas paralela e perpendicularmente ao campo magnético. Os resultados são comparados para dois métodos de síntese do nitreto de carbono grafítico: Na-PHI e PCN, permitindo analisar a influência simultânea da concentração de magnetita, da orientação do campo e da matriz do compósito sobre o comportamento anisotrópico da remanência magnética.

Para os compósitos com 10% de magnetita, a amostra em pó de Na-PHI apresenta razão de remanência (M_r/M_s) significativamente superior ao da amostra de PCN (0,04) indicando fraco acoplamento magnético coletivo, possivelmente associado a nanopartículas menores com maior separação interpartículas, para a última, como visto no EDS. A compactação das amostras, por sua vez, leva a amostra U1 ao estado superparamagnético, excluindo as relações de M_r/M_s para tal, já o compósito M1 mantém o caráter ferromagnético com maior valor observado para a configuração paralela ($M_r/M_s = 0,36$), em comparação com a perpendicular ($M_r/M_s = 0,26$), indicando a presença de anisotropia magnética induzida pelo processo de compactação da pastilha. De acordo com a literatura, diferenças entre as razões de remanência em geometrias paralela e perpendicular são típicas de sistemas nos quais há alinhamento preferencial das partículas magnéticas ou das cadeias de partículas sob campo, resultando em anisotropia de forma e de interação [7] O valor similar a direção perpendicular obtida para o pó ($M_r/M_s = 0,26$) sugere que a compactação gera melhora da resposta apenas no sentido paralelo sendo o

sentido perpendicular com comportamento próximo do isotrópico do pó.

Quadro 4: Razão de remanência (M_r/M_s) para amostras em pó e pastilhadas via Na-PHI e PCN com 10% de magnetita (0,90 g- $C_3N_4/0,10 Fe_3O_4$)

10%	M_r/M_s pó	M_r/M_s par	M_r/M_s perp
Na-PHI	$M_3 = 0,26$	$M_{3p} = 0,36$	$M_{3p} = 0,26$
PCN	$U_3 = 0,04$		

Para o teor de 20% de magnetita, observa-se que ambas as amostras apresentam valores baixos de razão de remanência (M_r/M_s), com diferenças mais sutis entre pó e pastilhas quando comparadas ao caso de 10%. A amostra obtida por Na-PHI apresenta valores idênticos para o pó e para a pastilha magnetizada paralelamente ($M_r/M_s = 0,23$), enquanto a redução observada na configuração perpendicular ($M_r/M_s = 0,13$) indica a presença de anisotropia magnética induzida pela compactação e pela orientação do campo, com mesma diferença do que a amostra M3 com 10% de magnetita. Já a amostra de PCN exhibe valores globalmente menores de M_r/M_s (0,15–0,12), sugerindo menor eficiência no acoplamento magnético entre as partículas de magnetita. De acordo com a literatura, a diminuição da razão de remanência e a atenuação da anisotropia podem estar associadas ao aumento das interações dipolares desordenadas, à maior separação interpartícula ou a diferenças na microestrutura da matriz hospedeira, fatores que reduzem o alinhamento efetivo dos momentos magnéticos após a remoção do campo aplicado [65, 66, 71]. Assim, ao se comparar as amostras Na-PHI e PCN é evidente que a razão de remanescia é maior em todas as condições de medida de Na-PHI, sendo a diferença de 0,8 para o pó (M_4 e U_4) e para a pastilha paralela ao campo magnético aplicado (M_{4p} e U_{4p}) e apenas 0,1 para as pastilhas perpendiculares ao campo externo, evidenciando uma diminuição da resposta em Na-PHI na direção perpendicular consideravelmente superior àquela de PCN.

Quadro 5: Razão de remanência (Mr/Ms) para amostras em pó e pastilhadas via Na-PHI e PCN com 20% de magnetita (0,80 g-C₃N₄/0,20 Fe₃O₄)

20%	Mr/Ms pó	Mr/Ms par	Mr/Ms perp
Na-PHI	M4 = 0,23	M4p = 0,23	M4p = 0,13
PCN	U4 = 0,15	U4p = 0,15	U4p = 0,12

Para o teor de 30% de magnetita, ambas as amostras apresentam valores de Mr/Ms mais próximos entre si, indicando que o aumento da fração magnética favorece a percolação entre as partículas. Na amostra obtida a partir de Na-PHI, observa-se um leve aumento da razão de remanência na pastilha magnetizada paralelamente (Mr/Ms = 0,25) em relação ao pó (Mr/Ms = 0,23), enquanto a redução acentuada na configuração perpendicular (Mr/Ms = 0,11) evidencia de forma clara a anisotropia magnética induzida pelo processo de compactação. Comportamento semelhante é observado para a amostra via PCN, que apresenta o maior valor de Mr/Ms na orientação paralela (0,26) e o menor na perpendicular (0,10), sugerindo anisotropia induzida por compactação com orientação preferencial paralela ao campo aplicado. Segundo a literatura, esse tipo de resposta é típico de compósitos com maior conteúdo de fase magnética, nos quais a anisotropia de forma e as interações dipolares orientadas passam a dominar a remanência, enquanto a configuração perpendicular penaliza o alinhamento remanente devido à geometria e às desmagnetizações internas da pastilha [65, 7, 67]. Nessas amostras M5 e U5 as relações de aumento da razão de remanência são similares, com ambas diminuindo 0,12 com a compactação do sentido perpendicular e aumentando no sentido paralelo, sendo o aumento da amostra de PCN (0,4) maior do que aquele de Na-PHI (0,2), indicando anisotropia mais elevada.

Quadro 6: Razão de remanência (Mr/Ms) para amostras em pó e pastilhadas via Na-PHI e PCN com 30% de magnetita (0,70 g-C₃N₄/0,30 Fe₃O₄)

30%	Mr/Ms pó	Mr/Ms par	Mr/Ms perp
Na-PHI	M5 = 0,23	M5p = 0,25	M5p = 0,11
PCN	U5 = 0,22	U5p = 0,26	U5p = 0,10

Para o teor de 40% de magnetita, observa-se um comportamento distinto dos sistemas Na-PHI e PCN quando comparado as frações de magnetita anteriores. A amostra em pó de Na-PHI (M6) apresenta valores relativamente baixos de Mr/Ms quando se leva em consideração a quantidade de magnetita do compósito, com um leve aumento na configuração paralela (0,20) em relação ao pó (0,18) e uma redução acentuada na configuração perpendicular (0,08), evidenciando anisotropia magnética. Esse comportamento sugere que, apesar do alto teor de fase magnética, efeitos de desmagnetização e interações dipolares desordenadas passam a limitar a retenção da magnetização remanente. Em contraste, a amostra PCN (U6) possui razão de remanência similar ao compósito com 30% de magnetita exibe valores mais elevados de Mr/Ms, do que M6, especialmente na pastilha magnetizada paralelamente (0,26), indicando alinhamento mais eficiente dos momentos magnéticos e maior contribuição das interações entre as partículas de magnetita. De acordo com a literatura, em compósitos com altas concentrações de partículas magnéticas, a razão de remanência reflete um balanço entre o acoplamento coletivo e as interações dipolares. Como a relação é baixa, pode-se afirmar que há aumento dos efeitos de campo interno e desmagnetização, sendo a anisotropia induzida pela compactação sob campo um fator determinante para a diferença entre as geometrias paralela e perpendicular [65,7,66].

Quadro 7: Razão de remanência (Mr/Ms) para amostras em pó e pastilhadas via Na-PHI e PCN com 40% de magnetita (0,60 g-C₃N₄/0,40 Fe₃O₄)

40%	Mr/Ms pó	Mr/Ms par	Mr/Ms perp
Na-PHI	M6 = 0,18	M6p = 0,20	M6p = 0,08
PCN	U6 = 0,22	U6p = 0,26	U6p = 0,10

Note que a razão Mr/Ms para as amostras Na-PHI paralelas decresce sistematicamente de 0,35 (M3p) para 0,20 (M6p), indicando redução progressiva do grau de ordenamento remanente em relação à magnetização total. Tal tendência é típica de sistemas nanoparticulados nos quais o aumento da densidade de partículas magnéticas intensifica as interações dipolares, favorecendo configurações coletivas frustradas e aproximando o comportamento do regime superparamagnético interagente descrito na literatura[68].

Adicionalmente, os compósitos derivados de Na-PHI apresentam valores mais elevados de (Mr/Ms) , indicando interações magnéticas mais intensas desde os estágios iniciais, possivelmente associadas a partículas efetivamente maiores ou a uma maior dispersão das nanopartículas de magnetita, causando percolação das partículas magnéticas, como indica o EDS. Em contraste, nos materiais com nitrato de carbono obtidos a partir de PCN, o aumento gradual de (Mr/Ms) com o teor de Fe_3O_4 reflete o crescimento progressivo das interações entre nanopartículas, coerente com o aumento de (Ms) e (Mr) observado nas curvas de magnetização por campo magnético.

Olhando para a razão entre magnetização remanente e magnetização de saturação, pode-se estimar o estado de domínio magnético da amostra. Usando os modelos clássicos propostos Kittel e Chikazumi [44, 69]. Para um sistema ideal de domínios com eixos de anisotropia aleatórios, o valor teórico de razão de remanência é 0,5, enquanto valores significativamente maiores (0,83–0,87) são previstos para materiais com anisotropia cristalina cúbica bem definida. [70] Nos materiais estudados, entretanto, os valores experimentais de (Mr/Ms) situam-se consideravelmente abaixo de 0,26, para grande parte dos compósitos derivados de PCN, especialmente aqueles com menor fração de magnetita, indicando um comportamento predominantemente superparamagnético ou ferrimagnético fraco, fortemente influenciado por efeitos de tamanho finito e por desordem estrutural. Já para os materiais derivados de Na-PHI, tem-se valores mais elevados de Mr/Ms , próximos de 0,26 e para pastilha de 10% de magnetita esse valor sobe para 0,36. Conforme destacado por Chikazumi, desvios significativos em relação aos valores teóricos são esperados em sistemas reais devido à formação de polos livres nos contornos de grão, que geram campos desmagnetizantes e reduzem a remanência efetiva. Nesse contexto, os baixos valores de (Mr/Ms) observados sugerem a presença de nanopartículas de Fe_3O_4 com dimensões reduzidas, elevada contribuição de spins de superfície e interfaces magneticamente desordenadas com a matriz de g- C_3N_4 .

No caso específico de compósitos formados por magnetita, os estudos reportam que a natureza química e estrutural da matriz influencia significativamente a dispersão das nanopartículas e a intensidade das interações magnéticas. Matrizes mais porosas ou com maior densidade de defeitos, como

aquelas obtidas por rotas iônicas, o caso do Na-PHI, tendem a favorecer a formação de aglomerados magnéticos em baixas concentrações [23]. Por outro lado, matrizes obtidas por PCN formam materiais amorfos que apresentam maior homogeneidade estrutural, favorecendo maior dispersão das nanopartículas, de forma que a resposta magnética fica mediada pela matriz não magnética. Esse comportamento é consistente com modelos de magnetismo coletivo em nanopartículas, nos quais a transição entre regimes superparamagnético, interagente e ferrimagnético fraco depende criticamente da distância interpartículas e da anisotropia efetiva do sistema [71]. Além disso, a diminuição da resposta de Na-PHI com o aumento da fração de magnetita sugere a intensificação das interações dipolares interpartículas, uma vez que essa força depende da distância entre as partículas

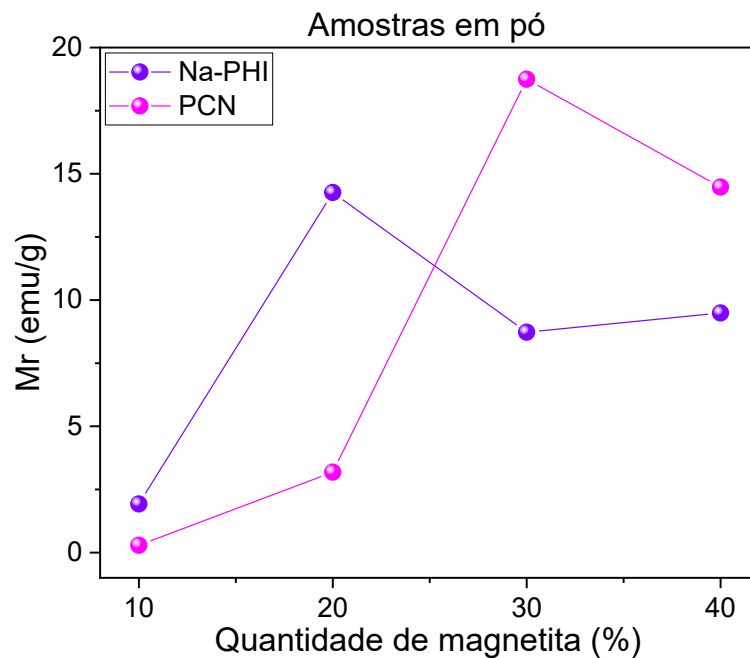
De forma geral, a comparação entre todos os quadros evidencia que a razão de remanência (M_r/M_s) é fortemente influenciada pelo teor de magnetita, pelo tipo de síntese da matriz (Na-PHI/PCN) e pelo estado do material pó ou pastilha paralela ou perpendicular ao campo magnético aplicado. Para baixas proporções (10% e 20%), observa-se um contraste marcante entre os sistemas, com Na-PHI apresentando valores consideravelmente elevados e anisotropia bem definida, enquanto PCN exibe M_r/M_s muito reduzido indicando comportamento superparamagnético, já com 20% de magnetita o PCN exibe baixa relação de remanência indicando fraco acoplamento magnético. À medida que o teor de magnetita aumenta para 30%, os valores de M_r/M_s tornam-se mais próximos, sugerindo fortalecimento das interações coletivas; nesse regime, a anisotropia induzida pela compactação torna-se ainda mais evidente, com máximos sistematicamente associados à configuração paralela e mínimos à perpendicular em ambos os métodos de síntese do nitreto de carbono grafítico. Para 40% de magnetita, embora o aumento da fração magnética favoreça o alinhamento preferencial — especialmente no PCN — observa-se, para Na-PHI, uma redução global de M_r/M_s , indicando que efeitos de desmagnetização interna e interações dipolares desordenadas entre os átomos magnéticos vizinhos passam a competir com o ganho de remanência. Em conjunto, os resultados mostram que a compactação das pastilhas é determinante para originar campos desmagnetizantes nas direções radial e de espessura dos cilindros, anteroando a

resposta magnética [72], enquanto a matriz controla a eficiência do acoplamento magnético, especialmente em baixos teores de magnetita.

4.2.3.1. Detalhes de comparação das amostras em pó

Os compósitos $(1-x) \text{g-C}_3\text{N}_4 / (x) \text{Fe}_3\text{O}_4$ para $x=0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$ possuem pós com comportamento ferrimagnético, dos quais é fácil obter pontos característicos como magnetização remanente, magnetização de saturação e campo coercivo. Esses dados serão analisados a seguir estão organizados para as duas amostras em conjunto, facilitando a comparação entre eles.

Figura 30: Magnetização remanente para amostras em pó de nitreto de carbono grafítico via PCN e Na-PHI co-precipitado com 10%, 20%, 30% e 40% de magnetita



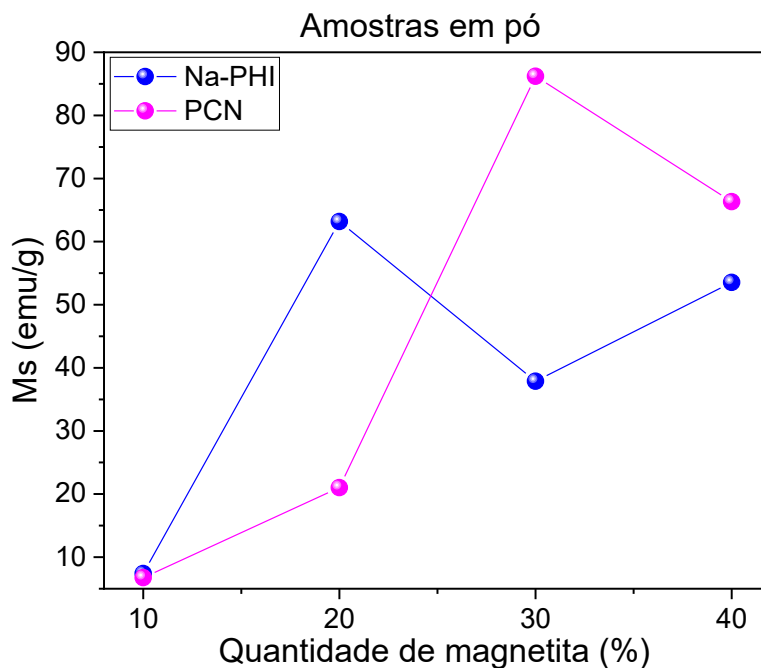
A magnetização remanente dos compósitos à base de PCN aumenta com o aumento de porcentagem de magnetita até 30% com valor máximo de 18,74 emu/g decrescendo em seguida. Já os compósitos de Na-PHI têm máxima magnetização remanente em 20% de valor 14,26 emu/g. Para a Apesteguy et al. [42] referência usada para realização da co-precipitação para formação da

parte magnética das amostras desse estudo, a magnetização remanente para magnetita pura é de 14,5 emu/g abaixo do valor associado ao PCN com 30% de magnetita e próximo à magnetização remanente da amostra sintetizada via Na-PHI de 20% de magnetita. Isso indica que para o primeiro composto a magnetização remanente máxima está em 30% (U5) alcançando saturação das partículas dispersas de magnetita que diminui a resposta para frações maiores das nanopartículas, enquanto o segundo composto alcança saturação com menor porcentagem de magnetita: 20% (M4), diminuindo a resposta para maiores quantidades de nanopartículas dispersas.

Para as amostras sintetizadas via Na-PHI na direção paralela ao campo aplicado, observa-se um aumento significativo de M_r ao passar de 10% (M3p) para 20% (M4p) de magnetita, seguido de um máximo em 30% (M5p) e decréscimo para 40% (M6p). Esse comportamento não monotônico indica que, embora o aumento da fração de magnetita inicialmente favoreça a contribuição remanente do sistema, concentrações mais elevadas promovem intensificação das interações dipolares e possível aglomeração de partículas, resultando em estados magneticamente menos estáveis após a remoção do campo externo. A magnetização de saturação apresenta valores elevados para 20% e 30% de magnetita, com leve redução em 40%, corroborando a hipótese de efeitos de diluição e desordem magnética em altas concentrações.

Na figura a seguir, têm-se as curvas dos valores de magnetização de saturação máxima para os compósitos em pó com nitreto de carbono grafítico sintetizado via PCN e Na-PHI. Analogamente às magnetizações de remanência, as magnetizações máximas de saturação ocorrem para a PCN em 30% de magnetita (U4), decrescendo com o aumento da quantidade de nanopartículas magnéticas, indicando novamente a saturação de nanopartículas magnéticas. E para Na-PHI esse máximo acontece em 20% de magnetita (M4), porém em 40% de magnetita (M6) essas amostras têm novamente uma tendência de crescimento, indicando não saturação da resposta magnética máxima com a incorporação de partículas magnéticas.

Figura 31: Magnetização de saturação para amostras em pó de nitreto de carbono grafitico via PCN e Na-PHI co-precipitado com 10%, 20%, 30% e 40% de magnetita.

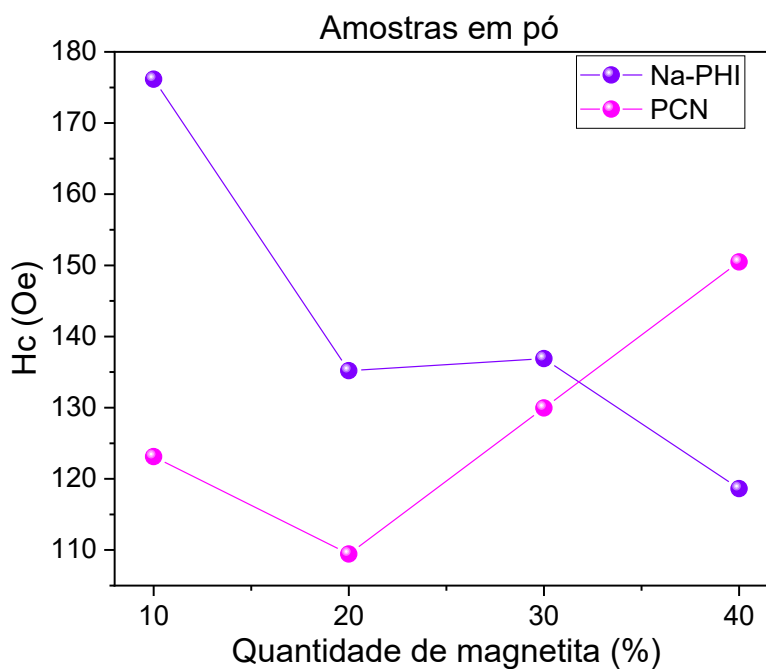


Segundo Apesteguy et al [42] a magnetização de saturação para 100% de magnetita é de 75 emu/g valor inferior àquele alcançado pelo composto com 30% de magnetita (U5) produzido de PCN com 86,21 emu/g, estando mais próximo ao bulk de magnetita que por sua vez, possui magnetização de saturação de 92 emu/g [7] e mais próximo ainda do padrão comercial estudado por Lopes [73] com 90,8 emu/g. A saturação de 63,18 emu/g da amostra sintetizada via Na-PHI com 20% de magnetita (M4) está abaixo dos valores das referências anteriores, e a tendência de aumento do valor da magnetização de saturação para M6 indica que maiores magnetizações de saturação podem ser alcançadas para amostras com mais de 40% de magnetita. De forma geral, o aumento da magnetização de saturação está diretamente ligado ao tamanho das nanopartículas de magnetita, indicando para a Na-PHI o maior tamanho de partícula é em 20% de magnetita (M4) enquanto para PCN é em 30% (U5) [57]. Sugerindo que há uma maior aglomeração de cristalitos de tamanho 20,85nm na amostra M4 e 18,61nm em U5.

O campo coercivo está exibido na figura abaixo, onde os pós sintetizados por Na-PHI e PCN têm seus valores comparados. As amostras de PCN, tem um

pequeno decréscimo do campo magnético de 10% (U3) para 20% (U4) de magnetita, e depois disso o campo cresce, indicando aumento do volume das nanopartículas magnéticas ancoradas no nitreto de carbono grafítico, tal fato sugere que o aumento da fase magnética dificulta a reorganização dos domínios do material aumentando o campo de magnetização. Em contrapartida os pós de rota sintética Na-PHI diminuem o campo coercivo em função do aumento de magnetita, sugerindo aumento do acoplamento dipolar, facilitando a desmagnetização do material.

Figura 32: Campo coercivo para amostras em pó de nitreto de carbono grafítico via PCN e Na-PHI co-precipitado com 10%, 20%, 30% e 40% de magnetita



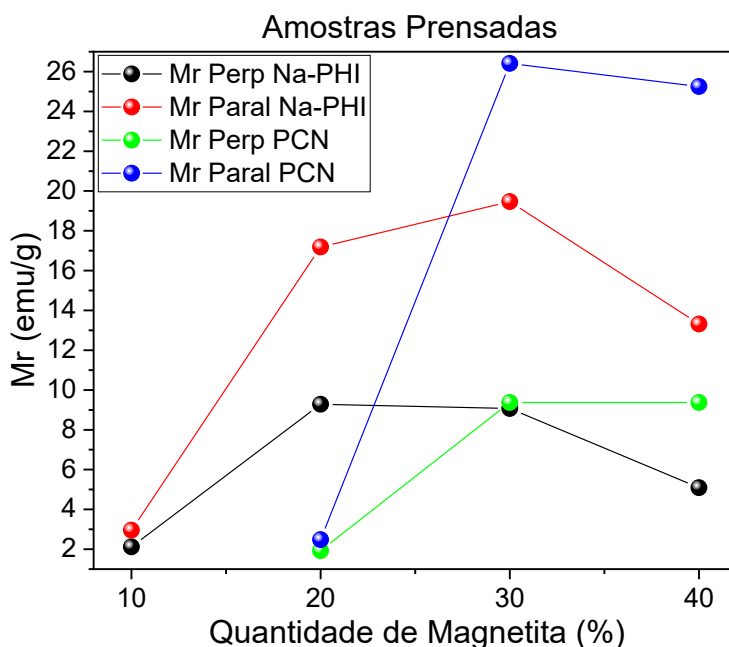
É interessante notar que há uma queda de quase 30% no valor do campo coercivo de 10% (M3) para 20% (M4) de magnetita nas amostras de Na-PHI. Quando se leva em consideração a magnetita pura produzida pelo método de referência desse trabalho - o modelo de Apesteguy [42] o campo coercivo é de 110Oe. Tem-se assim que independente do da rota sintética aplicada, a presença do nitreto de carbono grafítico dificulta a magnetização e desmagnetização da amostra em qualquer porcentagem, seja sua presença em 90% (U3 ou M3) do compósito ou 60% (U6 ou M6). Para PCN quando há a presença de 20% de magnetita (U4), o campo coercivo é mais baixo do que àquele para magnetita

pura, mostrando a facilidade desse compósito de ordenar os domínios na presença do campo magnético em relação ao valor de referência e aos demais compósitos. Ao contrário do que se espera a diminuição da presença do nitreto e aumento da quantidade de magnetita resulta em maior campo coercivo.

4.2.3.2. Detalhes de comparação das amostras pastilhadas

Na figura abaixo estão organizadas as magnetizações remanentes para as amostras $(1-x)\text{g-C}_3\text{N}_4 / (x)\text{Fe}_3\text{O}_4$ com $x=0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$ de PCN e Na-PHI em forma de pastilhas orientadas em duas direções: paralela e perpendicular ao campo magnético aplicado. Note que o comportamento das curvas paralela e perpendicular de cada amostra é semelhante, mas com valores distintos entre eles. A Na-PHI tem um leve aumento de magnetização remanente de 10% (M3) para 30% (M5) e então um decréscimo em 40% (M6) de magnetita. A amostra de PCN por sua vez, não apresenta magnetização remanente em 10% (U3) de magnetita para direção paralela e perpendicular, sendo superparamagnéticas, em 20% (U4) passa a ter um valor baixo de magnetização, alcançando valor máximo de com 30% (U5) de magnetita, que decresce brevemente com aumento de magnetita (U6).

Figura 33: Magnetização remanente para amostras compactadas de nitreto de carbono grafítico via PCN e Na-PHI co-precipitado com 10%, 20%, 30% e 40% de magnetita

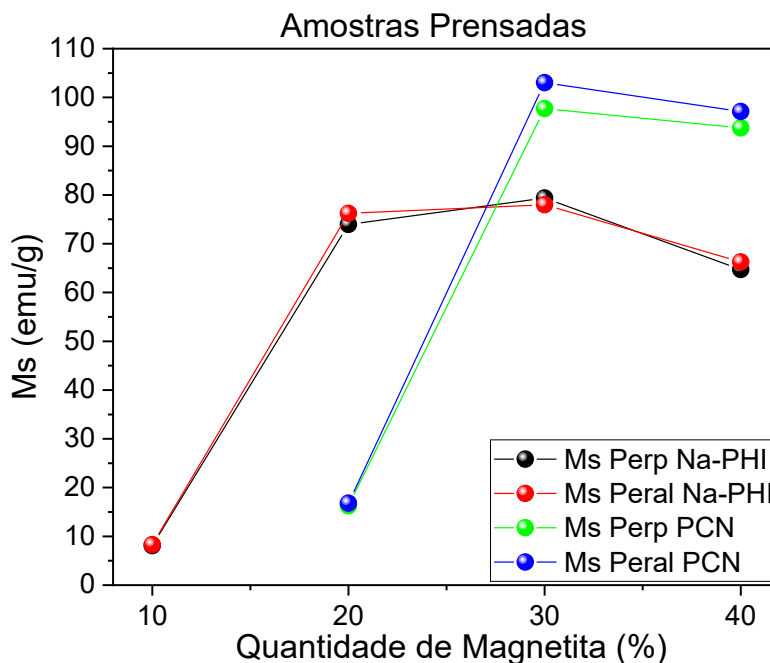


Para as amostras de ambas as rotas de preparação na direção paralela a saturação da resposta magnética remanente é em 30% de magnetita, com a resposta do compósito produzido por PCN sendo 7 emu/g (U5) maior do que da Na-PHI (M5). Diante da referência do método de produção dos compósitos, a magnetização de saturação da magnetita pura é de 14 emu/g. As amostras de PCN com 30% (U5) e 40% (U6) de magnetita medidas na direção paralela estão acima do esperado com 26,4 emu/g e 25,25 emu/g respectivamente. Nas amostras sintetizadas por Na-PHI, as pastilhas paralelas ao campo com 20% (M4) e 30% (M5) de magnetita estão acima do valor de referência com 17,18 emu/g e 19,47 emu/g respectivamente. As demais porcentagens paralelas e todas as quantidades perpendiculares de ambos os métodos de síntese estão abaixo do valor de magnetização remanente relacionados a magnetita pura.

Vale ressaltar que a magnetização remanente depende da história do material, assim, é de se esperar que materiais provenientes da mesma formação estrutural tenham respostas magnéticas semelhantes, de forma que o sentido do campo magnético aplicado no processo de magnetização não altere a magnetização remanente. Assim, com a discrepância dos valores de magnetização remanente entre as direções de paralela e perpendicular das amostras podemos concluir que a prensagem criou uma anisotropia magnética no sentido da espessura do material em todos os compósitos analisados acima.

A figura abaixo exhibe a magnetização de saturação em função da porcentagem de magnetita para amostras sintetizadas por Na-PHI e PCN. O comportamento das direções de aplicação do campo magnético é similar, com breves variações nos valores absolutos de saturação. A PCN apresenta respostas de magnetização de saturação maiores do que a Na-PHI para os compósitos com 30% (U5) e 40% (U6) de magnetita quando comparados a M5 e M6 em ambas as direções da medida e menor para 20% (U4) de magnetita comparado a M4.

Figura 34: Magnetização de saturação para amostras compactadas de nitreto de carbono grafitico via PCN e Na-PHI co-precipitado com 10%, 20%, 30% e 40% de magnetita



Para as amostras sintetizadas via Na-PHI na direção paralela ao campo aplicado, observa-se um aumento significativo de M_r ao passar de 10% (M3p) para 20% (M4p) de magnetita, seguido de um máximo em 30% (M5p) e decréscimo para 40% (M6p). Esse comportamento não monotônico indica que, embora o aumento da fração de magnetita inicialmente favoreça a contribuição remanente do sistema, concentrações mais elevadas promovem intensificação das interações dipolares e possível aglomeração de partículas, resultando em estados magneticamente menos estáveis após a remoção do campo externo. A magnetização de saturação apresenta valores elevados para 20% e 30% de magnetita, com leve redução em 40%, corroborando a hipótese de efeitos de diluição e desordem magnética em altas concentrações.

Nas amostras PCN medidas na direção paralela, a ausência de magnetização remanente detectável para 10% de magnetita (U3p) confirma o caráter superparamagnético do compósito em baixas concentrações da fase magnética. Com o aumento para 20% (U4p), observa-se o surgimento de um valor ainda reduzido de M_r , que cresce abruptamente em 30% (U5p) e se mantém elevado em 40% (U6p). A magnetização de saturação atinge valores expressivamente altos para U5p e U6p, superiores aos observados nas

amostras Na-PHI, indicando uma contribuição mais eficiente da fase magnética na rota PCN, possivelmente associada a melhor dispersão e interação interfacial entre a magnetita e a matriz de g-C₃N₄.

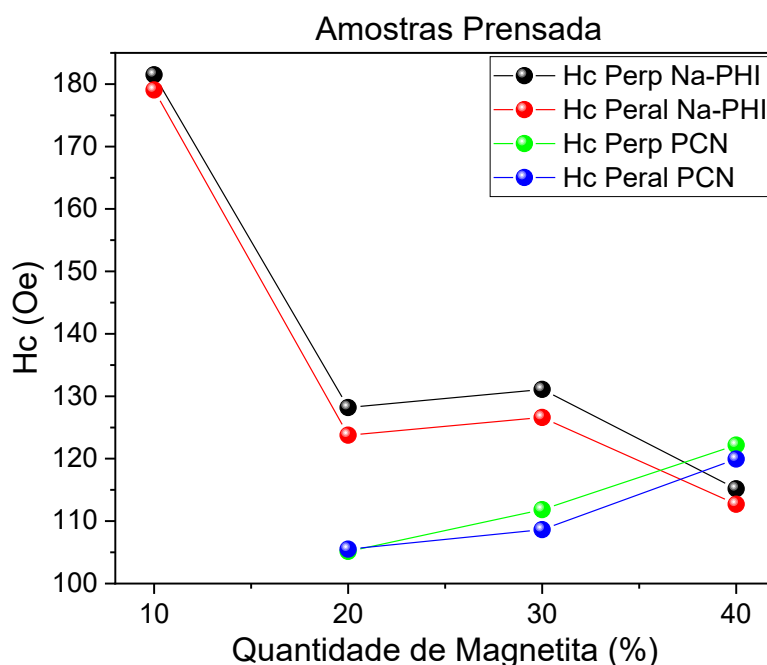
Quando o campo magnético é aplicado na direção perpendicular às pastilhas, observa-se redução sistemática dos valores de Mr para ambas as rotas sintéticas, evidenciando a anisotropia magnética induzida pelo processo de prensagem. Nas amostras Na-PHI perpendiculares, a magnetização remanente diminui progressivamente com o aumento da magnetita, passando de 2,120 emu/g (M3) para 5,089 emu/g (M6), enquanto a razão Mr/Ms sofre queda acentuada, atingindo valores tão baixos quanto 0,08 para 40% de magnetita. Esse comportamento reforça a predominância de interações dipolares e a dificuldade de estabilização de estados magneticamente alinhados na direção perpendicular. De forma semelhante, as amostras PCN perpendiculares exibem valores de Mr substancialmente inferiores aos observados na direção paralela, com razões Mr/Ms de 0,10 para as maiores concentrações de magnetita U5p e U6p. Esses resultados confirmam que a compactação mecânica promove uma anisotropia magnética preferencial ao longo do plano da pastilha, reduzindo a eficiência do alinhamento remanente quando o campo é aplicado perpendicularmente à superfície.

De maneira geral, a comparação entre as duas rotas sintéticas evidencia que os compósitos obtidos via PCN apresentam maior magnetização de saturação e valores relativamente mais elevados de Mr/Ms na direção paralela, enquanto os materiais sintetizados via Na-PHI exibem uma diminuição persistente dessa razão, tanto na forma de pó quanto nas pastilhas. Esse comportamento reforça a interpretação de que, nos compósitos Na-PHI, o aumento da fração de magnetita intensifica as interações dipolares interpartícula, promovendo um regime de magnetismo coletivo menos favorável à retenção de magnetização remanente, conforme descrito por [67] e por Dormann et al. [71], para sistemas nanoparticulados interagentes.

A figura a seguir apresenta os campos coercivos para as amostras de Na-PHI e PCN do nitreto de carbono grafítico com 10%, 20%, 30% e 40% de magnetita. Note que o campo coercivo de g-C₃N₄/Fe₃O₄ tende a diminuir com o

aumento da magnetita nas amostras sintetizadas por Na-PHI tendo o comportamento similar ao dos pós. Com a maior queda de 10% (M3) para 20% (M4) de magnetita, de mais de 50 Oe. Já para as patilhas sintetizadas por PCN há um acréscimo do valor de campo coercivo com a incorporação da magnetita.

Figura 35: Campo coercivo para amostras compactadas de nitreto de carbono grafitico via PCN e Na-PHI co-precipitado com 10%, 20%, 30% e 40% de magnetita



A análise dos difratogramas de raios X das amostras PCN sugere que a presença de uma matriz predominantemente amorfa, atua como barreira à movimentação dos domínios magnéticos, elevando o campo coercivo. Por outro lado, nas amostras Na-PHI, a redução do tamanho de cristalito com o aumento da fração de magnetita implica domínios magnéticos menores, que se reorganizam mais facilmente sob a ação de um campo externo, resultando em menores valores de Hc.

De maneira geral, os resultados para os compósitos formados por magnetita e PCN e Na-PHI estão em concordância com a literatura, que descreve que a dispersão homogênea de nanopartículas de Fe_3O_4 na matriz de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ tende a reduzir a magnetização de saturação da magnetita pura, devido à presença da fase não magnética que dilui o momento magnético global e atua como barreira ao acoplamento. [74] Assim, as diferenças observadas entre PCN

e Na-PHI não refletem apenas variações na fração magnética, mas sobretudo alterações na microestrutura do compósito, no tamanho efetivo das nanopartículas e na natureza das interfaces magnéticas. Esses fatores tornam-se particularmente relevantes para aplicações tecnológicas, como separação magnética, catálise assistida por campo magnético e dispositivos magnetoeletrônicos, nas quais a otimização simultânea de M_s , M_r e H_c é essencial.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados apresentados e discutidos ao longo deste trabalho, conclui-se que os compósitos $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ apresentam comportamento magnético fortemente dependente do teor de magnetita, do estado físico do material (pó ou pastilhado) e, sobretudo, da rota estrutural de síntese adotada (PCN ou Na-PHI). A variação da fração de Fe_3O_4 promoveu aumento consistente da magnetização de saturação e da magnetização remanente, refletindo a contribuição progressiva da fase ferrimagnética e o fortalecimento das interações magnéticas no compósito.

Assim, é importante considerar que a resposta magnética depende tanto da fração da parte magnética como da sua distribuição na matriz não magnética. Em baixas concentrações de magnetita, a possível falta de homogeneidade não favorece a formação de caminhos magnéticos contínuos, reduzindo a contribuição das nanopartículas magnéticas, ao passo que o aumento do teor de magnetita favorece a percolação, intensificando a magnetização observada. De forma geral, os resultados sugerem que a percolação da magnetita pode ser o mecanismo dominante no sistema. O qual observa-se que o limiar de percolação provavelmente ocorre em torno de 30% de magnetita, concentração na qual passam a surgir caminhos contínuos de interação entre as nanopartículas, intensificando a resposta magnética coletiva.

A análise comparativa entre amostras em pó e prensadas evidenciou que o processo de compactação exerce papel determinante na resposta magnética, especialmente em baixas concentrações de magnetita. A prensagem induz modificações microestruturais e interfaciais que intensificam interações dipolares e de troca entre nanopartículas, resultando em transições de regimes

superparamagnéticos ou diamagnéticos para comportamentos paramagnéticos interagentes, além do surgimento de anisotropia magnética em determinadas amostras. Assim, pode-se considerar que o processo de prensagem leva as nanopartículas alongadas a se alinharem no plano da pastilha, gerando a criação de um eixo fácil de magnetização. Como consequência, as medições com o campo magnético aplicado paralelamente à pastilha favorecem o alinhamento dos momentos magnéticos das nanopartículas de magnetita, resultando em maior magnetização, enquanto a aplicação perpendicular corresponde a um eixo mais difícil, reduzindo a resposta magnética.

Além disso, os resultados magnéticos obtidos por VSM mostram valores reduzidos da razão de remanência ($M_r/M_s < 0,5$), típicos de sistemas compostos por nanopartículas magnéticas de domínio único, com orientação aleatória [75]. Essa característica de baixo M_r/M_s também caracteriza material magnético mole ou superparamagnético quando o valor está mais próximo de zero, como é o caso do PCN com 10% de magnetita. Esse regime magnético indica a ausência de interações magnetostáticas fortes e de paredes de domínio, o que é consistente com a escala nanométrica das partículas de Fe_3O_4 e com sua dispersão sobre o g- C_3N_4 observada por EDS.

A combinação entre a resposta magnética da magnetita e as propriedades dielétricas do g- C_3N_4 [3] favorece aplicações funcionais em altas frequências, especialmente como material absorvedor de micro-ondas e para blindagem eletromagnética. Nesses sistemas, as perdas magnéticas associadas à magnetita, aliadas às perdas dielétricas e à polarização interfacial promovidas pelo g- C_3N_4 e pelas interfaces $Fe_3O_4/g-C_3N_4$, resultam em um mecanismo sinérgico de atenuação de ondas eletromagnéticas. Além disso, o baixo valor de M_r/M_s indica uma resposta magnética reversível, o que é particularmente vantajoso em aplicações que exigem estabilidade magnética e fácil recuperação do material por campo externo, sem histerese significativa. Assim, os resultados de EDS e VSM corroboram que o compósito g- C_3N_4/Fe_3O_4 deve ser classificado como um nanomaterial funcional, com potencial para aplicações em absorção de micro-ondas, blindagem EMI e dispositivos com resposta dependente da frequência, em vez de aplicações estruturais típicas de ferritas cerâmicas densas. [76,77]

Dessa forma, os resultados desse trabalho demonstram que a rota estrutural de síntese, aliada ao controle do teor de magnetita e do estado físico do material, constituem fatores de modulação das propriedades magnéticas dos compósitos g-C₃N₄/Fe₃O₄, contribuindo para a compreensão das interações magnéticas em sistemas híbridos baseados em g-C₃N₄ e reforçam o potencial desses materiais para aplicações que demandam ajuste fino de resposta magnética, como separação magnética, sensores e dispositivos funcionais avançados citados anteriormente.

Como continuação possível desse trabalho seria a investigação dessas amostras em baixas temperatura, pois poderiam apresentar novos resultados interessantes, principalmente quando se considera a transição de fase da magnetita apresenta a baixas temperaturas.

6. REFERÊNCIAS

- [1] DU, L. et al. **Strong ferromagnetism of g-C₃N₄ achieved by atomic manipulation.** Nature Communications, v. 14, n. 1, 20 abr. 2023.
- [2] XU, Ruilan; PENG, Yong. **Preparation of magnetic g-C₃N₄/Fe₃O₄ composite and its application in the separation of catechol from water.** Materials, v. 12, n. 18, 2844, 2019.
- [3] WANG, X.; MAEDA, K.; THOMAS, A.; TAKANABE, K.; XIN, G.; CARLSSON, J. M.; DOMEN, K.; ANTONIETTI, M. **A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light.** Nature Materials, Londres, v. 8, n. 1, p. 76–80, 2009.
- [4] LOTSCH, B. V.; SCHNICK, W. **From triazines to heptazines: novel nonmetal nitrides as precursors for graphitic carbon nitride materials.** Chemistry – A European Journal, Weinheim, v. 13, n. 17, p. 4956–4968, 2007.
- [5] GAO, D.; XU, Q.; ZHANG, J.; YANG, Z.; SI, M.; YAN, Z.; XUE, D. **Defect-related ferromagnetism in ultrathin metal-free g-C₃N₄ nanosheets.** Nanoscale, v. 6, p. 2577–2581, 2014.

- [6] SETHULAKSHMI, N. et al. **Magnetism in two-dimensional materials beyond graphene**. *Materials Today*, Oxford, v. 27, p. 107–116, 2019.
- [7] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2. ed. Hoboken: Wiley-IEEE Press, 2009.
- [8] COEY, J. M. D. **Magnetism and magnetic materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
- [9] BICALHO, H. A. **Desenvolvimento de compósitos contendo nitreto de carbono grafítico e um rejeito da mineração de ferro e suas aplicações catalíticas em remediação ambiental**. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- [10] LIU, M. et al. **Recent advances of magnetite (Fe_3O_4)-based magnetic materials in catalytic applications**. *Magnetochemistry*, v. 9, n. 4, p. 110, 20 abr. 2023.
- [11] JESUS, J. **Determinação de tamanhos de nanopartículas de Fe_xO_y utilizando técnicas de caracterização estrutural e magnética**. 2024.
- [12] BØDKER, F.; MØRUP, S.; LINDEROTH, S. **Surface effects in metallic iron nanoparticles**. *Physical Review*.v. 61, n. 10, p. 6826–6838, 2000.
- [13] ROSA, E. V. **Nanocompostos à base de nitreto de carbono grafítico magnético como potenciais remediadores ambientais de poluidores emergentes**. 2021. 111 f. Tese (Doutorado) – Universidade de Brasília, Brasília, 2021.
- [14] LIMA, M. J. et al. **Magnetically recoverable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite for photocatalytic production of benzaldehyde under UV-LED radiation**. *Catalysis Today*, v. 328, p. 293–299, 2019.
- [15] YAN, S. C.; LI, Z. S.; ZOU, Z. G. **Photodegradation performance of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ fabricated by directly heating melamine**. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009.

- [16] JOVITO, B. L. **Síntese e caracterização de nanofolhas de óxido de grafeno conjugadas a nanopartículas de óxido de zinco e avaliação in vitro do seu efeito em linhagens de glioblastoma.** 2020. 32 f. Dissertação – Universidade de Brasília, Brasília, 2020.
- [17] LIEBIG, J. **Ueber einige Stickstoff-Verbindungen.** *Annalen der Pharmacie*, [S.l.], v. 10, n. 1, p. 1-47, 1834.
- [18] OLIVEIRA, W. L. **Desenvolvimento de (foto)catalisadores baseados em g-C₃N₄ modificados com grupos funcionais oxigenados para aplicações em reações tipo-Fenton.** 2023. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2023.
- [19] FRANKLIN, E. C. **The Ammono Carbonic Acids.** Contribution from the Chemical Laborator of Stanford University, v. 48, 1921.
- [20] PAULING, L.; STURDIVANT, J. H. **The Structure of Cyameluric Acid, Hydromelonic Acid, and Related Substances.** *Chemistry: Pauling and Sturdivant*, v. 23, p. 615–620, 1937
- [21] REDEMANN, C. E.; LUCAS, H. J. **Ionization constants and hydrolytic degradations of cyameluric and hydromelonic acids.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 61, n. 12, p. 3420–3425, 1939.
- [22] HOEMANE, R. S.; ROSSMAN, M. A.; LEONARD, N. **Synthesis and structure of Tri-s-triazine.** *Journal of American Chemical Society*, v. 79, n. 1, p. 107–111, 1982.
- [23] SANTOS, J. C. R. **Propriedades magnéticas em estruturas de nitreto de carbono polimérico.** 2019. 129 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.
- [24] LIU, A. Y.; COHEN, M. L. **Prediction of new low compressibility solids.** *Science*, v. 245, n. 4920, p. 841–842, 1989
- [25] TETER, D. M.; HEMLEY, R. J. **Low-Compressibility Carbon Nitrides.** *Advancement Of Science*, v. 271, n. 5245, p. 53–55, 1995.

- [26] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. **Electric field effect in atomically thin carbon films.** *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- [27] GONÇALVES, D. A. F. **Síntese e caracterização de materiais híbridos de nitreto de carbono grafítico e nióbio e suas aplicações como catalisadores em reações de oxidação.** 2021. Dissertação – CEFET-MG, Belo Horizonte, 2021.
- [28] MOHAMMED, I. et al. **Graphitic carbon nitride synthesized by simple pyrolysis: the role of the precursor on the photocatalytic hydrogen production.** *New Journal of Chemistry*, v. 43, n. 18, p. 6909–6920, 7 maio 2019.
- [29] ANDERSON, P. W. **Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction.** *Physical Review*, v. 79, n. 2, p. 350–356, 15 jul. 1950.
- [30] GILBERT, W. **De magnete, magneticisque corporibus, et de magno magnete tellure.** London, 1600.
- [31] MILLAR, W. Heat capacity of magnetite at low temperatures. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, London, v. 125, p. 27–54, 1929.
- [32] VERWEY, E. J. W. **Electronic conduction of magnetite (Fe_3O_4) and its transition point at low temperatures.** *Nature*, London, v. 144, p. 327–328, 1939.
- [34] GARCIA, J.; SUBÍAS, G. **The Verwey transition — a new perspective.** *Journal of Physics: Condensed Matter, Bristol*, v. 16, n. 7, p. R145–R178, 2004.
- [35] CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses.** 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [36] MAZZACHINI, V. L.; PARENTE, C. B. R. **Difração múltipla magnética de nêutrons em um cristal natural de magnetita.** In: X CONGRESSO IBEROAMERICANO DE CRISTALOGRAFÍA, 1988, México D.F. *Proceedings do X CIC*. 1988.

[37] GUALDI, A. J. **Modelos dinâmicos de magnetização aplicados em compósitos magnetoelétricos**. 2014. 119 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

[38] GIRATO, M. P. **Suscetibilidade magnética AC em compósito multiferróico de PMN-PT/CFO**. 2021. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.

[39] ZUCOLOTTO, B. **Avaliação de propriedades magnéticas em sistemas de nanopartículas superparamagnéticas: aplicado na $MgFe_2O_4$ crescida em matriz monocristalina de $[Mg;Fe]O$** . 2015. 76 f. Tese (Pós-Graduação em Física) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2015.

[40] McELFRESH, M. **Fundamentals of magnetism and magnetic measurements: featuring Quantum Design's magnetic property measurement system**. Purdue University: Quantum Design, 1994.

[41] COSTA, L. J. D. **Dependência da anisotropia magnética efetiva em função da temperatura e concentração de níquel de amostras nanoparticuladas de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$** . 2018. Dissertação – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/server/api/core/bitstreams/70184395-97b2-4297-b3e7-bc4929eba7af/content>>. Acesso em: 11 mar. 2023.

[42] APHESTEGUY, J. C.; KURLYANDSKAYA, G. V.; DE CELIS, J. P.; SAFRONOV, A. P.; SCHEGOLEVA, N. N. **Magnetite nanoparticles prepared by co-precipitation method in different conditions**. Materials Chemistry and Physics, v. 161, p. 243–249, 2015.

[43] JIMENEZ, K. R. C. P. **Caracterização magnética de compósitos multiferróicos particulados $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_4/CoFe_2O_4$** . 2014. Tese – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/5067/6338.pdf>. Acesso em: 9 mar. 2023.

[44] KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8. ed. Hoboken: John

Wiley & Sons, 2005.

[45] SOUZA, C. M. **Efeitos termomagnéticos em aglomerados de nanopartículas magnéticas**. 2019. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

[46] SILVA, I. F. et al. **Carbon nitride-based nanomaterials as a sustainable catalyst for biodiesel production**. ACS Applied Nano Materials, v. 6, n. 11, p. 9718–9727, 2023.

[47] HUANG, C.; ZHAO, Y.; LIU, J. **Structure–property correlation of Fe₃O₄/g-C₃N₄ composites for enhanced magnetic–photocatalytic performance**. Ceramics International, v. 48, n. 14, p. 20346–20354, 2022.

[48] RODRÍGUEZ-PÉREZ, Adriana Patricia. **Síntese e caracterização de heteroestruturas de quitosana/g-C₃N₄ para fotodegradação de micropoluentes**. 2023. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2023. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/30810/1/heteroestruturasquitosanafotodegradacaomicropoluentes.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2026.

[49] SARP, G.; YILMAZ, E. **g-C₃N₄@TiO₂@Fe₃O₄ multifunctional nanomaterial for magnetic solid-phase extraction and photocatalytic degradation-based removal of trimethoprim and isoniazid**. ACS Omega, v. 7, n. 27, p. 23223–23233, 2022.

[50] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3. ed. Boston: Pearson, 2014.

[51] AHMED, Waqar; BOOTH, Matthew; NOURAFKAN, Ehsan (eds.). **Emerging nanotechnologies for renewable energy**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/book/edited-volume/9780128213469/emerging-nanotechnologies-for-renewable-energy>.

[52] ZHANG, Y.; THOMAS, A.; ANTONIETTI, M.; WANG, X. **Activation of carbon nitride solids by protonation: morphology changes, enhanced ionic**

conductivity, and photoconductivity. Carbon, v. 132, p. 558–566, 2018.

[53] ALI, A.; AMIN, M.; TAHIR, M. et al. **g-C₃N₄/Fe₃O₄ composites synthesized via solid-state reaction and photocatalytic activity evaluation of methyl blue degradation under visible light irradiation.** Frontiers in Materials, v. 10, 2023. DOI: 10.3389/fmats.2023.1180646.

[54] ARAUJO, A. C. V.; AZEVEDO, W. M. **Síntese de nanopartículas de Fe₃O₄, nanocompósitos de Fe₃O₄ com polímeros e materiais carbonáceos.** 2011. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

[55] ŁOŃSKI, S. et al. **Flower-like magnetite nanoparticles with unfunctionalized surface as an efficient catalyst in photo-Fenton degradation of chemical dyes.** Applied Surface Science, v. 638, p. 158127, 2023.

[56] LI, K. et al. **Synthesis of Fe₃O₄/Ag₃PO₄/g-C₃N₄ magnetic composite photocatalyst.** Sustainability, v. 15, n. 17, p. 13279, 2023.

[57] CLEMONS, T. D.; KERR, R. H.; JOOS, A. **Multifunctional magnetic nanoparticles: design, synthesis, and biomedical applications.** Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology. 2019. p. 193–210.

[57] LI, Q. et al. **Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles.** Scientific Reports, v. 7, n. 1, p. 9894, 2017.

[58] SUN, S.; MURRAY, C. B. **Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices.** Journal of Applied Physics, v. 85, p. 4325–4330, 1999.

[59] KNOBEL, M.; NUNES, W. C.; SIQUEIRA, J. B. et al. **Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review.** Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 8, p. 2836–2857, 2008.

- [60] LU, A.-H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. **Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application.** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, p. 1222–1244, 2007.
- [61] LIU, J. et al. **Magnetic nanocomposites with mesoporous structures.** *Small*, v. 7, p. 425–443, 2011.
- [62] FARIAS, N. R.; LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao Magnetismo dos Materiais.** Livraria da Física, 2005.
- [63] FRANCIS, L. F. **Powder processes.** Elsevier eBooks, p. 343–414, 2016.
- [64] SEMENENKO, B.; ESQUINAZI, P. **Diamagnetism of bulk graphite revised.** *Magnetochemistry*, v. 4, n. 4, p. 52, 2018.
- [65] JELÍNEK, L. **Anisotropy of magnetic remanence.** *Pure and Applied Geophysics*, v. 136, n. 1, p. 1–28, 1991.
- [66] KODAMA, R. H. **Magnetic nanoparticles.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 200, p. 359–372, 1999.
- [67] XU, S. et al. **Remanence ratio in CoFe₂O₄ nanoparticles.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 415, p. 103–108, 2016.
- [68] DORMANN, J. L. et al. **From pure superparamagnetic regime to glass collective state.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 187, p. L139–L144, 1998.
- [69] CHIKAZUMI, S. **Physics of Ferromagnetism.** 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 1997.
- [70] VIEGAS, A. C. **Interações magnéticas e anisotropia na magnetorresistência de sistemas granulares.** UFRGS, 2016.
- [71] DORMANN, J. L.; FIORANI, D.; TRONC, E. **On the models for interparticle interactions in nanoparticle assemblies.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 202, p. 251–267, 1999.

[72] VIEGAS, A. C. **Efeitos de interações magnéticas e anisotropia na magnetorresistência de sistemas granulares**. 2016. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/149613>. Acesso em: 14 nov. 2025.

[73] LOPES, F. A. **Produção hidrometalúrgica de óxidos magnéticos a partir de concentrado de pirita proveniente de rejeitos da mineração de carvão**. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/165224/001044294.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2025.

[74] ZHOU, X.; LI, Z.; LIN, C.; SHEN, J. **Preparation and properties of magnetic separation $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites**. Functional Materials Letters, v. 11, n. 6, p. 1850078, 2018. Disponível em: <https://fhclxb.buaa.edu.cn/en/article/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180319.010>. Acesso em: 14 nov. 2025.

[75] PRAVEENA, K.; SADHANA, K.; VIRK, H. S. **Structural and magnetic properties of Mn-Zn ferrites synthesized by microwave-hydrothermal process**. Materials Research Centre, Indian Institute of Science, Bangalore; Department of Physics, University College of Science, Osmania University, Hyderabad; Eternal University, Baru Sahib, Himachal Pradesh, India.

[76] THAKUR, P.; CHAHAR, D.; TANEJA, S.; BHALLA, N.; THAKUR, A. **A review on MnZn ferrites: synthesis, characterization and applications**. Ceramics International. Amsterdam: Elsevier, s.d.

[77] WANG, Y. et al. **3D printing of graphene frameworks decorated with magnetic components for enhanced electromagnetic interference shielding**. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 188, p. 108588, jan. 2025.