



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DALILA DOS SANTOS MONTEIRO

**NITRETO DE CARBONO:
SEMICONDUTOR POLIMÉRICO APLICADO À PRODUÇÃO
FOTOCATALÍTICA DE H₂**

SALVADOR-BA

2020

DALILA DOS SANTOS MONTEIRO

**NITRETO DE CARBONO:
SEMICONDUTOR POLIMÉRICO APLICADO À PRODUÇÃO
FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química, Instituto de Química,
Universidade Federal da Bahia.

Orientadora: Prof. Dra. Luciana Almeida da Silva

Salvador

2020

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Dos Santos Monteiro, Dalila
Nitreto de Carbono: semicondutor polimérico
aplicado à produção fotocatalítica de H₂ / Dalila Dos
Santos Monteiro. -- UFBA, 2020.
111 f. : il

Orientador: Luciana Almeida da Silva.
Tese (Doutorado - Doutorado em Química) --
Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química,
2020.

1. Nitreto de carbono polimérico. 2. Hidrogênio.
3. EDTA. 4. Glicerol. 5. Fotocatálise. I. Almeida da
Silva, Luciana. II. Título.

*“Tudo que vai com Deus e com fé vai bem.”
(Irmã Dulce)*

Agradecimentos

Agradeço a Deus e a minha família.

Agradeço a professora Luciana Almeida da Silva pela orientação do trabalho desenvolvido.

Agradeço aos professores e amigos do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Química (LPQ).

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutorado e taxa de bancada. Ao Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat) pelas análises de DRX, TG, DSC e Fisissorção de N₂. Ao Laboratório Multi-Usuário de Microscopia Eletrônica da UFBA (LAMUME-IF) pelas análises de MEV e PL. Ao Centro de Laser da Faculdade de Odontologia da UFBA pela análise de Raman. A Professora Vanessa Hatje e a seu orientando Rodrigo Aguiar pela análise elementar de enxofre e ao professor Silvio do Desterro Cunha pelas análises de FTIR-ATR.

RESUMO

Neste trabalho, foi realizada a síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de semicondutores baseados em nitreto de carbono polimérico (PCN) na reação de produção de hidrogênio sob irradiação de luz visível ($\lambda \geq 420$ nm) empregando glicerol e o sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA-2Na) como reagentes de sacrifícios. A síntese dos fotocatalisadores foi realizada por policondensação térmica a 550 °C e os parâmetros de síntese foram investigados, tais como tipo de precursor (uréia e tioureia), taxa de aquecimento (2, 5 e 10 °C min⁻¹) e tempo de tratamento térmico (4 e 6 horas), a fim de obter materiais com elevada atividade fotocatalítica. O processo de decomposição térmica dos precursores de síntese foi investigado através das análises de TG e DSC. A caracterização dos fotocatalisadores foi realizada por técnicas como DRX, FTIR-ATR, Raman, MEV, fisissorção de N₂, DRS, PL e determinação do ponto de carga zero (pHzpc) pelo método de adsorção. Parâmetros da reação fotocatalítica, tais como pH (4,0, 7,0 e 9,0) e tipo de reagente de sacrifício (EDTA e glicerol), também foram investigados. As técnicas empregadas na caracterização dos materiais sintetizados permitiram identificar que os sólidos obtidos a partir da tioureia apresentam propriedades estruturais, morfológicas, texturais e ópticas que favorecem a maior fotoatividade. As amostras de PCN dopadas com enxofre apresentaram maior atividade fotocatalítica na produção de hidrogênio devido ao estreitamento do *bandgap* e à supressão de recombinação de carga nesses semicondutores quando fotoexcitados. Os parâmetros da reação fotocatalítica que apresentaram maior taxa de produção de hidrogênio foram pH = 7,0 e EDTA como reagente de sacrifício. A combinação desses efeitos levou a amostra de nitreto de carbono polimérico dopada com enxofre obtida com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e tempo de aquecimento de 6 h (amostra denominada SPCN4) a uma atividade fotocatalítica mais elevada, com taxa de produção de hidrogênio de 214,75 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$.

Palavra-chave: PCN; fotocatalise; hidrogênio; glicerol; EDTA

ABSTRACT

In the present work, the synthesis, characterization and photoactivity of polymeric carbon nitride (PCN) based semiconductors were evaluated in the photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation ($\lambda \geq 420$ nm), employing glycerol and the ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (EDTA-2Na) as sacrificial reagents. The synthesis of the photocatalysts was performed by thermal polycondensation method and some synthesis parameters were investigated, such as precursor type, heating rate and heat treatment time. The thermal decomposition process of the synthesis precursors was investigated by TG and DSC analyses. The characterization of the photocatalysts was performed several by techniques, such as TG, DSC, XRD, FTIR-ATR, Raman, SEM, N₂ Physisorption, DRS, PL, and zero point of charge (pHzpc). Photocatalytic reaction parameters such as pH (4.0, 7.0 and 9.0) and sacrificial reagent type (glycerol and EDTA) were also investigated. The techniques used to characterize the synthesized materials allowed us to identify that the solids obtained from thiourea have structural, morphological, textural and optical properties that favor the higher photoactivity of these materials. The photocatalytic reaction parameters that presented the best photocatalytic performance were at pH = 7.0 with EDTA as a sacrificial reagent. The synthesis condition capable of obtaining the material that achieved the best performance in photocatalytic hydrogen production was thiourea as a precursor, due to bandgap narrowing and charge recombination suppression; the heating rate of 5 °C min⁻¹ and a heat treatment time of 6 h produced the most crystalline material. The combination of these effects led the sulfur-doped polymeric carbon nitride sample (sample named SCN4) to a higher photocatalytic activity, reaching a hydrogen production rate of 214.75 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$.

Keyword: PCN; photocatalysis; hydrogen; glycerol; EDTA

SIGLAS e ABREVIATURAS

Ácido etilenodiamino tetracético	EDTA
Análise térmica diferencial	DTA
Análise termogravimétrica	TG
Calorimetria exploratória diferencial	DSC
Comprimento de onda	λ
Deteção de condutividade térmica	TCD
Diâmetro de médio de cristalitos	D
Difratometria de raios X	DRX
Distância interplanar	d
Eletrodo padrão de hidrogênio	EPH
Elétron	e ⁻
Elétron Volt	eV
Energia de <i>bandgap</i>	E _g
Energia dos fótons	E
Espectroscopia de reflectância difusa	DRS
Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier acoplada à acessório de reflexão total atenuada	FTIR-ATR
Fotoluminescência	PL
Intensidade de absorção	I
Joule	J
Lacuna	h ⁺
Largura do pico à meia altura	B
Microscopia Eletrônica de Varredura	MEV
Nanômetro	nm
Ponto de carga zero	PZC
Ponto isoelétrico	IEP
Quantidade de matéria	n
Radiação ultravioleta	UV
Radiação Visível	VIS
Reflexão total atenuada	ATR
Teoria do funcional da densidade	DFT
Watts	W

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do monômero do nitreto de carbono polimérico (MEDEIROS, 2017).	16
Figura 2 - Princípio básico do <i>Water Splitting</i> (Adaptado de MAEDA <i>et al.</i> , 2011).	21
Figura 3 - Posição de banda de diversos semicondutores em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio em solução aquosa de pH = 0 (CHEN <i>et al.</i> , 2015).....	23
Figura 4 - Espectro solar e eficiência máxima de conversão de água a hidrogênio sob luz solar (ABE, 2010).	24
Figura 5 - Número de publicações que investigam a aplicação do nitreto de carbono polimérico em reações fotocatalíticas (Web of Science; temas da busca: polymeric carbon nitride e hydrogen; acessado em 07 de janeiro de 2020). ...	25
Figura 6 - Ilustração da síntese do nitreto de carbono por poliadicação e policondensação de precursores ricos em nitrogênio (TEIXEIRA <i>et al.</i> , 2018).27	
Figura 7 - Sítios básicos na superfície do PCN (TEIXEIRA <i>et al.</i> , 2018).....	28
Figura 8 - Formação de níveis doadores de elétrons (A) e receptores de elétrons (B) através da dopagem de semicondutores com íons metálicos (Adaptado CHEN <i>et al.</i> , 2010).	33
Figura 9 - Nova banda de valência formada no semiconductor através da dopagem com íons não-metálicos (Adaptado CHEN <i>et al.</i> , 2010).	33
Figura 10 - Representação de sólidos de nitreto de carbono polimérico dopado covalentemente (ZHANG <i>et al.</i> 2012).	34
Figura 11 - Mecanismo de separação de cargas de quatro tipos de heterojunção. (A) Junção de Schottky, (B) Tipo I, (C) Tipo (II), (D) Tipo (III) (WHEN <i>et al.</i> , 2017).	36
Figura 12 - Modelo esquemático da dispersão de Pt na superfície do PCN (TEIXEIRA <i>et al.</i> 2018).....	37
Figura 13 - Processo de produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de uma solução aquosa contendo ácido ascórbico com o composto CdS / PCN (CAO <i>et al.</i> , 2013).	39

Figura 14 - Transferência de cargas da heterojunção no esquema Z. (a) Esquema Z semiconductor-líquido-semiconductor. (b) Esquema Z semiconductor-semiconductor (ONG <i>et al.</i> , 2016).	40
Figura 15 - Estrutura molecular do glicerol (C ₃ H ₈ O ₃)	42
Figura 16 - Estrutura molecular do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA, C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈).....	43
Figura 17 - Possíveis caminhos para a transformação fotocatalítica do EDTA. * Produtos identificados (BABAY <i>et al.</i> , 2001).	44
Figura 18 - Ilustração esquemática dos níveis de energia do PCN para a redução fotocatalítica do CO ₂ (LI <i>et al.</i> , 2019).....	45
Figura 19 - Mecanismo da heterojunção do tipo esquema Z entre PCN-TiO ₂ (CAO <i>et al.</i> , 2015).	47
Figura 20 - Foto das amostras PCN1 e SPCN1	52
Figura 21 - Esquema do sistema utilizado nas reações fotocatalíticas (ALMEIDA, 2018).	62
Figura 22 - Curva TG e DSC da ureia e tioureia aquecida a taxa de 10 °C min ⁻¹	64
Figura 23 - Curva TG e DSC da ureia e tioureia aquecida a taxa de 5 °C min ⁻¹	65
Figura 24 - Curva TG e DSC da ureia e tioureia aquecida a taxa de 2 °C min ⁻¹	65
Figura 25 - Mecanismo de obtenção do nitreto de carbono polimérico a partir da tioureia (Adaptado de ZHANG <i>et al.</i> , 2012).....	68
Figura 26 - Mecanismo de obtenção do nitreto de carbono polimérico a partir da ureia (MEDEIROS, 2017).	68
Figura 27 - Curva de DRX dos materiais obtidos de diferentes precursores (PCN: ureia e SPCN: tioureia) nas condições de tratamento térmico descritas na Tabela 1. (*) Planos característicos do <i>melem</i> (FINA <i>et al.</i> , 2017).....	70
Figura 28 - Sequência de empilhamento ABA do nitreto de carbono grafítico (SU <i>et al.</i> , 2017).	71
Figura 29 - Espectros Raman das amostras de nitreto de carbono polimérico obtidas a partir dos precursores ureia (PCN).	74
Figura 30 - Espectros Raman das amostras de nitreto de carbono polimérico obtidas a partir dos precursores tioureia (SPCN).	75

Figura 31 - Espectros FTIR-ATR das amostras de nitreto de carbono polimérico obtidas com: (a) ureia (PCN) e (b) tioureia (SPCN).	77
Figura 32 - Ilustração da diferença das nanocamadas sem poros (a) e das nanocamadas com poros (b) (ONG <i>et al</i> , 2016).....	79
Figura 33 - Micrografias obtidas por MEV das amostras preparadas com ureia.	80
Figura 34 - Micrografias obtidas por MEV das amostras preparadas com tioureia.	81
Figura 35 - Espectros de refletância para amostras de PCN (a), amostras de SPCN (b) e um exemplo gráfico para determinação E_g (c).	83
Figura 36 - Espectros de emissão PL (experimental em vermelho) e ajuste gaussiano para as amostras de PCN e SPCN.	85
Figura 37 - Diagrama esquemático dos estados de bandgap de PCN. A seta laranja indica a excitação, as azuis as emissões e as verdes transições não radiativas (YUAN, 2015).....	87
Figura 38 - Espectros de fotoluminescência para amostras de PCN e SPCN.	88
Figura 39 - Estudo do equilíbrio químico de superfície das amostras PCN1 e SPCN1 pelo método de adsorção.	90
Figura 40 - Composição da solução de EDTA (α) em função do pH. (SKOOK <i>et al.</i> , 1991).	93
Figura 41 - Perfis de evolução de hidrogênio em função do tempo das amostras PCN.....	95
Figura 42 - Perfis de evolução de hidrogênio em função do tempo das amostras SPCN.	95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Atividade fotocatalítica do PCN com vários cocatalisadores metálicos (WANG <i>et al.</i> , 2012).....	38
Tabela 2 - Reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores.....	50
Tabela 3 - Reagentes utilizados nas reações fotocatalíticas.....	50
Tabela 4 - Condições de síntese dos fotocatalisadores PCN e SPCN.....	51
Tabela 5 - Concentração das soluções utilizadas como reagente de sacrifício com ajuste de pH.	61
Tabela 6 - Perda de massa de cada evento térmico da curva TG da ureia.	66
Tabela 7 - Perda de massa de cada evento térmico da curva TG da tioureia..	66
Tabela 8 - Distâncias entre os planos (100) e (002) calculadas através da equação de Bragg (d) e diâmetro médio dos cristalitos calculados através da equação de Debye-Scherrer (D) usando o ângulo $2\theta = 27,4^\circ$	72
Tabela 9 - Percentual em massa de enxofre nas amostras obtidas através do precursor tioureia.	73
Tabela 10 - Propriedades texturais do nitreto de carbono polimérico produzido com ureia e tioureia.....	78
Tabela 11 - Energias de <i>bandgap</i> das amostras de PCN e SPCN obtidas pelo método geométrico.....	84
Tabela 12 - Investigação da fotoatividade das amostras PCN1 e SPCN1 com o glicerol como reagente de sacrifício em diferentes condições de pH.....	91
Tabela 13 - Investigação da fotoatividade das amostras PCN1 e SPCN1 com o glicerol como reagente de sacrifício em presença do NaCl.	91
Tabela 14 – Taxas de produção de hidrogênio empregando as amostras PCN1 e SPCN1 com EDTA-2Na como reagente de sacrifício em diferentes pHs.	92
Tabela 15 – Taxas de produção de hidrogênio empregando as amostras obtidas com ureia e tioureia em diferentes condições de síntese, EDTA-2Na como reagente de sacrifício em pH 7,0.....	94
Tabela 16 - Comparação da taxa de produção de H ₂ ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) entre diferentes sistemas fotocatalíticos irradiado com luz visível.	97

Sumário

1.0 Introdução	15
2.0 Objetivos	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos Específicos.....	18
3.0 Revisão Bibliográfica	20
3.1 Produção fotocatalítica de hidrogênio.....	20
3.2 Fotocatálise heterogênea.....	21
3.3 Semicondutores aplicados à produção fotocatalítica de H ₂	22
3.4 Propriedades fotocatalíticas do nitreto de carbono polimérico	25
3.5 Estrutura do nitreto de carbono polimérico	26
3.6 Química de superfície do PCN.....	28
3.7 Métodos que promovem a fotoatividade do nitreto de carbono polimérico	30
3.7.1 Modificações estruturais e morfológicas do nitreto de carbono polimérico	31
3.7.2 Dopagem do nitreto de carbono polimérico	32
3.7.2.1 Dopagem com íons não-metálicos.....	34
3.7.3 Heterojunção	35
3.7.3.1 Combinação do nitreto de carbono polimérico com nanopartículas metálicas.....	36
3.7.3.2 Combinação do PCN com outros semicondutores	38
3.8 Reagente de sacrifício	40
3.8.1 Glicerol.....	42
3.8.2 Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)	43
3.9 Outras aplicações para o nitreto de carbono polimérico	45
3.9.1 Degradação de poluentes.....	46
3.9.2 Adsorção.....	47
4.0 METODOLOGIA.....	49
4.1 Reagentes.....	50
4.2 Síntese dos Fotocatalisadores	51
4.3 Caracterizações	52
4.3.1 Análise térmica (TG e DSC)	52
4.3.2 Difractometria de raios X (DRX)	53
4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier acoplada à acessório de reflexão total atenuada (ATR- FTIR).....	55
4.3.4 Espectroscopia Raman.....	55

4.3.5	Análise elementar de enxofre	56
4.3.6	Análise de pH de carga zero.....	57
4.3.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	58
4.3.8	Fisissorção de N ₂	58
4.3.9	Espectroscopia de reflectância na região do UV-Vis (DRS)	59
4.3.10	Espectroscopia de fotoluminescência.....	60
4.4	Teste Fotocatalítico	61
5.0	Resultados e Discussão	64
5.1	Análise térmica (TG e DSC).....	64
5.2	Difratometria de raios X (DRX).....	69
5.3	Análise elementar de enxofre	72
5.4	Espectroscopia Raman	73
5.5	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier acoplada a acessório de reflexão total atenuada (ATR- FTIR).....	76
5.6	Fisissorção de N ₂	78
5.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	80
5.8	Espectroscopia de reflectância na região do UV-Vis	82
5.9	Espectroscopia de fotoluminescência	84
5.10	Análise de pH de carga zero	89
5.11	Propriedades fotocatalíticas de PCN e SPCN	90
6.0	Considerações Finais	98
7.0	Repercussão do trabalho	100
7.1	Indicadores gerados.....	100
7.1.1	Artigo publicado	100
7.1.2	Trabalho apresentado em congresso	100
7.2	Perspectivas futuras.....	101
8.0	Referências bibliográficas	102

Capítulo 1

1.0 Introdução

O crescimento da população mundial e seu modo de consumo têm contribuído para o aumento da demanda de energia. Os estudiosos estimam que mais de 1,3 bilhões de pessoas se tornarão novos consumidores de energia até 2030. Atualmente, a principal fonte de energia mundial é proveniente dos combustíveis fósseis e isso se deve ao seu baixo custo e alta densidade de energia. Entretanto, o aquecimento global promovido pelas emissões dos gases de efeito estufa provenientes da combustão dos combustíveis fósseis está se tornando um dos mais graves problemas ambientais já enfrentados (CHEN *et al.*, 2015a).

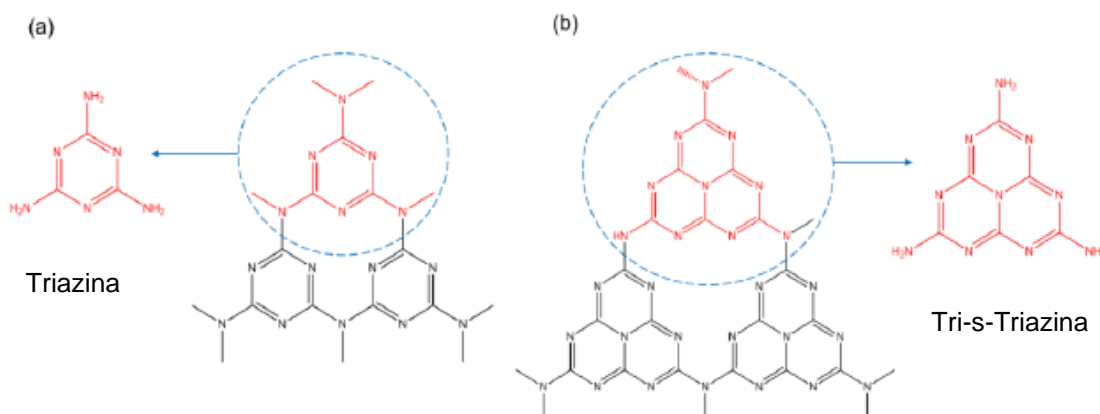
A utilização de luz solar como fonte de energia é muito promissora devido à necessidade mundial de energia limpa e renovável porque é uma fonte natural, descentralizada e inesgotável. A magnitude da energia solar disponível na superfície da Terra em qualquer instante é equivalente à energia de 130 milhões de usinas de 500 MW (CHEN *et al.*, 2015a). Entretanto, a radiação solar é intermitente, o que representa um grande desafio para utilização dessa fonte de energia. Com isso, surge a necessidade de converter eficientemente a energia solar em combustíveis químicos, visto que estes podem ser armazenados e transportados de acordo com a demanda. Uma das principais tecnologias investigada para conversão da luz solar em compostos químicos com alto potencial de combustão é a geração de hidrogênio através da divisão fotoeletroquímica da água (WANG, H. *et al.*, 2014).

Fujishima e Honda em 1972 relataram que o hidrogênio pode ser obtido através da água usando um eletrodo de dióxido de titânio (TiO_2). Desde então, a produção fotocatalítica de hidrogênio tem sido um tópico de pesquisa relevante na abordagem de questões energéticas e ambientais (WANG, H. *et al.*, 2014). Até a presente data, as investigações foram centradas principalmente no

desenvolvimento de semicondutores a base de óxidos, sulfetos metálicos, assim como suas soluções sólidas e compósitos. Essas espécies atuam como fotocatalisadores, promovendo a conversão de energia solar no par elétron-lacuna, que por sua vez atuam como sítios de redução e oxidação na superfície do semicondutor, permitindo assim a conversão dos reagentes nas espécies de interesse (WANG, H. *et al.*, 2014).

Wang *et al.* (2009) relataram que polímeros de nitreto de carbono, semicondutores do tipo n, apresentam aplicação promissora como fotocatalisadores na reação de conversão fotocatalítica de água a hidrogênio. Os nitretos de carbono são polímeros formados a partir dos monômeros triazina (melamina) ou tri-s-triazina (*melem*) (**Figura 1**). Suas propriedades optoeletrônicas lhe conferem um grande potencial como fotocatalisador (WANG, H. *et al.*, 2014).

Figura 1 - Estrutura do monômero do nitreto de carbono polimérico (MEDEIROS, 2017).



Contudo, a atividade fotocatalítica do nitreto de carbono polimérico (PCN, sigla em inglês de *Polymeric Carbon Nitride*) apresenta eficiência quântica baixa a 420 – 460 nm quando comparado aos sulfetos metálicos na mesma faixa de comprimento de onda. As pesquisas atribuem a baixa atividade do PCN à sua pequena área superficial específica, absorção óptica em uma pequena faixa da região visível, alta taxa de recombinação do par elétron-lacuna e baixa condutividade elétrica (ZHENG *et al.*, 2015).

Nos últimos anos, muitas metodologias de síntese têm sido empregadas para aperfeiçoar a fotoatividade do nitreto de carbono polimérico através das perspectivas de modificação da estrutura eletrônica com a introdução de heteroátomos ou outros monômeros na estrutura do polímero, alterações na nanoestrutura do cristal e construção de heteroestruturas com outros semicondutores (ZHENG *et al.*, 2015). Considerando que as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do semicondutor, bem como a utilização de reagente de sacrifício têm efeito na evolução do gás hidrogênio da reação de decomposição da água (WU *et al.*, 2018), pretende-se nesse trabalho investigar o efeito das condições de síntese do nitreto de carbono polimérico e da utilização de reagentes de sacrifício, tais como glicerol e EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), sobre a produção fotocatalítica de hidrogênio desse material.

Capítulo 2

2.0 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência das condições de síntese do nitreto de carbono polimérico nas propriedades fotocatalíticas do material, bem como investigar os parâmetros reacionais na geração fotocatalítica de hidrogênio assistida por luz visível.

2.2 Objetivos Específicos

1. Produzir nitreto de carbono polimérico através da policondensação térmica da ureia e da tioureia.
2. Investigar os parâmetros de síntese, tais como tipo de precursor, tempo e taxa de aquecimento sobre as propriedades do material obtido.
3. Investigar estrutura, morfologia, química de superfície, propriedades texturais e ópticas dos diferentes tipos de nitreto de carbono polimérico sintetizados.
4. Avaliar o efeito do pH, presença de eletrólito e tipo de reagente de sacrifício (glicerol e EDTA) na geração fotocatalítica de hidrogênio utilizando amostras selecionadas de nitreto de carbono polimérico como fotocatalisador e Pt como cocatalisador.

5. Utilizar as condições otimizadas dos testes fotocatalíticos para investigar a fotoatividade do nitreto de carbono polimérico obtido em cada condição de síntese estudada.
6. Relacionar a produção de hidrogênio dos sistemas investigados com as propriedades do nitreto de carbono polimérico.

Capítulo 3

3.0 Revisão Bibliográfica

3.1 Produção fotocatalítica de hidrogênio

O gás hidrogênio (H_2) é um combustível com alto conteúdo energético e é classificado como um combustível limpo e sustentável porque sua combustão tem como produto apenas água e calor, além disso, o hidrogênio pode ser obtido através de fontes renováveis, como a água e a biomassa. Entretanto, a produção comercial do hidrogênio consome grandes quantidades de combustíveis fósseis, através de processos como a reforma do gás natural e de derivados do petróleo, resultando em altas emissões de dióxido de carbono (CO_2). O desenvolvimento de diversos processos de obtenção sustentável do hidrogênio está em andamento, os principais são a reforma catalítica da biomassa e a gaseificação da biomassa, bem como os processos fotocatalíticos (MAEDA, *et al.*, 2011).

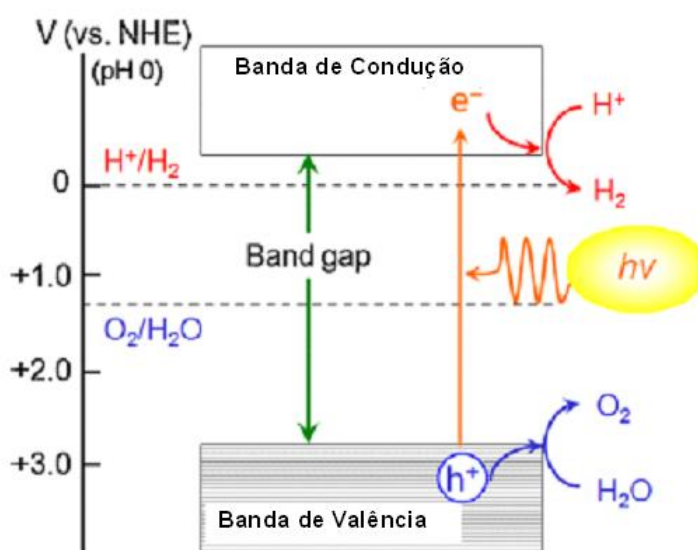
O processo fotocatalítico que utiliza a energia solar para quebrar a molécula de água em seus constituintes, o hidrogênio e o oxigênio, é denominado de *Water Splitting* (**Equação 1**). Fujishima e Honda (1972) relataram que o hidrogênio pode ser obtido através da água usando um eletrodo de dióxido de titânio (TiO_2). Desde então, a fotocatalise heterogênea, que ocorre na superfície de semicondutores em pó ou depositados em um suporte, tem sido amplamente utilizada em diferentes campos, tais como, fotorredução de CO_2 , síntese de produtos químicos e remediação de poluentes ambientais (CHEN, J. *et al.*, 2015a).



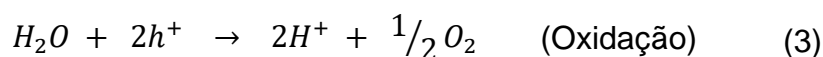
3.2 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea tem como princípio a excitação de um semicondutor por fótons com energia igual ou superior à sua energia de *bandgap* (energia necessária para que os elétrons sejam promovidos da banda de valência para a banda de condução, E_g). Um material semicondutor é caracterizado por apresentar dois conjuntos quase contínuos de estados energéticos: o conjunto de níveis de mais baixa energia é chamado de banda de valência (BV) e encontra-se totalmente preenchido, enquanto que o conjunto de níveis de mais alta energia é chamado de banda de condução (BC) e está vazio. Entre o nível ocupado de maior energia (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o nível desocupado de menor energia (LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) encontra-se a zona proibida do semicondutor, denominada de *bandgap* (tradução do inglês, espaço entre as bandas). Nesse processo os elétrons são promovidos da BV para a BC, gerando lacunas (h^+) na banda de valência e elétrons (e^-) com alta mobilidade na banda de condução (**Figura 2**). O par elétron-lacuna migra para a superfície do semicondutor e pode prover reações de redução / oxidação das moléculas adsorvidas na superfície do semicondutor (MAEDA *et al.*, 2011; ISMAIL e BAHNEMANN, 2014).

Figura 2 - Princípio básico do *Water Splitting* (Adaptado de MAEDA *et al.*, 2011).



Na produção fotocatalítica de hidrogênio os elétrons da banda de condução promovem a redução de íons H^+ a H_2 e as lacunas da banda de valência promovem a oxidação da H_2O a O_2 (**Equação 2 e 3**). Os elétrons e lacunas foto gerados podem sofrer recombinação interna (no *bulk* do semicondutor) ou na superfície do semicondutor, provocando a dissipação de energia e a perda de eficiência do processo fotocatalítico (MAEDA *et al.*, 2011). Dessa forma, os fotocatalisadores mais eficientes são aqueles que apresentam baixa taxa de recombinação do par elétron-lacuna.



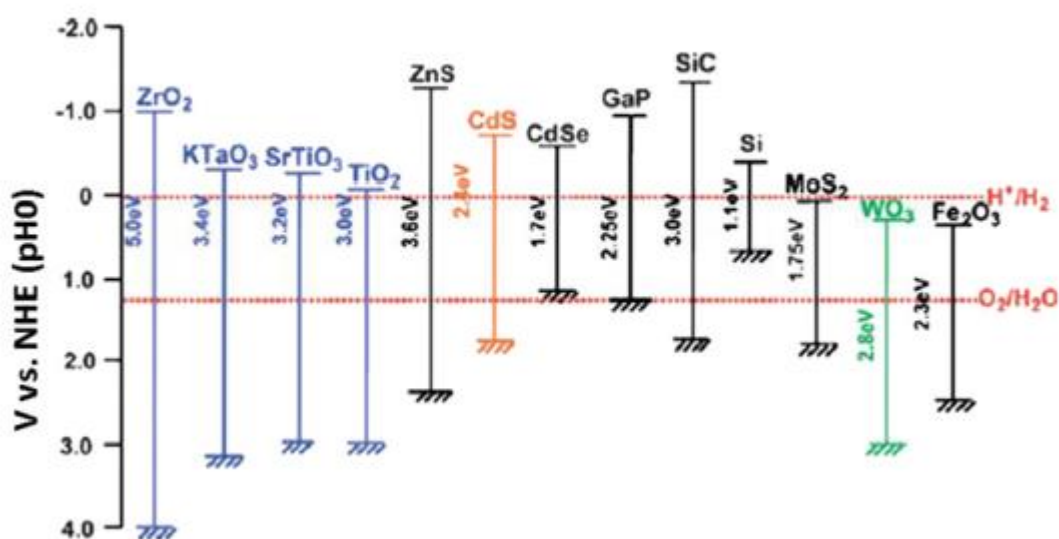
3.3 Semicondutores aplicados à produção fotocatalítica de H_2

Para a redução fotocatalítica da água o potencial da borda da banda de valência do semicondutor deve ser mais positivo do que o potencial de oxidação da H_2O para produzir O_2 (1,23V vs. EPH) e o da banda de condução deve ser mais negativo do que o potencial de redução de H^+ a H_2 (0V vs. EPH em pH = 0) (**Figura 3**). Portanto, a energia mínima do fóton termodinamicamente necessária para conduzir a reação de *Water Splitting* é de 1,23 eV, que corresponde a um comprimento de onda aproximadamente ~1000 nm, na região do infravermelho próximo (MAEDA *et al.*, 2011).

Os sistemas fotocatalíticos à base de óxidos metálicos, tais como TiO_2 , ZnO e Ta_2O_5 foram relatadas como sendo ativos para a redução fotocatalítica da água, entretanto, a maioria deles requer radiação ultravioleta (UV) ($\lambda < 400$ nm) devido ao grande *bandgap*. A energia da borda da banda de valência da maioria dos semicondutores óxidos é determinada pelos orbitais 2p do oxigênio e estes se localizam em potenciais próximos a 3,0 V em relação ao eletrodo padrão de

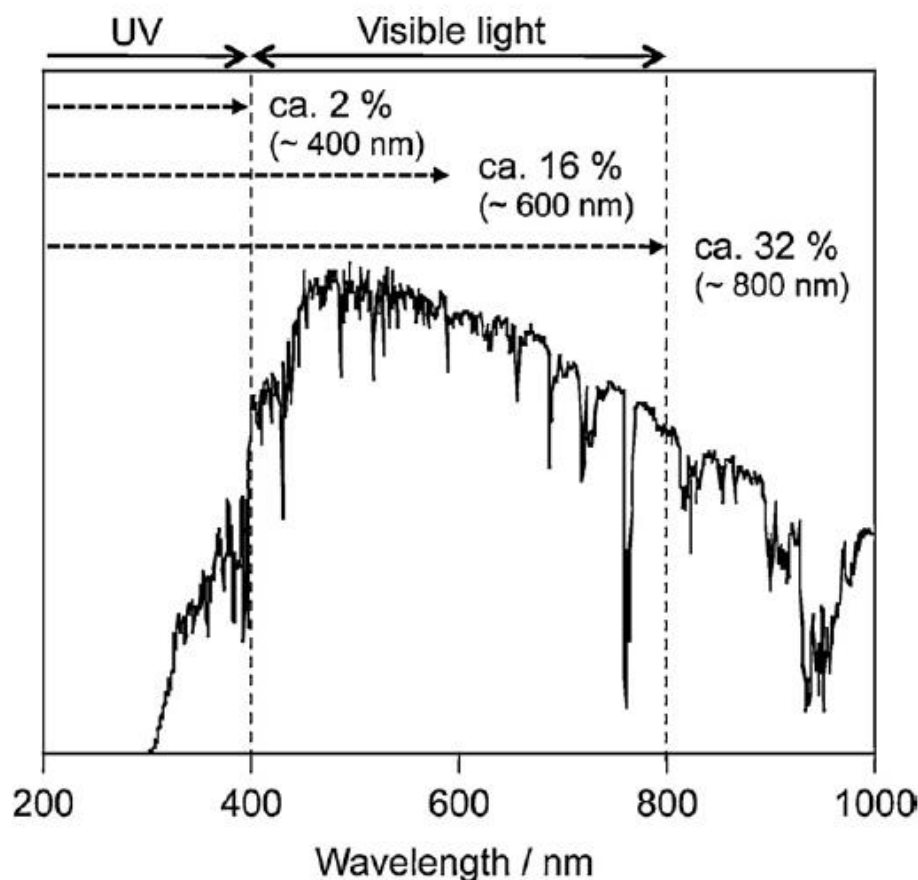
hidrogênio (EPH). Como resultado, os semicondutores óxidos metálicos são inativos na região da luz visível visto que o potencial requerido da banda de condução deve ser $< 0V$ para conduzir a reação de redução de prótons a H_2 (CHEN, J. *et al.*, 2015a).

Figura 3 - Posição de banda de diversos semicondutores em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio em solução aquosa de pH = 0 (CHEN *et al.*, 2015).



Uma vez que quase metade da energia solar na superfície da Terra encontra-se na região visível ($400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$), é essencial utilizar a luz visível de forma eficiente para produzir H_2 em grande escala através da redução fotocatalítica da água. Mesmo se toda a luz UV até 400 nm fosse utilizada, a eficiência de conversão solar seria de apenas 2%, no entanto, se fosse possível utilizar a luz visível até 600 nm, a eficiência melhoraria drasticamente para 16%, chegando a 32% de eficiência se a luz utilizada cobrisse a faixa até 800 nm (**Figura 4**). Isso demonstra que o desenvolvimento de semicondutores que absorvam na região do visível pode contribuir para o aumento da eficiência da produção de hidrogênio através da redução fotocatalítica da água (ISMAIL e BAHNEMANN, 2014).

Figura 4 - Espectro solar e eficiência máxima de conversão de água a hidrogênio sob luz solar (ABE, 2010).

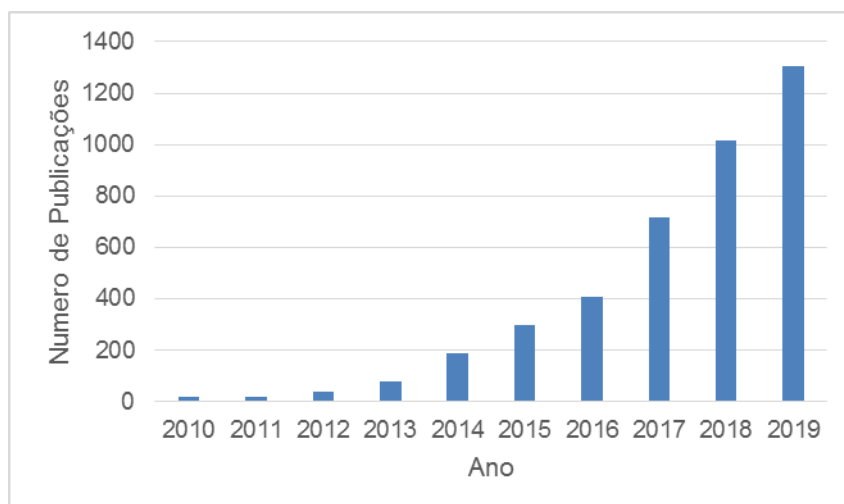


As pesquisas mais recentes vêm empregando o sulfeto de cádmio, CdS, e suas soluções sólidas como fotocatalisadores para a reação de *Water Splitting*. Este material é um semicondutor do tipo n que absorve luz visível com energia de *bandgap* de aproximadamente 2,4 eV (TRINDADE e SILVA 2018; ALMEIDA *et al.*, 2018). Além disso, apresenta potenciais de redução de bandas de valência de +1,4 V e de condução de -1,0 V (vs. EPH) que é adequado para promover a redução fotocatalítica da água (GUPTA, 2017). Apesar da sua alta eficiência como fotocatalisador, os compostos de cádmio são altamente tóxicos, o que limita sua aplicação ampla em processos fotocatalíticos.

3.4 Propriedades fotocatalíticas do nitreto de carbono polimérico

Wang, X. *et al.* (2009) demonstraram a possibilidade da utilização do nitreto de carbono polimérico como fotocatalisador na reação de *Water Splitting* e desde então tem crescido o número de publicações relacionadas a esse material na área da fotocatalise (**Figura 5**). O crescente interesse por esse material deve-se ao fato deste ser um semicondutor de estrutura eletrônica apropriada para reações fotocatalíticas, com *bandgap* de 2,7 eV, correspondendo a um comprimento de onda de 460 nm. O potencial de redução das bandas de condução e de valência são iguais a -1,1 eV e +1,6 eV, respectivamente, adequados para decomposição fotocatalítica da água (DONG *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2014). Cálculos DFT (*Density Functional Theory*, cálculos da teoria funcional da densidade) sugerem que a resposta sob luz visível desse fotocatalisador é proveniente das transições de elétrons da banda de valência gerada pelos orbitais 2p do nitrogênio para a banda de condução formada por orbitais 2p do carbono sp^2 (orbitais π) (MAEDA *et al.*, 2011).

Figura 5 - Número de publicações que investigam a aplicação do nitreto de carbono polimérico em reações fotocatalíticas (Web of Science; temas da busca: polymeric carbon nitride e hydrogen; acessado em 07 de janeiro de 2020).



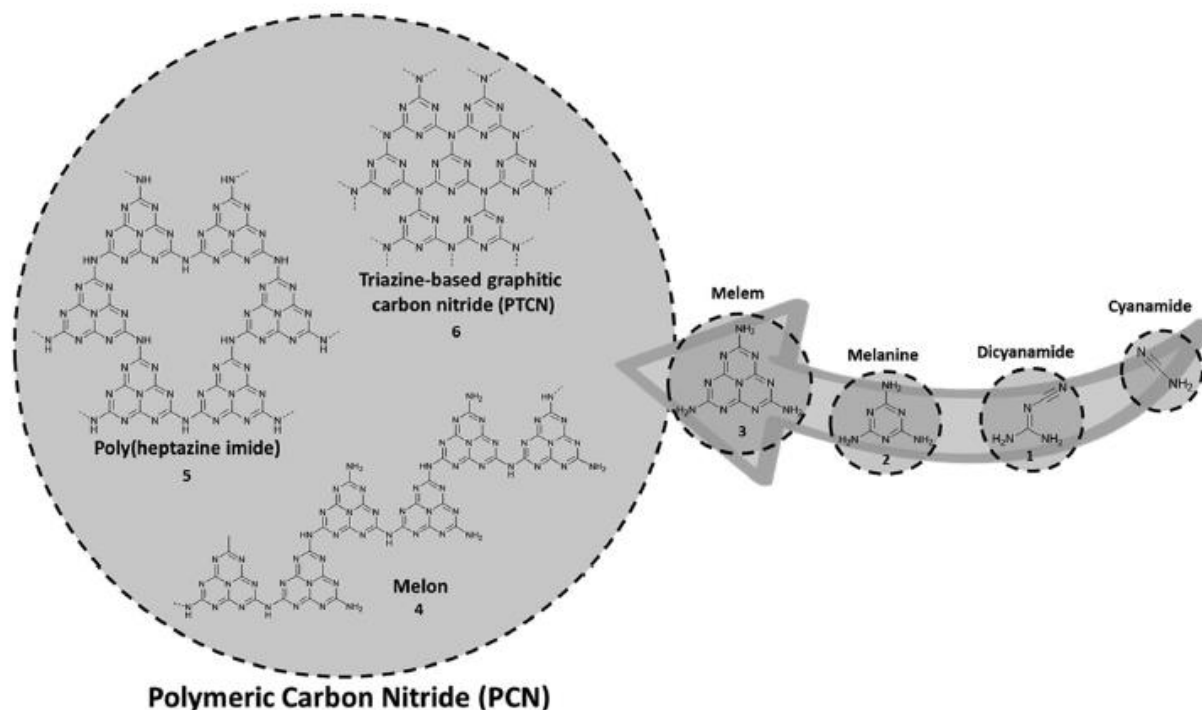
O nitreto de carbono polimérico também possui banda de condução adequada para várias outras reações fotocatalíticas. O limiar de sua banda de condução é mais negativa do que os potenciais de redução de H_2O , do CO_2 e do O_2 , sugerindo que os elétrons foto gerados no PCN ainda possuem potencial de redução adequado para aplicação em processos fotocatalíticos como a redução de CO_2 , degradação de poluentes, síntese orgânica e desinfecção (WHEN *et al.*, 2017).

3.5 Estrutura do nitreto de carbono polimérico

A descoberta dos nitretos de carbono ocorreu em 1834, quando Berzelius e Liebig produziram um polímero, constituído essencialmente de carbono e nitrogênio e o nomearam de *melon*. Esse polímero é também conhecido como poli(aminoimina) heptazina e é constituído por camadas unidimensionais de monômeros do tipo $(\text{C}_6\text{N}_7(\text{NH}_2)_3)$, ligados por pontes de N-H. As folhas, por sua vez, são mantidas unidas por forças de Van der Waals (MEDEIROS, 2017). Um melhor entendimento da estrutura desses compostos foi realizado em 1922 por Franklin, que introduziu o conceito de "nitrreto de carbono" (C_3N_4). Pauling e Sturdivant foram os primeiros a propor uma unidade coplanar de tri-s-triazina como padrão estrutural básico desses derivados de polímeros em 1937. Posteriormente, Redemann e Lucas indicaram que há uma similaridade formal entre *melon* e o grafite, pois suas moléculas são infinitamente grandes e planas. A partir desses resultados, deduziu-se que uma única estrutura não pode ser atribuída ao *melon* e que provavelmente o nitreto de carbono é um conjunto de polímeros de diferentes tamanhos e arquitetura (RAMOS, 2012) (**Figura 6**).

A policondensação térmica de precursores ricos em nitrogênio, tais como ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), cianamida (CN-NH_2), dicianamida ($(\text{CN-NH}_2)_2$), melamina (2,4,6-triamino-1,3,5-triazina, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$), tioureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), ácido tritiocianúrico ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$), cloridrato de guanidina (CH_6ClN_3), triazóis, etc, tem sido o método mais atraente para a preparação de nitretos de carbono devido à sua simplicidade e ao uso de precursores de baixo custo (THOMAS *et al.*, 2008).

Figura 6 - Ilustração da síntese do nitreto de carbono por poliadição e policondensação de precursores ricos em nitrogênio (TEIXEIRA *et al.*, 2018).



A estrutura do nitreto de carbono polimérico pode ser formada por dois tipos de subunidades, a triazínica, também chamada de melamina, e a tri-s-triazina, também chamada de *melon* (**Figura 1**). O polímero formado é ligado através de um átomo de nitrogênio trigonal, sendo essa a forma mais estável de ligação entre os anéis. Estudos teóricos mostram que o *melon*, polímero formado a partir da tri-s-triazina, é energeticamente mais favorável em detrimento da estrutura triazínica (MEDEIROS, 2017).

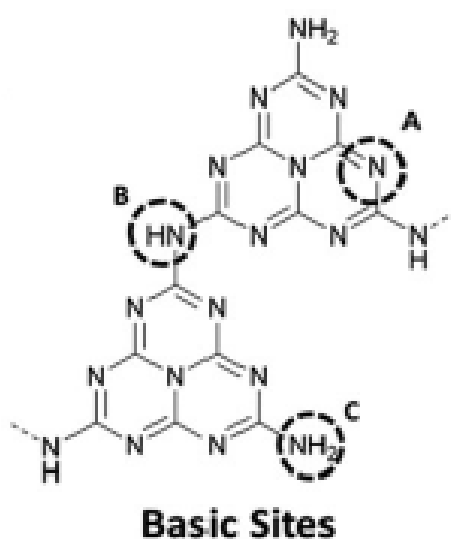
A estrutura ideal do nitreto de carbono é chamada de nitreto de carbono gráfico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) que consiste apenas de ligações C-N com elétrons deslocalizados nos orbitais π . Porém, os materiais obtidos durante os processos de síntese apresentam pequenas quantidades de hidrogênio presentes sob a forma de aminas primárias ou secundárias. A existência dos átomos de hidrogênio indica que a polimerização dos precursores é incompleta, levando a formação de defeitos na estrutura dos materiais.

Em geral, a maioria das rotas de síntese leva predominantemente ao polímero *melon* com baixa cristalinidade e um alto grau de desordem da estrutura polimérica. Devido ao pouco entendimento das estruturas reais dos materiais de nitreto de carbono, existem poucos relatos que identificam de forma precisa as estruturas obtidas (TEXEIRA *et al.*, 2018). Por esse motivo, neste trabalho o termo mais genérico nitreto de carbono polimérico (PCN) será utilizado para se referir a todos os materiais baseados em nitreto de carbono.

3.6 Química de superfície do PCN

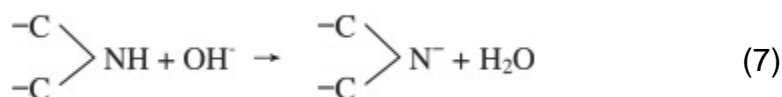
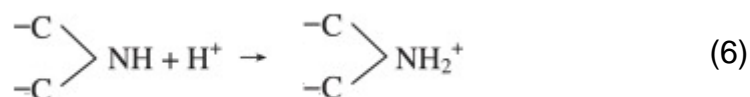
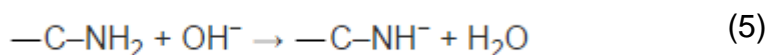
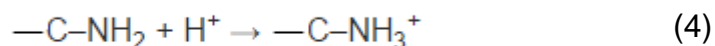
O nitreto de carbono polimérico possui sítios básicos de Lewis em sua superfície (**Figura 7**) que podem ser associados ao nitrogênio presente no anel (A), ao nitrogênio presente na amina primária (C) e/ou secundária (B) nas extremidades devido a defeitos na estrutura do PCN, resultante da sua polimerização incompleta (TEXEIRA *et al.*, 2018).

Figura 7 - Sítios básicos na superfície do PCN (TEXEIRA *et al.*, 2018).

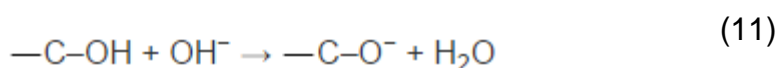
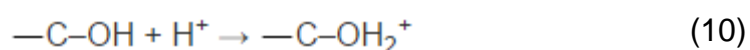
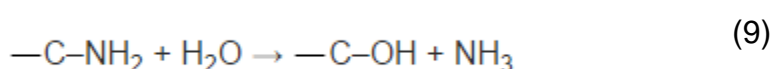


Tal como muitos outros compostos, o nitreto de carbono polimérico na forma de pó disperso em solução aquosa sofre protonação e desprotonação dos grupos aminas presentes em sua superfície, gerando cargas superficiais nesse material. O valor de pH que resulta em carga líquida zero é chamado de ponto isoelétrico (IEP) ou ponto de carga zero (PZC), parâmetro importante para caracterizar as propriedades de adsorção dos materiais. Em geral, as partículas sólidas são positivamente carregadas a valores de pH abaixo do ponto IEP e negativamente carregadas a valores de pH acima do IEP. O pH da solução e a quantidade de grupos aminas na superfície do PCN irão determinar o equilíbrio das reações de superfície, resultando em diferentes tipos e quantidades de cargas superficiais e ponto de carga zero (ZHU *et al.*, 2015).

Zhu *et al.* (2015) demonstraram experimentalmente que o IEP de amostras do nitreto de carbono polimérico sintetizadas usando os precursores tioureia, melamina e ureia são de 4,4, 5,0 e 5,1, respectivamente. Esses mesmos pesquisadores demonstraram que em suspensão aquosa, a ionização dos grupos aminas na superfície do nitreto de carbono polimérico podem ser expressas pelas **Equações (4-8)**:



Em meio ácido, os grupos aminas são protonados devido ao par de elétrons não ligante do nitrogênio e o nitreto de carbono polimérico adquire cargas superficiais positivas. Em meio básico, o hidrogênio das aminas primárias e secundárias reagem com as hidroxilas e os grupos aminas adquirem cargas negativas. Os grupos hidroxila também podem ser gerados na superfície do nitreto de carbono polimérico e subsequentemente participar das reações indicadas nas **Equações (9-11)**:



When *et al.* (2017) relataram que os grupos hidroxila podem oferecer interfaces para a transferência dos prótons da água, na reação de *Water Splitting* e, com isso, promover a separação de carga e a produção fotocatalítica de hidrogênio.

3.7 Métodos que promovem a fotoatividade do nitreto de carbono polimérico

Apesar de todas as propriedades eletrônicas e ópticas interessantes do nitreto de carbono polimérico, sua atividade fotocatalítica na reação de fotorredução da água ainda é considerada muito baixa na região do visível quando comparada aos sistemas fotocatalíticos baseados em sulfeto de cádmio (CdS). Os estudos atribuem a baixa atividade do nitreto de carbono polimérico a fatores como alta taxa de recombinação das cargas fotogeradas, baixa

condutividade elétrica, pequena área superficial específica ($<10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), cinética de reação superficial lenta, capacidade moderada de oxidação e insuficiente absorção de radiação visível ($< 460 \text{ nm}$), o que deixa a maior parte do espectro solar não explorada (WHEN *et al.*, 2017).

Embora esses desafios limitem seu desempenho fotocatalítico, eles também oferecem oportunidades para construir fotocatalisadores mais eficientes baseados em PCN nos futuros estudos. Diversos métodos têm sido aplicados para promover a fotoatividade do nitreto de carbono polimérico, tais como, deposição de metal nobre, copolimerização, sensibilização com corantes, dopagem com átomos metálicos e não-metálicos, heterojunção com outros semicondutores e modificações estruturais e morfológicas (WHEN *et al.*, 2017).

3.7.1 Modificações estruturais e morfológicas do nitreto de carbono polimérico

As reações fotocatalíticas envolvem adsorção de moléculas, transferência das cargas fotogeradas para as moléculas adsorvidas ao fotocatalisador ou cocatalisador e dessorção das moléculas do produto. A eficiência das reações de superfície é afetada pela natureza e quantidade dos sítios ativos. Modificações estruturais e morfológicas podem aumentar consideravelmente o número de sítios ativos, e conseqüentemente, aumentar a fotoatividade do sistema fotocatalítico (CHEN *et al.*, 2015a). As nanoestruturas com morfologias controláveis podem acelerar a separação dos pares elétron-lacuna ao reduzirem os defeitos cristalinos que contribuem para o aumento da recombinação (ZHENG *et al.*, 2015).

As nanopartículas de nitreto de carbono polimérico obtidas pela policondensação térmica de vários precursores ricos em nitrogênio resulta em materiais com uma baixa área superficial ($10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). A baixa área de superfície tornou-se uma das principais desvantagens que dificulta a exploração do amplo potencial de aplicação deste material. O PCN mesoporoso apresenta uma área superficial específica mais alta, podendo alcançar $830 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. As vias mais

empregadas para a preparação do PCN mesoporoso se baseiam em métodos de modelagem, conhecidos como *nanocasting*. Nessa rota de síntese são utilizados moldes para formar os poros. Os moldes mais empregados são os surfactantes como Triton X-100. O grande problema no uso desse tipo de molde é que a temperatura de condensação para formar o PCN é próxima ou acima da temperatura de decomposição dos produtos comumente usados como modelos. Groenewolt e Antonietti (2005) prepararam PCN mesoporoso usando sílica mesoporosa como molde rígido, foi observado o aumento da área superficial específica, entretanto foi observada a diminuição da cristalinidade, o que contribui para o aumento da taxa de recombinação das cargas fotogeradas. Outro grande problema no uso de moldes rígidos como a sílica é a necessidade do uso do NH_4HF_2 ou HF, para remoção do molde, que é perigoso e não é ecológico.

3.7.2 Dopagem do nitreto de carbono polimérico

A dopagem com íons metálicos é uma estratégia muito utilizada para ampliar a faixa de absorção de semicondutores no visível. A presença dessas impurezas promove o surgimento de níveis de energia intermediários entre a banda de valência e a banda de condução do semicondutor, que podem atuar como um nível doador ou receptor de elétrons (**Figura 8**) (CHEN *et al.*, 2010).

A dopagem com íons não-metálicos é outra estratégia usada para melhorar a atividade de fotocatalisadores na faixa do visível através da diminuição da largura do *bandgap*. Ao contrário dos dopantes de íons metálicos, os dopantes de íons não-metálicos são menos propensos a formar níveis doadores ou receptores na zona proibida do semicondutor, mas podem deslocar a borda da banda de valência para regiões de mais alta energia. Isso resulta em um estreitamento do *bandgap* como indicado na **Figura 9**. A dopagem molecular é outra estratégia que está sendo empregada para modular o *bandgap* do PCN. Este tipo de dopagem ocorre através da introdução de um comonômero orgânico na estrutura do nitreto de carbono polimérico em um processo conhecido como copolimerização.

Figura 8 - Formação de níveis doadores de elétrons (A) e receptores de elétrons (B) através da dopagem de semicondutores com íons metálicos (Adaptado CHEN *et al.*, 2010).

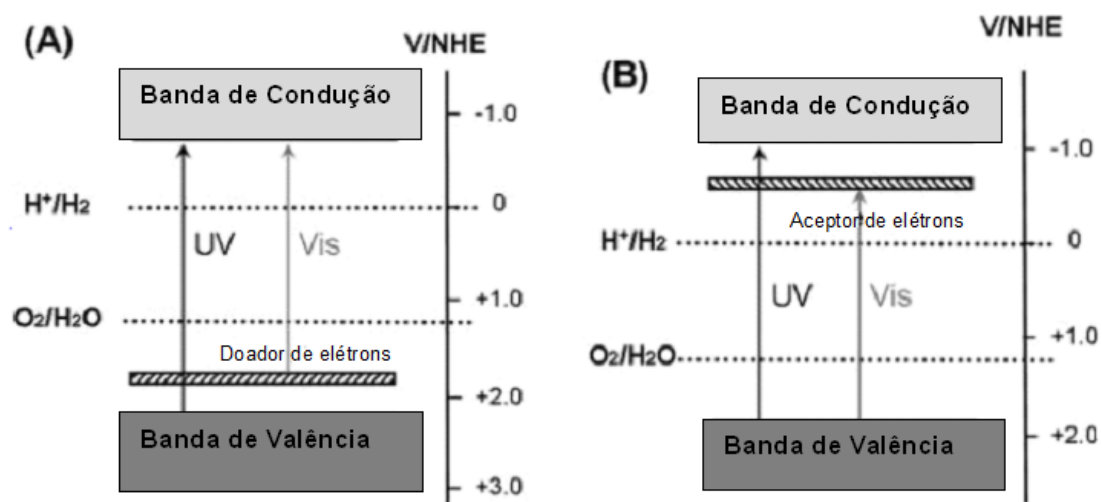
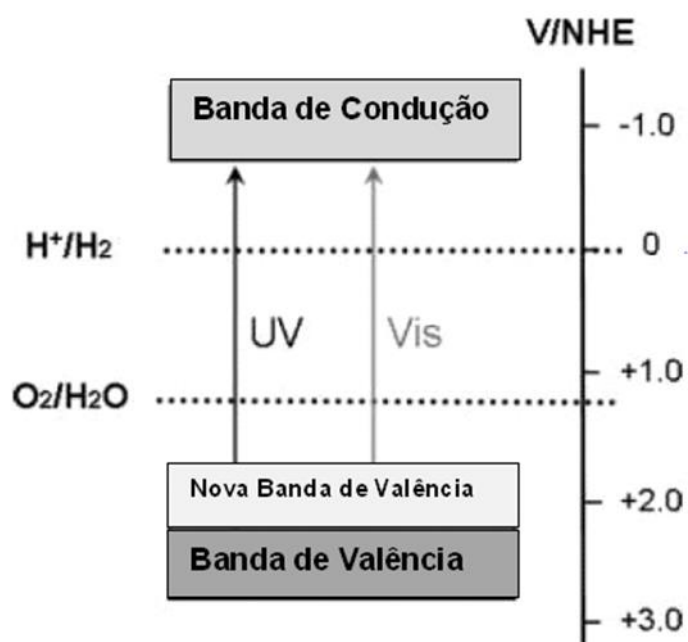


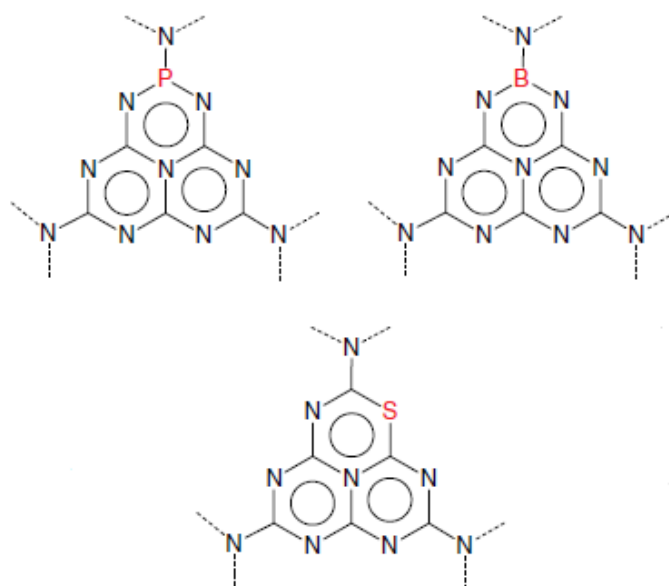
Figura 9 - Nova banda de valência formada no semicondutor através da dopagem com íons não-metálicos (Adaptado CHEN *et al.*, 2010).



3.7.2.1 Dopagem com íons não-metálicos

A dopagem do nitreto de carbono polimérico com íons não-metálicos ocorre principalmente através da substituição desses átomos pelos átomos de carbono ou nitrogênio presentes na estrutura do PCN (**Figura 10**). Em geral, a dopagem do PCN com O, S e I pode promover a substituição de átomos de N nos anéis aromáticos de tri-s-triazina. A dopagem destes diferentes elementos pode promover a deslocalização dos elétrons da conjugação π do anel aromático do polímero, o que é fundamentalmente importante para melhorar a condutividade, mobilidade e separação das cargas foto geradas, aumentando, assim, o desempenho fotocatalítico do nitreto de carbono polimérico dopado. Em contrapartida, a dopagem com os átomos de B e P substituem átomos de carbono, conduzindo à formação de sítios ácidos de Lewis na superfície do PCN, devido à eletrodeficiência do B, à polarização intrínseca da ligação P-N e deslocalização dos elétrons não ligantes de átomos como o P ricos em elétrons (WHEN *et al.*, 2017; MASIH *et al.*, 2017).

Figura 10 - Representação de sólidos de nitreto de carbono polimérico dopado covalentemente (ZHANG *et al.* 2012).



O nitreto de carbono polimérico dopado com boro apresenta *bandgap* ligeiramente reduzido (2,66 eV) em comparação com o nitreto de carbono polimérico puro (2,75 eV) e apresenta uma alta atividade para fotodegradação de dois corantes típicos (rodamina B e o alaranjado de metila). No nitreto de carbono polimérico dopado com enxofre, os átomos de S substituem átomos de N dando origem a ligações C-S. A intensidade de absorção de luz visível das amostras dopadas com enxofre é significativamente melhorada, bem como a separação das cargas foto geradas, com taxa de produção de H₂ de 12,16 μmol h⁻¹ quando se utiliza a tioureia como precursor de síntese do nitreto de carbono polimérico (GE *et al.*, 2013). O ácido tritiocianúrico também foi empregado como precursor do nitreto de carbono polimérico dopado com enxofre. Esse material apresentou alta atividade fotocatalítica sob luz visível com taxa de produção de H₂ de 121 μmol h⁻¹ (CHEN *et al.*, 2015b).

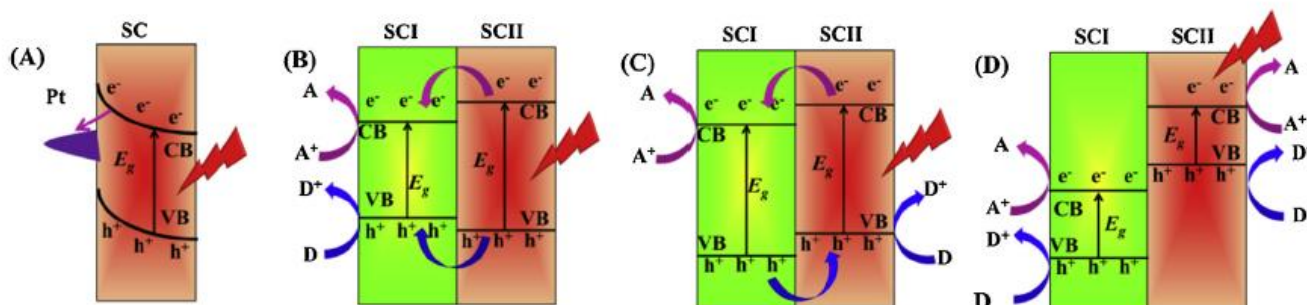
Qiao *et al.* (2015) demonstraram que usando compostos inorgânicos contendo selênio, tais como SeO₂, juntamente com precursores da triazina é possível introduzir átomos de selênio (Se) na estrutura do nitreto de carbono polimérico através de uma simples calcinação. Foi observado que em comparação com nitreto de carbono polimérico não modificado, as vibrações de FTIR do PCN dopado com selênio foram menos intensas, especialmente para a faixa larga em 2900-3300 cm⁻¹, indicando a diminuição de grupos aminas na amostra. Assim, a síntese mediada pelo selênio é útil para produzir nitreto de carbono polimérico com menos grupos aminas na superfície, ou seja, com menos defeitos de superfície. O PCN dopado com Se apresentou elevada atividade fotocatalítica na evolução de H₂ a partir de água sob irradiação de luz visível, com taxa de produção de hidrogênio de 75 μmol h⁻¹ (MARTÍN-RAMOS *et al.*, 2015).

3.7.3 Heterojunção

A recombinação entre elétrons e lacunas foto gerados é prejudicial à eficiência de um fotocatalisador, por isso as cargas foto geradas devem ser

eficientemente separadas. Uma alternativa é a formação de heterojunções por acoplamento do semiconductor com uma substância secundária (metal nobre, outros semicondutores, etc.) (ZHOU *et al.*, 2012; WANG, H *et al.*, 2014). As heterojunções de semicondutores podem ser divididas em quatro tipos: junção de Schottky, Tipo I, Tipo II e Tipo III (**Figura 11**). Apenas junções de Schottky e heterojunções do Tipo II podem promover significativamente a separação espacial dos elétrons e lacunas foto gerados, evitando sua recombinação e prolongando sua vida útil. Na junção de Schottky, os elétrons são transferidos para a banda de condução do metal e as lacunas permanecem no semiconductor. Já na heterojunção do tipo II, os elétrons são transferidos para o semiconductor que tiver a banda de condução em regiões de energia mais baixa, enquanto que as lacunas são transferidas para o semiconductor que tiver a banda de valência em regiões de mais alta energia.

Figura 11 - Mecanismo de separação de cargas de quatro tipos de heterojunção. (A) Junção de Schottky, (B) Tipo I, (C) Tipo (II), (D) Tipo (III) (WHEN *et al.*, 2017).



3.7.3.1 Combinação do nitrato de carbono polimérico com nanopartículas metálicas

Um método eficaz para promover a separação das cargas foto geradas é construir a chamada barreira Schottky, ou seja, fazer a heterojunção do semiconductor com um metal. Na interface dos dois materiais, os elétrons fluem da banda de condução do semiconductor para a banda de condução do metal, a

fim de alinhar os níveis de energia de Fermi, uma vez que os níveis de Fermi dos metais nobres são menores do que os de materiais semicondutores comumente utilizados nestas aplicações em fotocatalise (GUPTA, 2017). Enquanto isso, as lacunas fotogeradas permanecem no fotocatalisador e migram para sua superfície, resultando em uma separação eficiente dos elétrons e lacunas fotogerados. Posteriormente, os portadores de carga (e^-/h^+) atuarão como redutor e oxidante, respectivamente, na reação fotocatalítica (CHEN *et al.*, 2010).

Em tais compósitos, pequena quantidade (~0,5 a 5% molar) de nanopartículas de metal nobre (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au) é uniformemente dispersa sobre a superfície do semicondutor (**Figura 12**). O metal disperso sobre a superfície do semicondutor é chamado de cocatalisador por atuar como sítio ativo para a redução H^+ a H_2 , além de auxiliar no processo de separação de cargas (MAEDA, 2011). A platina é, até agora, o mais eficiente e mais utilizado cocatalisador para o nitrato de carbono polimérico na produção de hidrogênio porque além de contribuir com a redução da taxa de recombinação de cargas, estudos mais recentes demonstram que, devido a efeitos cinéticos, a ruptura da ligação Pt-H é mais favorável (menor energia de ativação) do que a ruptura de uma ligação N-H na superfície do PCN. Aliado a isso, a junção Pt/PCN reduz o acúmulo de carga na superfície do polímero, o que previne a fotocorrosão (WANG *et al.*, 2012). A **Tabela 1** apresenta diversos metais nobres que são empregados como cocatalisador do PCN e suas respectivas taxas de produção de H_2 .

Figura 12 - Modelo esquemático da dispersão de Pt na superfície do PCN (TEXEIRA *et al.* 2018).

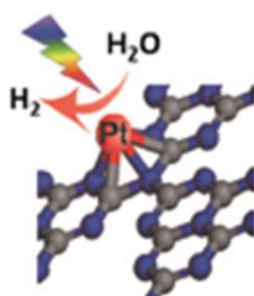


Tabela 1 - Atividade fotocatalítica do PCN com vários cocatalisadores metálicos (WANG *et al.*, 2012).

Cocatalisador	Taxa de evolução H ₂ ($\mu\text{mol h}^{-1}$)
Ru	2,1
Rh	1,6
Pd	5,7
Ir	0,2
Pt	7,3
Au	3,7

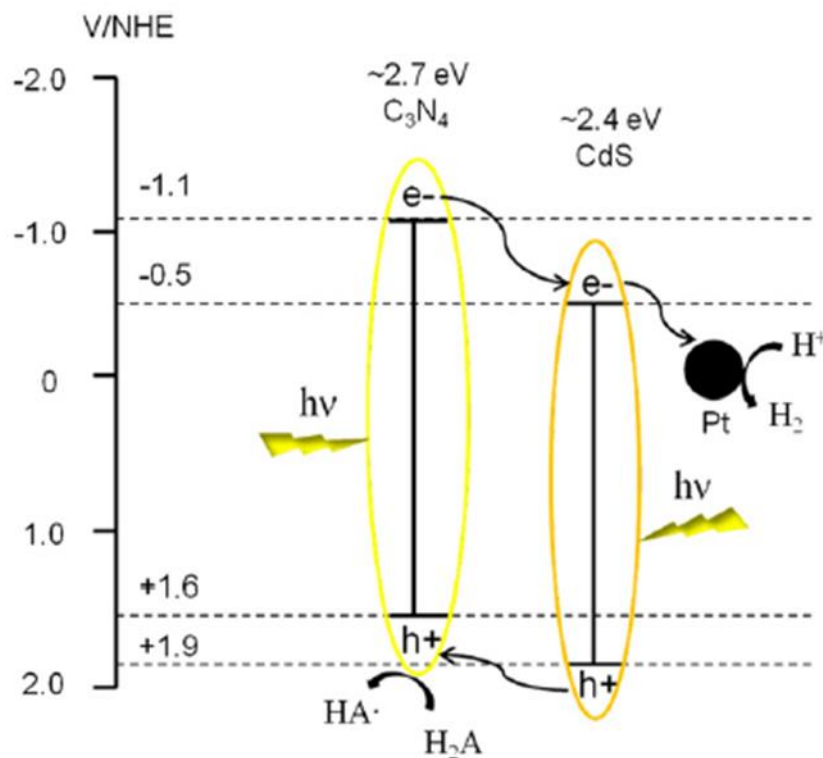
Condições da reação: 0,1 g de catalisador, suspensão aquosa de trietanolamina (100 mL), fonte de luz da lâmpada de xenônio (300 W) com filtro de corte, aplicação de 0,5% (m/m) de cocatalisador pelo método de fotodeposição *in situ*.

3.7.3.2 Combinação do PCN com outros semicondutores

Cao *et al.* (2013) relataram que o compósito CdS/PCN, obtido através do método solvotérmico, exibe maior eficiência na produção fotocatalítica de hidrogênio sob irradiação de luz visível em comparação com PCN puro. O compósito do PCN e CdS (12% em massa) apresentou evolução de hidrogênio de 4,494 mmol g⁻¹ h⁻¹. O aumento da atividade fotocatalítica é atribuída à transferência interfacial dos elétrons e lacunas fotogeradas entre PCN e CdS (**Figura 13**).

Huang *et al.* (2017) relataram a obtenção do compósito PCN/Nb₂O₅, através do método solvotérmico que exibiu alta atividade fotocatalítica para a evolução H₂ a partir da divisão da água sob luz visível em comparação com PCN puro. O composto com 38,1% em massa de Nb₂O₅ mostrou uma taxa de evolução de hidrogênio de 1710,04 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$. A atividade fotocatalítica aumentada foi atribuída ao contato interfacial na heteroestrutura e grande área superficial específica do compósito.

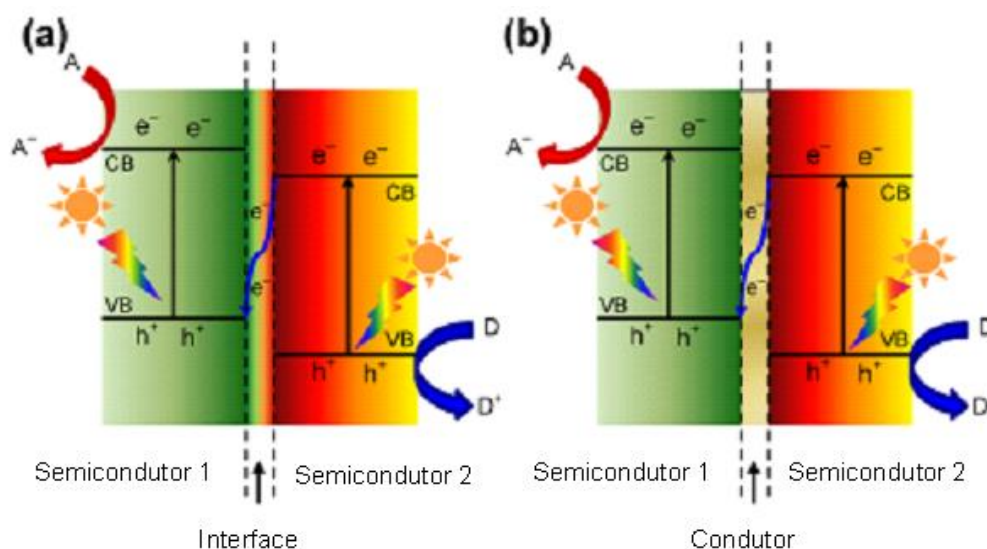
Figura 13 - Processo de produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de uma solução aquosa contendo ácido ascórbico com o compósito CdS / PCN (CAO *et al.*, 2013).



Embora a separação de cargas seja eficiente na heterojunção do tipo II, a capacidade de oxidação e redução dos portadores de carga é minimizada no processo de transferência de carga. Isso é atribuído à transferência dos elétrons para a banda de condução do semiconductor que possui potencial menos negativo e a transferência das lacunas para a banda de valência do semiconductor com potencial menos positivo. Para que seja preservada a capacidade redox dos semicondutores no processo de heterojunção surgiu um novo tipo de heterojunção, denominada de esquema Z. Nesse processo os elétrons fotogerados no limiar da banda de condução do semiconductor 2 (potencial menos negativo) irá interagir com as lacunas fotogeradas no limiar da banda de valência do semiconductor 1 (potencial menos positivo), deixando os elétrons da banda de condução do semiconductor 1 e as lacunas do semiconductor 2 disponíveis para os processos redox. Até a presente data, existem duas formas típicas do mecanismo do esquema Z: em uma, a interface entre os dois semicondutores é feita em meio líquido (**Figura 14a**), exemplo, WO_3/PCN , $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{PCN}$, BiVO_4/PCN , MoO_3/PCN , TiO_2/PCN e, na outra, utiliza-se um

condutor na interface entre os dois semicondutores (**Figura 14b**), exemplo, $\text{WO}_3/\text{Cu}/\text{PCN}$, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/\text{PCN}$, $\text{CdS}/\text{Au}/\text{PCN}$ (ONG *et al.*, 2016).

Figura 14 - Transferência de cargas da heterojunção no esquema Z. (a) Esquema Z semicondutor-líquido-semicondutor. (b) Esquema Z semicondutor-condutor-semicondutor (ONG *et al.*, 2016).



3.8 Reagente de sacrifício

O reagente de sacrifício atua cedendo elétrons para a banda de valência para compensar as lacunas foto geradas (h^+) com a excitação do semicondutor. Dessa forma, a presença de um reagente de sacrifício aumenta o tempo de meia-vida dos elétrons foto gerados, melhorando atividade do fotocatalisador. Na reação fotocatalítica conduzida na presença de um dador de elétrons, como metanol, as lacunas foto geradas na banda de valência oxida irreversivelmente o metanol em vez de H_2O , facilitando a redução da água por elétrons da banda de condução do fotocatalisador (MAEDA, 2011; CHEN *et al.*, 2010). Assim, o uso de doadores de elétrons como reagentes de sacrifício no sistema de geração de hidrogênio é outra maneira de adiar a taxa de recombinação entre elétrons e lacunas. Os elétrons foto gerados podem reduzir a água a hidrogênio de forma

mais eficiente devido ao consumo contínuo das lacunas fotogeradas (SU *et al.*, 2015).

Na reação de *Water Splitting*, o oxigênio gerado pela oxidação da água pode diminuir a eficiência de produção de hidrogênio, visto que O_2 também pode se combinar com elétrons da BC para formar radicais superóxido ($O_2^{\cdot-}$). O reagente de sacrifício pode atuar diminuindo a ocorrência desse evento, uma vez que o produto da oxidação é CO_2 . Outra vantagem é que quando o reagente de sacrifício possui hidrogênio em sua composição, a reação com as lacunas fotogeradas pode gerar prótons como resultado da oxidação que, por sua vez, podem ser reduzidos por elétrons fotogerados, potencializando a evolução de hidrogênio gasoso (MAEDA, 2011).

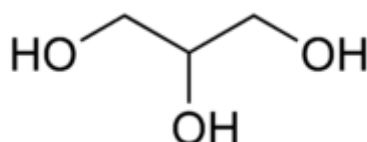
Trietanolamina (TEOA) é o reagente de sacrifício mais utilizado quando se emprega o nitreto de carbono polimérico na redução fotocatalítica da água. O valor de pH da solução pode ter efeitos sobre a forma do TEOA em solução aquosa e na sua adsorção sobre a superfície do semicondutor. Em solução fortemente ácida o TEOA é protonado, o que dificulta sua adsorção sobre a superfície do semicondutor, devido à força de repulsão eletrostática resultante da protonação dos grupos amina na superfície do nitreto de carbono polimérico. Além disso, o TEOA perde a capacidade de doar elétrons porque estes estarão comprometidos com a protonação. Desta forma, quando se emprega o TEOA como reagente de sacrifício na reação de fotorredução da água a hidrogênio com o nitreto de carbono polimérico como fotocatalisador o sistema é mais fotoativo em meio básico (ZHANG *et al.*, 2009).

Além da trietanolamina e do metanol outros reagentes de sacrifício são utilizados, tais como, Na_2S , Na_2SO_3 e EDTA. Com o objetivo de tornar a geração de hidrogênio mais sustentável e renovável cresce o interesse pela utilização de derivados de biomassa e subprodutos industriais como reagente de sacrifício da *Water Splitting*, tais como glicerol, glicose e etanol.

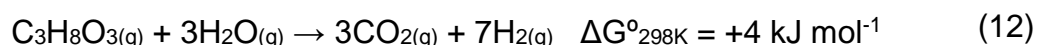
3.8.1 Glicerol

O Glicerol (C₃H₈O₃, **Figura 15**) puro é matéria-prima para a produção de aditivos alimentares, cosméticos e medicinais. Entretanto, estes mercados não absorvem todo o glicerol gerado a partir da indústria de biodiesel como coproduto da reação de transesterificação. Com isso, o aumento da produção de biodiesel nos últimos anos trouxe como consequência o aumento excessivo da geração de glicerol (SOUZA, 2009 e TAMOSIUNAS *et al.*, 2017).

Figura 15 - Estrutura molecular do glicerol (C₃H₈O₃)



Esta situação levou a busca de alternativas sustentáveis para a conversão de glicerol em produtos com alto valor agregado, como o hidrogênio. O glicerol apresenta resultados promissores como reagente de sacrifício na produção de hidrogênio através da reforma fotocatalítica, na qual é convertido em hidrogênio e CO₂ (**Equação 12**) (MELO e SILVA, 2011).

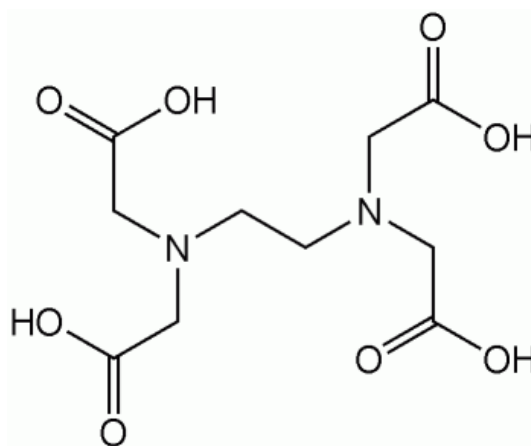


Assim, pode-se considerar também que um sistema fotocatalítico bifuncional pode ser aplicado na remediação de poluentes orgânicos com produção simultânea de hidrogênio. O mesmo princípio da reforma fotocatalítica é empregado nesse processo, no qual os poluentes orgânicos são utilizados para atuar como doadores de elétrons, permitindo, assim, a produção fotocatalítica de hidrogênio pela redução da água e a degradação simultânea do poluente pela oxidação a CO₂ (CHEN *et al.*, 2010).

3.8.2 Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)

O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA, $C_{10}H_{16}N_2O_8$, **Figura 16**) é um reagente complexante amplamente utilizado para a quelação de íons metálicos (ex: Ca, Ni, Cu, Pd e Cd) nos processos de fabricação das indústrias farmacêuticas, têxtil e de papel celulose. É aplicado também na produção de detergentes, fertilizantes, herbicidas, na limpeza de caldeiras, descontaminação de componentes de reatores entre outras (MANSILLA, 2006).

Figura 16 - Estrutura molecular do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA, $C_{10}H_{16}N_2O_8$)

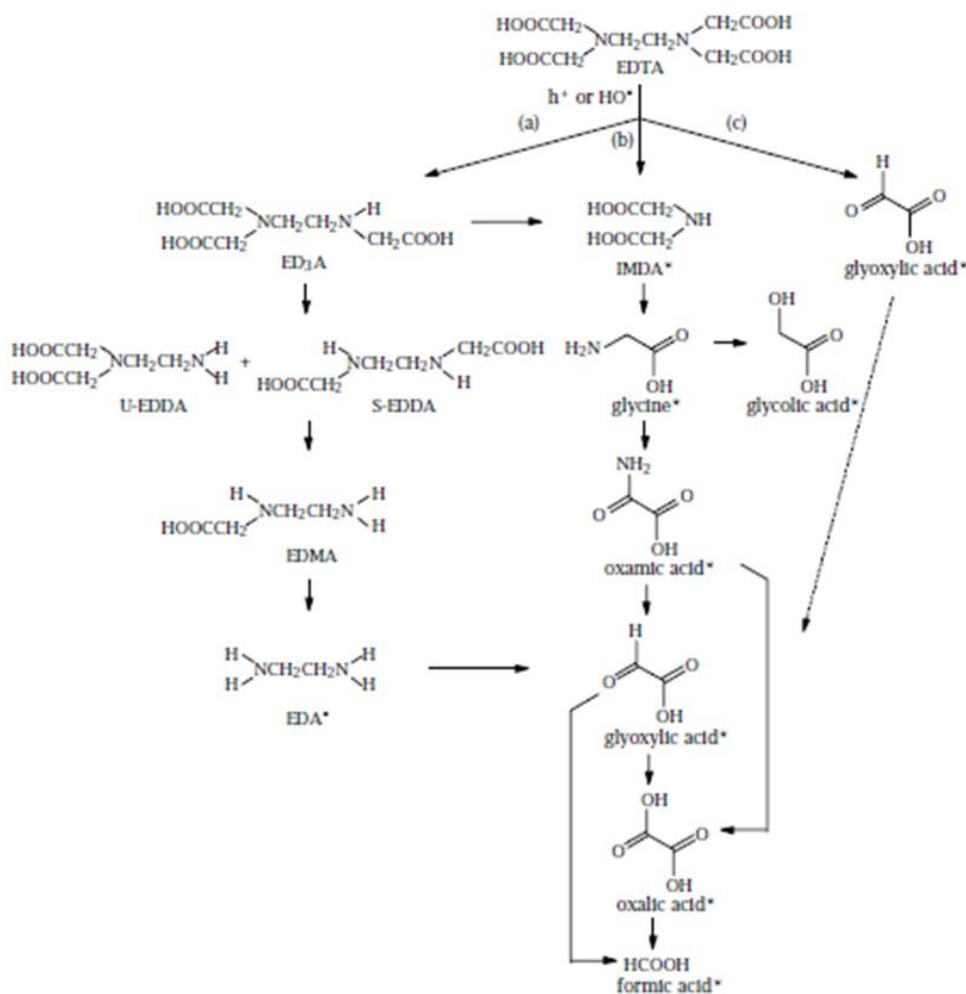


A forma química comum do EDTA para a quelação de íons metálicos é o sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA-2Na, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$), que apresenta melhor solubilidade e estabilidade química do que o EDTA. Assim, águas residuais emitidas por plantas industriais incluem tipicamente o composto de quelação EDTA-2Na (MANSILLA, 2006). O efeito como poluente do EDTA é indireto porque, embora não apresente alta toxicidade, sua capacidade de complexação induz a formação de complexos muito estáveis de íons metálicos tóxicos, danificando o equilíbrio de ecossistemas, além de produzir efeitos prejudiciais sobre o tratamento de efluentes. Portanto, tratar águas residuais contendo EDTA é crucial para a proteção ambiental (SU, 2015; ALKAIM e HUSSEIN, 2012).

O EDTA apresenta potencial de oxidação em torno de 0,6 V, o que o torna termodinamicamente capaz de transferir elétrons para as lacunas fotogeradas

na superfície do PCN, minimizando, assim, o efeito de recombinação dos pares elétron-lacuna (PELLEGRIN e ODOBEL, 2017). O mecanismo de degradação fotocatalítica do EDTA é muito complexo devido à quantidade de intermediários que podem ser formados durante o progresso da reação. Além disso, vários intermediários recalcitrantes são formados, o que dificulta a mineralização total. A análise da solução, após diferentes tempos de irradiação em presença de TiO_2 , por cromatografia de íons e eletroforese capilar demonstrou o desaparecimento do EDTA e a formação de produtos de degradação, tais como, glicina (Gly), etilenodiamina (EDA), íon amônio, ácido iminodiacético (IMDA), ácido fórmico, ácido oxálico e ácidos glioxílicos (Figura 17) (BABAY *et al.*, 2001).

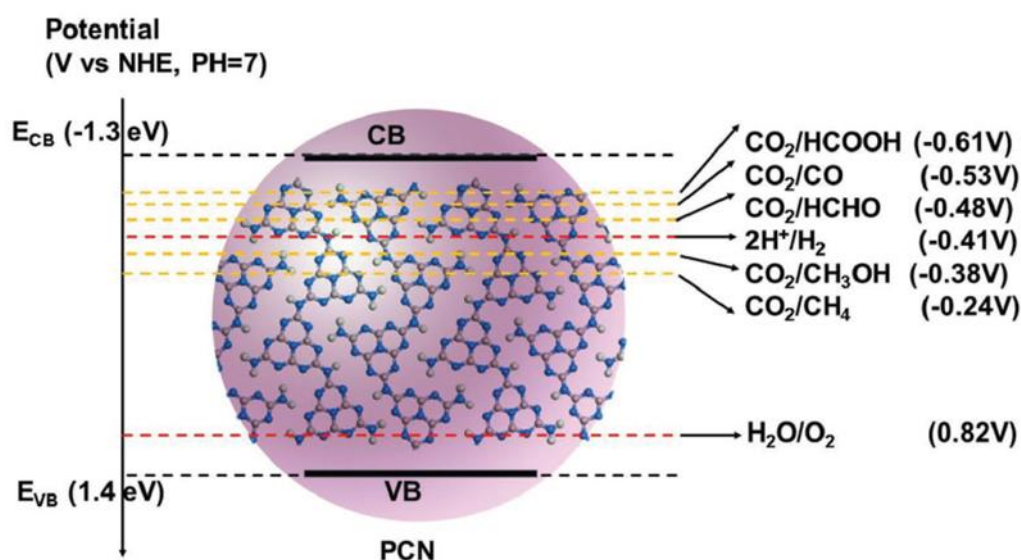
Figura 17 - Possíveis caminhos para a transformação fotocatalítica do EDTA. * Produtos identificados (BABAY *et al.*, 2001).



3.9 Outras aplicações para o nitreto de carbono polimérico

As propriedades ópticas e eletrônicas do nitreto de carbono associadas às diversas estratégias de funcionalização o tornam adequado para uma variedade de aplicações na fotocatalise, tais como fotorredução do CO_2 (**Figura 18**), degradação de poluentes orgânicos, desinfecção de bactérias, síntese orgânica, síntese de H_2O_2 , fotofixação de N_2 , adsorção e outros.

Figura 18 - Ilustração esquemática dos níveis de energia do PCN para a redução fotocatalítica do CO_2 (LI *et al.*, 2019).



Dong e Zhang (2012) descobriram que nitreto de carbono polimérico preparado a partir de cloridrato de melamina promove a redução de CO_2 a CO na presença de vapor de água, sob irradiação de luz visível e sem qualquer cocatalisador. Mao *et al.* (2013) revelaram que PCN derivado de ureia (u-PCN) apresentou melhor redução fotocatalítica de CO_2 sob luz visível do que o g- C_3N_4 derivado de melamina (m-PCN), devido à sua estrutura mesoporosa, maior área superficial e menor tamanho de cristal. Os produtos derivados da fotorredução de CO_2 com o u-PCN foram CH_3OH e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, enquanto o m-PCN produziu o $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

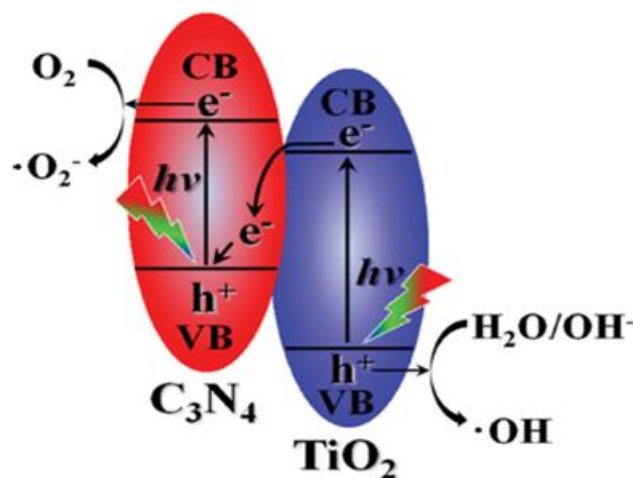
3.9.1 Degradação de poluentes

A fotocatalise é uma estratégia eficiente e econômica para lidar com os problemas ambientais causados por poluentes. Da mesma forma, a maioria dos estudos sobre as propriedades fotocatalíticas do nitreto de carbono polimérico e seus sistemas modificados também tem sido aplicado a reações de remediação ambiental, envolvendo compostos como alaranjado de metila (MO), rodamina B (RhB), azul de metileno (MB), compostos aromáticos e aldeídos. A remoção de substâncias inorgânicas tóxicas como o gás NO do ar e a redução de íons de metais pesados como o Cr(VI) também tem sido investigadas (CAO *et al.*, 2015; MASIH *et al.*, 2017).

As lacunas fotogeradas (h^+), radicais hidroxil ($\bullet OH$) e radicais superóxido ($O_2^{\bullet -}$) são as principais espécies reativas para oxidar poluentes orgânicos durante as reações fotocatalíticas. No entanto, o nitreto de carbono polimérico não é capaz de conduzir o processo de oxidação da H_2O para gerar $\bullet OH$ devido à sua banda de valência ser menos positiva do que o potencial do par redox $\bullet OH/H_2O$ (Cerca de 2,27 V), o que resulta em uma baixa capacidade de oxidação. Na heterojunção do tipo esquema Z, como a do PCN/TiO₂, na qual os elétrons e lacunas fotogerados permanecem na banda de condução do PCN e na banda de valência no TiO₂, respectivamente, é possível a separação espacial efetiva dos portadores de carga e também a preservação da forte capacidade de redução e de oxidação dos elétrons e lacunas fotogerados (**Figura 19**). Assim, o PCN/TiO₂ apresentou taxa de decomposição do formaldeído duas vezes maior do que TiO₂ (CAO *et al.*, 2015).

Huang *et al.* (2013) prepararam o compósito de WO₃ com PCN. A heterojunção se mostrou eficiente na fotodegradação de MB e 4-clorofenol, com degradação de 97% de MB em 2 h e 4% de clorofenol em 6 h. Nas mesmas condições, o PCN puro alcançou apenas 81% de degradação de MB e 3% de degradação de 4-clorofenol.

Figura 19 - Mecanismo da heterojunção do tipo esquema Z entre PCN-TiO₂ (CAO *et al.*, 2015).



3.9.2 Adsorção

A propriedade de adsorção de um determinado adsorvente é fortemente dependente da sua área superficial e dos grupos funcionais presentes em sua superfície. O PCN pode ser sintetizado com alta área superficial e pode adsorver diversas espécies químicas através de adsorção física e adsorção química (WHEN *et al.*, 2017). Por exemplo, Zhu *et al.* (2015) demonstraram que as partículas de nitreto de carbono polimérico carregadas negativamente apresentam maior capacidade de adsorção do corante catiônico azul de metileno do que o corante aniônico alaranjado de metila em suspensão aquosa. Esses resultados mostraram que a cinética de adsorção do azul de metileno poderia ser bem representada por uma equação cinética de pseudo-segunda ordem. A cinética de adsorção de íons de metal pesado sobre nitreto de carbono polimérico também segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (SHEN *et al.*, 2015). O modelo de Langmuir, em comparação com o de Freundlich, pode ser usado para melhor ajustar as isotermas de adsorção do azul de metileno, indicando a homogeneidade da superfície do nitreto de carbono polimérico (ZHU *et al.*, 2015).

Moléculas ácidas, tais como CO₂, H₂S e NO_x podem ser adsorvidas no nitrato de carbono polimérico. Recentemente, Oh *et al.* (2015) demonstraram que o compósito do PCN com o grafeno pode atingir uma grande capacidade de adsorção de CO₂ (0,43 mmol g⁻¹), alta seletividade de CO₂ contra N₂ sob condições ambientes e uma fácil regeneração de 98% do CO₂ adsorvido por simples balanço de pressão. Além disso, Jia *et al.* (2014) demonstraram que a irradiação UV sob atmosfera oxidante pode criar sítios ácidos em filmes de PCN através da substituição de seus grupos básicos, como os grupos -COOH e óxidos de nitrogênio, permitindo assim a adsorção química altamente seletiva de moléculas básicas.

Capítulo 4

4.0 METODOLOGIA

Este capítulo destina-se à descrição da parte experimental empregada no desenvolvimento do trabalho, o detalhamento da metodologia utilizada para a síntese e caracterização dos fotocatalisadores, bem como a descrição do procedimento utilizado para os testes fotocatalítico. A síntese dos fotocatalisadores, testes fotocatalíticos, determinação do pH de carga zero e os espectros de reflectância difusa (DRS) foram realizados no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Química (LPQ) do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Os difratogramas de raios X foram obtidos no LABMULTI – CiEnAm e as análises de TG, DSC e de fisissorção de N₂ no Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat) da UFBA. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as análises de fotoluminescência (PL) foram realizadas no Laboratório Multi-Usuário de Microscopia Eletrônica da UFBA (LAMUME - IF). Os espectros Raman foram obtidos no Centro de Laser da Faculdade de Odontologia da UFBA. A análise elementar de enxofre foi realizada no Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CiEnAm). Os espectros de FTIR-ATR foram obtidos no laboratório do Grupo de Pesquisa em Síntese Química (GPSQ) do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores e nos testes fotocatalíticos estão descritos nas **Tabelas 2 e 3**.

Tabela 2 - Reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores.

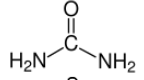
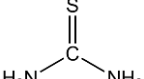
Reagentes	Fórmula Molecular	Estrutura Molecular	Pureza	Marca
Ureia	CH ₄ N ₂ O		98%	NEON
Tioureia	CSN ₂ H ₄		98%	NEON

Tabela 3 - Reagentes utilizados nas reações fotocatalíticas.

Reagentes	Fórmula Molecular	Estado Físico	Função	Pureza / Concentração	Marca
Água	H ₂ O	Líquido	Fonte de H e meio reacional	Deionizada (18,2 MΩ cm)	-
Ácido Hexacloroplatínico hexahidratado	H ₂ [PtCl ₆]. 6H ₂ O	Líquido	Cocatalisador	8%(m/m)	SIGMA ALDRICH
Hidróxido de sódio	NaOH	Solução líquida	Ajuste pH	1 mol L ⁻¹	MERCK
Ácido clorídrico	HCl	Solução líquida	Ajuste pH	1 mol L ⁻¹	SIGMA-ALDRICH
Glicerol	C ₂ H ₅ OH	Líquido	Reagente de sacrifício	99,9%	MERCK
EDTA dissódico	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈ Na ₂ .2H ₂ O	Sólido	Reagente de sacrifício	99%	QUIMICA MODERNA

4.2 Síntese dos Fotocatalisadores

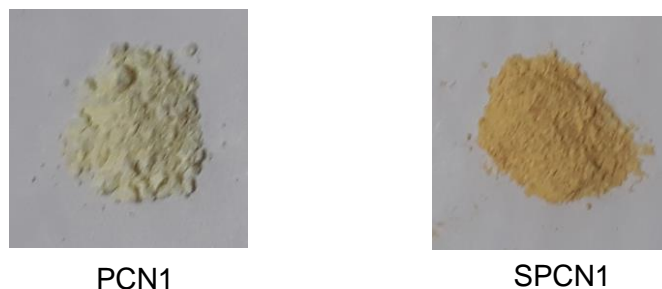
A ureia e a tioureia foram utilizadas como precursores de síntese do nitreto de carbono polimérico puro (PCN) e do nitreto de carbono polimérico dopado com enxofre (SPCN), respectivamente, conforme método de síntese apresentado no trabalho de Yuan *et al.*, 2013. Aproximadamente, 20g desses precursores foram triturados até a obtenção de um pó. Em seguida, o sólido foi colocado em um cadinho tampado e revestido com papel de alumínio. O cadinho foi aquecido em uma mufla a 550°C sob ar atmosférico nas condições indicadas na **Tabela 4**. Ao final do tratamento térmico o sólido obtido foi pulverizado e foi obtido aproximadamente 5g do nitreto de carbono polimérico. Os sólidos obtidos apresentam coloração amarela, entretanto, os sólidos obtidos com a tioureia a coloração é mais intensa (**Figura 20**).

Tabela 4 - Condições de síntese dos fotocatalisadores PCN e SPCN.

Código	Precursor	Taxa de aquecimento (°C min⁻¹)	Tempo de aquecimento* (h)
PCN1	Ureia	10	4
PCN2	Ureia	10	6
PCN3	Ureia	5	4
PCN4	Ureia	5	6
PCN5	Ureia	2	4
PCN6	Ureia	2	6
SPCN1	Tioureia	10	4
SPCN2	Tioureia	10	6
SPCN3	Tioureia	5	4
SPCN4	Tioureia	5	6
SPCN5	Tioureia	2	4
SPCN6	Tioureia	2	6

* Período que as amostras permaneceram na temperatura de 550°.

Figura 20 - Foto das amostras PCN1 e SPCN1



4.3 Caracterizações

4.3.1 Análise térmica (TG e DSC)

A análise térmica (TA) é um conjunto de técnicas nas quais as propriedades físicas ou químicas de um composto são medidas como função da temperatura ou do tempo enquanto esse material é submetido a um programa de temperatura controlada. Dentre essas técnicas, incluem-se a termogravimétrica (TG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) (CANEVALORO *et al.*, 2004).

A termogravimetria ou análise termogravimétrica (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. A curva termogravimétrica ou curva TG é obtida através da relação da massa da amostra em função da temperatura ou do tempo. As curvas TG podem ser derivadas obtendo-se as curvas DTG (termogravimetria derivada) que fornece informações da primeira derivada da variação da massa em relação ao tempo ou em função da temperatura (CANEVALORO *et al.*, 2004).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é utilizada para medir a variação de fluxo de energia entre a amostra e uma determinada referência em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Os eventos térmicos que geram modificações em curvas DSC podem ser basicamente transições de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variações de entalpia – endotérmica ou exotérmica – e dão origem à formação de picos. Como exemplos de eventos endotérmicos que podem ocorrer em amostras de materiais, podem-se citar: fusão, perda de massa da amostra (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou de decomposição), dessorção e reações de redução. Eventos exotérmicos podem ser: cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção, entre outros. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém sem variações de entalpia. Assim, estas transições não geram picos nas curvas de DSC, apresentando-se como um deslocamento da linha base em forma de S. Exemplos característicos são a transição vítrea e relaxações de tensões térmicas da cadeia polimérica.

Os experimentos termogravimétricos foram realizados no equipamento Shimadzu DTG-60H em um cadinho de platina utilizando cerca de 15 mg dos precursores ureia e tioureia. Cada corrida foi realizada até a temperatura de 700 °C com uma taxa de aquecimento de 2, 5 e 10 °C min⁻¹ sob fluxo de ar com vazão volumétrica de 50 mL min⁻¹. As medidas de DSC foram realizadas no equipamento DSC-50 da Shimadzu em cadinho de alumínio tampado utilizando cerca de 2 mg dos precursores ureia e tioureia. Cada corrida foi realizada até a temperatura de 600°C com uma taxa de aquecimento de 2, 5 e 10 °C min⁻¹ sob fluxo de ar com vazão volumétrica de 50 mL min⁻¹.

4.3.2 Difractometria de raios X (DRX)

Na análise de difração de raios X (DRX) um feixe de raios X num comprimento de onda bem definido, colimado e monocromático é incidido sobre

a amostra. Esses raios são espalhados em várias direções devido à nuvem eletrônica dos átomos. Os materiais cristalinos produzem padrões diferentes de difração de raios X, que podem ser utilizados para identificar as fases presentes e o tamanho de partícula (SILVERSTEIN, 1991).

A intensidade dos raios refletidos versus o ângulo de difração de Bragg (2θ) permite a obtenção da curva conhecida como difratograma (SILVERSTEIN, 1991). Através dessa curva é possível calcular a distância interplanar do cristal, utilizando a equação de Bragg, **Equação 13**. Essa equação relaciona o comprimento de onda do raio (λ), o espaçamento interatômico (d), o ângulo dos raios incidentes (θ) e um número inteiro (n) (CULLITY, 1956).

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (13)$$

A fase cristalina dos sólidos obtidos foi identificada em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1518 \text{ nm}$) com velocidade de $2^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$, na região 2θ de 5 a 80° com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA . Através dos difratogramas foi calculado o diâmetro médio dos cristalitos empregando a equação de Debye-Scherrer. Essa equação relaciona o alargamento ocasionado nas linhas de difração com a diminuição das partículas dos sólidos, de acordo com a **Equação 14**. Em que β é a largura a meia altura do pico mais intenso característico da amostra expressa em radianos, θ é o ângulo de difração de Bragg referente a esse pico, K é a constante de Scherrer que é associada à forma dos cristalitos (valor $0,89$ para partículas esféricas) e λ é o comprimento de onda dos raios X (CULLITY, 1956).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (14)$$

4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier acoplada à acessório de reflexão total atenuada (ATR- FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica espectroscópica de absorção na região do infravermelho do espectro eletromagnético que permite a identificação de grupos funcionais presentes na superfície de sólidos e de moléculas adsorvidas (SILVERSTEIN, 1991). Apresenta-se como uma poderosa ferramenta na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos puros, pois é capaz de identificar diferentes ligações químicas entre átomos pelas deformações rotacionais e vibracionais, as quais absorvem energia em determinada frequência de ressonância, de acordo com as características químicas dos átomos envolvidos. Quando no eixo de uma ligação entre dois átomos ocorre uma variação contínua na distância interatômica significa que há uma vibração de estiramento na molécula, porém, se a variação for no ângulo entre duas ligações, então há uma vibração de deformação angular.

A reflexão total atenuada (ATR) é uma técnica de amostragem usada em conjunto com a espectroscopia de infravermelho que permite que as amostras sejam examinadas diretamente no estado sólido ou líquido sem preparação adicional (SKOOG *et al.*, 1991). Para identificar a presença das ligações características na estrutura do nitrato de carbono gráfico foram obtidos espectros de FTIR utilizando a técnica de amostragem de ATR, em um equipamento Shimadzu IRAffinity, através de 32 varredura na região de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.4 Espectroscopia Raman

A irradiação de uma molécula com luz monocromática sempre resulta em dois tipos de espalhamento de luz, elástico e inelástico. No espalhamento elástico, não ocorre alteração na frequência de fótons nem qualquer mudança

no seu comprimento de onda e energia. Por outro lado, a dispersão inelástica é acompanhada pela mudança na frequência de fótons devido à excitação ou vibração molecular na qual o fóton pode perder ou ganhar energia.

Assim, três tipos de fenômenos podem ocorrer. Primeiro, quando a luz incide em uma molécula, ela pode interagir com a molécula, mas a troca líquida de energia (E) é zero, então a frequência da luz difusa é a mesma que a da luz incidente ($E = E_0$). Esse processo é conhecido como espalhamento Rayleigh. Em segundo lugar, a luz pode interagir com a molécula e promover a vibração molecular. Se a interação faz com que o fóton de luz ganhe energia vibracional então a frequência da luz espalhada será maior que a da luz incidente ($E = E_0 + E_v$), conhecido como Espalhamento Raman anti-Stokes. Terceiro, se a interação faz com que a molécula ganhe energia a partir do fóton, a frequência da luz difusa será menor do que a da luz incidente ($E = E_0 - E_v$), este processo é conhecido como Espalhamento Raman Stokes.

Os fenômenos da dispersão inelástica da luz foram descobertos em 1928, por um físico indiano Chandrashekhara Venkata Raman, desde então esses fenômenos são conhecidos como o efeito Raman. Assim, a Espectroscopia Raman utiliza luz dispersa para obter conhecimentos sobre vibrações moleculares que podem fornecer informações quanto à estrutura, simetria, ambiente eletrônico e ligação da molécula (DAS e AGRAWAL, 2011).

Nesse trabalho os espectros Raman foram obtidos em um equipamento Cora 5000X Raman Spectrometer com laser 1064. Todos os espectros foram registrados usando 10 acumulações espectrais e 5 segundos de tempo de exposição.

4.3.5 Análise elementar de enxofre

A Análise Elementar CNS é uma técnica empregada na determinação dos elementos químicos carbono, nitrogênio e enxofre em diversos tipos de amostras sólidas. O princípio da técnica tem como base a combustão da amostra, seguida da quantificação dos gases formados empregando um detector de condutividade

térmica e de radiação infravermelha. A técnica de CNS se aplica ao estudo de amostras sólidas, simples ou complexas. Pode ser empregada na análise de amostras de polímeros, amostras geológicas, amostras ambientais, etc. (KOWALENKO, 2001).

A análise elementar do enxofre foi realizada em um Analisador Elementar TruSpec CNS (LECO), no qual 50 mg de cada amostra foram queimados a 1400 °C em oxigênio a 99,5%. As análises de todas as amostras foram realizadas em triplicata.

4.3.6 Análise de pH de carga zero

A análise de pH de carga zero (ZPC) das amostras foi realizada pelo método de adsorção de acordo com o procedimento descrito por VIEIRA *et al.*, 2009. Este método consiste na determinação de variações de pH (ΔpH) de suspensões de sólidos em água a diferentes condições iniciais de pH, após o equilíbrio ser atingido. Os valores de ΔpH foram encontrados pela diferença entre os valores médios do pH inicial e final das triplicatas e plotados em um gráfico em função do pH inicial. O ponto de intersecção no eixo x ($\text{pH}_{\text{inicial}}$) corresponde ao pH de carga zero (ZPC); neste ponto a carga superficial é neutra. Através do estudo da química de superfície do material por este método é possível identificar as condições de pH onde há concentração máxima de cargas positivas e negativas e assim determinar o melhor pH para realizar os testes fotocatalíticos.

Para realização dessa análise adicionou-se uma massa de 0,04 g dos materiais sintetizados em 10 mL de água destilada sob diferentes condições de pH inicial, que variou de 1 a 12. As suspensões foram então agitadas manualmente em períodos intercalados e após 24 horas, quando o equilíbrio foi estabelecido, os valores do pH final foram medidos. As soluções com pH em faixa ácida foram preparadas a partir de diluições de HCl 1 mol L⁻¹ e as de pH básico a partir de diluições da solução de NaOH 1 mol L⁻¹. As medidas de pH das soluções foram feitas com um pHmetro portátil Qualxtron, modelo QX 110.

4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) a superfície da amostra é varrida por um fino feixe de elétrons que interage com a superfície da amostra e como consequência surgem os elétrons secundários, elétrons retro-espalhados, raios X, fótons, etc. Estas emissões são captadas e fornecem informações sobre a amostra, tais como a morfologia da superfície. Os elétrons secundários são os responsáveis pela formação e obtenção das imagens de alta resolução da topografia da superfície (GOLDSTEIN, 1992).

As imagens obtidas dos materiais sintetizados foram feitas por radiação do tipo elétrons secundários com alcance de 5000 a 10000 vezes usando um microscópio JEOL, modelo JSM-6610 LV. Todas as amostras foram submetidas à deposição de íons metálicos de ouro (Au), em um metalizador DEWTON VACUUM, modelo DESKV. Os recobrimentos metálicos são feitos devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra, logo estes procedimentos visam apenas tornar as amostras condutoras de modo a gerar imagens com boa resolução no MEV.

4.3.8 Fisissorção de N₂

A análise de área superficial específica pelo método BET determina o volume de nitrogênio adsorvido em diversas pressões sobre a superfície de um sólido. O método de BET foi elaborado em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller e determina a quantidade de adsorvato necessária para formar uma monocamada de moléculas na superfície sólida (WEBB e ORR, 1997).

Esse modelo é expresso pela **Equação 15** na qual, **V_a** é o volume de gás adsorvido na pressão **P** e **P₀** é a pressão de saturação do gás; **V_m** é o volume necessário para cobrir toda a superfície do adsorvente por uma monocamada molecular e **C** é uma constante relacionada com a entalpia de adsorção,

denominada constante de B.E.T (WEBB e ORR, 1997; FIGUEIREDO e RIBEIRO 1987).

$$\frac{P}{Va(P_0 - P)} = \frac{1}{VmC} + \frac{(C - 1) P}{VmC P_0} \quad (15)$$

A **Equação 16** determina a área superficial específica por grama de um sólido (**S_g**) através do volume da monocamada (**V_m**), do número de Avogadro, $6,02 \times 10^{23}$ moléculas por mol (**N_a**), área ocupada por uma molécula do adsorvato (**A_m**), volume molar do gás adsorvido na CNTP é 22,414 L mol⁻¹ (**V₀**) e a massa da amostra em gramas (**W**) (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

$$Sg = \frac{Vm Am Na}{WV_0} \quad (16)$$

A área superficial, o volume de poro e o diâmetro de poro dos materiais sintetizados foram obtidos em um equipamento da Micromeritics ASAP 2020. Para isso, os fotocatalisadores foram pré-tratados a 340 °C por 3 h sob vácuo (2 mmHg) para realizar a limpeza das amostras. Em seguida, os materiais foram analisados no equipamento pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e BJH (Barret–Joyner–Halender).

4.3.9 Espectroscopia de reflectância na região do UV-Vis (DRS)

Na análise de fotocatalisadores a espectroscopia de reflectância na região do UV-Vis é utilizada para relacionar a absorção da luz com a mudança no

estado energético dos elétrons que são excitados do seu estado fundamental a outros estados de energia mais elevada, através da relação dos comprimentos de onda dos picos de absorção com os tipos de ligações das espécies em estudo (SCHMAL, 2011).

A região de absorção de radiação das amostras sintetizadas foi determinada na faixa de 200 a 800 nm em um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800. As energias de *bandgap* foram determinadas pelo método geométrico através da construção da curva E (eV) \times $(h\nu)^2$, onde E é a energia do fóton calculada a partir dos valores de comprimento de onda (λ) aplicada à equação de Planck (**Equação 17**). A energia de *bandgap* foi obtida pela extrapolação do ajuste linear entre $(h\nu)^2$ e E no ponto de interseção do eixo da ordenada.

$$E(eV) = \frac{h c}{\lambda} \quad (17)$$

4.3.10 Espectroscopia de fotoluminescência

O fenômeno da fotoluminescência (PL) refere-se à emissão de luz por uma amostra (ou sistema) após ser excitada por uma fonte luminosa. Usualmente os estudos utilizam fontes de luz monocromática, tais como lasers e lâmpadas seguidas de monocromadores, por permitirem que o objeto seja excitado com uma energia conhecida e o processo físico associado seja melhor descrito. Fisicamente, fótons incidem sobre a amostra e são absorvidos provocando a excitação de elétrons para estados de maior energia. O sistema eletrônico relaxa retornando ao estado fundamental através de vários canais possíveis, com emissão de fótons de energia menor ou igual à do fóton recebido (MACHADO, 2010).

Portanto, espectros de fotoluminescência fornece medição direta da energia *bandgap*, que ajuda a identificar e quantificar a composição elementar de semicondutores compostos e determinar a presença de impurezas,

concentração de dopantes e defeitos estruturais, além de possibilitar a compreensão dos mecanismos de recombinação elétron-lacuna de materiais semicondutores (BAER e THEVUTHASAN, 2010).

As medidas de fotoluminescência foram realizadas em temperatura ambiente com lâmpada de xenônio, com filtro de 370 nm, como fonte de excitação em um suporte de cubeta CVH 100 Thorlab em configuração de 90 graus.

4.4 Teste Fotocatalítico

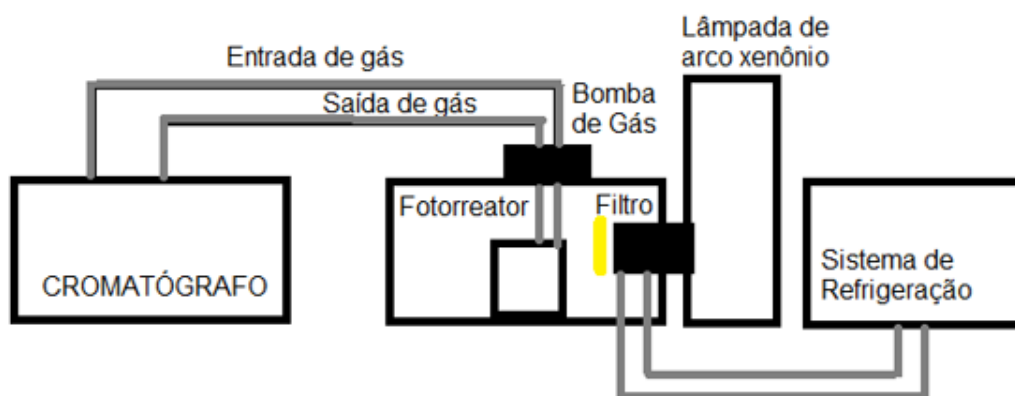
A redução fotocatalítica de hidrogênio (H_2) foi realizada em um reator de bancada com capacidade de 170 mL equipado com uma janela plana e tubos de entrada/saída de gás, que servem para coletar e transferir produtos gasosos para o sistema analítico. Foram utilizados 100 mg do fotocatalisador disperso em 100 mL das soluções contendo o reagente de sacrifício indicadas na **Tabela 5**. A cada solução foi adicionada solução de ácido hexacloroplatínico hexahidratado 8% m/m ($H_2[PtCl_6].6H_2O$) correspondente a 0,5% de Pt, que foi depositada *in situ* via fotorredução, em seguida, o pH da solução foi ajustado para os valores indicados na **Tabela 5**.

Tabela 5 - Concentração das soluções utilizadas como reagente de sacrifício com ajuste de pH.

Solução	Reagente de sacrifício	pH
1	25% Glicerol	4
2	25% Glicerol	9
3	25% Glicerol + 0,6 mol L ⁻¹ NaCl	4
4	0,04 mol L ⁻¹ EDTA-2Na	4
5	0,04 mol L ⁻¹ EDTA-2Na	7
6	0,04 mol L ⁻¹ EDTA-2Na	9

O reator fotocatalítico foi purgado por 30 min com argônio para eliminar o gás oxigênio. Uma lâmpada de Hg-Xe (Newport), com potência fixada em 500 W, foi usada como fonte de luz para as reações fotocatalíticas. O feixe luminoso colimado foi passado através de um filtro IR (filtro de água, Newport, com resfriamento com banho termostático Quimis) e um filtro de corte de 420 nm antes de atingir a célula fotocatalítica, que foi arrefecida com auxílio de uma ventoinha para manter a temperatura constante. A evolução do gás hidrogênio foi medida por cromatografia gasosa, empregando um cromatógrafo a gás da SHIMADZU (GC2014) que opera com um detector de condutividade térmica (TCD) e argônio foi usado como gás de arraste. A representação do sistema fotocatalítico está apresentada na **Figura 21**.

Figura 21 - Esquema do sistema utilizado nas reações fotocatalíticas (ALMEIDA, 2018).



Alíquotas de 1 mL da fase gasosa foram injetadas no cromatógrafo em intervalos de 1 h durante as cinco horas de irradiação do sistema fotocatalítico. A fim de assegurar a precisão da determinação e quantificação do hidrogênio produzido durante a reação, um padrão de H₂ a 5% diluído em argônio foi injetado antes de cada experimento.

A avaliação da atividade fotocatalítica de cada semicondutor foi realizada através do cálculo da quantidade de matéria (n) de hidrogênio a partir da área

do pico de H₂ fornecida pelo cromatograma por comparação com um padrão de calibração a 5% diluído em argônio através da **Equação 18**:

$$n_{H_2} = \left(\frac{\text{Pico}_{H_2} \times 0,05}{\text{Pico padrão} \times \text{Fator de Diluição}} \right) \times \left(\frac{\text{Volume headspace}}{22,4L} \right) \quad (18)$$

Capítulo 5

5.0 Resultados e Discussão

5.1 Análise térmica (TG e DSC)

As curvas TG e DSC da ureia e tioureia obtidas nas mesmas taxas de aquecimento (10, 5 e 2 °C min⁻¹) avaliadas na síntese de PCN e SPCN via policondensação térmica estão apresentadas nas **Figuras 22, 23 e 24**. E as **Tabelas 6 e 7** apresentam os valores de perda de massa obtidas através das curvas TG.

Figura 22 - Curva TG e DSC da ureia e tioureia aquecida a taxa de 10 °C min⁻¹.

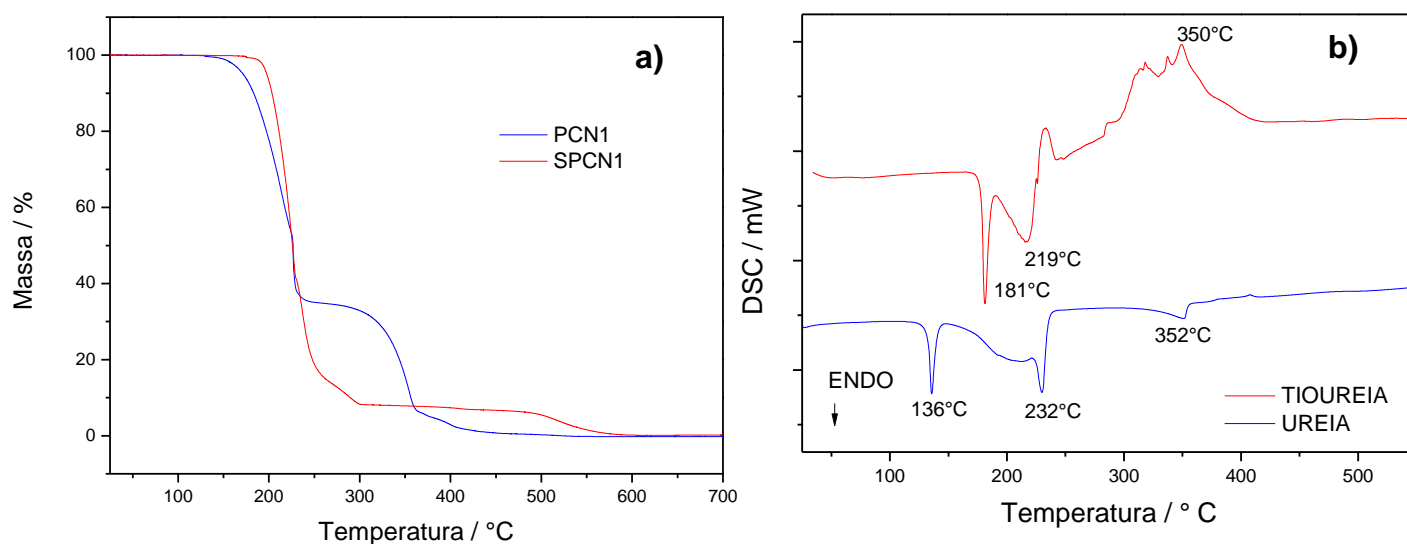


Figura 23 - Curva TG e DSC da ureia e tioureia aquecida a taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

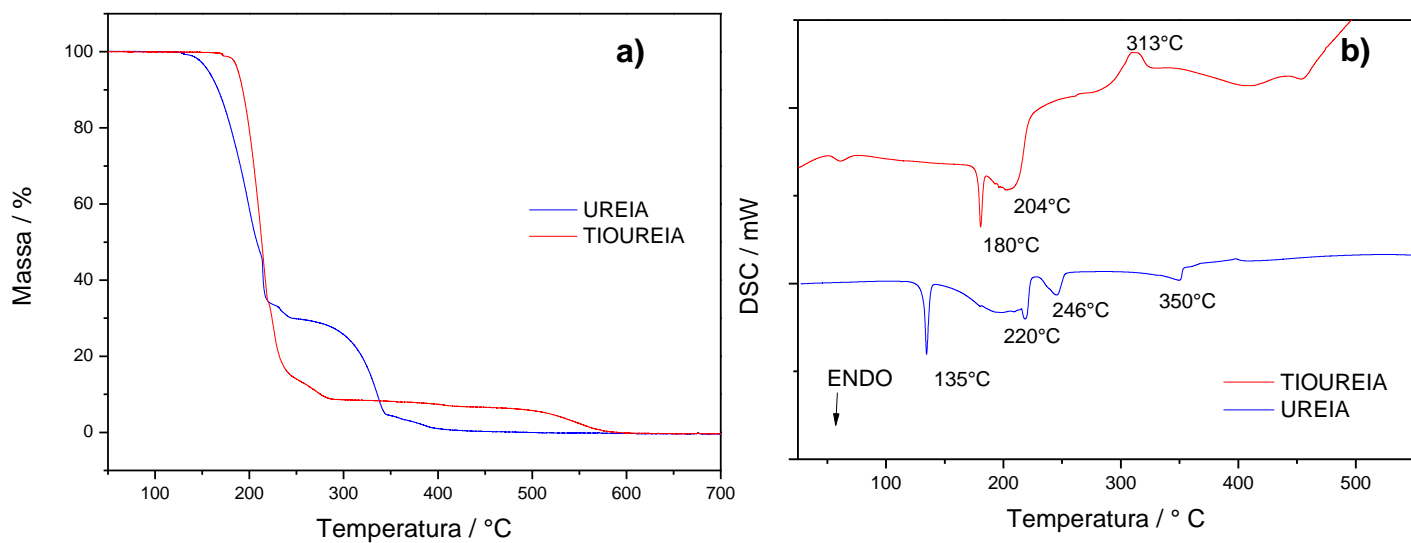


Figura 24 - Curva TG e DSC da ureia e tioureia aquecida a taxa de $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

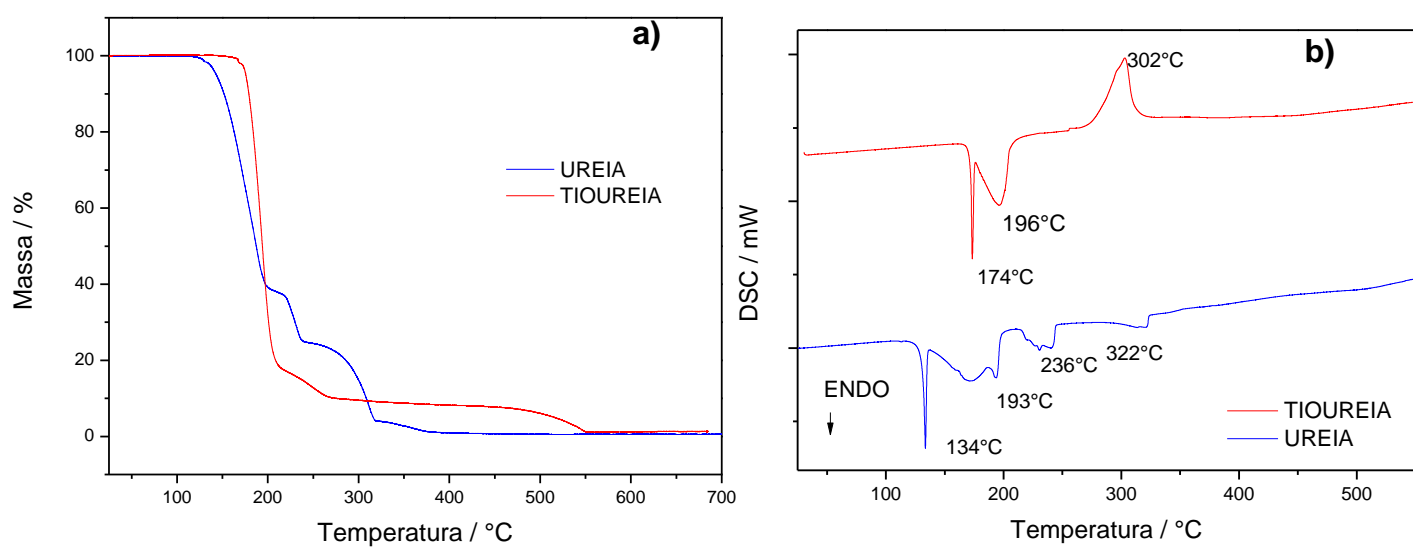


Tabela 6 - Perda de massa de cada evento térmico da curva TG da ureia.

Taxa 10 °C min ⁻¹		Taxa 5 °C min ⁻¹		Taxa 2 °C min ⁻¹		Evento Térmico
Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	
Até 164	0	Até 153	0	Até 144	0	Fusão
164 – 233	64	153 - 219	65	144 - 195	60	Formação da melamina e de outros intermediários
				195 - 218	3	
233 – 328	4	219 - 247	5	218 - 236	12	
		247 - 304	0,6	236 - 287	2	
328 – 358	24	304 - 344	25	287 - 320	19	
358 – 415	8	344 - 398	4	320 - 373	3	
Acima 415	0	Acima 398	0	Acima 373	0	Polimerização

Tabela 7 - Perda de massa de cada evento térmico da curva TG da tioureia.

Taxa 10 °C min ⁻¹		Taxa 5 °C min ⁻¹		Taxa 2 °C min ⁻¹		Evento Térmico
Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	
Até 202	0	Até 188	0	Até 175	0	Fusão
202 – 244	80	188 - 231	82	175 - 205	78	Formação da melamina e de outros intermediários
244 – 320	12	231 - 280	9	205 - 273	12	
320 – 495	0,8	280 - 509	2,6	273 - 497	2	
495 – 564	6	509 - 587	6	497 - 551	7	Polimerização
Acima 564	0	Acima 587	0	Acima 550	0	

Nas curvas TG observa-se que até a temperatura de 165° C e 200° C para a ureia e a tioureia, respectivamente, não ocorre perda de massa, mas é observado um pico endotérmico nas curvas DSC, característico do processo de fusão. Esse evento está associado aos processos de fusão da ureia e tioureia que ocorrem nas temperaturas de 133 °C e 182 °C (ZHANG *et al.*, 2012).

As curvas TG da ureia e tioureia apresentam vários eventos de perda de massa na faixa de temperaturas de 200 a 300 °C. Esses eventos são acompanhados de picos endotérmicos nas curvas DSC. Zhang *et al.*, (2012) associa os eventos térmicos ocorrido em temperaturas próximas a 240 °C a formação da melamina. Na curva DSC da ureia com taxa de 10 °C min⁻¹ (**Figura 22b**) observa-se um pico largo em torno de 230°C e nas taxas de aquecimento de 5 e 2 °C min⁻¹ (**Figuras 23b e 24b**) esse pico se desdobra em vários outros picos. Isso indica que em taxas de aquecimento menores, principalmente com o uso do precursor ureia, os eventos térmicos são melhor resolvidos, permitindo assim evidenciar que nessa faixa de temperatura pode ocorrer a formação de outros compostos intermediários como, por exemplo, o *melan* (C₆H₉N₁₁) (MEDEIRO, 2017).

Entre 300 °C e 350 °C a perda de massa é muito pequena tanto nas curvas TG da ureia como nas da tioureia. Zhang, G. *et al.* (2012) associam o evento térmico ocorrido nessa faixa de temperatura à polimerização da melamina para formar a tri-s-triazina (*melem*), unidade monomérica do nitreto de carbono. Nessa faixa de temperatura, as curvas DSC da tioureia apresentam picos exotérmicos, enquanto que as curvas DSC da ureia apresentam um pico endotérmico, indicando que diferentes processos térmicos ocorrem nessa faixa de temperatura.

Os resultados obtidos estão de acordo com o mecanismo de formação do nitreto de carbono polimérico a partir da tioureia (**Figura 25**) (ZHANG *et al.*, 2012) e da ureia (**Figura 26**) (MEDEIROS, 2017). Observa-se que o mecanismo de formação do nitreto de carbono polimérico é influenciado pela taxa de aquecimento porque em taxas de aquecimento mais lentas os picos na faixa de temperatura 200 a 300 °C são melhor definidos, indicando que na decomposição térmica da ureia forma a melamina e o *melan* como intermediários.

Figura 25 - Mecanismo de obtenção do nitreto de carbono polimérico a partir da tiourea (Adaptado de ZHANG et al., 2012).

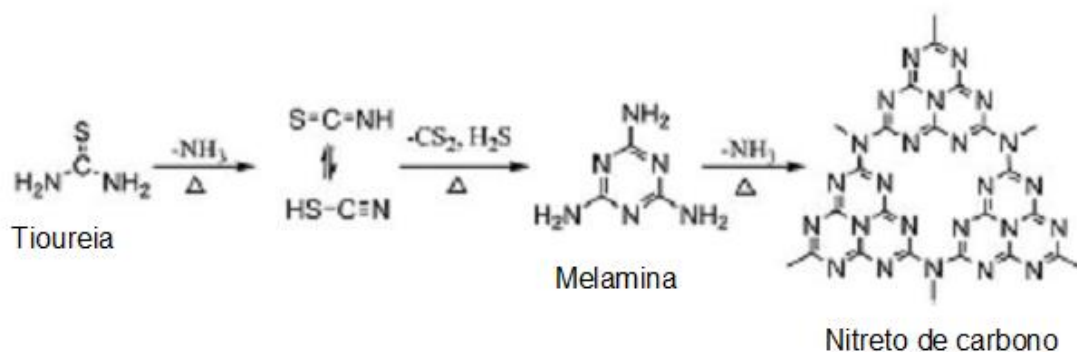
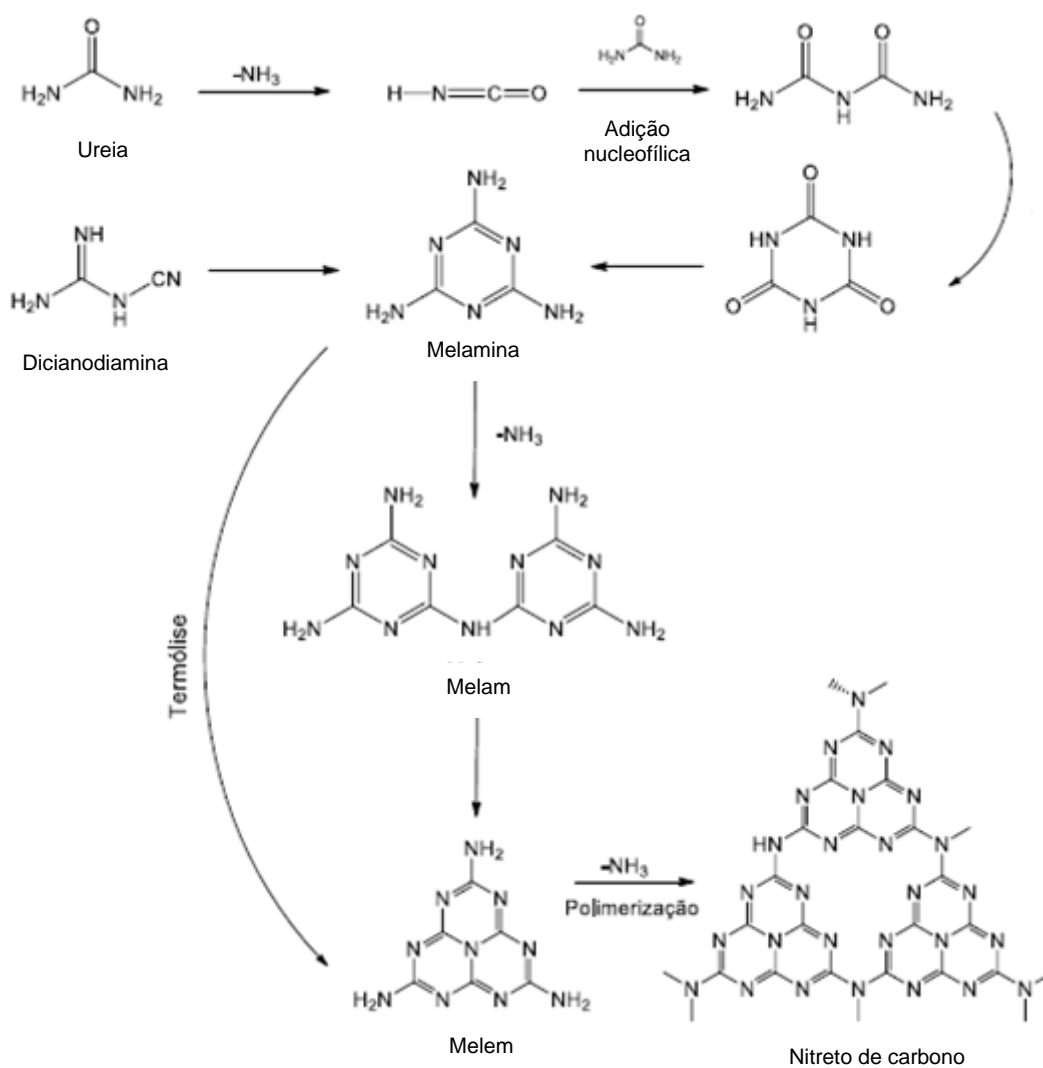


Figura 26 - Mecanismo de obtenção do nitreto de carbonó polimérico a partir da ureia (MEDEIROS, 2017).



5.2 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X de todas as amostras sintetizadas são mostrados na **Figura 27**. Picos característicos do nitreto de carbono polimérico apareceram em todas as amostras. O pico mais intenso é o $2\theta = 27,4^\circ$ que é indexado ao plano de difração (002) e outro com baixa intensidade é o $2\theta = 12,8^\circ$ que é indexado ao plano de difração (100) de acordo com o JCPDS 87-1526 (TYBORSKI *et al.* 2013).

Estão indicados por (*) picos de baixa intensidade em $2\theta = 44^\circ$ e 56° que são indexados aos planos (300) e (004), respectivamente, e são picos característicos de polímeros que apresentam o *melem* como monômero (FINA *et al.*, 2015; SUN *et al.*, 2017). Tais picos são mais nítidos nos sólidos obtidos a partir da tioureia. Estes resultados indicam que a estrutura do nitreto de carbono polimérica baseada em *melem* é formada em todas as condições avaliadas e que os sólidos obtidos a partir da tioureia são mais cristalinos, visto que, os difratogramas desses materiais (amostras de SPCN) apresentam picos mais intensos do que os sintetizados a partir da ureia (amostras de PCN). Su *et al.* (2017) considera que o perfil do pico indexado ao plano (002) está associado ao grau de polimerização do nitreto de carbono, uma vez que esse pico está associado ao empacotamento em camadas semelhantes às das estruturas gráficas (**Figura 28**). Como esse pico é mais intenso para as amostras dopadas, pode-se concluir que essas amostras são as que apresentam maior grau de polimerização.

Figura 27 - Curva de DRX dos materiais obtidos de diferentes precursores (PCN: ureia e SPCN: tioureia) nas condições de tratamento térmico descritas na Tabela 1. (*) Planos característicos do *melem* (FINA *et al.*, 2017).

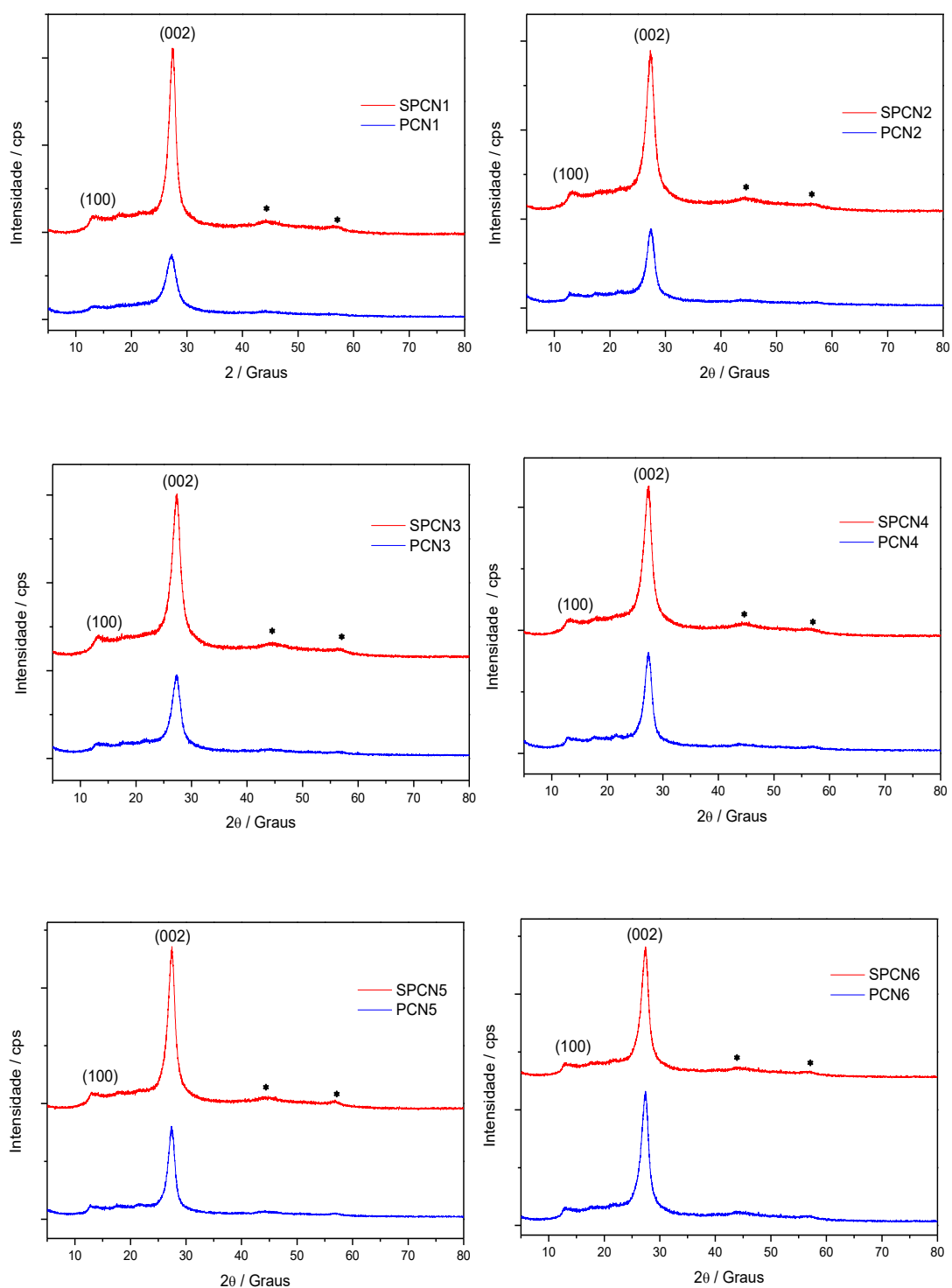
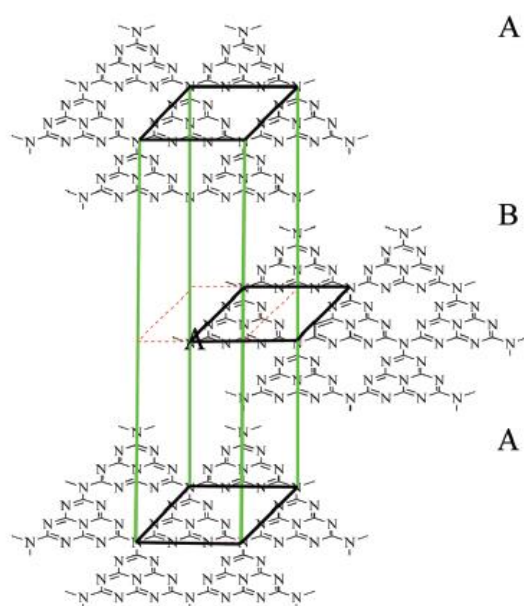


Figura 28 - Sequência de empilhamento ABA do nitreto de carbono grafítico (SU *et al.*, 2017).



A distância interplanar no nitreto de carbono é um pouco menor que a distância entre os planos de grafite ($d = 0,335$ nm) devido à interação de maior intensidade entre seus planos por causa da presença de átomos de nitrogênio (ZHU *et al.*, 2014). As distâncias interplanares encontradas para materiais sintetizados com os precursores ureia e tioureia através da lei de Bragg são apresentadas na **Tabela 8**. As distâncias interplanares das amostras obtidas indicam que apresentam estrutura características de materiais grafíticos.

Os diâmetros médios de cristalitos das amostras foram estimados com a equação de Debye-Scherrer a partir de dados de DRX, usando o ângulo de difração de $2\theta = 27,4^\circ$ e a constante de Scherrer para partículas esféricas 0,89. Os diâmetros médios dos cristalitos mostrado na **Tabela 8** estão entre 5 e 7 nm, indicando que todos os materiais estão na faixa de tamanho de nanopartículas.

Tabela 8 - Distâncias entre os planos (100) e (002) calculadas através da equação de Bragg (d) e diâmetro médio dos cristalitos calculados através da equação de Debye-Scherrer (D) usando o ângulo $2\theta = 27,4^\circ$.

Amostra	d (100) (nm)	d (002) (nm)	D (nm)
PCN1	0,70	0,33	6,0
SPCN1	0,69	0,33	5,3
PCN2	0,70	0,33	5,7
SPCN2	0,69	0,33	5,5
PCN3	0,70	0,33	5,0
SPCN3	0,69	0,33	5,2
PCN4	0,69	0,33	6,3
SPCN4	0,69	0,33	5,4
PCN5	0,69	0,33	6,9
SPCN5	0,69	0,33	6,2
PCN6	0,70	0,33	6,2
SPCN6	0,69	0,33	6,0

5.3 Análise elementar de enxofre

A análise elementar de enxofre confirma a presença desse elemento em todas as amostras obtidas da tioureia na faixa de 0,72% a 1,89% (m/m) (**Tabela 9**). Para o grupo de amostras obtidas com 4 horas de tratamento térmico, a incorporação de enxofre foi maior para a amostras SPCN5 (1,89%), obtida a uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Para amostras obtidas com um tempo de tratamento térmico de 6 horas, a maior incorporação de enxofre foi da amostra SPCN4 (1,14%), obtida com taxa intermediária de aquecimento ($5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). Os resultados obtidos estão em concordância com a literatura que apresenta percentual máximo de dopagem de enxofre no nitreto de carbono de 2% quando se utiliza a condensação térmica como rota de síntese (HONG *et al.*, 2012).

Vários relatos da literatura demonstram a possibilidade de dopagem do nitreto de carbono polimérico com enxofre através do aquecimento do PCN em atmosfera contendo compostos de enxofre, tais como ácido sulfídrico (H_2S) e o tiocianato de amônio (NH_4SCN) (HONG *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2015; CAO *et al.*, 2015). Analisando o mecanismo de formação do nitreto de carbono polimérico apresentado na **Figura 25**, observa-se que a decomposição térmica da tioureia forma compostos de enxofre como o H_2S . Considerando que esse processo ocorre em sistema fechado, pode-se concluir que essa condição pode ter favorecido a reação desses compostos de enxofre com o *melem*, resultando na substituição das ligações C-N por C-S, permitindo, assim, a introdução de átomos de enxofre na estrutura do nitreto de carbono polimérico.

Tabela 9 - Percentual em massa de enxofre nas amostras obtidas através do precursor tioureia.

Material	%S (m/m)
SPCN1	0,89 ± 0,04
SPCN2	0,72 ± 0,07
SPCN3	1,18 ± 0,05
SPCN4	1,14 ± 0,10
SPCN5	1,89 ± 0,12
SPCN6	0,91 ± 0,10

5.4 Espectroscopia Raman

Como verificado anteriormente nas análises de difração de raios X (**Figura 27**), os espectros Raman confirmam uma melhor cristalinidade das

amostras de nitreto de carbono polimérico dopadas com enxofre (amostras SPCN) (**Figura 29 e 30**). Essas propriedades estão refletidas nas bandas mais nítidas e mais estreitas nos espectros Raman das amostras de SPCN quando comparadas as das amostras de PCN, o que pode favorecer a uma melhor propagação dos transportadores de cargas. É possível verificar o pico localizado em torno de 1576 cm^{-1} , associado ao estiramento da ligação $\text{C} = \text{N}$ também definida como banda G, característica da estrutura gráfrica (JOURSHABANI *et al.*, 2017).

Figura 29 - Espectros Raman das amostras de nitreto de carbono polimérico obtidas a partir dos precursores ureia (PCN).

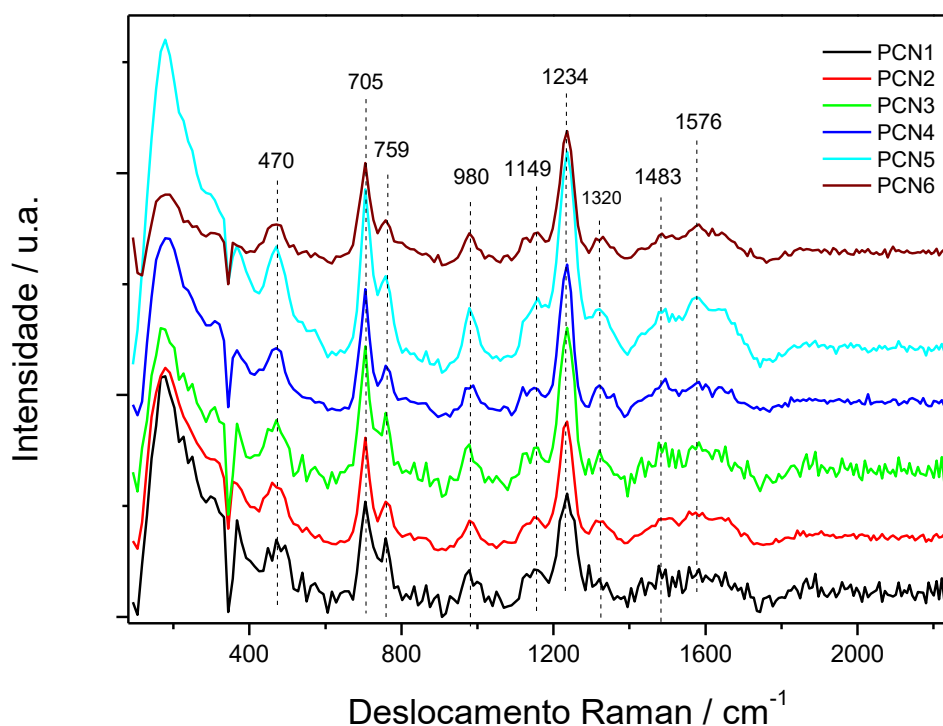
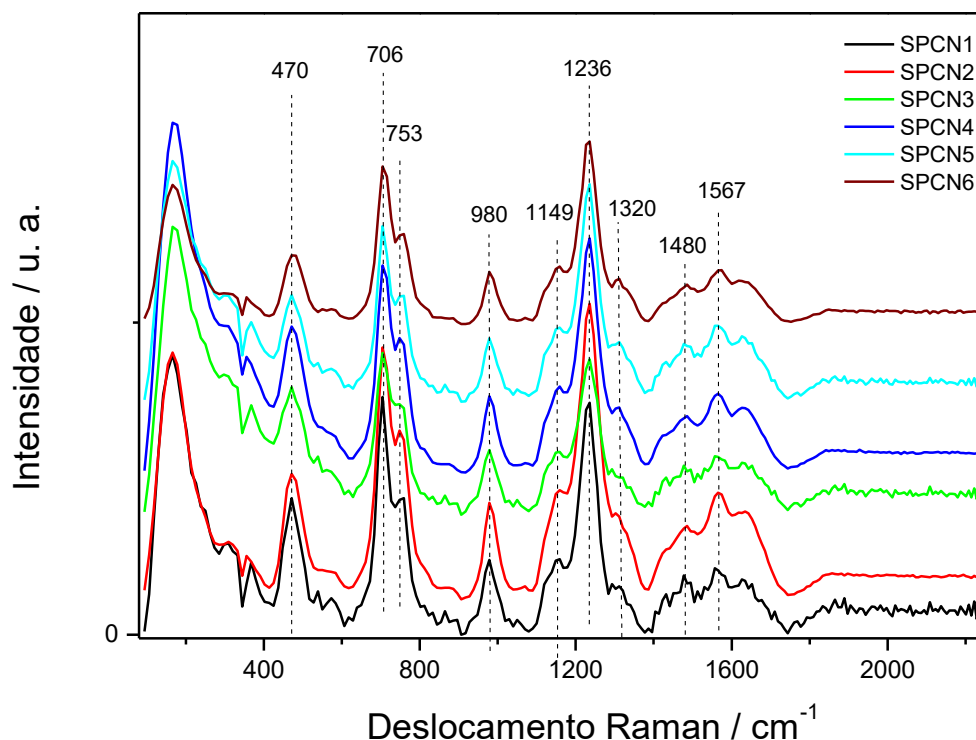


Figura 30 - Espectros Raman das amostras de nitreto de carbono polimérico obtidas a partir dos precursores tioureia (SPCN).



Todas as bandas indicadas nos espectros Raman pertencem ao PCN e confirmam sua estrutura primitiva (JOURSHABANI *et al.*, 2017). Em particular, as bandas centradas em 705 cm^{-1} e 980 cm^{-1} são evidências da presença do anel de tri-s-triazina (*melen*). A primeira banda está relacionada a vibrações de flexão no plano, e a segunda pode ser atribuída ao modo simétrico dos átomos de nitrogênio nos anéis da tri-s-triazina (ZHENG *et al.*, 2017). A banda em 470 cm^{-1} é atribuída às vibrações de torção no plano do heterociclo da tri-s-triazina, enquanto a banda em 1233 cm^{-1} está associada a vibrações de flexão $=\text{C}$ (sp^2). A banda em 1149 cm^{-1} é atribuída às vibrações do anel tri-s-triazina (JIANG *et al.*, 2014).

As vibrações da ligação C-S no espectro Raman devem aparecer na região de $1080 - 1100\text{ cm}^{-1}$, entretanto, essa banda não foi identificada nos espectros das amostras SPCN possivelmente porque a dopagem é menor que 2%. Além do que, em regiões muito próximas, aparecem bandas características da

presença do anel da tri-s-triazina que podem estar sobrepostas à banda característica da ligação C-S (DAS *et al.*, 2017).

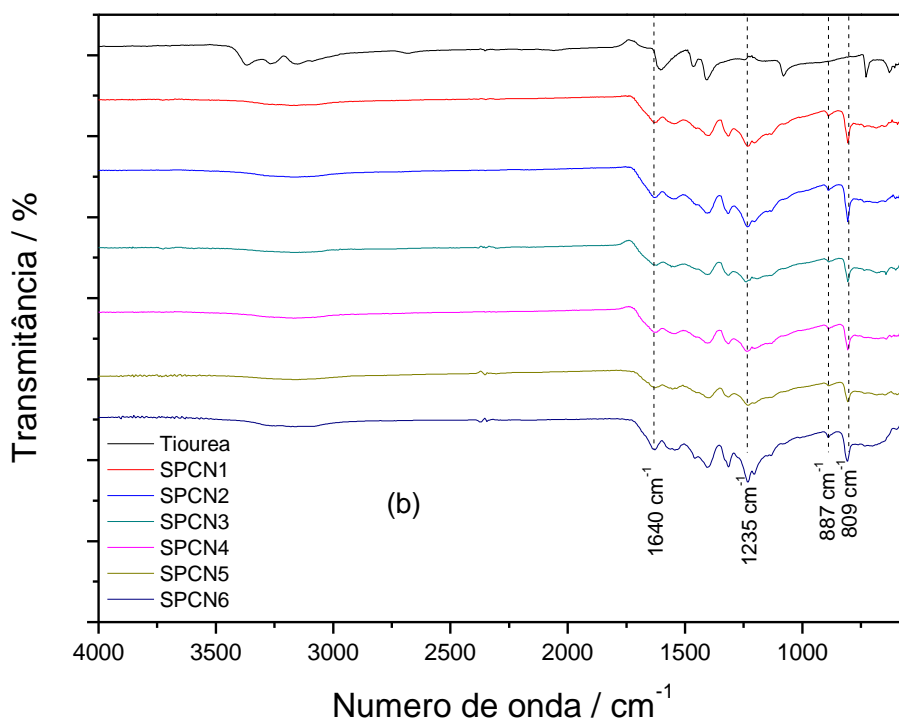
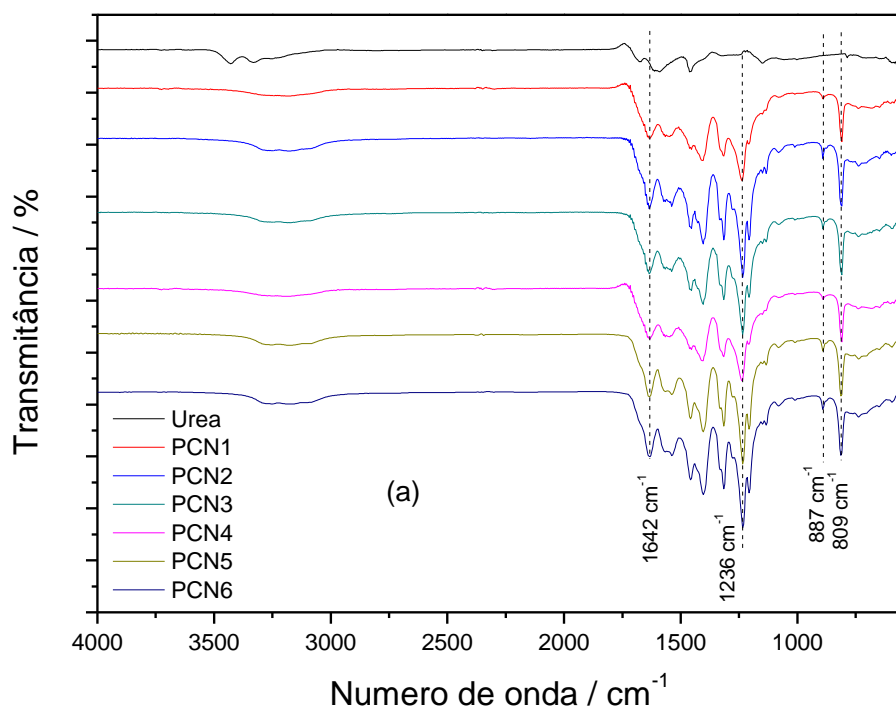
5.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier acoplada a acessório de reflexão total atenuada (ATR- FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho (**Figura 31**) de todas as amostras apresentam uma banda na região de 3300-3500 cm^{-1} , característica de estiramento da ligação N-H de amins primária e secundária, bandas em 887 cm^{-1} , referente à deformação N-H, e em 809 cm^{-1} , correspondente a unidades de tri-s-triazina, característico do nitreto de carbono com estrutura grafitica. Todas as amostras também apresentam bandas na região de 1200-1650 cm^{-1} , que correspondem ao estiramento da ligação C-N de heterocíclicos (ZHU *et al.*, 2015).

Na região de 1082 cm^{-1} do espectro de FTIR da tioureia (**Figura 31b**) aparece uma banda de baixa intensidade característica da vibração da ligação C-S. Essa banda não é observada nos espectros de FTIR das amostras de nitreto de carbono dopadas com enxofre, possivelmente devido ao pequeno teor de enxofre incorporado nas amostras sintetizadas.

A presença da banda larga localizada na região de 3300-3500 cm^{-1} é atribuída a grupos -NH ou -NH₂, que podem ser originados a partir da condensação incompleta do *melen* (SUNDARAM *et al.*, 2018). Através dos espectros de FTIR observa-se que amostras obtidas a partir da ureia (**Figura 31a**) apresentam maior intensidade dessas bandas quando comparadas às amostras dopadas (**Figura 31b**), isso indica que nas amostras dopadas a condensação é mais completa. Essa característica dos materiais dopados pode ter influência sobre suas propriedades eletrônicas porque quanto maior a extensão da polimerização maior será a extensão da conjugação π .

Figura 31 - Espectros FTIR-ATR das amostras de nitreto de carbono polimérico obtidas com: (a) ureia (PCN) e (b) tiourea (SPCN).



5.6 Fississorção de N₂

As propriedades texturais como área BET e volume de poro (V_p) para todas as amostras são exibidas na **Tabela 10**. Pode-se notar que os sólidos obtidos da ureia exibem maiores áreas superficiais específicas, variando de 63,25 a 94,39 m² g⁻¹, enquanto os sólidos obtidos a partir da tioureia têm áreas superficiais específicas que variam de 12,14 a 46,46 m² g⁻¹ e, em geral, menores volumes de poros. Além do tipo de precursor, o tempo de aquecimento também exerce influência sobre a área específica da superfície. Em geral, as maiores áreas superficiais específicas estão associadas a um maior tempo de aquecimento, que pode ser consequência do processo de esfoliação térmica. Por outro lado, não há mudança significativa na área superficial específica com taxas de aquecimento de 5 e 10 °C min⁻¹, mas quando a taxa é de 2 °C min⁻¹, observa-se um aumento significativo na área superficial específica, principalmente para os materiais obtidos da ureia.

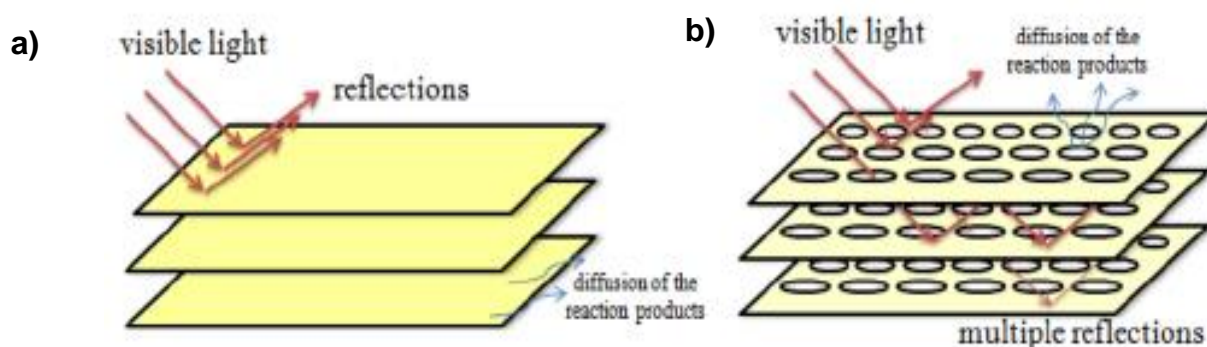
Tabela 10 - Propriedades texturais do nitreto de carbono polimérico produzido com ureia e tioureia.

Semicondutor	ÁREA BET (m ² .g ⁻¹)	Volume de poro (mL g ⁻¹)
PCN1	63	0,25
SPCN1	15	0,06
PCN2	89	0,32
SPCN2	15	0,06
PCN3	67	0,25
SPCN3	13	0,06
PCN4	83	0,30
SPCN4	12	0,06
PCN5	92	0,44
SPCN5	17	0,08
PCN6	94	0,40
SPCN6	46	0,23

Zhang *et al.* (2013) considera que quanto maior a extensão da rede polimérica do nitreto de carbono polimérico maior será a quantidade de unidades de tri-s-triazinas conectadas, conseqüentemente, maior será o comprimento da ligação Csp^2-N , sendo assim maior será o tamanho dos clusters polímero. Os resultados de FTIR demonstram a maior extensão de polimerização do nitreto de carbono polimérico sintetizado com a tioureia, e quanto maior o tamanho do clusters menor será área superficial específica desses materiais.

Todas as amostras apresentam diâmetro de poro entre 2 e 50 nm, o que é característico de material mesoporoso (IUPAC, 1985). Essa característica potencializa as propriedades fotocatalíticas do material porque permite que a radiação acesse as camadas mais internas da estrutura, além de facilitar o acesso dos reagentes e a difusão dos produtos formados no processo fotocatalítico (**Figura 32**). O que confere maior eficiência aos materiais dopados nos processos fotocatalíticos mesmo com áreas superficiais menores quando comparados aos materiais não dopados.

Figura 32 - Ilustração da diferença das nanocamadas sem poros (a) e das nanocamadas com poros (b) (ONG *et al.*, 2016).



5.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias das amostras obtidas com o precursor ureia e tiourea estão apresentadas nas **Figuras 33** e **34**. Pode-se observar através dessas imagens que os sólidos apresentam morfologia irregular, esse resultado está de acordo com a literatura (LIN, 2015).

Figura 33 - Micrografias obtidas por MEV das amostras preparadas com ureia.

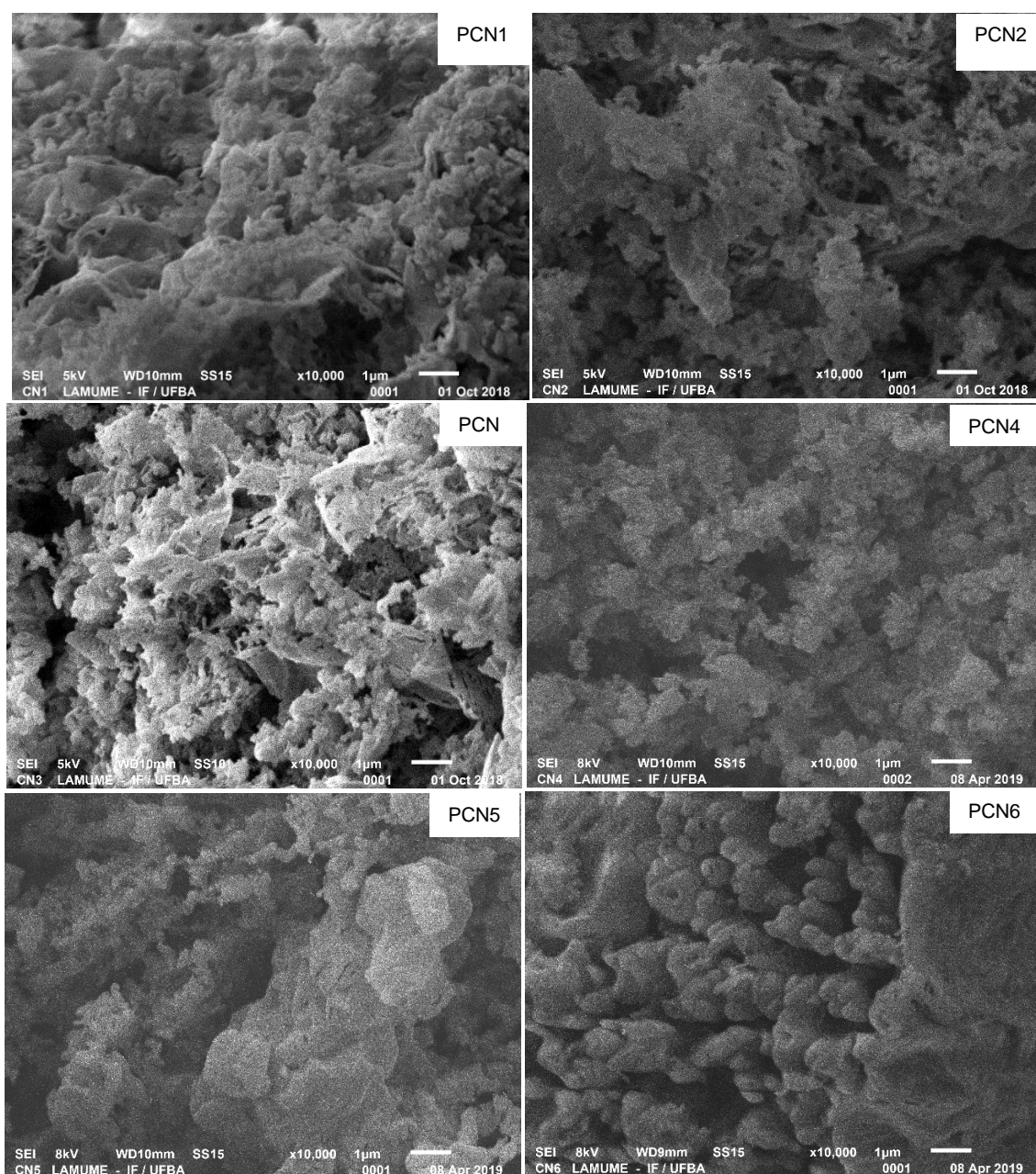
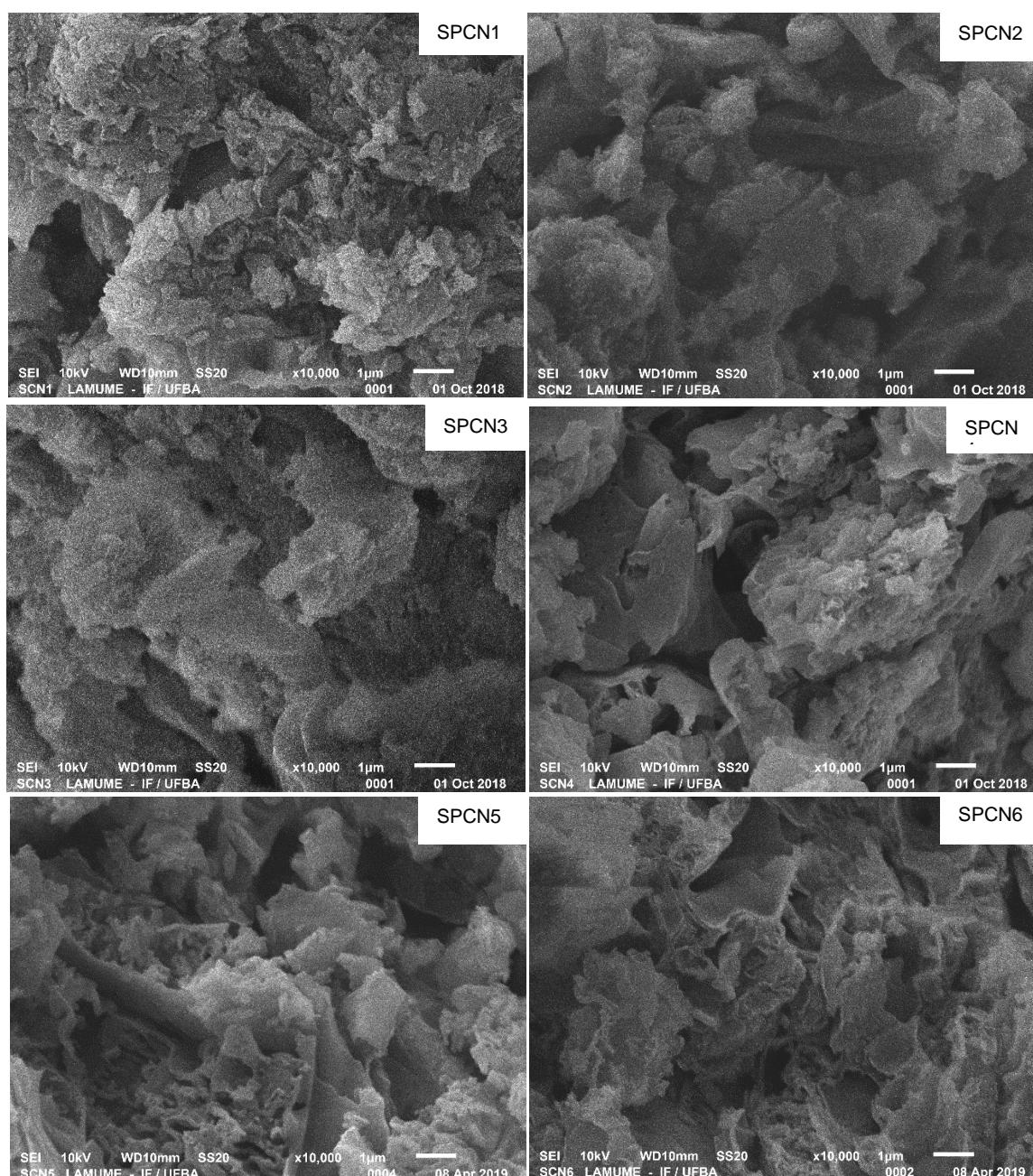


Figura 34 - Micrografias obtidas por MEV das amostras preparadas com tiourea.



Nos sólidos obtidos com a tiourea, observam-se partículas mais aglomeradas. A irregularidade das partículas pode ser uma consequência do tratamento térmico ou até do processo pulverização dos sólidos realizado logo após a finalização do tratamento térmico. Apenas a amostra PCN6 apresenta morfologia tubular na superfície da amostra. Uma possível causa dessa formação é a liberação de amônia (NH_3) durante o processo de policondensação,

com isso as camadas de PCN tendem a minimizar a energia livre da superfície enrolando as folhas, formando assim estrutura tubular (PAPAILIAS, 2015).

5.8 Espectroscopia de reflectância na região do UV-Vis

Os espectros de refletância das amostras sintetizadas (**Figura 35a e b**) indicam uma extensa fotossensibilidade dos materiais obtidos a partir de tiourea em comparação com os materiais obtidos a partir da ureia. A **Figura 35c** ilustra a aplicação do método geométrico que foi utilizado para obtenção dos valores de E_g (energias de *bandgap*) tomando como exemplo a amostra PCN3. Os valores obtidos para todas as amostras são apresentados na **Tabela 11**. As energias de *bandgap* para amostras obtidas da ureia variam de 2,66 a 2,78 eV, muito próximas dos valores apresentados na literatura, 2,7 eV para o PCN puro (MAMBA e MISHRA 2016), enquanto as amostras obtidas através tiourea têm energias de *bandgap* menores, na faixa de 2,47 a 2,61 eV.

A maior fotossensibilidade e menor energia de *bandgap* do nitrato de carbono polimérico dopado com enxofre ocorre porque a inserção do enxofre, que possui orbitais de maior energia (3p), na estrutura do nitrato de carbono polimérico possibilita a maior interação entre as unidades de tri-s-triazina através do grupo amino. A maior hibridização dos orbitais C2p, N2p e S3p resulta em uma maior interação dos elétrons na rede π conjugada, o que causa o estreitamento do *bandgap* (YUAN *et al.*, 2015). As amostras SPCN3 e SPCN4 foram as que apresentaram menor energia *bandgap* entre as sintetizadas, logo, pode-se considerar que essas amostras são as que apresentam maior interação entre as unidades de tri-s-triazina.

Figura 35 - Espectros de refletância para amostras de PCN (a), amostras de SPCN (b) e um exemplo gráfico para determinação E_g (c).

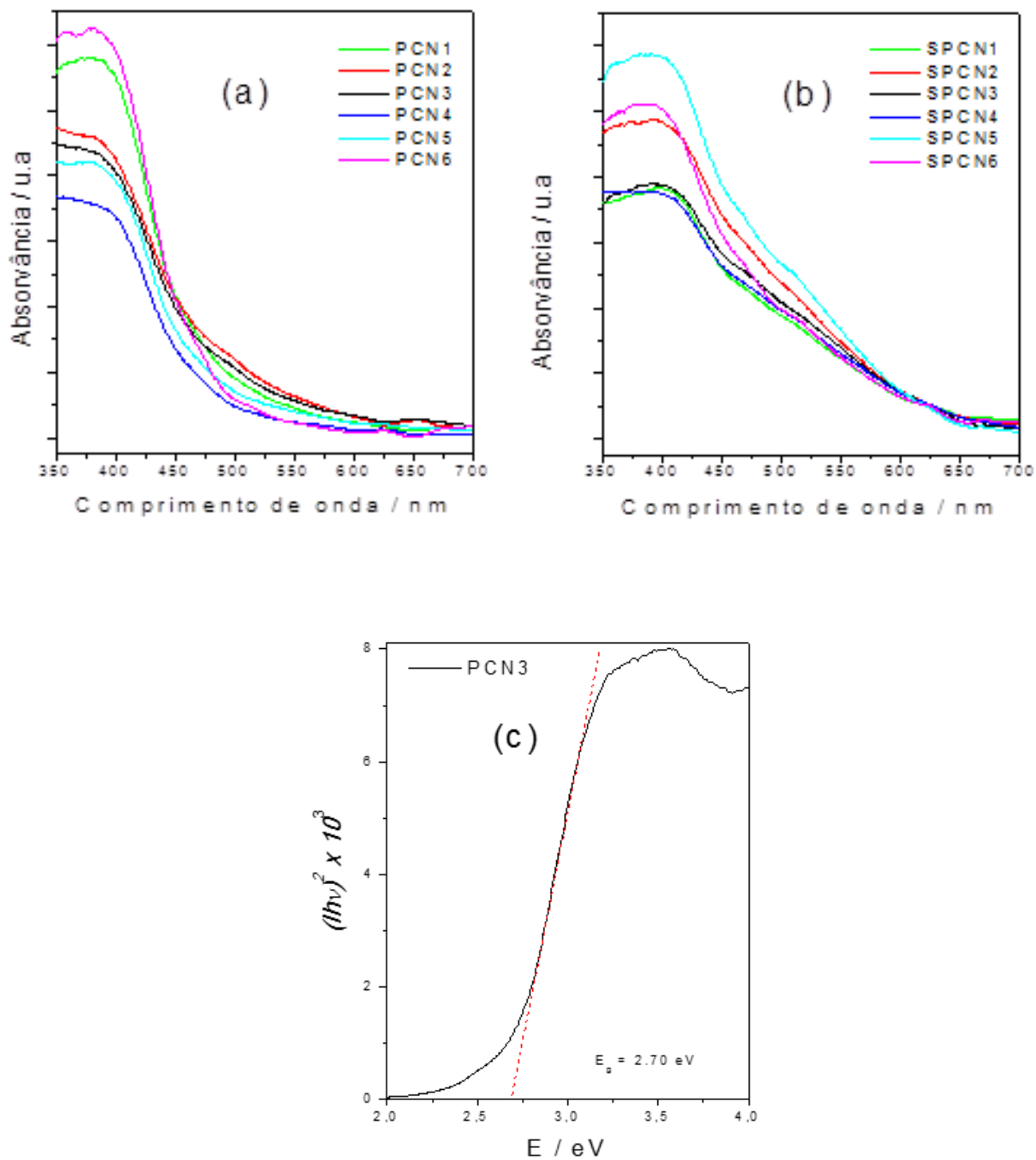


Tabela 11 - Energias de *bandgap* das amostras de PCN e SPCN obtidas pelo método geométrico.

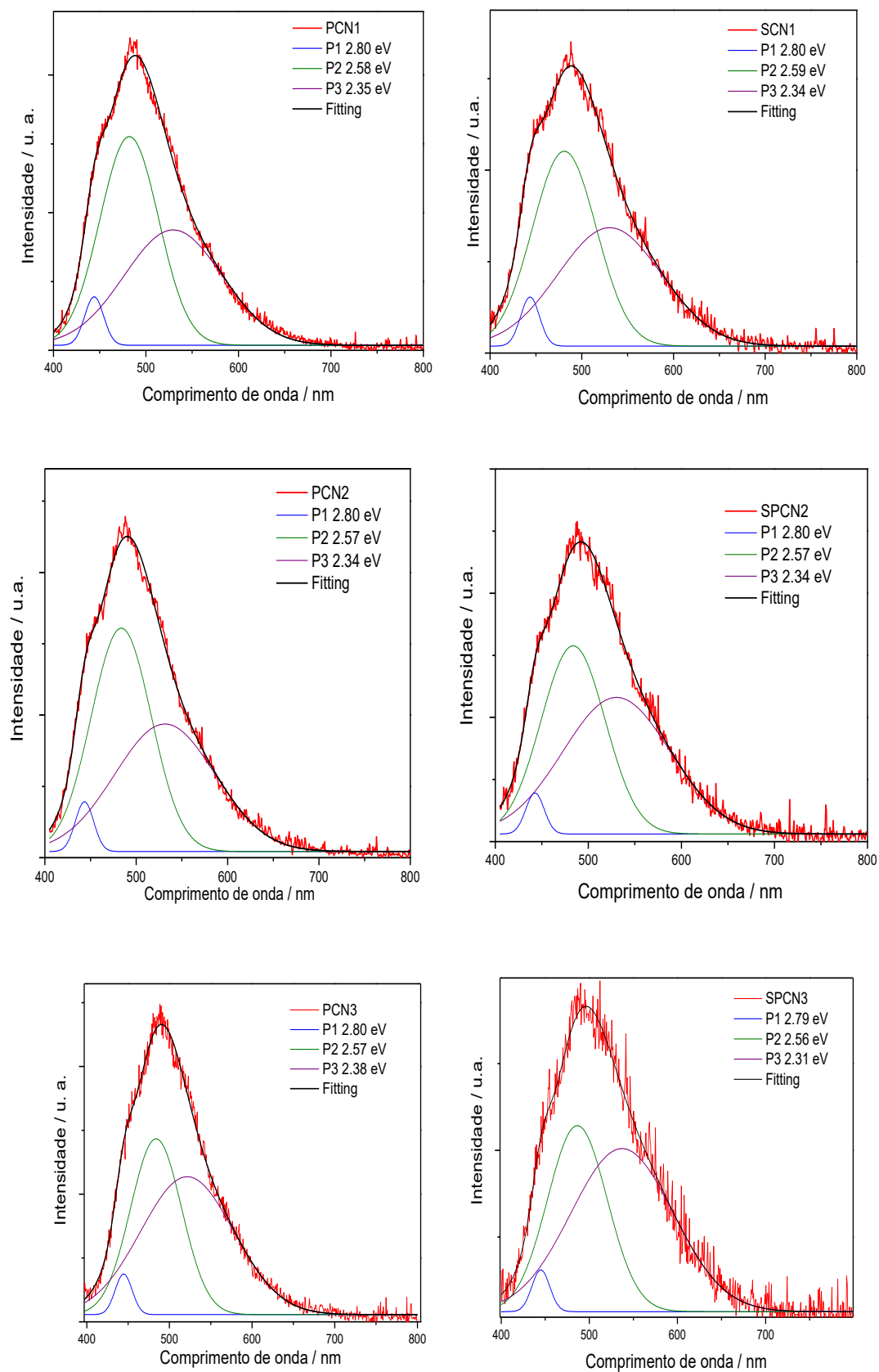
Amostra	Eg(eV)
PCN1	2,75
SPCN1	2,59
PCN2	2,66
SPCN2	2,51
PCN3	2,70
SPCN3	2,47
PCN4	2,76
SPCN4	2,50
PCN5	2,74
SPCN5	2,61
PCN6	2,78
SPCN6	2,60

5.9 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência (PL) obtidos para todas as amostras sintetizadas são mostrados na **Figura 36** em vermelho.

Três centros de emissão foram identificados no ajuste múltiplos dos espectros PL para todas as amostras analisadas. De acordo com a literatura, os estados de *bandgap* do nitrato de carbono consistem de uma banda relativa à ligação σ C–N (sp^3), uma relativa à ligação π C–N (sp^2) e uma relativa ao par eletrônico isolado (LP, sigla do termo em inglês *lone pair*) dos átomos de nitrogênio em ponte. Desta forma, as emissões denominadas de P1, P2 e P3 estão relacionadas às transições: $\sigma^* - LP$, $\pi^* - LP$ e $\pi^* - \pi$ respectivamente (YUAN *et al.*, 2015). Essas transições estão ilustradas na **Figura 37**.

Figura 36 - Espectros de emissão PL (experimental em vermelho) e ajuste gaussiano para as amostras de PCN e SPCN.



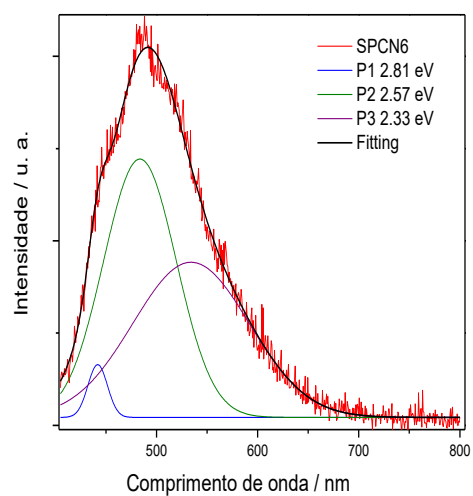
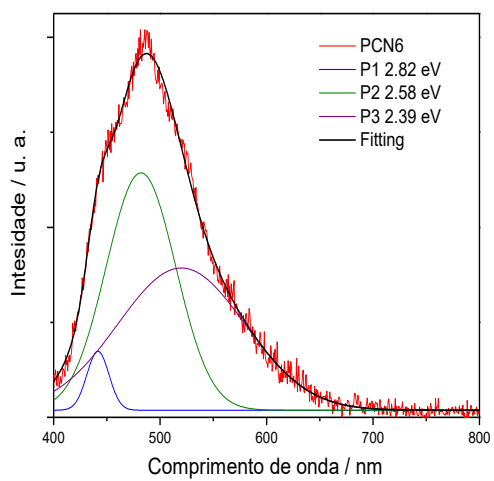
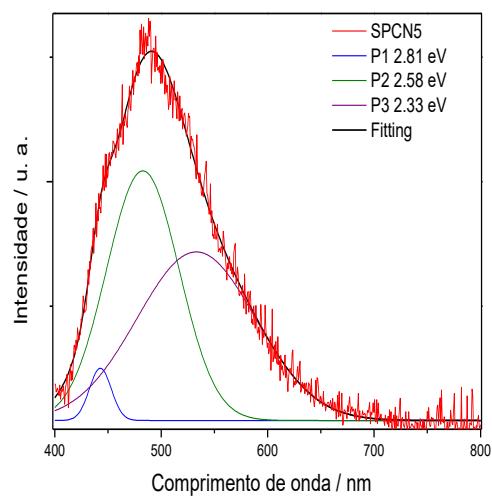
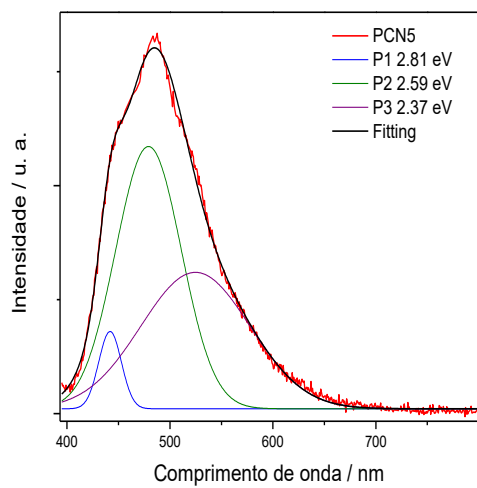
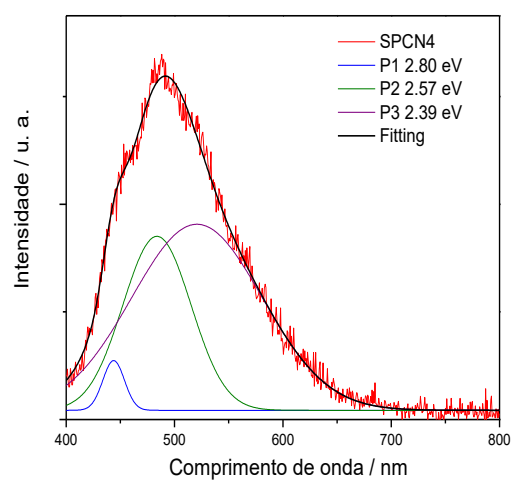
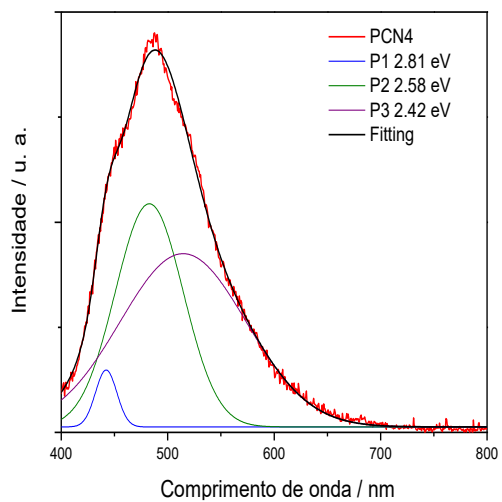
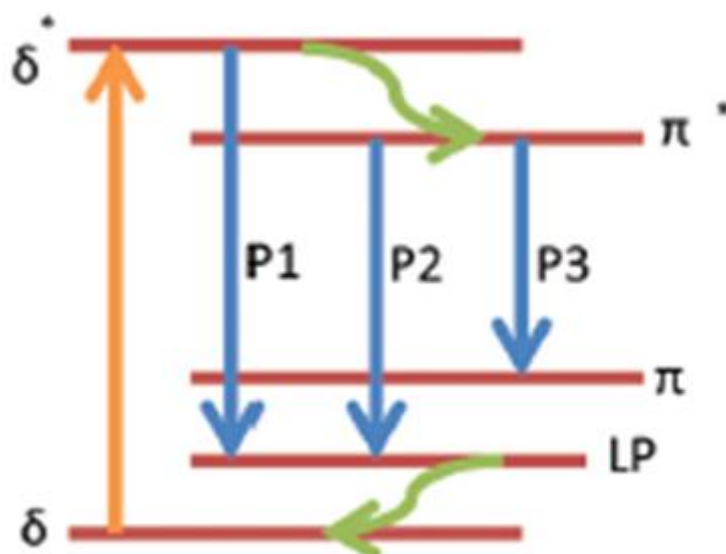


Figura 37 - Diagrama esquemático dos estados de bandgap de PCN. A seta laranja indica a excitação, as azuis as emissões e as verdes transições não radiativas (YUAN, 2015).

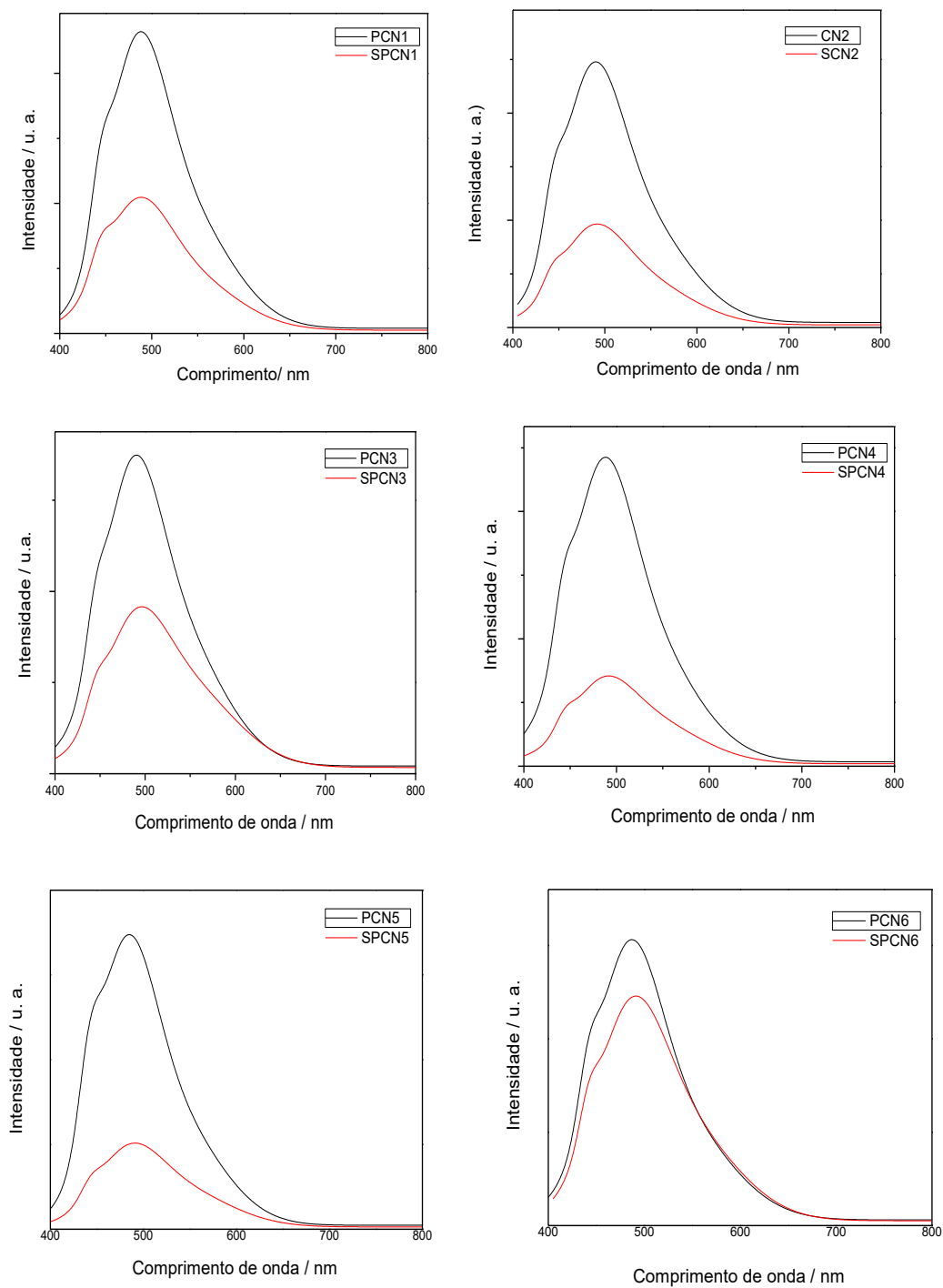


As três bandas relativas às transições P1, P2 e P3 estão presentes nos espectros de fotoluminescência de todas as amostras e encontram-se entradas em 445 nm, 482 nm e 530 nm, respectivamente (**Figura 36**). No entanto, as amostras dopadas com enxofre apresentam uma diminuição na intensidade de fotoluminescência (**Figura 38**). Sinal baixo de fotoluminescência representa uma separação mais eficiente dos pares elétron-lacuna, que está relacionado à diminuição da taxa de recombinação dos portadores de carga (GE *et al.*, 2013), que pode resultar em um aumento na eficiência do processo fotocatalítico, visto que os pares elétron-lacuna estarão mais disponíveis para participar dos processos de oxidação-redução.

De acordo com Zhang *et al.* (2013), a maior deslocalização dos elétrons na estrutura do nitreto de carbono polimérico levará à maior sobreposição dos estados π^* antiligante e σ^* antiligante. Esse fenômeno torna as transições entre o estado LP, formado pelos elétrons não ligantes do nitrogênio, e o estado σ^* da banda de condução mais fracas, favorecendo assim a diminuição na intensidade do pico de emissão. Dessa forma, a diminuição do pico de emissão das amostras dopadas com enxofre pode ser associada a maior deslocalização dos elétrons em sua estrutura promovida pela dopagem com enxofre, que introduz orbitais 3p

na estrutura do polímero. Fato que favorece a diminuição do *bandgap*, como evidenciado nas análises de espectroscopia de reflectância na região do UV-Vis.

Figura 38 - Espectros de fotoluminescência para amostras de PCN e SPCN.



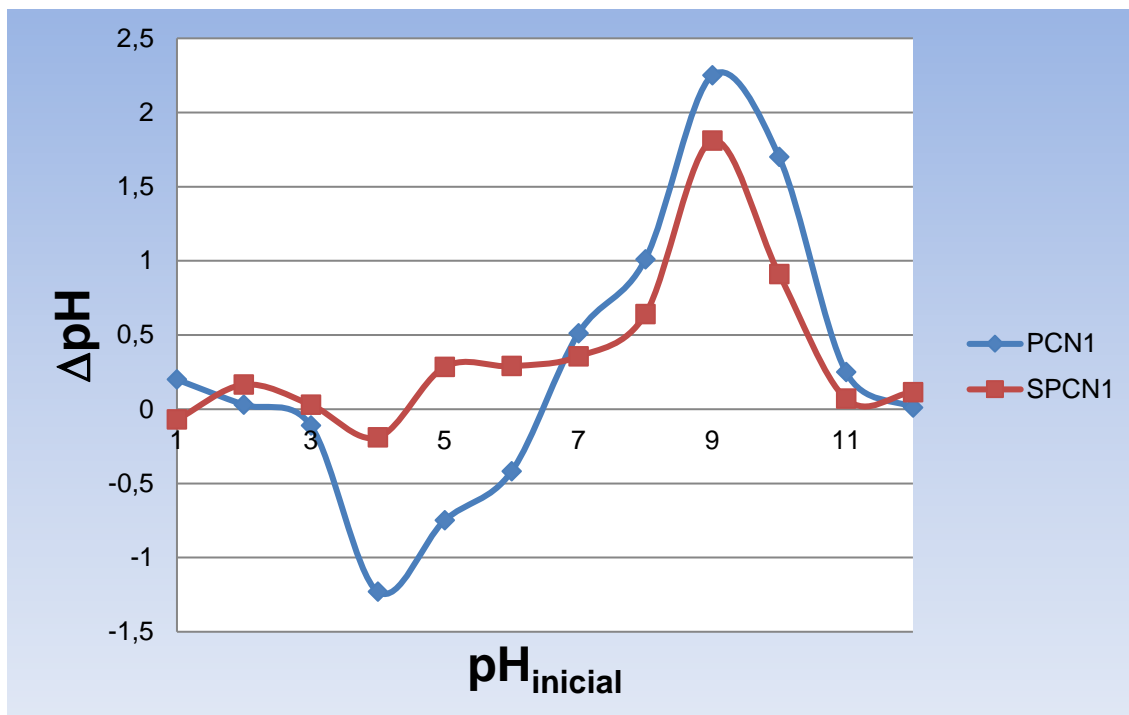
Medeiros (2017) relata que quanto maior a presença de ligações NH_2 terminais, menor será a extensão da conjugação π . Os resultados da análise de FTIR sugerem que as amostras sintetizadas com a ureia (PCN) são as que apresentam maior presença de grupos NH_2 , o que justifica os picos de emissão mais intensos para essas amostras.

Assim, uma separação mais eficiente dos pares elétron-lacuna nas amostras de SPCN resulta no aumento do tempo de meia-vida do par elétron-lacuna, que pode ser associado à melhoria do transporte de elétrons e/ou alterações na estrutura de bandas no nitreto de carbono polimérico (LIN *et al.*, 2015). A maior cristalinidade das amostras dopadas com enxofre como evidenciado nas análises de difração de raios X e espectroscopia Raman podem ter contribuído para melhoria do transporte de carga dessas amostras. A alteração da estrutura de banda das amostras dopadas foi evidenciada pela análise de espectroscopia de reflectância, a qual indica que as amostras SPCN3 e SPCN4 são as que apresentam estrutura de banda mais estreita.

5.10 Análise de pH de carga zero

O estudo do equilíbrio químico na superfície de uma amostra de PCN puro (PCN1) e outra dopada com enxofre (SPCN1) (**Figura 38**) demonstra que a amostra PCN1 apresenta pH de carga zero de aproximadamente 6,5 e que na amostra SPCN1 o pH de carga zero é igual a 4,5. Essa diferença pode estar associada à menor presença de grupos aminas (NH e NH_2) na superfície do SPCN1, como evidenciado nos espectros de FTIR. Nesse estudo também se observa que em torno do pH 4,0 tanto PCN puro quanto dopado com enxofre apresentam superfície com maior concentração de cargas positivas e em pH 9,0 apresentam superfície com maior concentração de cargas negativas.

Figura 39 - Estudo do equilíbrio químico de superfície das amostras PCN1 e SPCN1 pelo método de adsorção.



Com base nesses resultados, foi investigada a atividade fotocatalítica do nitrato de carbono em solução de glicerol e EDTA-2Na nos valores de pH 4,0 e 9,0.

5.11 Propriedades fotocatalíticas de PCN e SPCN

Na **Tabela 12** está apresentada a taxa de produção de hidrogênio das amostras PCN1 e SPCN1 em sistemas fotocatalíticos com o glicerol como reagente de sacrifício em valores de pH ajustados para 4,0 (cargas superficiais positivas) e 9,0 (cargas superficiais negativas). Observa-se que a condição de pH 4,0 foi a que apresentou maiores taxas de produção de H₂ e que a amostra SPCN1 é a mais fotoativa quando se utiliza glicerol como reagente de sacrifício. Bastos *et al.* (2014) já haviam encontrado maior atividade fotocatalítica na produção de hidrogênio com glicerol em meio ácido em comparação ao meio básico empregando outro tipo de fotocatalisador. Os resultados obtidos no

presente trabalho reforçam a hipótese de que o mecanismo de fotooxidação do glicerol não ocorre via dissociação em solução aquosa, provavelmente, devido à baixa acidez do glicerol ($pK_a = 14,2$). Um possível mecanismo sugerido por Bastos *et al.* (2014) é iniciado pela abstração de hidrogênio do carbono primário resultando na formação de gliceraldeído.

Tabela 12 - Investigação da fotoatividade das amostras PCN1 e SPCN1 com o glicerol como reagente de sacrifício em diferentes condições de pH.

Semicondutor	Reagente de Sacrifício	pH	Produção H ₂ ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
PCN1	Glicerol	4,0	1,32
PCN1	Glicerol	9,0	0,22
SPCN1	Glicerol	4,0	1,94
SPCN1	Glicerol	9,0	0,78

A fotoatividade das amostras PCN1 e SPCN1 também foi investigada em presença do eletrólito NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ visando ampliar a condutividade do sistema fotocatalítico. Os resultados de taxas de produção de hidrogênio estão apresentados na **Tabela 13** na qual se pode observar que a utilização de eletrólitos em sistemas fotocatalíticos a base de PCN favorece a fotoatividade desses materiais.

Tabela 13 - Investigação da fotoatividade das amostras PCN1 e SPCN1 com o glicerol como reagente de sacrifício em presença do NaCl.

Semicondutor	Reagente de Sacrifício	pH	Produção H ₂ ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
PCN1	Glicerol + NaCl	4,0	9,97
SPCN1	Glicerol + NaCl	4,0	13,31

Na literatura a conversão fotocatalítica de água a hidrogênio do PCN em presença de 1% de Pt como cocatalisador é de $6,64 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, na ausência de reagente de sacrifício (TEIXEIRA *et al.*, 2018). Nesse trabalho foi obtida uma produção de hidrogênio maior com amostras PCN1 e SPCN1, de 9,97 e $13,31 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, respectivamente, utilizando apenas 0,5% de Pt com o glicerol como reagente de sacrifício em presença do NaCl. Esse resultado demonstra a potencialidade de sistemas fotocatalíticos à base PCN para a produção de hidrogênio a partir de soluções contendo subprodutos industriais como o glicerol.

Na **Tabela 14** está apresentada a taxa de produção de hidrogênio das amostras PCN1 e SPCN1 utilizando EDTA-2Na como reagente de sacrifício. A literatura demonstra que o EDTA é mais eficiente como doador de elétrons em processo fotocatalíticos em pH 7,0 (PELLEGRIN e ODOBEL, 2017). Por essa razão, o sistema foi investigado também nessa condição de pH, além das condições estabelecidas com base no estudo da química de superfície dos materiais (pH's 4,0 e 9,0) para comparar com os resultados obtidos com o glicerol.

Tabela 14 – Taxas de produção de hidrogênio empregando as amostras PCN1 e SPCN1 com EDTA-2Na como reagente de sacrifício em diferentes pHs.

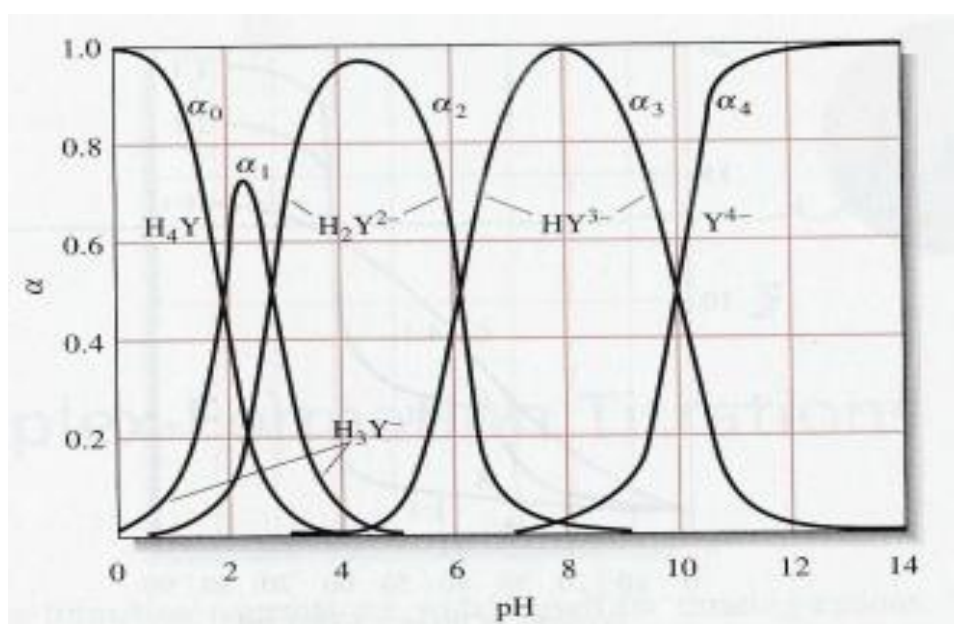
Fotocatalisador	Reagente de Sacrifício	pH	Produção H₂ ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
PCN1	EDTA-2Na	4,0	14,80
PCN1	EDTA-2Na	7,0	34,35
PCN1	EDTA-2Na	9,0	4,64
SPCN1	EDTA-2Na	4,0	29,52
SPCN1	EDTA-2Na	7,0	58,30
SPCN1	EDTA-2Na	9,0	15,78

O uso de EDTA-2Na como reagente de sacrifício apresentou uma melhora significativa na atividade fotocatalítica tanto de PCN1 quanto de SPCN1 quando comparado ao glicerol nas mesmas condições. Observa-se que a

amostra SPCN1 foi a que apresentou maior produção de hidrogênio e o pH que torna o sistema mais ativo é o 7,0.

O EDTA é uma substância do tipo diamina que contém quatro funções carboxílicas cujas constantes de dissociação ácida são $K_1 = 1,02 \times 10^{-2}$, $K_2 = 2,14 \times 10^{-3}$, $K_3 = 6,92 \times 10^{-7}$ e $K_4 = 5,52 \times 10^{-11}$. A **Figura 40** ilustra como a quantidade relativa das cinco espécies de EDTA (H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y^{4-}) varia em função do pH (SKOOG *et al.*, 1991). Assim, em pH 4,0 predomina a espécie H_2Y^{2-} , enquanto que em pHs 7,0 e 9,0 predomina a espécie HY^{3-} . Entre essas duas espécies a que possui maior capacidade de doar elétrons é a HY^{3-} , visto que, essa é a espécie menos protonada. Em pH 9,0, tanto PCN1 quanto SPCN1 terão o máximo de cargas negativas em sua superfície (**Figura 39**), dificultando a adsorção da espécie aniônica predominante de EDTA (HY^{3-}), o que pode justificar a baixa atividade fotocatalítica em pH básico. Em pH 7,0 as cargas superficiais em PCN1 e SPCN1 são negativas, mas muito próximas de zero, o que permite melhor interação com a espécie aniônica de EDTA. A reação sem o fotocatalisador também foi realizada nas mesmas condições e nenhum hidrogênio foi detectado durante cinco horas de irradiação.

Figura 40 - Composição da solução de EDTA (α) em função do pH. (SKOOK *et al.*, 1991).



Com bases nesses resultados, o pH 7,0 foi selecionado para a avaliação da atividade fotocatalítica de todos os materiais a base de nitreto de carbono poliméricos preparados em diferentes condições. A **Tabela 15** apresenta as taxas de produção de hidrogênio, onde é possível avaliar a influência da taxa e do tempo de aquecimento na síntese do nitreto de carbono obtido a partir da ureia e da tioureia.

As **figuras 41 e 42** apresentam os perfis de evolução de hidrogênio em função do tempo das amostras PCN e SPCN. Essas curvas demonstram que para a maioria das amostras ocorre um aumento significativo da produção de hidrogênio a partir da terceira hora.

Tabela 15 – Taxas de produção de hidrogênio empregando as amostras obtidas com ureia e tioureia em diferentes condições de síntese, EDTA-2Na como reagente de sacrifício em pH 7,0.

Fotocatalisador	Produção de H ₂ ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
PCN1	34,35
SPCN1	58,30
PCN2	77,75
SPCN2	112,52
PCN3	33,22
SPCN3	202,14
PCN4	63,00
SPCN4	214,75
PCN5	16,54
SPCN5	103,53
PCN6	46,00
SPCN6	76,98

Figura 41 - Perfis de evolução de hidrogênio em função do tempo das amostras PCN.

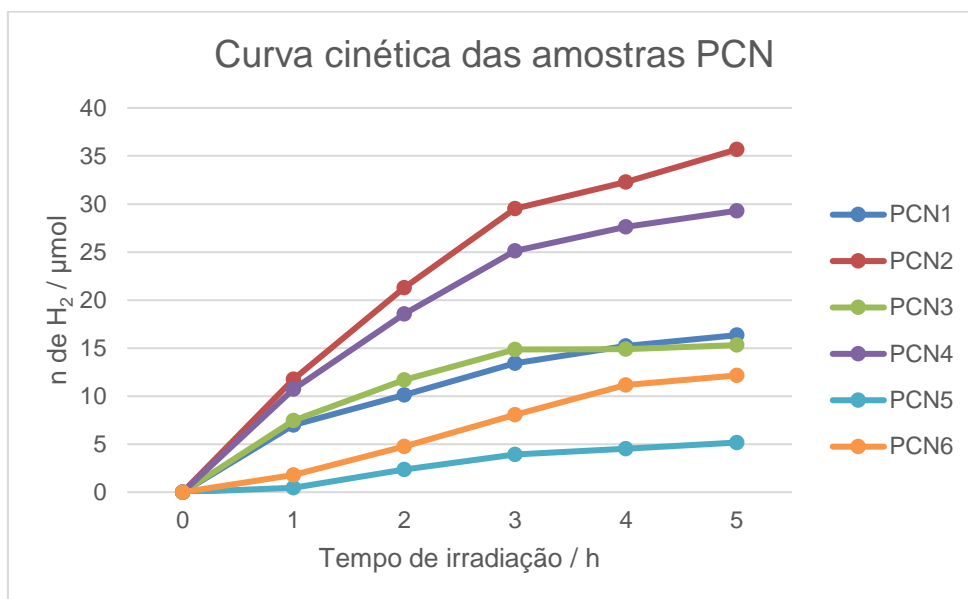
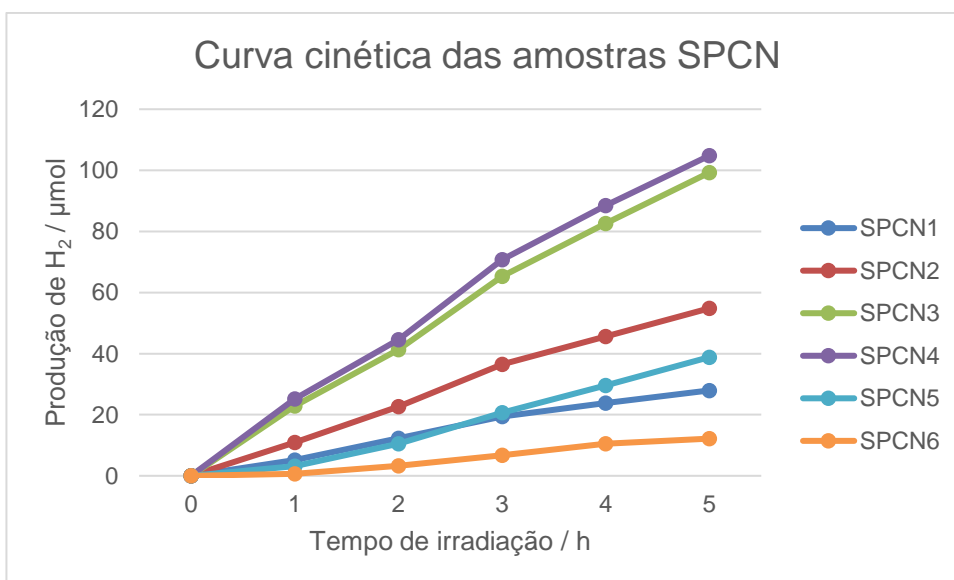


Figura 42 - Perfis de evolução de hidrogênio em função do tempo das amostras SPCN.



Observa-se que dentre os sólidos obtidos a partir da ureia, as amostras PCN2, PCN4 e PCN6 foram as que apresentaram as maiores taxas de produção

de hidrogênio, $77,75 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, $63,00 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ e $46,00 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ respectivamente; o que indica que para os sólidos obtidos com o precursor ureia, o tempo de aquecimento de 6 h favorece as propriedades fotocatalíticas do PCN. Considerando que dentre essas amostras a que apresentou maior fotoatividade foi a amostra PCN2, pode-se considerar que a melhor taxa de aquecimento é a de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. A maior produção de hidrogênio da amostra PCN2 pode estar relacionada à sua estrutura de banda, visto que esse material foi o que apresentou a menor energia de *bandgap* quando comparada aos outros materiais sintetizados com a ureia.

As taxas de produção de hidrogênio para os fotocatalisadores obtidos a partir da tioureia foram superiores às dos fotocatalisadores obtidos a partir da ureia nas mesmas condições avaliadas; o que pode ser uma consequência do aumento do tempo de meia-vida do par elétron-lacuna nas amostras de SPCN, constatado pelos espectros PL. Dentre os sólidos obtidos a partir da tioureia, as amostras SPCN3 e SPCN4 foram as que apresentaram as maiores taxas de produção de hidrogênio, $202,14 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ e $214,75 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, respectivamente. Esses dois materiais foram os que apresentaram menores energias de *bandgap*, demonstrando a importância das propriedades eletrônicas para a eficiência dos processos fotocatalíticos. Pode-se concluir, então, que a presença do heteroátomo, as condições de síntese e as condições do teste fotocatalítico contribuíram de forma sinérgica para melhorar a atividade fotocatalítica para produção de hidrogênio com o nitreto de carbono como fotocatalisador.

Na **Tabela 16** estão expostos alguns sistemas fotocatalíticos relatados na literatura para efeito de comparação com o obtido no presente trabalho de tese. Esse confronto leva em consideração as diferentes condições de reação e as respectivas taxas de produção de hidrogênio, sendo todos irradiados por luz visível em presença de platina.

Fazendo uma análise comparativa dos dados da **Tabela 16**, observa-se que a taxa de produção de hidrogênio da amostra mais fotoativa do presente trabalho só é inferior a de sistemas fotocatalíticos baseados em PCN na presença de outros metais nobres (Pd e Au) além da platina e de sistemas contendo soluções sólidas de sulfetos de cádmio e zinco. Apesar disso, o sistema fotocatalítico investigado nesse trabalho de tese é promissor porque é

de custo mais baixo quando comparado aos fotocatalisadores que apresentam metais nobre e apresentam baixa toxicidade quando comparado as soluções sólidas contendo cádmio.

Tabela 16 - Comparação da taxa de produção de H₂ (μmol g⁻¹ h⁻¹) entre diferentes sistemas fotocatalíticos irradiado com luz visível.

Fotocatalisador	Pt (wt%)	Sol. Reagente	Fonte de Luz	H ₂ (μmol.g ⁻¹ .h ⁻¹)	Referência
PCN	1,13	100 mL de água	300 W lamp. Xe (> 400 nm)	6,64	LIU <i>et al.</i> , 2015
CDots/PCN	0,016	150 mL de água	300 W lamp. Xe (> 400 nm)	105	LIU <i>et al.</i> , 2012
CdS/Au/PCN	2,0	50 mL de solução aquosa a 25 vol% metanol	300 W lamp. Xe (> 420 nm)	190	DING <i>et al.</i> , 2015
SPCN	0,5	100 mL de solução aquosa 0,04 M EDTA	500 W lamp. Xe (> 420 nm)	214,75	Este trabalho
PdAu/PCN	0,5	100 mL de solução aquosa a 10 vol% TEOA	300 W lamp. Xe (> 400 nm)	326	HAN <i>et al.</i> , 2015
Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/Au/PCN	2,0	70 mL de solução aquosa 0,1 M glucose	300 W lamp. Xe (> 420 nm)	2460	ZHAO <i>et al.</i> , 2017
Au(18 nm)/PCN	2,0	40 mL de solução aquosa a 2,5 vol% TEOA	300 W lamp. Xe (> 420 nm)	27000	GUO <i>et al.</i> , 2018

Capítulo 6

6.0 Considerações Finais

Nesse trabalho o nitreto de carbono polimérico foi obtido através da policondensação térmica da ureia e tioureia. Os resultados de TG e DSC demonstraram que o mecanismo de formação do nitreto de carbono polimérico é diferente para os dois precursores.

A análise de DRX comprova a formação do polímero do nitreto de carbono através de unidades de tri-s-triazina com espaçamento entre as lamelas, característico de materiais com estrutura grafítica. Essa análise também demonstra que os materiais dopados são mais cristalinos e que apresentam distância interplanar mais estreita. Essas características são evidências da incorporação do enxofre da estrutura do nitreto de carbono polimérico que foi comprovada com análise elementar de enxofre, com teor na faixa de 0,72% a 1,89%.

As análises de FTIR e Raman comprovam a existência de ligações características do nitreto de carbono polimérico nos materiais sintetizados. As amostras produzidas a partir da ureia resultaram espectros de FTIR com bandas mais largas referentes as ligações NH e NH₂, sugerindo a polimerização incompleta desses sólidos.

As análises de MEV dos sólidos sintetizados demonstram que possuem partículas com forma lamelar e que os sólidos dopados com enxofre apresentam maior aglomeração das partículas, o que traz como consequência menor área superficial, evidenciada pela análise de fisissorção de N₂. A condição de síntese desses sólidos também influenciou a área superficial específica, sendo o tempo de aquecimento de 6 h o que mais favorece a obtenção de sólidos com maior área superficial.

A menor área superficial específica dos materiais dopados pode ser associada a maior extensão da polimerização nesses materiais para formação de estruturas gráficas, conforme resultados das análises de FTIR. Com isso, as amostras dopadas são as que apresentam a maior extensão da conjugação π , que significa que apresentam estrutura que facilita o transporte de carga. As análises de DRS e PL demonstraram que a dopagem do nitreto de carbono com enxofre promoveu a ampliação na absorção de luz visível e a redução do processo de recombinação de carga dos pares elétron-lacuna.

Tanto o glicerol quanto o EDTA-2Na são reagentes de sacrifício adequados para a produção de hidrogênio quando se utiliza PCN puro e dopado com enxofre como fotocatalisadores. O sistema fotocatalítico contendo glicerol é mais fotoativo em pH 4,0 e em presença do NaCl, com taxa de produção de hidrogênio de $13,31 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ para a amostra SPCN1, obtida a partir da tioureia, que é superior à da amostra PCN1, obtida a partir da ureia. O EDTA-2Na mostrou ser mais eficiente como reagente de sacrifício do que glicerol, principalmente quando o pH do sistema fotocatalítico é igual a 7,0, apresentando uma taxa de produção de hidrogênio de $58,30 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ para amostra SPCN1, que também foi superior à da amostra PCN1.

A taxa e o tempo de aquecimento também apresentaram grande influência na produção de hidrogênio. Dentre os semicondutores estudados, o que apresentou maior atividade na produção de hidrogênio em presença do EDTA-2Na foi o SPCN4, com taxa de produção de hidrogênio de $214,75 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. Esse sólido foi obtido com a taxa de 5°C min^{-1} e tempo de aquecimento de 6 h. Desta forma, é possível concluir que a dopagem associada ao controle dos parâmetros de síntese do PCN resultou em materiais com propriedades estruturais, morfológicas, texturais e ópticas que contribuíram para aumentar a fotoatividade do nitreto de carbono polimérico. Associado a isso, a utilização do reagente de sacrifício EDTA-2Na em pH adequado contribuiu para aumentar a taxa de produção de hidrogênio. Tudo isso permite considerar que sistemas fotocatalíticos baseados em nitreto de carbono polimérico são promissores para produção de hidrogênio.

Capítulo 7

7.0 Repercussão do trabalho

7.1 Indicadores gerados

7.1.1 Artigo publicado

MONTEIRO, D. S.; SILVA, M. V. S.; SILVA, L. A. Assessment of Reaction Parameters in the Polymeric Carbon Nitride Thermal Synthesis and the Influence in Photocatalytic Hydrogen Production, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2019, <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190251>

7.1.2 Trabalho apresentado em congresso

MONTEIRO, S. M.; SILVA, L. A. Síntese e Caracterização de g-C₃N₄ dopado com S e Se para aplicação na geração fotocatalítica de hidrogênio. In: **19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise**, 2017, Ouro Preto/MG.

7.2 Perspectivas futuras

1. Utilizar outros precursores de síntese para obtenção de nitreto de carbono polimérico dopado com enxofre, visando obter compostos mais cristalinos e com maior área superficial específica.
2. Investigar rotas de síntese para obter nitreto de carbono polimérico dopado com outro calcogênio, por exemplo, selênio, visando otimizar as propriedades ópticas do material.
3. Empregar outras espécies metálicas e não metálicas como cocatalisador, visando diminuir o custo do processo com a substituição da Pt.
4. Avaliar a aplicabilidade do nitreto de carbono polimérico na remediação de efluentes com íons de metais tóxicos.

Capítulo 8

8.0 Referências bibliográficas

- ABE, R. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 11, 179–209, 2010.
- ALKAIM, A. F.; HUSSEIN, F. H. Photocatalytic degradation of EDTA by using TiO₂ suspension. **International Journal of Chemical Science**. 10, 586-598, 2012.
- ALMEIDA, C. G.; TRINDADE, T. N. S.; SILVA, M. V. S.; SILVA, L. A. Avaliação do papel do óxido de grafeno (GO) na geração fotocatalítica de hidrogênio em sistemas binários (GO-CdS) e ternários (Pt-GO-CdS). **Química Nova**, 41, 748-755, 2018.
- BABAY, P. A.; EMILIO, C. A.; FERREYRA, R. E.; GAUTIER, E. A.; GETTAR, R. T.; LITTER, M. I. Kinetics and mechanisms of EDTA photocatalytic degradation with TiO₂ under different experimental conditions. **International Journal of Photoenergy**, 3, 193-199, 2001.
- BAER, D. R.; THEVUTHASAN, S. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**, Third Edition, 2010.
- CANEVALORO, S. “Técnicas de Caracterização de Polímeros”, Artliber Editora, 2004
- CAO, S.; LOW, J.; YU, J. Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride. **Advanced Materials**. 27, 2150-2176, 2015.
- CAO, S.; YUAN, Y.; FANG, J.; SHAHJAMALI, M. M.; BOEY, F. Y. C.; BARBER, J.; LOO, S. C. J.; XUE, C. In-situ growth of CdS quantum dots on g-C₃N₄ nanosheets for highly efficient photocatalytic hydrogen

- generation under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, 38, 1258-1256, 2013.
- CHEN, X.; SHEN, S.; GUO, L.; MAO, S. S. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. **Chemistry Reviews**, 110, 6503-6570, 2010.
 - CHEN, J.; YANG, D.; SONG, D.; JIANG, J.; MA, A.; HU, M. Z.; NI, C. Recent progress in enhancing solar-to-hydrogen efficiency. **Journal of Power Sources**, 280, 649-666, 2015a.
 - CHEN, J.; HONG, Z.; CHEN, Y.; LIN, B.; GAO, B. One-step synthesis of sulfur-doped and nitrogen-deficient g-C₃N₄ photocatalyst for enhanced hydrogen evolution under visible light. **Materials Letters**, 145, 129-132, 2015b.
 - CULLITY, **Elements of X-ray diffraction**, Addison-Wesley, 1956.
 - DAS, R. S., AGRAWAL, Y. K. Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. **Vibrational Spectroscopy**, 57, 163– 176, 2011.
 - DAS, D.; BANERJEE, D.; DAS, B.; DAS, N. S.; CHATTOPADHYAY, K. K. Effect of cobalt doping into graphitic carbon nitride on photo induced removal of dye from water, **Materials Research Bulletin**, 89, 170–179, 2017.
 - DING, X.; LI, Y.; ZHAO, J.; ZHU, Y.; LI, Y.; DENG, W.; WANG, C. Enhanced photocatalytic H₂ evolution over CdS/Au/g-C₃N₄ composite photocatalyst under visible-light irradiation, **APL Mater.**, 3, 104410, 2015.
 - DONG, G.; ZHANG, L. Porous structure dependent photoreactivity of graphitic carbon nitride under visible light. **Journal of Materials Chemistry**, 22, 1160, 2012.
 - DONG, G.; ZHANG, Y.; PAN, Q. A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 20, 33-50, 2014.
 - FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

- FINA, F.; CALLEAR, S. K.; CARINS, G. M.; IRVINE, J. T. S. Structural Investigation of Graphitic Carbon Nitride via XRD and Neutron Diffraction, **Chemistry of Materials**, 2015 27, 2612
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, 238, 37-38, 1972.
- GE, L.; HAN, C.; XIAO, X.; GUO, L.; LI, Y. Enhanced visible light photocatalytic hydrogen evolution of sulfur-doped polymeric g-C₃N₄ photocatalysts. **Materials Research Bulletin**, 48, 3919-3925, 2013.
- GOLDSTEIN, J. I. NEWBURY, D. E.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis – A Textbook for Biologist, Materials Scientists and Geologists. New York, Ed. Plenum Press, 1992.
- GROENWOLT, M.; ANTONIETTI, M., Synthesis of g-C₃N₄ Nanoparticles in Mesoporous Silica Host Matrices, **Advanced Materials**, 17, 1789-1792, 2005.
- GUO, Y.; SHIA, S.; ZHUA, C.; LIA, L.; KANGA Z. Understanding the roles of plasmonic Au nanocrystal size, shape, aspect ratio and loading amount in Au/g-C₃N₄ hybrid nanostructures for photocatalytic hydrogen generation, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 20, 22296–22307, 2018.
- GUPTA, N. Factor affecting the efficiency of a water splitting photocatalyst: A Perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 71, 585-601, 2017.
- HAN, C.; WU, L.; GE, L.; LI, Y.; ZHAO, Z. AuPd bimetallic nanoparticles decorated graphitic carbon nitride for highly efficient reduction of water to H₂ under visible light irradiation, **Carbon**, 92, 31–40, 2015.
- HONG, J.; XIA, X.; WANG, Y.; XU, R. Mesoporous carbon nitride with in situ sulfur doping for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light **Journal of Materials Chemistry**, 22, 15006, 2012.
- HUANG, L.; XU, H.; LI, Y.; LI, H.; CHENG, X.; XIA, J.; XU, Y.; CAI, G. Visible-light-induced WO₃/g-C₃N₄ composites with enhanced photocatalytic activity. **Dalton Transactions**, 42, 8606-8616, 2013.

- HUANG, Q.; WANG, J.; WANG, P.; YAO, H.; LI, Z. In-situ growth of mesoporous Nb₂O₅ microspheres on g-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, 42, 6683-6994, 2017.
- ISMAIL, A.; BAHNEMANN, D. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 128, 85-101, 2014.
- IUPAC. Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis. **Pure and Applied Chemistry**, 57, p. 603, 1985.
- JIA, L.; WANG, H.; DHAWALE, D.; ANAND, C.; WAHAB, M. A. JI, Q.; ARIGA, K.; VINU, A. Highly ordered macro-mesoporous carbon nitride film for selective detection of acidic/basic molecules. **Chemical Communication**, 50, 5976-5979, 2014.
- JIANG, J.; OU-YANG, L.; ZHU, L.; ZHENG, A.; ZOU, J.; YI, X.; TANG, H. Dependence of electronic structure of g-C₃N₄ on the layer number of its nanosheets: A study by Raman spectroscopy coupled with first-principles calculations. **Carbon**, 80, 213-221, 2014.
- JOURSHABANI, M.; SHARIATINIA, Z.; BADIEI, A. In situ fabrication of SnO₂/S-doped g-C₃N₄ nanocomposites and improved visible light driven photodegradation of methylene blue. **Journal of Molecular Liquids**. 248, 688–702, 2017.
- KOWALENKO, C. G. Assessment of Leco CNS-2000 analyzer for simultaneously measuring total carbon, nitrogen, and sulphur in soil. **Journal Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 32, 2001.
- LI, Y.; KONG, T.; SHEN, S. Artificial Photosynthesis with Polymeric Carbon Nitride: When Meeting Metal Nanoparticles, Single Atoms, and Molecular Complexes. **Small**, 15, 1-18, 2019.
- LIN, Q.; LI, L.; LIANG, S.; LIU, M.; BI, J.; WU, L. Efficient synthesis of monolayer carbon nitride 2D nanosheet with tunable concentration and enhanced visible-light photocatalytic Activities, **Applied Catalysis B: Environmental**, 163, 135–142, 2015.

- LIU, J.; LIU, Y.; LIU, N.; HAN, Y.; ZHANG, X.; HUANG, H.; LIFSHITZ, Y.; LEE, S.; ZHONG, J.; KANG, Z. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway, **Science**, 347, 970–974, 2015.
- LIU, J.; ZHANG, Y.; LU, L.; WU, G.; CHEN, W. Self-regenerated solar-driven photocatalytic water-splitting by urea derived graphitic carbon nitride with platinum nanoparticles. **Chemical Communications**, 48, 8826–8828, 2012.
- MACHADO, F. S. **Análise de espectroscopia de fotoluminescência de nanotubos de carbono em filmes de sílica e em solução de NaDDBS**. Dissertação (Mestrado em física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- MAEDA, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 12, 237-268, 2011.
- MAMBA, G.; MISHRA, A. K. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. **Applied Catalysis B: Environmental**, 198, 347-377, 2016.
- MANSILLA, H. D.; BRAVO, C.; FERREYRA, R.; LITTER, M. I.; JARDIM, W.F.; LIZAMA, C.; FREER, J.; FERNÁNDEZ, J. Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 181, 188-194, 2006.
- MAO, J.; PENG, T.; ZHANG X.; LI, K.; YE, L.; ZAN, L. Effect of graphitic carbon nitride microstructures on the activity and selectivity of photocatalytic CO₂ reduction under visible light. **Catalysis Science Technology**, 3, 1253-1260, 2013.
- MARTÍN-RAMOS, P.; MARTÍN-GIL, J.; DANTE, R.; VAQUERO, F.; NAVARRO, R. A simple approach to synthesize g-C₃N₄ with high visible light photoactivity for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, 40, 7273-7281, 2015.

- MASIH, D.; MA, Y.; ROHANI, S. Graphitic C₃N₄ based noble-metal-free photocatalyst systems: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, 206, 556-588, 2017.
- MEDEIROS, T. P. V. **Nitretos de carbono: Estudo de diferentes rotas sintéticas, obtenção de materiais heteroestruturados com nióbio, caracterização, aplicações fotocatalíticas e na produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em química inorgânica) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.
- MELO, M.; SILVA, L. A. Visible light induced hydrogen production from glycerol aqueous solution on hybrid Pt-CdS-TiO₂ photocatalysts. **Journal Photochemistry Photobiology A: Chemistry**, 226, 36-41, 2011.
- OH, Y.; LE, V.; MAITI, U. N.; HWANG, J. O.; PARK, W. J.; LIM, J.; LEE, K. E.; BAE, Y.; KIM, Y.; KIM, S. O. Selective and Regenerative Carbon Dioxide Capture by Highly Polarizing Porous Carbon Nitride. **ACS Nano**, 9, 9148-9157, 2015.
- ONG, W.; TAN, L.; NG, Y. H.; YONG, S.; CHAI, S. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? **Chemical Reviews**, 116, 7159–7329, 2016.
- PAPAILIAS, I.; GIANNAKOPOULOU, T.; TODOROVA, N.; DEMOTIKALI, D.; VAIMAKIS, T.; TRAPALIS, C. Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄. **Applied Surface Science**, 358, 278–286, 2015.
- PELLEGRIN, Y.; ODOBEL, F. Sacrificial electron donor reagents for solar fuel production, **Comptes Rendus Chimie**, 20, 283-295, 2017.
- QIAO, F.; WANG, J.; AI, S.; LI, L. As a new peroxidase mimetics: The synthesis of selenium doped graphitic carbon nitride nanosheets and applications on colorimetric detection of H₂O₂ and xanthine. **Sensors and Actuators B**, 216, 418-427, 2015.
- RAMOS, P. M. **Nituros de carbono grafénicos como catalizadores para la decomposición de agua y tóxicos ambientales**. Proyecto fin de máster (Máster em desenvolvimento agroflorestal) - Departamento de Ingeniería

Agrícola y Forestal, Escuela técnica superior de ingenarías agrarias, Universidad de Valladolid. Espanha, 2012.

- BASTOS, S, A, L.; SANTOS, F. N.; LOPES, P. A. L.; SILVA, L. A. Experimental design as a tool to study the reaction parameters in hydrogen production from photoinduced reforming of glycerol over CdS photocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39, 2014, 14588-14595.
- SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.
- SHEN, C.; CHEN, C.; WEN, T.; ZHAO, Z.; WANG, X.; XU, A. Superior adsorption capacity of g-C₃N₄ for heavy metal ions from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 456, 7-14, 2015.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIENLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. John Wiley e Sons, INC. 7ed. 1991.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentals of Analytical Chemistry** 7th Edition, Saunders College Publishing, USA 1991.
- SOUZA, M. **Tecnologia do hidrogênio**. Rio de Janeiro: Synergia-FAPERJ, p.132, 2009
- SU, E.; HUANG, B.; LIU, C.; WEY, M. Photocatalytic conversion of simulated EDTA wastewater to hydrogen by pH-resistant Pt/TiO₂ - activated carbon photocatalysts. **Renewable Energy**, 75, 266-271, 2015.
- SUN, B.; YU, H.; YANG, Y.; LI, H.; ZHAI, C.; QIANA, Z.; CHEN, M. New complete assignment of X-ray powder diffraction patterns in graphitic carbon nitride using discrete Fourier transform and direct experimental evidence, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 19, 26072, 2017.
- SUNDARAM, I. M.; KALIMUTHU, S.; PRIYA, P. G. Metal-free heterojunction of graphitic carbon nitride composite with superior and stable visible-light active photocatalysis. **Materials Chemistry and Physics**, 204, 243 – 250, 2018.
- TAMOSIUNAS, A.; VALATKEVICIUS, P.; GIM, D.; VALINCIUS, V.; JEGUIRIM, M. Glycerol steam reforming for hydrogen and synthesis gas production. **International Journal of Hydrogen Energy**, 42, 12896-12904, 2017.

- TEXEIRA, I.; BARBOSA, E. C. M.; TSANG, S. C. E.; CAMARGO, P. H. C. Carbon nitrides and metal nanoparticles: from controlled synthesis to design principles for improved photocatalysis. **The Royal Society of Chemistry**, 47, 7783, 2018.
- THOMAS, A.; FISCHER, F.; GOETTMANN, F.; ANTONIETTI, M.; MÜLLER, J.; SCHLÖGL, S.; CARLSSON, J. M. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. **Journal Materials Chemistry**, 18, 4893-4908, 2008.
- TRINDADE, T. N. S.; SILVA, L. A. Cd-doped SnO₂ /CdS heterostructures for efficient application in photocatalytic reforming of glycerol to produce hydrogen under visible light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, 735, 400-408, 2018.
- TYBORSKI, T.; MERSCHJANN, C.; ORTHMANN, S.; YANG, F.; LUX-STEINER, M.; SCHEDEL-NIEDRIG, T. Crystal structure of polymeric carbon nitride and the determination of its process-temperature-induced modifications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 25, 1-7, 2013.
- VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P.; FILHO, E. C. S.; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v.166, p. 1272–1278, 2009.
- 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**, 8, 76-80, 2009.
- WANG, Y.; WANG, X.; ANTONIETTI, M. Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, 51, 68-69, 2012.
- WANG, H.; ZHANG, L.; CHEN, Z.; HU, J.; LI, S.; WANG, Z.; LIU, J.; WANG, X. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. **Chemical Society Reviews**, 43, 5234, 2014.

- WANG, X.; MAEDA, K.; THOMAS, A.; TAKANABE, K.; XIN, G.; CARLSSON, J. M.; DOMEN, K.; ANTONIETTI, M. Polymer Semiconductors for Artificial Photosynthesis: Hydrogen Evolution by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride with Visible Light. **Journal of the American Chemical Society**, 131, 1680-1681, 2009.
- WANG, K.; LI, Q.; LIU, B.; CHENG, B.; HO, W.; YU, J. Sulfur-doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic CO₂-reduction Performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, 176–177, 44–52, 2015.
- WEB OF SCIENCE – Coleção Thomson Reuters Scientific. Disponível em: < <http://www.periodicos.capes.gov.br>>. Acessado em: 04 de fevereiro de 2019.
- WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical in methods in fine particle technology. Micromeritics instrument corporation**. USA: Norcross, 1997.
- WHEN, J.; XIE, J.; CHEN, J.; LI, X. A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. **Applied Surface Science**, 391, 72-123, 2017.
- WU, X. In situ one-step hydrothermal synthesis of oxygen-containing groups-modified g-C₃N₄ for the improved photocatalytic H₂-evolution performance. **Applied Surface Science**, 427, 645-653, 2018.
- YUAN, Y.; ZHANG, L.; XING, J.; UTAMA, M. I. B.; LU, X. DU, K.; LI, Y.; HU, X.; WANG, S.; GENÇ, A.; DUNIN-BORKOWSKI, R.; ARBIOLD, J.; XIONG, Q. High-yield synthesis and optical properties of g-C₃N₄. **Nanoscale**, 7, 12343, 2015.
- ZHANG, G.; ZHANG, J. ZHANG, M.; WANG, X. Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry**, 22, 8083, 2012.
- ZHANG, X.; JIN, Z.; LI, Y.; LI, S.; LU, G. Photosensitized reduction of water to hydrogen using novel Maya blue-like organic-inorganic hybrid material. **Journal of Colloid and Interface Science**, 333, 285-293, 2009.
- ZHANG, Y.; PAN, Q.; CHAI, G.; LIANG, M.; DONG, G.; ZHANG, Q.; QIU, J. Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C₃N₄ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine, **Scientific Reports**, 3, 1-19, 2013.

- ZHAO, H.; DING, X.; ZHANG, B.; LI, Y.; WANG, C. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution along with byproducts suppressing over Z-scheme $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}/\text{Au}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts under visible light. **Science Bulletin**, 62, 602–609, 2017.
- ZHAO, S.; FANG, J.; WANG, Y.; ZHANG, Y.; ZHOU, Y.; ZHUO, S. Construction of three-dimensional mesoporous carbon nitride with high surface area for efficient visible-light-driven hydrogen Evolution **Journal of Colloid and Interface Science**, 561, 601 – 608, 2020
- ZHENG, Y.; LIN, L.; WANG, B.; WANG, X. Graphitic Carbon Nitride Polymers toward Sustainable Photoredox Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, 54, 12868-12884, 2015.
- ZHENG, Y.; LIN, L.; WANG, B.; WANG, X. Sulfur-Doped Carbon Nitride Polymers for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant and Reduction of Cr(VI), **Molecules**, 22, 572, 2017.
- ZHOU, H.; QU, Y.; ZEIDA, T.; DUAN, X. Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor Nanoarchitectures. **Energy Environmental Science**, 5, 6732-6743, 2012.
- ZHU, B.; XI, P.; Ho, W., **Applied Surface Science**, 344, 188–195, 2015.
- ZHU, J.; XIAO, P.; LI, H.; CARABINEIRO, S. A. C. Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis. **ACS Applied Materials Interfaces**, 6, 16449-16465, 2014.