



Mestrado em Química Inorgânica – UFBA

PPGQ001 – Trabalho de conclusão

Rafael Alves Campos

**APRIMORAMENTO DA PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA
DE H₂ DE S-C₃N₄ CRIANDO PONTOS QUÂNTICOS DE
CARBONO *IN SITU***

Dezembro de 2023

Salvador – BA



Mestrado em Química Inorgânica – UFBA

PPGQ001 – Trabalho de conclusão

Rafael Alves Campos

**APRIMORAMENTO DA PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE H₂
DE S-C₃N₄ CRIANDO PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO *IN
SITU***

Trabalho de conclusão submetido ao Programa de
Pós-Graduação em Química, como requisito
parcial para a obtenção do título de Mestre

Orientadora: Luciana Almeida da Silva

Dezembro de 2023

Salvador – BA



TERMO DE APROVAÇÃO

RAFAEL ALVES CAMPOS

“Aprimoramento da produção fotocatalítica de H₂ de S-C₃N₄ criando pontos quânticos de carbono *in situ*”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Documento assinado digitalmente



LUCIANA ALMEIDA DA SILVA
Data: 31/01/2024 14:28:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Luciana Almeida da Silva _____

Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente



RAILDO ALVES FIUZA JUNIOR
Data: 31/01/2024 16:44:11-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Raildo Alves Fiuza Junior _____

Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente



LILIAN LEFOL NANI GUARIEIRO
Data: 01/02/2024 10:34:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Lilian Lefol Nani Guarieiro _____

Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
SENAI-CIMATEC

Salvador, 19 de dezembro de 2023.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

198

Campos, Rafael Alves

Aprimoramento da produção fotocatalítica de H₂ de S-C₃N₄ criando pontos quânticos de carbono *in situ* / Rafael Alves Campos. – Salvador, 2023.

66 f.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª Luciana Almeida da Silva

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2023.

1. Química. 2. Fotocatálise. 3. Hidrogênio. I. Silva, Luciana Almeida da. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU 54

Agradecimentos

“...toda essa gente irradia magia”

Gerônimo Santana

*“gente é pra brilhar
e que tudo mais vá para o inferno
este é o meu slogan
e o do sol”*

Augusto de Campos transcriando Maiakóvski

Depois destes quatro anos e meio de mestrado, de tanto esforço e tantas mudanças, de uma pandemia inteira pelo caminho, não poderia deixar de reconhecer quem me ajudou nesta dura jornada.

Em primeiro lugar, agradeço a professora Luciana pela orientação atenta e rigorosa, a Tuany Trindade que me ensinou a usar o cromatógrafo e me deu diversos conselhos valiosos para esta vida, a Paula Lopes que primeiro me acolheu no LPQ e a professora Dalila Monteiro que inaugurou a pesquisa em fotocatalise com o material que eu trabalho e por ter me ajudado todas as vezes que lhe solicitei. Agradeço à professora Luíza Amin por me fornecer o *carbon black*, ponto de partida para o trabalho que apresento aqui e pelas micrografias de varredura. Agradeço a Adnaílido Mota por montar minha caixa de reação, por me ensinar a ser professor e pela parceria em tantas reações fotocatalíticas e almoços no RU, a Daniel Salustiano pelas conversas animadas e pelas orientações para minha nascente carreira docente. Agradeço a Sheila, Elves e Raiane pela energia e apoio no trabalho laboratorial, a Luana Tássia por abrir as portas do IFBaiano pra mim, onde pude realizar análises de DRX e IV, a Jonatas de Oliveira por me ajudar a processar os dados das minhas análises, a toda equipe do LabCat, principalmente professora Fernanda, que me ajudou a fazer meu primeiro catalisador lá em 2019, professor Maurício que me ajudou a realizar análises de DRS, professor Raílido, Lurie Galvão, Tamille Souza e Lucas Couto que me ajudaram realizando as análises de ASAP e

Jefferson que preparou o banho térmico para me emprestar. Agradeço a Igor Rodrigues e a professora Marluce da UNEB, onde consegui análises de DRS, ao professor Marcus Vinícius e o técnico Tenilson que me ajudaram a obter as micrografias de transmissão e o SAED, fundamentais para o meu trabalho, a Mário, técnico que consertou mais de uma vez nosso sistema de fotocátalise, a Paulo Brasileiro que consertou nosso forno mufla, que uso para sintetizar meus materiais, a Tamires Milhazes que me fez várias pastilhas de KBr e me ajudou em um momento de tanto desespero a conseguir minhas análises de infravermelho, ao professor Sílvio do Desterro Cunha e a equipe do seu laboratório por me fornecerem trietanolamina, a Luíza e João Pedro por tantas conversas úteis e inúteis que me ajudaram a superar momentos cansativos na pesquisa....muito obrigado. Não conseguiria sem vocês.

Fora do âmbito acadêmico, tive pessoas que me deram muito amor, escuta e ensinamentos que permitiram que eu completasse este desafio. Agradeço à minha mãe por todo o seu infinito amor e por me ensinar a cobrar, pedir favores, encher o saco...me foi bastante útil aqui, viu mãe? Agradeço ao meu paidrasto, Gilson, por todo o carinho que me devotou e por ser um exemplo de pessoa trabalhadora, honesta e curiosa de onde tirei muito do que eu sou e quero ser. Aos meus irmãos que amo profundamente e que são meus orgulhos e motivos de muita felicidade. Gabriel e Lara, amo vocês! Agradeço a Caroline Birrer por todo o amor que trocamos, por tudo que me ensina e que me incentivou a entrar no mestrado quando, depois de formado, ainda hesitei e pensei em continuar engenheiro mesmo com meu coração não querendo isso. Agradeço a Lucas Barreto pelo deboche e bons vinhos, a Nathália Moraes pela confiança, artigos ocultos e programas que leem infravermelho que só uma boa química orgânica encontraria e a hospitalidade com que me recebeu em BH, a Matheus Pellon por sempre me ensinar coisas novas, despertar minha curiosidade e me fazer morrer de rir, a Lucas Danilo pelo carinho, a Patrick Meneses por me fazer me sentir a vontade pra contar qualquer coisa, a Jadi Ventin pela parceria utópica que faz a gente querer mudar tudo, e vamos mudar, a Geisa Aquino pelo carinho, amor e ternura desmedidos mal escondidos atrás de uma casca grossa, a Mateus Gubert por todos os memes que me manda, principalmente os que nos cancelariam em 81 países, a Carol

Tavares pelos memes também e por ser minha parceira e por ensinar as criancinhas a serem antimachistas, a Ana Cecília por todas as histórias que ela desfia amorosamente depois de um bom dia, a Duda Aviz por ser a maior neta das bruxas de todas, a Victor Velane por me ensinar o que significa suruma, a Gabriel Rivas pela companhia animada e surumática, a Kenai, o maior tranquilinho de todos, a Roberto Freitas, o vanguardista da dança e que primeiro me confiou ser professor, a Igor Neves por ser um nerd inventor de línguas que me inspira uma admiração tremenda, a Beatriz Galvão por seu olhar único que produz fotografias tão lindas e que me apoiou e criou comigo um projeto artístico que seria impossível sem ela e seus maravilhosos amigos, a Crisna Imhoff que me ensinou tudo e muito mais sobre o velho chico e ibotirama, a Fernando, que me provou que existe amor em SP, a Daniel Guedes, o mais furioso jovem comunista que já vi, a Bruno Bernardo, meu amigo crossfiteiro que sempre me traz um sorriso e uma flor, a Guilherme Alencar, o cinéfilo mais divertido de toda a cidade de Salvador, a Vini, que me civilizou quando eu já fui tantas vezes bárbaro com ele, me ensinou a amar mais meus amigos, me ensinou a não ser careta, me mostrou Salvador todinha e foi embora me deixando uma saudade infinita, a Flávia Silva que depositou confiança em mim...minhas pessoas amigas. O afeto de vocês me sustentou em tempos difíceis. Nada sem vocês. Estou aqui pro que precisarem.

Agradeço ainda a toda equipe administrativa do IQ-UFBA, principalmente Michel e Thiago que não mediram esforços para me ajudar todas as vezes que cheguei no colegiado com cara de choro. Agradeço a todos os funcionários que mantêm o instituto de pé, toda a segurança e o pessoal dos serviços gerais, principalmente Gleidson, Rogério, Epitácio, Jorge, Rodrigo, Samuel, Cris, Rogério e homenageio Valter, uma pessoa tão sensível e carinhosa que deixou saudades em todos que tiveram a sorte de conviver com ele.

Agradeço à minha competentíssima psicóloga Nice Lago, que me ajudou na minha busca por independência e sem a qual eu teria curingado há muito tempo, ao meu aluno Pedro que me ensinou a ensinar e à minha namorada Gabriela Mota que me ajudou, suportou, acarinhou, incentivou e que me ensinou a ser menos dicotômico e ver as nuances de um mundo tão complexo e colorido nestes pouco mais de dois anos que a conheço.

Resumo

As mudanças climáticas globais geradas pelo uso crescente e indiscriminado de combustíveis fósseis requerem medidas inovadoras e imediatas que concretizem a transição energética e conduzam a humanidade na trilha do desenvolvimento sustentável. Imersos neste contexto, desenvolvemos materiais poliméricos fotossensíveis baseados em nitreto de carbono polimérico dopados com enxofre (SPCN) que são capazes de produzir hidrogênio na presença de água, luz solar e reagente de sacrifício. Com o intuito de aprimorar a atividade fotocatalítica deste material criamos uma síntese de duas etapas. Na primeira, acrescentam-se pequenas quantidades de ácido cítrico à tioureia, precursora do polímero, que é calcinada. Na segunda, esfoliamos termicamente o polímero obtido na etapa anterior. O ácido cítrico torna-se, concomitantemente à síntese do SPCN, pontos quânticos de carbono (PQC) na superfície do material semiconductor que melhoram a absorção luminosa e aprimoram a produção fotocatalítica de H₂. Os materiais foram caracterizados por DRX, IV, DRS, MEV, BET e MET. A análise de DRX confirmou a estrutura do nitreto de carbono polimérico e o empilhamento pseudo-grafítico em todos os materiais preparados. Os espectros de absorção na região do infravermelho também confirmaram a presença das bandas características de grupos funcionais no PCN. As análises de Microscopia eletrônica de varredura e transmissão constataram a formação de materiais esfoliados bem como a presença dos pontos quânticos de carbono. Tanto a presença dos pontos quânticos de carbono quanto a dopagem com enxofre alteraram o perfil de absorção das amostras na região do visível, contribuindo para estreitar o band gap. A amostra com maior teor de pontos quânticos de carbono (SPCN-CD60-TES) foi a que apresentou melhor atividade fotocatalítica, produzindo de maneira estável ao longo de seis horas 694 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ de H₂ quando irradiado com um simulador solar.

Palavras chaves: *nitreto de carbono polimérico; fotocatalise heterogênea; hidrogênio verde; pontos quânticos de carbono*

Abstract

Global climate change generated by the increasing and indiscriminate fossil fuels consumption requires innovative and immediate actions that materialize the energy transition and lead humanity on the path of sustainable development. Immersed in this context, we have developed photosensitive polymeric materials based on sulfur-doped polymeric carbon nitride (SPCN) capable of producing hydrogen in the presence of water, sunlight, and sacrificial reagents. With the aim of enhancing the photocatalytic activity of this material, we have devised a two-step synthesis. In the first step, small amounts of citric acid are added to thiourea, the precursor of the polymer, which is then calcined. In the second step, we thermally exfoliate the polymer obtained in the previous stage. The citric acid concurrently becomes carbon quantum dots (PQC) on the surface of the semiconductor material during the SPCN synthesis, enhancing light absorption and improving the photocatalytic production of H₂. The materials were characterized using XRD, FT-IR, DRS, SEM, BET, and TEM. The XRD analysis confirmed the structure of polymeric carbon nitride and the pseudo-graphitic stacking in all prepared materials. Infrared absorption spectra also confirmed the presence of characteristic bands of functional groups in the PCN. Scanning and transmission electron microscopy analyses revealed the formation of exfoliated materials as well as the presence of carbon quantum dots. Both the presence of carbon quantum dots and sulfur doping altered the absorption profile of the samples in the visible region, contributing to narrowing the band gap. The sample with a higher content of carbon quantum dots (SPCN-CD60-TES) exhibited the best photocatalytic activity, steadily producing 694 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ of H₂ over six hours when irradiated with a solar simulator.

Keywords: *polymeric carbon nitride; heterogeneous photocatalysis; green hydrogen; carbon quantum dots*

Símbolos e abreviaturas

Nitreto de carbono polimérico dopado com enxofre	SPCN
Nitreto de carbono polimérico	PCN
Pontos quânticos de carbono	PQC
Pontos quânticos de carbono	CD
Orbital molecular ocupado de mais alta energia	HOMO
Orbital molecular desocupado de mais baixa energia	LUMO
Microscopia eletrônica de transmissão	MET
Microscopia eletrônica de varredura	MEV
Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier	IV
Espectroscopia de reflectância difusa	DRS
Difração de raios X	DRX
Difração eletrônica de área selecionada	SAED

Índice de figuras

Figura 1 Ciclo global do carbono (Martins et al, 2003).....	12
Figura 2: Concentração atmosférica de CO ₂ (adaptado de Lindsey, 2023)	13
Figura 3 Esquema pioneiro de reação fotoeletroquímica (Honda e Fujishima, 1971) ..	19
Figura 4: Diagrama representando processos fotocatalíticos e fotossintéticos (Osterloh, 2017).....	21
Figura 5: Etapas da fotocatalise heterogênea (Chen e colaboradores, 2017)	23
Figura 6: Diagrama dos níveis energéticos da banda de valência e condução no nitreto de carbono polimérico	24
Figura 7: Representação das cadeias 1D do PCN e do empilhamento pseudo-grafítico que as linhas do polímero estabelecem (adaptado de Banerjee et al, 2020).....	25
Figura 8: Fluxograma de síntese dos fotocatalisadores precursores	31
Figura 9: Fluxograma de produção dos fotocatalisadores testados.....	32
Figura 10: Sistema fotocatalítico empregado: fotorreator e simulador solar	35
Figura 11: Espectro de irradiação da lâmpada usada nos testes fotocatalíticos	36
Figura 12: Espectro de irradiação da luz solar na superfície da terra	36
Figura 13: Difratoogramas de raios X das amostras precursoras	39
Figura 14: Difratoograma das amostras termicamente esfoliadas	39
Figura 15: Espectros de infravermelho dos precursores	40
Figura 16: Espectros de infravermelho das amostras termicamente esfoliadas.....	41
Figura 17: Micrografias obtidas por MEV da amostra SPCN-CD40 (a) e (b), SPCN-CD40- TES (c) e (d)	42
Figura 18: Micrografias obtidas por MET do material SPCN-CD60- TES. Alguns PQC estão marcados em vermelho na última imagem do painel	43
Figura 19: Difração eletrônica de área selecionada dos PQC da amostra	44
Figura 20: Histograma com distribuição populacional por diâmetro dos PQC sobre a amostra SPCN-CD60- TES.....	45
Figura 21: Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras precursoras.....	48
Figura 22: Espectros de absorção na região do UV-Vis dos materiais esfoliados termicamente.....	48
Figura 23: Gráfico Tauc das amostras precursoras.....	50
Figura 24: Gráficos Tauc das amostras esfoliadas.....	51
Figura 25: Comparação entre os espectros do SPCN-CD40 e o SPCN-CD40- TES	53
Figura 26: Comparação entre os espectros do SPCN e do SPCN- TES.....	53
Figura 27 Perfil de produção de hidrogênio dos materiais termicamente esfoliados	55
Figura 28 Ciclos fotocatalíticos sucessivos do material SPCN-CD40- TES	56
Figura 29: Micrografias obtidas por MEV (a) e MET (b) do material SPCN-CD40- TES- 1%Pt (pós-teste).....	57

Índice de tabelas

Tabela 1	Resultados do ensaio de fisissorção de N ₂	44
Tabela 2	Valor do band-gap dos materiais obtidos	50
Tabela 3	Produção fotocatalítica de H ₂	53

Índice de quadros

Quadro 1	Reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores	28
Quadro 2	Reagentes utilizados nas reações fotocatalíticas	28
Quadro 3	Comparação da taxa de produção de H ₂ com a literatura	56

Sumário Geral

1	Introdução.....	12
2	Objetivos:.....	17
2.1	Objetivo Geral:	17
2.2	Objetivos Específicos:	17
3	Revisão da Literatura.....	18
3.1	Aspectos históricos da fotocatalise heterogênea	18
3.2	Fotocatalise de semicondutores.....	21
3.3	Nitreto de carbono polimérico	24
3.4	Pontos Quânticos de Carbono	27
4	Materiais e Métodos.....	30
4.1	Reagentes.....	30
4.2	Síntese dos fotocatalisadores	30
4.3	Caracterizações	32
4.3.1	Análise de difração de raios X (DRX)	32
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
4.3.3	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	33
4.3.4	Espectroscopia de infravermelho (IV).....	33
4.3.5	Análise de área superficial e volume de poros	34
4.3.6	Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)	34
4.3.7	Testes Fotocatalíticos.....	34
5	Resultados e discussão	38
5.1	Análise de difração de raios X (DRX).....	38
5.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 40	
5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
5.4	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	42
5.5	Análise de área superficial e volume de poros por adsorção de nitrogênio	46
5.6	Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)	47
5.7	Testes fotocatalíticos.....	54
6	Conclusão.....	59
7	Referências bibliográficas.....	61

1 Introdução

O aquecimento global e a demanda energética são temas geradores contemporâneos, complexos e inter-relacionados. Conforme a demanda por energia cresce anualmente estimulada pelo desenvolvimento econômico dos países emergentes e o crescimento da população global, também cresce a quantidade de gases de efeito estufa na atmosfera, principalmente o dióxido de carbono (CO_2) resultante da queima de combustíveis fósseis que sustenta quase toda a matriz energética mundial. Este gás é liberado na atmosfera pelos seres vivos que realizam a respiração celular e é fixado biologicamente através do processo da fotossíntese, como demonstrado na figura 1 que representa o ciclo do carbono (Martins e colaboradores, 2003).

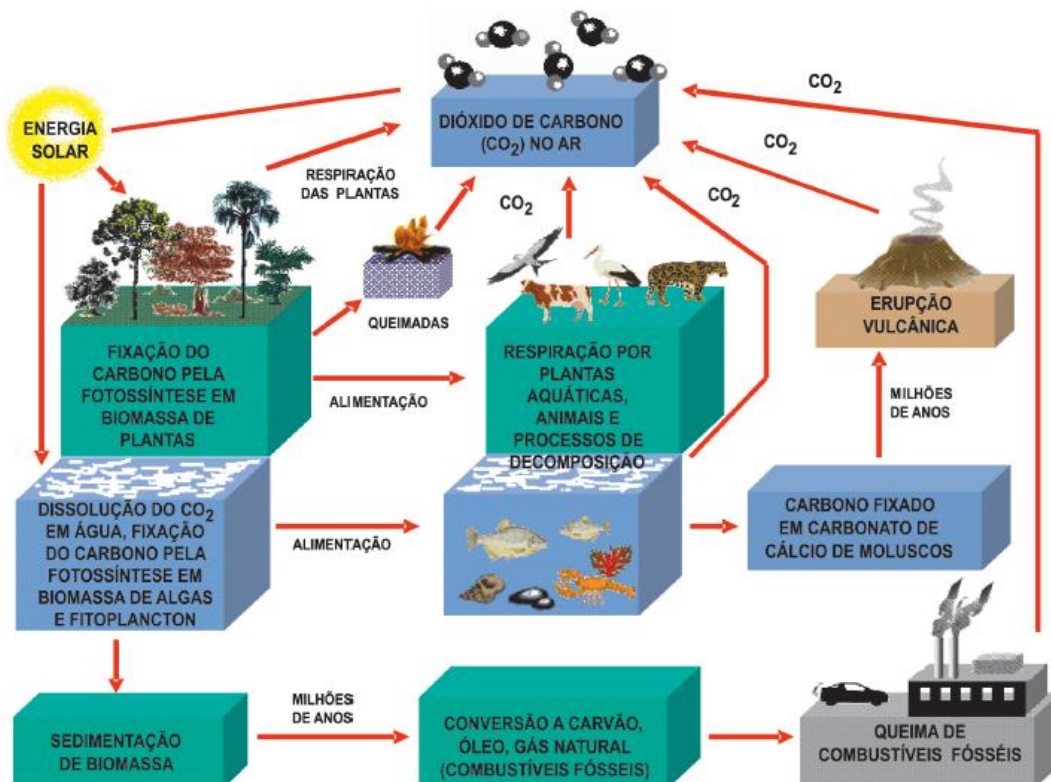


Figura 1 Ciclo global do carbono (Martins et al, 2003)

O aumento do nível de dióxido de carbono na atmosfera aumenta a temperatura do planeta porque esta molécula apresenta modos vibracionais que armazenam e reemitem radiação infravermelha oriunda do sol. Essa radiação, retida como calor na atmosfera, aumenta a temperatura média do planeta, ocasionando mudanças climáticas em todo o globo. A imprevisibilidade climática daí resultante gera prejuízo nas safras agrícolas, catástrofes ambientais de maior escala, aumento do nível dos oceanos e extinções de espécies. Mais grave, o aumento da temperatura dos oceanos diminui a solubilidade dos gases na água do mar. Este processo é parte importante da fixação do CO₂ atmosférico, quando o carbono adentra a vida marinha através do processo de fotossíntese das microalgas. A dificuldade de solubilização do CO₂ retroalimenta o problema. A atividade antrópica intensificada pela revolução industrial e do petróleo tem gerado acúmulo crescente de CO₂ na atmosfera, como demonstra a imagem 2. (Lindsey, 2023)

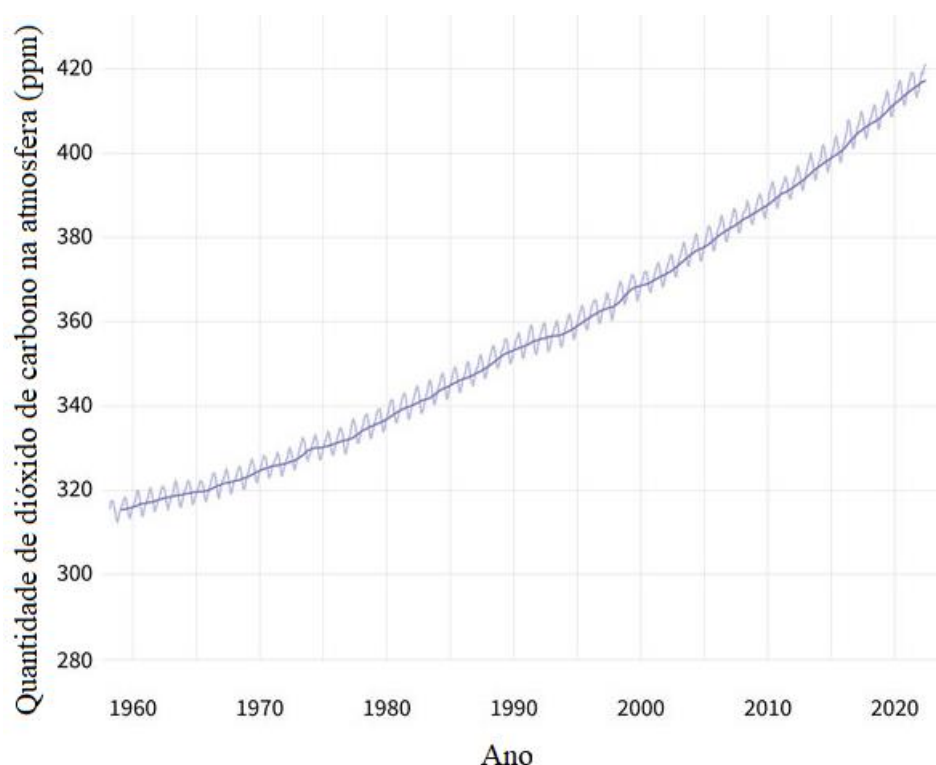


Figura 2: Concentração atmosférica de CO₂ (adaptado de Lindsey, 2023)

As consequências sociais associadas a estes fenômenos são trágicas e incluem migrações forçadas, fome, escassez de recursos agrícolas e

destruição de áreas residenciais. O custo social de emissão do CO₂ foi reavaliado em 2022 com base em avanços recentes de modelagem probabilística de projeções socioeconômicas, modelos climáticos e funções de dano que refletem teoricamente a valoração consistente do risco. O valor encontrado por esta pesquisa recente, 182 dólares por tonelada emitida, é 3,6 vezes maior que o valor usado oficialmente até então pelo governo estadunidense (51 dólares), revelando que expectativas oficiais ainda subestimam os impactos da crise climática (Rennert e colaboradores, 2022).

Nas últimas três décadas alguns acordos transnacionais foram firmados com o intuito de frear a destruição dos ecossistemas e as mudanças climáticas através de metas de redução de emissão de poluentes. O acordo de Paris, adotado em 2015, prevê que para conter o aumento da temperatura média global em 1,5° C até o final do século, as emissões mundiais de CO₂ devem ser reduzidas a metade de seu valor naquele momento até 2030 e zeradas até 2050. Para que tal meta seja alcançada, o uso de energias renováveis deve ser massificado e o uso de petróleo como fonte de energia deve ser gradualmente substituído e suprimido.

Há diversas formas de produzir energia de maneira sustentável. A matriz energética brasileira, por exemplo, gera 48,4% de sua potência dessa forma, valor que é mais de três vezes maior do que a média mundial. Nossa nação alcança tais níveis partindo de uma mistura que combina principalmente biomassa da cana-de-açúcar, energia eólica e solar e um sistema de hidrelétricas e barragens robusto. Cabe a ressalva de que a instalação dessa infraestrutura hidráulica está associada ao dano socioambiental de sua construção, que geralmente envolve a destruição de comunidades ribeirinhas e povos originários e de parte do ecossistema local. Como fatores ambientais e sociais estruturam juntamente com os fatores econômicos o que se entende por sustentabilidade, uma proposta para expansão da matriz energética brasileira provavelmente não deve passar pela construção de novas usinas hidrelétricas (Empresa de pesquisa energética, 2022).

As turbinas eólicas, as placas fotovoltaicas e os biocombustíveis representam as tecnologias mais bem desenvolvidas aqui no Brasil até o

presente momento como alternativas para a transição energética sustentável. As duas primeiras técnicas sofrem de sazonalidade. Para que garantam um fornecimento estável e previsível através dos excedentes da demanda, o que possibilitará a integração com o setor industrial em um futuro próximo, a energia elétrica deve ser transformada eletroquimicamente em combustível. Atualmente há projetos de pequena e média escala que usam energia elétrica originada de maneira renovável para transformar a água em gás hidrogênio (H_2), produzindo como coproduto o gás oxigênio (O_2).

É importante enfatizar que a única possibilidade de manter uma indústria química genuinamente sustentável envolve usar como veículo energético universal primário o gás hidrogênio gerado de maneira endergônica a partir de fontes renováveis. Com o desenvolvimento e aumento de escala dessa tecnologia, o excedente de hidrogênio verde deve ser usado para fixar o carbono excedente da atmosfera, uma das poucas formas factíveis de alcançar as metas fixadas no acordo de Paris e restaurar as condições ambientais pré-revolução industrial. O carbono fixado pode ser usado inicialmente como matéria prima da indústria de polímeros, como já demonstram tecnologias capazes de transformar eletrossinteticamente CO_2 em eteno (Garcia de Arquer e colaboradores, 2020). Futuramente, a indústria poderá produzir materiais de construção, bioprodutos, remédios e até mesmo alimentos partindo direto do CO_2 , o que contribuirá no abatimento do carbono da atmosfera.

Menos desenvolvida do ponto de vista industrial, a fotocatalise heterogênea teve seus primeiros projetos de pequena escala implementados nos últimos anos. Nesta tecnologia, a radiação solar é absorvida por materiais semicondutores. Alguns fótons desta radiação promovem a excitação eletrônica do material absorvedor, o que gera um par elétron-lacuna em níveis energéticos distintos. Esse par redox na partícula destes materiais pode ser usado para conduzir reações químicas. Neste trabalho este fenômeno foi explorado para investigar a produção de gás hidrogênio em meio aquoso usando fotocatalisadores baseados em nitreto de carbono polimérico. No próximo capítulo serão apresentados os objetivos, no capítulo 3 a revisão da literatura existente, no capítulo 4 a descrição dos materiais e métodos

utilizados. No capítulo 5 apresentamos os resultados e por fim, no capítulo 6, as conclusões do trabalho s.

2 Objetivos:

2.1 Objetivo Geral:

- Preparar fotocatalisadores baseados em nitretos de carbono polimérico dopados com enxofre e pontos quânticos de carbono produzidos *in situ* e avaliar a sua atividade fotocatalítica para a produção de hidrogênio e

2.2 Objetivos Específicos:

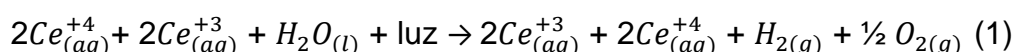
- Sintetizar nitreto de carbono polimérico dopado com enxofre em diferentes concentrações de pontos quânticos de carbono
- Avaliar os fotocatalisadores quanto à produção de gás hidrogênio sob luz solar

3 Revisão da Literatura

3.1 Aspectos históricos da fotocatalise heterogênea

A fotoeletroquímica como uma área específica de pesquisa começou a surgir em meados do século 20, com o desenvolvimento de novos materiais semicondutores, a crescente compreensão dos processos envolvidos na geração de corrente elétrica por meio da interação da luz com materiais e um entendimento mais sofisticado da fotossíntese, possibilitado pelo desenvolvimento de técnicas de espectroscopia. Em 1951 foi publicado um trabalho que analisa a interação de estados metálicos do cério com a luz e moléculas de água, que faz alusão justamente à reação de oxidação de água cujo mecanismo ainda era desconhecido no momento.

No experimento, o Cério oscilava entre os estados de oxidação +3 e +4 quando era iluminado por luz ultravioleta monocromática, decompondo a água em gás hidrogênio e oxigênio. A reação global que ocorria no sistema é descrita abaixo (Heidt, 1951):



O artigo explica que a reação de oxidação da água promovida pelos íons Ce^{+4} ocorre a favor do gradiente de potencial químico ($\Delta G > 0$) e que a reação de oxidação do Ce^{+3} e subsequente produção de H_2 ocorre contra o gradiente de potencial químico ($\Delta G < 0$). O resultado final é o armazenamento de energia luminosa consumida em energia química porque a redução de energia livre do sistema através da reação de redução de prótons da água é bem maior do que o potencial consumido em sua reação de oxidação.

É interessante notar a referência à fotossíntese, processo complexo que possui diversas etapas, em outro trabalho publicado mais de vinte anos depois.

Em 1971, dois cientistas japoneses publicaram um trabalho no qual descobrem que uma lâmina de TiO_2 iluminada com luz de energia maior que a do seu *band-gap* produz corrente anódica em solução. Quando essa lâmina foi conectada a um eletrodo de platina, como mostrado na figura abaixo, reproduzida do artigo original, H_2 foi produzido em sua superfície e O_2 se desprende da lâmina do semiconductor (Honda e Fujishima, 1971).

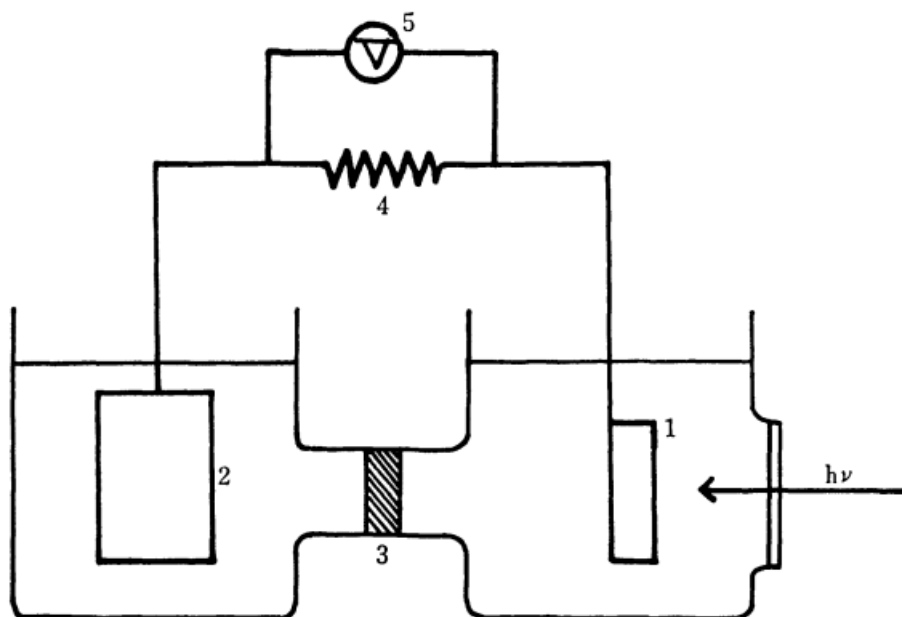


Figura 3 Esquema pioneiro de reação fotoeletroquímica (Honda e Fujishima, 1971)

Os autores descrevem que a investigação aprofundada da reação de oxidação da água que ocorre na superfície do eletrodo do semiconductor ajudaria a compreender os processos primários da fotossíntese, mas foi o contexto socioeconômico da década de 70, marcado pelas crises do petróleo provenientes de embargos organizados pela OPEP a países do norte global e seus aliados que voltou a atenção da comunidade internacional para o potencial de produção de combustíveis que este fenômeno possui. No final da década, surgem os primeiros sistemas fotocatalíticos orientados para a produção de gás hidrogênio, a redução de CO_2 e a fixação de N_2 . (Schrauzer e Guth, 1977; Halmann, 1978; Hemminger e colaboradores, 1978; Inoue e colaboradores, 1979)

A pesquisa intensa que se seguiu nesses mais de cinquenta anos que nos distanciam do experimento pioneiro de Fujishima e Honda fez surgir em 1980 os primeiros sistemas fotocatalíticos capazes de produzir gás hidrogênio e oxigênio da molécula de água na mesma partícula de maneira contínua (Domen e colaboradores, 1980), a primeira experiência mediada por um par redox em meio aquoso usando materiais distintos para a reação de redução e oxidação do H₂O (Sayama e colaboradores, 2001). Alguns anos mais tarde, esta reação foi conduzida com materiais diferentes sem um mediador eletrônico (Sasaki e colaboradores, 2009) e depois com as partículas imobilizadas em um substrato metálico que conduz as cargas fotogeradas (Wang e colaboradores, 2015).

Recentemente, foi lançado o primeiro artigo descrevendo um fotocatalisador livre de metais que realiza a reação de fotodivisão da molécula de água. Contendo apenas nitreto de carbono polimérico e pontos quânticos de carbono (*carbon dots*), o melhor sistema reportado apresenta eficiência de 2% na conversão de luz solar em combustível e estabilidade de no mínimo 200 ciclos diários (Liu et al, 2015). No mesmo ano, um reator de pequena escala usando também nitreto de carbono polimérico produziu 16 litros de hidrogênio ao longo de um mês, irradiado naturalmente, usando trietanolamina como reagente de sacrifício (Schröder et al, 2015).

Em 2020, um grande marco foi alcançado na área da fotocatalise heterogênea. Pela primeira vez um sistema deste tipo, usando SrTiO₃ dopado com Al e cocatalisadores fotodepositados em sequência de Rh e Cr para a reação de evolução de H₂ e inibição de reação reversa, respectivamente, e CoOOH para a reação de evolução de O₂, teve eficiência quântica aparente de 96%, o que significa que quase todos os fótons que chegavam ao meio reacional foram empregados na reação de divisão da água (Takata et al, 2020). No ano seguinte, um sistema de 100 m² empregando este material deu um passo além na trajetória de industrialização desta tecnologia, aproveitando 0,76% da energia solar para a reação de fotodivisão da água durante vários meses de maneira estável (Nishiyama et al, 2021). Os últimos avanços no desenvolvimento da fotocatalise aplicada à produção de hidrogênio transmitem

a impressão sólida de que esta tecnologia se encontra na imediação de sua implantação em larga escala.

3.2 Fotocatálise de semicondutores

A fotocatálise de semicondutores é o fenômeno em que um semicondutor é usado como um catalisador para acelerar uma reação química por meio da absorção de luz. Ela se diferencia da fotoeletrocatalálise, na qual as reações de oxidação e redução ocorrem na superfície de dois eletrodos distintos conectados eletricamente. Na fotocatálise, ambas as reações acontecem na mesma partícula.

A rigor, a fotocatálise se apresenta em duas categorias distintas, como elucidada Osterloh. O que é geralmente descrito como fotocatálise abarca fenômenos fotocatalíticos e fotossintéticos. Reações fotocatalíticas acontecem com diminuição da energia livre dos produtos em comparação aos reagentes, enquanto que nas reações fotossintéticas, há aumento da energia livre dos produtos em comparação aos reagentes (Osterloh, 2017). Para que o texto fique mais simples, no entanto, usaremos o termo fotocatálise heterogênea para designar os dois fenômenos.

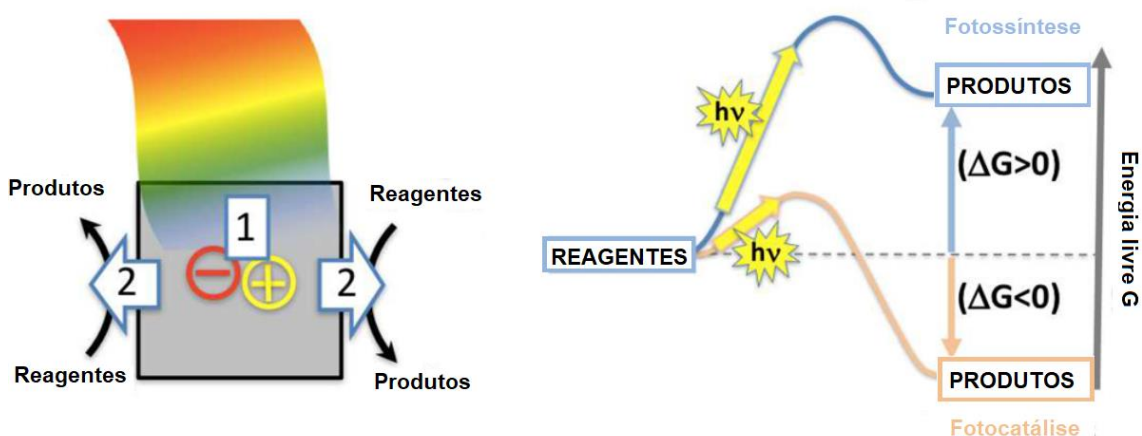


Figura 4: Diagrama representando processos fotocatalíticos e fotossintéticos (Osterloh, 2017)

A fotocatalise de semicondutores ocorre em três etapas principais, descritas a seguir:

1. Absorção de luz: Quando a luz atinge a superfície do semicondutor, ela pode ser absorvida pelos elétrons de sua estrutura que ocupam a banda de valência, no caso de sólidos cristalinos, ou o orbital molecular ocupado de energia mais alta, no caso de sólidos moleculares.
2. Separação de cargas: A absorção de luz resulta na criação de um par elétron-lacuna (ou buraco na estrutura eletrônica do semicondutor), que é rapidamente separado antes de recombinar. Esse processo é fundamental para a eficiência da fotocatalise, pois evita que os elétrons e lacunas se recombinem antes de realizar uma reação química.
3. Reações químicas: Os elétrons e lacunas fotogerados na superfície do semicondutor podem reagir com moléculas adsorvidas na sua superfície ou na superfície de um cocatalisador adjacente, reduzindo-as ou oxidando-as, respectivamente

Quando a reação acontece com a molécula de água, pode ser representada pelo diagrama a seguir. Além destas três etapas desejadas, há também a etapa de recombinação de cargas, que ocorre quando o par elétron-lacuna fotogerado se recombina, liberando a energia absorvida através de emissão de fótons, energia térmica e vibração na rede cristalina.

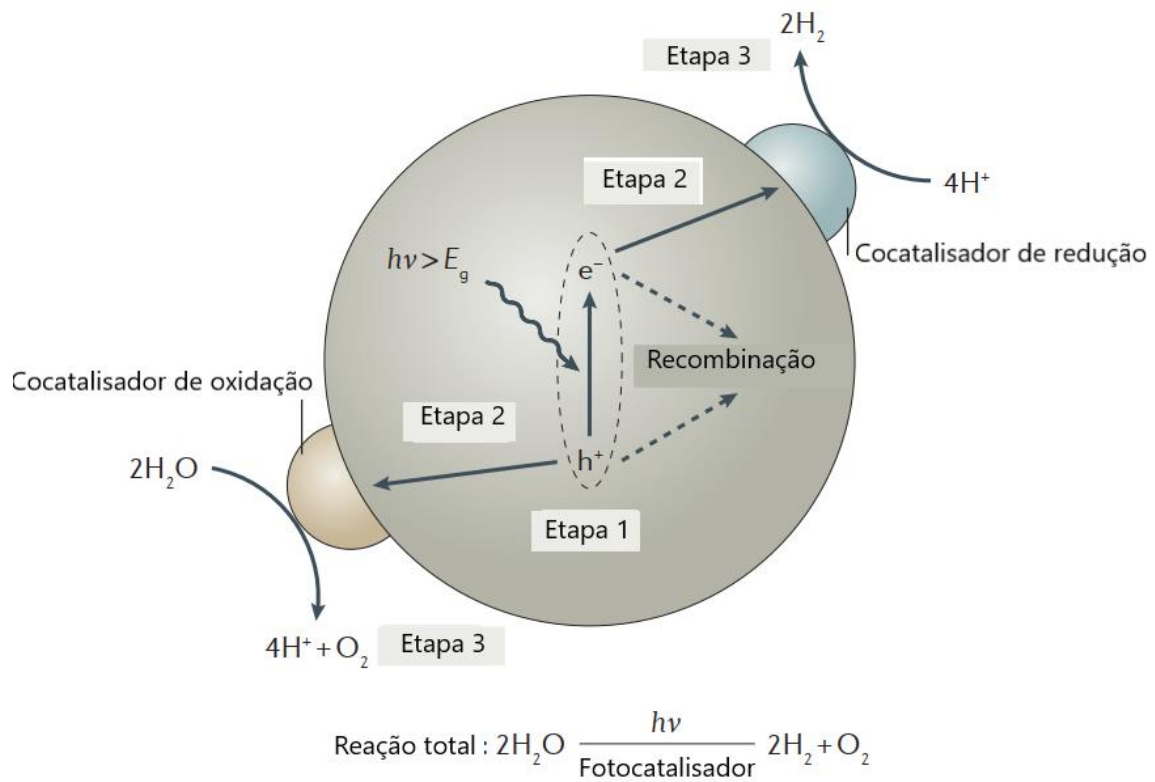


Figura 5: Etapas da fotocatalise heterogênea (Chen e colaboradores, 2017)

Para que um semiconductor seja capaz de conduzir a divisão fotoinduzida da molécula de água, o potencial eletroquímico de sua banda de condução deve ser mais negativo que o potencial de redução dos prótons e sua banda de valência deve ter o potencial de oxidação mais positivo que o da reação de evolução de gás oxigênio, conforme o diagrama a seguir:

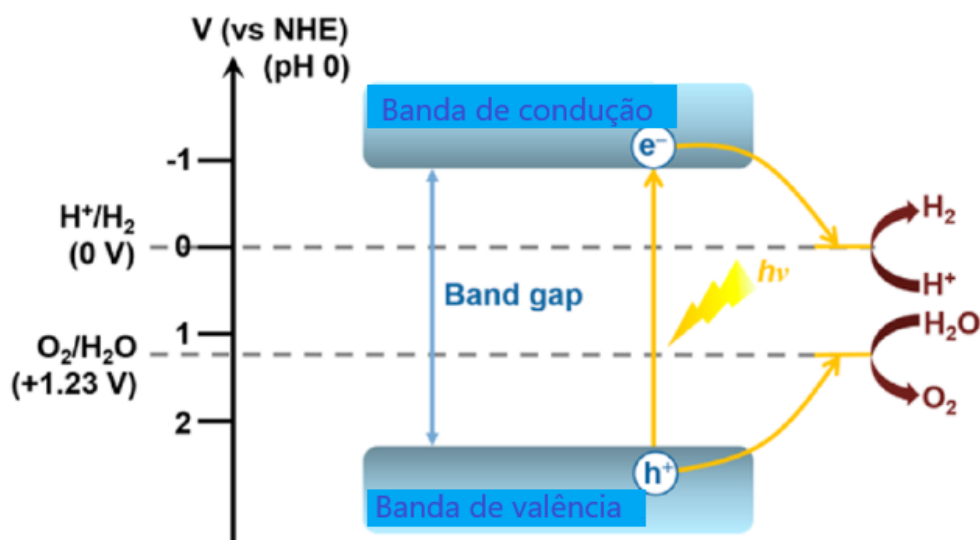


Figura 6: Diagrama dos níveis energéticos da banda de valência e condução no nitreto de carbono polimérico

3.3 Nitreto de carbono polimérico

O nitreto de carbono polimérico (PCN) é um material semiconductor livre de metal constituído de carbono, nitrogênio e pequenas quantidades de hidrogênio arranjados em cadeias 1D de anéis aromáticos de heptazina (C_6N_7) conectadas por grupos amina. É geralmente obtido como um pó amarelo e insolúvel oriundo do tratamento térmico em temperaturas superiores a 800 K em ambiente semi-fechado de diversos precursores orgânicos simples, a exemplo da ureia, melamina, cianamida e tioureia. Sintetizado desde a primeira metade do século XIX por Liebig, teve sua estrutura básica desvendada em 1937 graças aos esforços de Pauling e Sturdivant (Banerjee et al, 2020; Pauling e Sturdivant, 1937).

O PCN é conhecido erroneamente no meio científico como nitreto de carbono grafítico através da sigla que o popularizou, g- C_3N_4 . Esse equívoco se deve ao seu padrão de difração de raios X que apresenta um pico pseudo-grafítico atribuído ao empacotamento π - π das unidades de heptazina, fenômeno também observado em outras moléculas planas aromáticas. Os planos basais do PCN são formados por sequências de unidades de heptazina

que se aproximam das demais por ligações de hidrogênio estabelecidas pelos grupos amina terminais, mas que não formam uma rede 2D covalente, a exemplo do grafite (Banerjee et al, 2020).

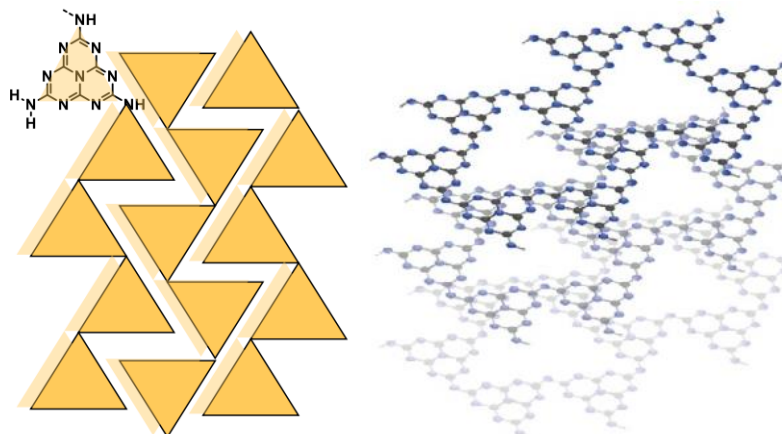


Figura 7: Representação das cadeias 1D do PCN e do empilhamento pseudo-grafítico que as linhas do polímero estabelecem (adaptado de Banerjee et al, 2020)

A primeira publicação que relata a aplicação do PCN à fotodivisão da molécula de água surgiu em 2009. Wang et al conduziram por 25h em três ciclos consecutivos a produção de H₂ a taxa constante com ou sem a platina como cocatalisador. O estudo também demonstrou que o PCN foi capaz de oxidar a água a O₂ em solução de nitrato de prata como receptora de elétrons usando RuO₂ em vez de Pt. Estas descobertas promoveram crescente interesse e numerosos trabalhos desde então (Wang et al, 2009; Teixeira et al, 2018).

O PCN sintetizado neste trabalho seminal possui *band gap* de 2,7 eV ($\lambda = 460$ nm), o que corresponde à luz azul no espectro visível. Sendo um material polimérico, ele não possui banda de condução e valência como os semicondutores inorgânicos tradicionais, mas sim estruturas eletrônicas análogas designadas como orbital molecular ocupado de maior energia e orbital molecular não ocupado de menor energia, respectivamente HOMO e LUMO na sigla em inglês. Uma das principais vantagens de usar o PCN é que seu *band gap* pode ser ajustado através de diferentes tratamentos, como

dopagem, formação de heteroestruturas e esfoliação (Teixeira et al, 2018; Banerjee et al, 2021).

Particularmente a dopagem com elementos não-metálicos, como fósforo, enxofre, boro, cloro e bromo pode encurtar o *band gap* e introduzir estados eletrônicos interbandas que facilitam o transporte eletrônico e favorecem as taxas de produção de H₂ em comparação com o PCN inalterado. Em 2010, Liu e colaboradores doparam PCN tratando-o termicamente com H₂S. O material obtido produziu 8 vezes mais H₂ em solução aquosa do que o PCN comum (Liu et al, 2010).

Zhang e colaboradores sintetizaram pela primeira vez PCN usando a tioureia como precursor. Notavelmente, estes materiais apresentaram maior produção fotocatalítica de H₂, menor *band gap* e área superficial do que materiais sintetizados a partir da ureia. Os autores, no entanto, acreditaram que o enxofre facilitava o processo de condensação, mas não estava presente no material obtido. Alguns meses mais tarde, Hong e colaboradores notaram essa lacuna ao preparar o mesmo material usando SiO₂ como indutor de mesoporosidade. A análise de espectroscopia fotoeletrônica de raios X efetuada pela equipe atestou a presença de enxofre no PCN obtido a partir da calcinação da tioureia (Zhang et al, 2010; Hong et al, 2010)

Monteiro et al produziram PCN partindo da ureia e da tioureia como precursores usando diferentes rampas e patamares de calcinação, mantendo a temperatura final em 550°C. Os resultados mostraram que mesmo possuindo uma área superficial bem menor, os materiais derivados da tioureia apresentam melhor taxa de produção fotocatalítica para a degradação de EDTA com produção concomitante de H₂. Pouco tempo depois, Lv e colaboradores submetem a tratamento térmico o PCN preparado a partir da calcinação da tioureia (SPCN). A reação com o oxigênio atmosférico a 500°C faz com que o material assumira a estrutura de nanofolhas, aumentando vigorosamente seu aproveitamento da energia luminosa (Monteiro et al, 2020; Lv et al, 2020).

3.4 Pontos Quânticos de Carbono

Pontos quânticos de carbono (PQC) são estruturas de grafite descobertas em 2004 cujo tamanho de uma de suas dimensões é de no máximo 10 nm. PQC são compostos de átomos de carbono de hibridização sp^2/sp^3 , possuem diversos grupos funcionais na superfície, capacidade de armazenar e transferir elétrons e exibem fotoluminescência que varia com sua composição. PQC podem ser sintetizados de diversas formas, que partem de duas abordagens centrais; a primeira é conhecida em inglês como *top down* e trata-se de trabalhar estruturas macroscópicas de grafite com alguma técnica que as reduza até a nanodimensão, como por exemplo, o tratamento eletroquímico e a fotoablação, ao passo que a outra abordagem, chamada de *bottom up* consiste em construir os PQC a partir da combustão, pirólise, tratamento solvotérmico, entre outros, de pequenas moléculas orgânicas. (Ai et al, 2021)

Em 2010 houve a primeira combinação entre estas nanopartículas e materiais fotocatalisadores. Li e colaboradores prepararam PQC a partir de uma rota eletroquímica em meio alcalino. Os PQC assim obtidos demonstraram absorver luz visível e emitir fótons ultravioleta, ativando os semicondutores TiO_2 e SiO_2 onde estavam impregnados. Os testes fotocatalíticos mostraram que os materiais que possuíam PQC foram capazes de degradar o azul de metileno rapidamente, enquanto os sólidos sem PQC mostraram quase nenhuma degradação do corante citado (Li et al, 2010; Yu et al, 2016).

Em 2015 foi lançado um trabalho de grande repercussão que combinava PCN e PQC. A ideia surgiu da observação de dois fatos; o PCN sofre de envenenamento de H_2O_2 quando submetido à reação fotocatalítica para produção de H_2 e os PQC exibem boa eficiência catalítica para decomposição do H_2O_2 . A combinação dos dois materiais produziu um compósito capaz de dividir a água por um mecanismo diferente do convencional. Através de transferências dieletrônicas demonstradas nas equações (2) e (3), essa heterojunção conseguiu converter 2% da energia solar irradiada em gás H_2 e O_2 sem usar nenhum tipo de metal cocatalisador de maneira estável por pelo menos 200 ciclos ao longo de 200 dias (Liu et al, 2015).



O apelo de realizar uma reação de fotossíntese usando um compósito livre de metal impulsionou diversos grupos de pesquisa a combinar os PCN com PQC e aplicá-los à fotocatalise para a produção de energia. Em especial, dois trabalhos publicados cerca de três anos depois trouxeram uma novidade ao campo. Os fotocatalisadores que combinavam estes dois materiais até então eram produzidos em etapas separadas. No trabalho citado no parágrafo anterior, a título de exemplo, os PQC foram produzidos a partir de uma rota eletroquímica *top down*, posteriormente combinados com a ureia (precursora do PCN) e submetida à calcinação em ambiente semifechado para produzir o híbrido PCN-PQC. Wang e colaboradores produziram pela primeira vez o compósito PCN-PQC a partir da combinação direta dos precursores em uma única etapa de tratamento térmico; misturando ureia com pequenas quantidades de glicose, precursora dos PQC, os pesquisadores desenvolveram vários materiais com desempenho fotocatalítico aprimorado e *band gap* encurtado devido à influência dos PQC no material semicondutor (Wang et al, 2018).

Qu e colaboradores pouco tempo depois realizaram um procedimento semelhante usando ácido cítrico em vez de glicose para a produção dos PQC *in situ*. Os materiais obtidos foram capazes de realizar a reação de fotodivisão da água pura quando irradiados com luz visível. Os pesquisadores ainda ajustaram o *band gap* do PCN através da quantidade de ácido cítrico adicionada à ureia e demonstraram que os PQC são os sítios de fotogeração de H_2 durante a reação fotossintética (Qu et al, 2018).

Há alguns trabalhos que relatam a preparação do compósito SPCN-PQC. Nestes trabalhos, os PQC são produzidos em uma etapa independente e posteriormente são misturados aos precursores para a etapa de polimerização térmica (Xu et al, 2014; Tian et al, 2018; Xu et al, 2019). Inspirado pelos

trabalhos pioneiros de síntese PCN-PQC em apenas um processo, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de fotocatalisadores com formação de PQC *in situ* a partir da polimerização térmica da tioureia com pequenas quantidades de ácido cítrico. Posteriormente, o material obtido foi submetido à esfoliação térmica para aumento da área superficial. O efeito sinérgico da presença dos PQC e da esfoliação térmica foi avaliado em testes fotocatalíticos para a produção de H₂.

4 Materiais e Métodos

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nos experimentos estão contidos nos quadros 1 e 2.

Quadro 1 - Reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores

Reagentes	Fórmula Molecular	Pureza	Marca
Ureia	CH ₄ N ₂ O	98%	NEON
Tioureia	CH ₄ N ₂ S	98%	NEON
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	99,5%	ÊXODO CIÊNCIA

Quadro 2 - Reagentes utilizados nas reações fotocatalíticas

Reagentes	Fórmula Molecular	Função	Concentração Pureza	Marca
Água	H ₂ O	Fonte de H e meio reacional	Deionizada (18,2 MΩ cm)	-
Ácido hexacloroplatínico hexahidratado	H ₂ [PtCl ₆].6H ₂ O	Cocatalisador	8%(m/m)	SIGMA ALDRICH
Trietanolamina	C ₆ H ₁₅ NO ₃	Reagente de sacrifício	-	MERCK

4.2 Síntese dos fotocatalisadores

Os fotocatalisadores foram sintetizados a partir de quantidades diferentes dos precursores. O procedimento padrão envolve duas etapas. Na primeira, 40 gramas de tioureia foi combinada com 20, 40 e 60 miligramas de ácido cítrico,

precursor dos PQC, e a mistura foi calcinada por três horas a 600°C com rampa de 1°C por minuto. O PCN dopado com enxofre combinado com PQC obtido desta etapa foi posteriormente submetido a um processo de esfoliação térmica. O processo consiste em distribuir 500 mg desse material em um cadinho com formato de barco e condicioná-lo à 500°C por três horas com taxa de aquecimento de 5°C por minuto.

As amostras preparadas apresentam uma variação de cor relacionada à quantidade de ácido cítrico adicionado à tioureia. Isto se verificou tanto na primeira etapa, quando os fotocatalisadores foram sintetizados, como na segunda, quando foram esfoliados. O rendimento da primeira etapa varia entre 11-15%.

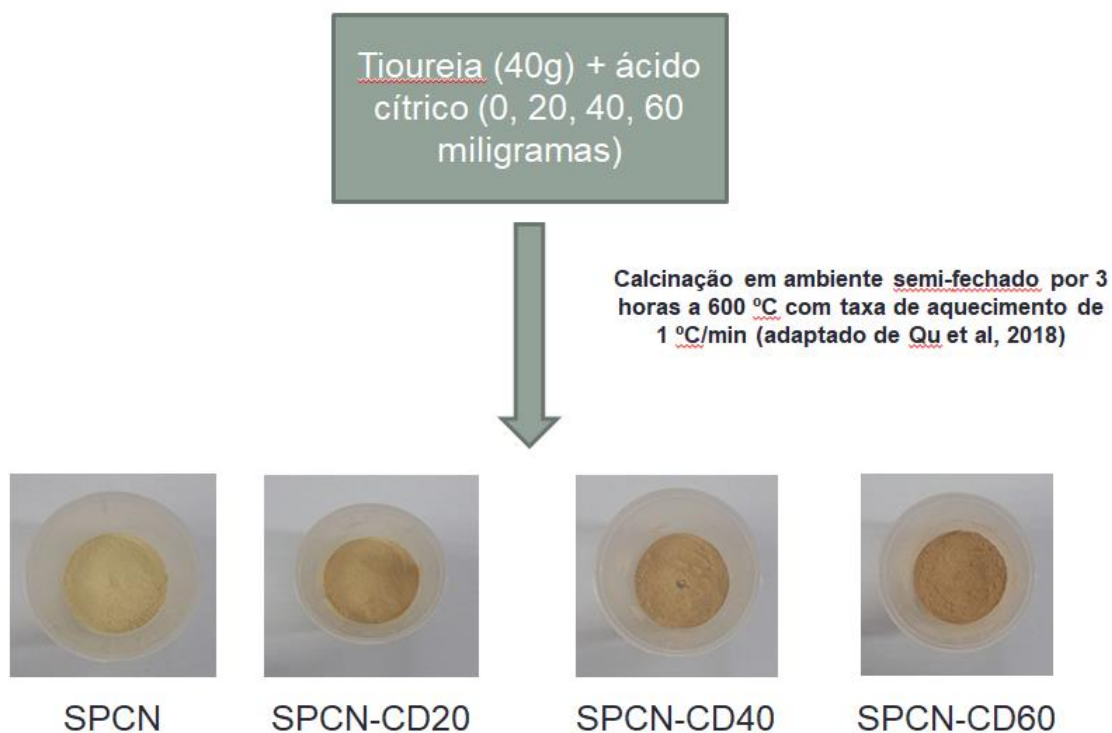


Figura 8: Fluxograma de síntese dos fotocatalisadores precursores

Os fotocatalisadores-precusores obtidos da primeira etapa foram denominados de SPCN, SPCN-CD20, SPCN-CD40 e SPCN-CD60 de acordo com a quantidade de ácido cítrico em miligramas adicionada à tioureia (Figura 8). Os materiais obtidos desta etapa foram submetidos a um processo de esfoliação térmica cujo rendimento variou entre 22% e 34%. Estes

fotocatalisadores foram lavados três vezes com água ultrapura, secados em estufa por 12h a 70°C e denominados, respectivamente, de SPCN-TES, SPCN-CD20-TES, SPCN-CD40-TES e SPCN-CD60-TES (Figura 9). Esses materiais foram submetidos ao teste fotocatalítico.



Figura 9: Fluxograma de produção dos fotocatalisadores testados

4.3 Caracterizações

4.3.1 Análise de difração de raios X (DRX)

Nesta caracterização, o material foi irradiado por um feixe de fótons com comprimento de onda na faixa dos raios X e seu padrão de difração é coletado. Os picos obtidos decorrem da interferência construtiva da radiação emitida em contato com os planos regulares da amostra, revelando informações a respeito da estrutura periódica do material.

O difratômetro usado é da marca Shimadzu, modelo XRD-7000, utilizando radiação Cu-K α (40 kV e 30 mA), com ângulo 2 Θ variando de 5° a 80° com velocidade de varredura de ângulo de 2° min⁻¹. Para essa análise, as amostras foram compactadas em porta amostra de vidro.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), um feixe fino de elétrons foi direcionado para a superfície da amostra, interagindo com ela e gerando várias emissões, como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X, fótons, entre outros. Essas emissões são captadas e fornecem informações valiosas sobre a amostra, incluindo sua morfologia da superfície. Especificamente, os elétrons secundários são responsáveis pela formação das imagens de alta resolução que revelam a topografia detalhada da superfície da amostra.

As micrografias foram coletadas utilizando um equipamento SEM (Hitachi S3400N® Microscópio Eletrônico de Varredura), com voltagem de aceleração de 100 kV e distância de foco entre 10 mm. A faixa de magnificação usada durante a análise foi de 10.000x e 20.000x. Antes de proceder as análises as amostras foram fixadas em fita de carbono e passaram por um processo de metalização com ouro, a fim de se obter uma boa condutividade elétrica superficial.

4.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Esta técnica consiste em formar uma imagem a partir da interação entre um feixe de elétrons de alta voltagem (10-120kV) e um material previamente tratado. Sendo capaz de atravessar a amostra, estes elétrons transmitidos são projetados em um dispositivo de aquisição de imagens. Neste trabalho, foi usado um microscópio eletrônico de transmissão de modelo JEM-2800 para obter imagens na escala nanométrica.

4.3.4 Espectroscopia de infravermelho (IV)

Nesta técnica, mede-se a interação da amostra com a radiação na faixa do infravermelho, que causa vibração nos grupos funcionais que compõem a amostra. A absorção ocorre em frequências ressonantes, de forma que a frequência da radiação absorvida corresponde à frequência de vibração do material analisado.

As bandas referentes aos grupos funcionais do PCN foram identificadas utilizando um espectrofotômetro com transformada de Fourier da Shimadzu, modelo IRAffinity-1 que emitiu sobre os materiais produzidos radiação infravermelha de número de onda variando entre 4000 e 400 cm^{-1} . As pastilhas foram preparadas com KBr.

4.3.5 Análise de área superficial e volume de poros

A área superficial e o volume de poros das amostras foram obtidos a partir de análise BET. O material foi submetido a pré-tratamento para remoção de possíveis moléculas adsorvidas e posteriormente submetido a adsorção de N_2 . Pela queda de pressão do gás, determina-se a quantidade de gás adsorvido que está diretamente relacionada à área superficial do sólido. O equipamento usado nesta análise foi Micrometics ASAP 2020

4.3.6 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

Esta técnica espectroscópica é fundamental na caracterização de materiais semicondutores e consiste na produção de espectros de reflectância característicos irradiando uma amostra sólida com luz na faixa de comprimento de onda do ultravioleta e do visível. O espectro obtido pode ser utilizado para calcular o *band-gap* da amostra.

O aparelho utilizado é da marca Shimadzu, modelo UV-2600. As amostras foram analisadas na faixa de radiação entre 200 e 800 nanômetros.

4.3.7 Testes Fotocatalíticos

A geração fotocatalítica de hidrogênio (H_2) foi realizada em um reator de bancada com capacidade de 170 mL equipado com uma janela superior plana e três tubos de entrada e saída de gases que servem para purgar, coletar e transferir produtos gasosos para o sistema analítico (Figura 9). Foram usados 80 mg do fotocatalisador disperso em 80 mL da solução contendo trietanolamina a 10% v/v, que atua como reagente de sacrifício. A cada meio reacional foram adicionados 20 μ L de solução de ácido hexacloroplátinico hexahidratado 8% m/m ($H_2[PtCl_6].6H_2O$) correspondente a 1% de Pt que é depositada *in situ* via fotorredução.



Figura 10: Sistema fotocatalítico empregado: fotorreator e simulador solar

O reator fotocatalítico foi purgado com argônio para remover o gás oxigênio e nitrogênio oriundos do ar atmosférico. Uma lâmpada Oriel LCS-100 de 100 W de potência que simula a intensidade e o espectro da luz solar na superfície da terra foi usada como fonte de radiação (Figuras 10, 11 e 12). A distância da lâmpada até a superfície do líquido neste sistema é de 5",

equivalente a 1,6 vezes ao padrão AM 1.5G. A evolução do gás H₂ foi medida por cromatografia gasosa, empregando um cromatógrafo a gás da SHIMADZU (GC-2014) que opera com um detector de condutividade térmica (TCD) e argônio como gás de arraste. A temperatura da coluna foi mantida em 60°C e a do detector TCD em 100°C.

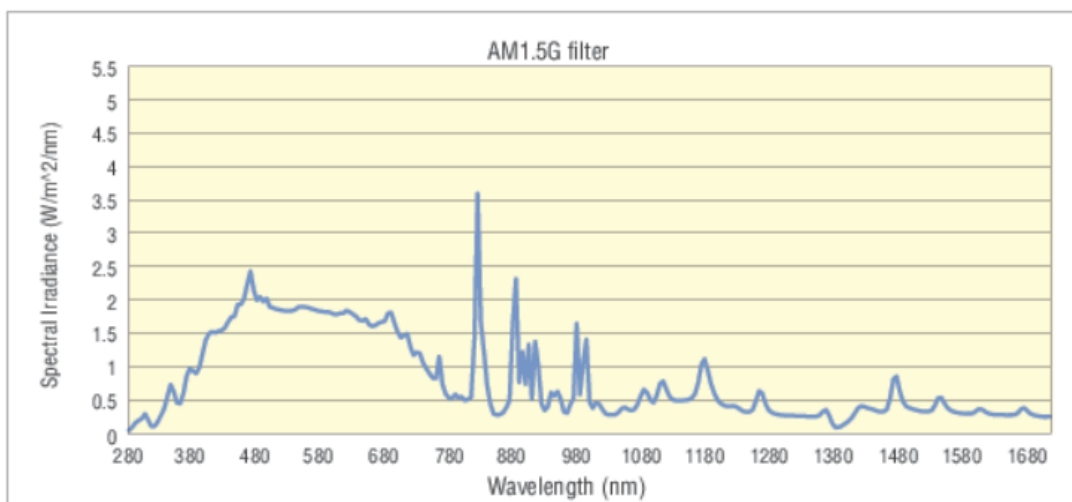


Figura 11: Espectro de irradiação da lâmpada usada nos testes fotocatalíticos

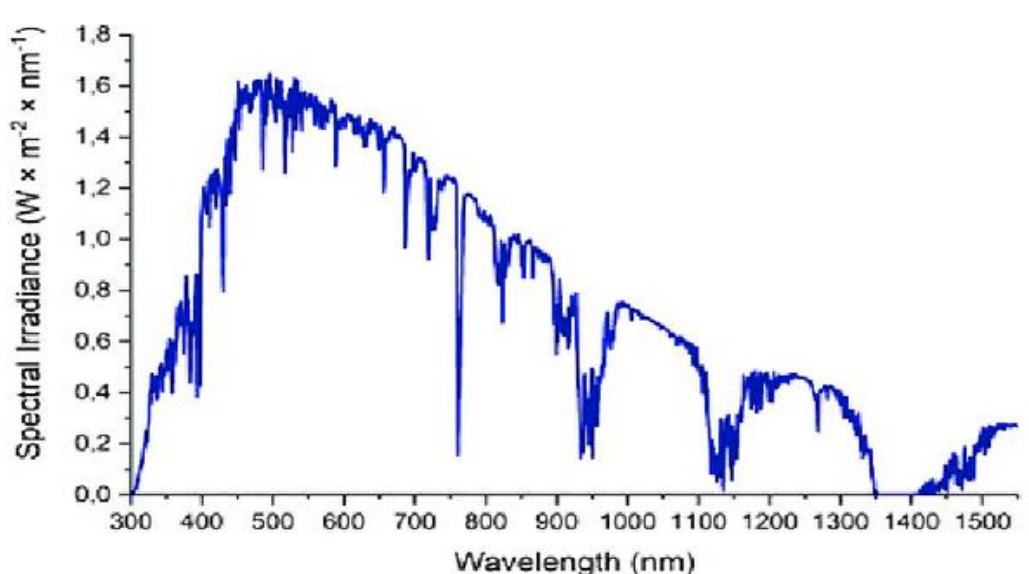


Figura 12: Espectro de irradiação da luz solar na superfície da terra

A produção de hidrogênio foi acompanhada com coleta de alíquotas de 1 mL da fase gasosa e injetadas no cromatógrafo com auxílio de uma bomba da marca Bühler de 12 V em intervalos de 1 h, durante as seis 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 fotocatalisador 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 o padrão de calibração a 5% diluído em argônio, levando-se em conta o fator de diluição de injeções sucessivas, o volume gasoso, onde o hidrogênio se acumula, obtido a partir da subtração do volume total do reator (170 mL) pelo volume que do líquido (80 mL) e o volume molar nas CATP (22,4 L), conforme a equação 4.

$$nH_2 = \left(\frac{\text{Pico } H_2 \times 0,05}{\text{Pico padrão} \times \text{Fator de diluição}} \right) \times \left(\frac{\text{Volume gasoso}}{22,4 \text{ L}} \right) \quad (4)$$

5 Resultados e discussão

5.1 Análise de difração de raios X (DRX)

Todos os materiais obtidos foram submetidos à análise de difração de raios X e os padrões de difração comparados com os relatados na literatura. Os difratogramas das Figuras 13 e 14 apresentam os picos característicos associados ao PCN. O pico centrado em $13,1^\circ$ para as amostras antes da esfoliação térmica (Figura 13) e o pico centrado em $12,9^\circ$ para as amostras termicamente esfoliadas (Figura 14) são referentes à repetição das unidades de heptazina (C_6N_7) no plano cujo espaçamento é de $6,91 \text{ \AA}$ e refere-se à face (100) do sólido. O deslocamento de pico para ângulos menores indica um afastamento dos planos cristalinos, o que corrobora o processo de esfoliação. Em $27,6^\circ$ e $27,7^\circ$ (Figuras 12 e 13, respectivamente) nota-se o pico mais acentuado, referente à face (002), relacionado ao empilhamento pseudo-grafítico π - π das unidades de heptazina, com espaçamento de $3,2 \text{ \AA}$ (Banarjee et al, 2020).

Os difratogramas comprovam a obtenção de nitreto de carbono polimérico a partir da calcinação da tioureia e também mostram que a introdução de enxofre no material não alterou suas unidades de repetição, de forma que seus picos são quase idênticos às referências da literatura (Monteiro, 2019; Lv et al, 2020; Zhao et al, 2021) consultadas tanto para o PCN, como para o SPCN.

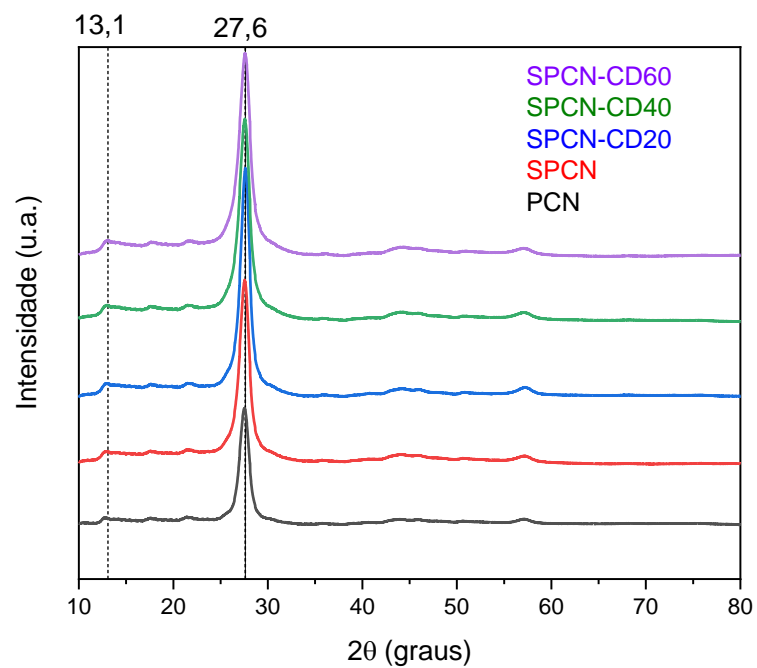


Figura 13: Difratogramas de raios X das amostras precursoras

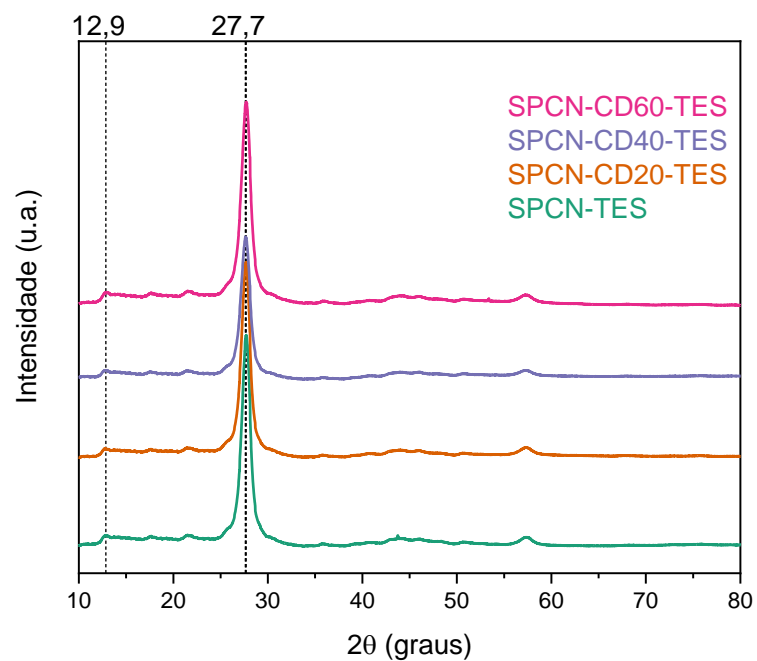


Figura 14: Difratograma das amostras termicamente esfoliadas

5.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho das amostras revelam algumas bandas características de grupos funcionais no PCN. Particularmente, com variação no grau de intensidade é possível perceber bandas de intensidade fraca-média na região entre 3600-3200, características do estiramento de grupos amina, demarcados nas Figuras 15 e 16. Além disso, uma série de bandas entre 1200-1600 cm^{-1} são indicadores da presença de ligação carbono aromático – nitrogênio, característica dos anéis que compõem o PCN e do estiramento de heterociclos com a ligação C-N. Por fim, todas as amostras apresentam a banda do modo de vibração torcida fora do plano característica da molécula de heptazina em cerca de 810 cm^{-1} . Algumas amostras apresentaram banda em cerca de 2350 cm^{-1} , característica da presença de CO_2 na preparação das amostras (Lopes e Fascio, 2004; Hong et al, 2012; Lv et al, 2020, Hong et al, 2019).

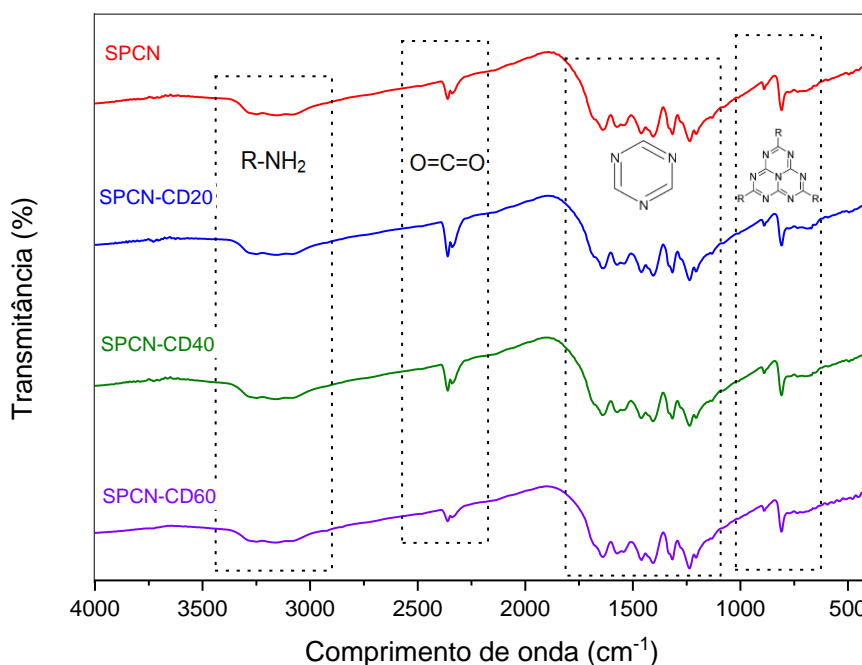


Figura 15: Espectros de infravermelho dos precursores

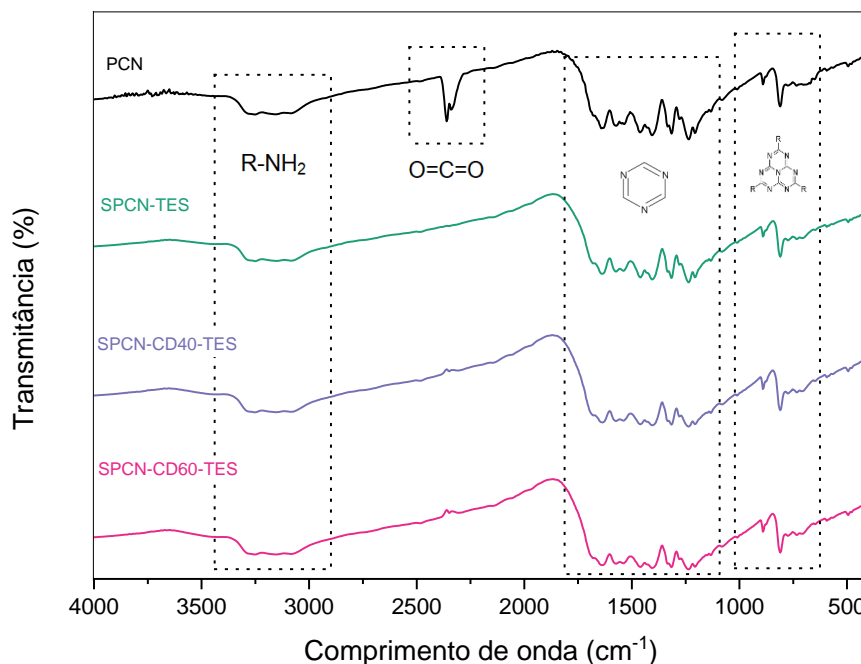


Figura 16: Espectros de infravermelho das amostras termicamente esfoliadas

5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos materiais preparados antes e após esfoliação foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 17 estão apresentadas as micrografias de materiais selecionados produzidos ao longo deste trabalho. Em (a) e (b) estão representadas imagens do PCN precursor SPCN-CD40, em seguida, (c) e (d) mostram este material após a esfoliação.

As imagens (a) e (b) demonstram estruturas mais compactas no material precursor, o que indica área superficial e porosidade reduzidas. Por outro lado, as amostras (c) e (d) tem perfil mais lamelar com diversas reentrâncias e acessos nos aglomerados registrados. Esta diferença está associada ao processo de esfoliação térmica.

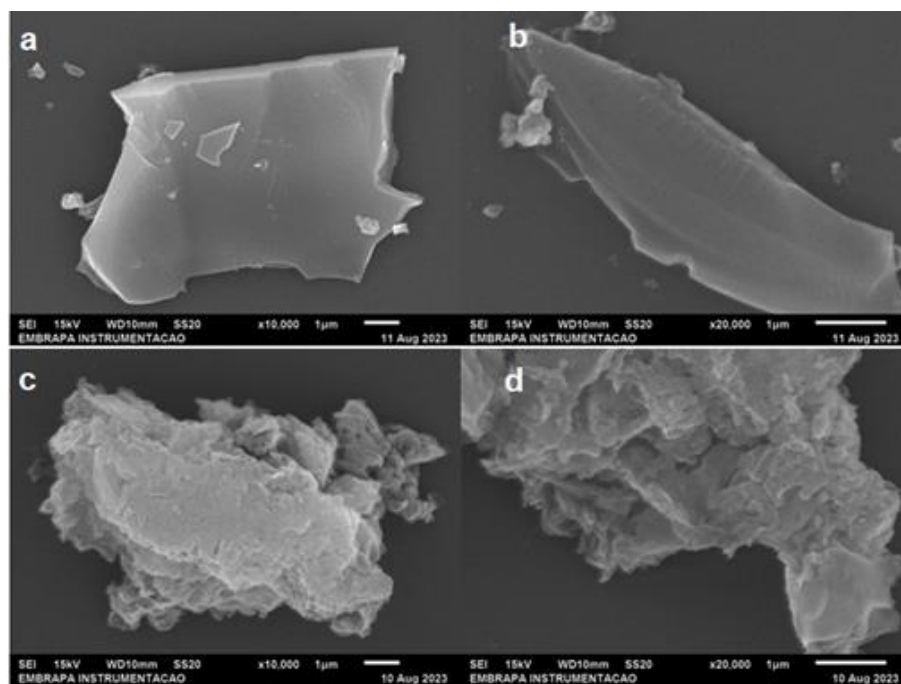


Figura 17: Micrografias obtidas por MEV da amostra SPCN-CD40 (a) e (b), SPCN-CD40-TES (c) e (d)

5.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para obter mais detalhes acerca da morfologia dos materiais preparados e identificar a formação dos pontos quânticos de carbono foi realizada análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET). A Figura 18 exibe um painel contendo micrografias da amostra SPCN-CD60-TES obtidas em sucessivos graus de aproximação. As estruturas pretas semiesféricas de tamanho inferior a 10 nm, distribuídas de forma homogênea sobre as nanofolhas de SPCN é evidência da presença de PQC sintetizados *in situ* a partir da carbonização em ambiente redutor do ácido cítrico (Qu et al, 2018; Wang et al, 2018).

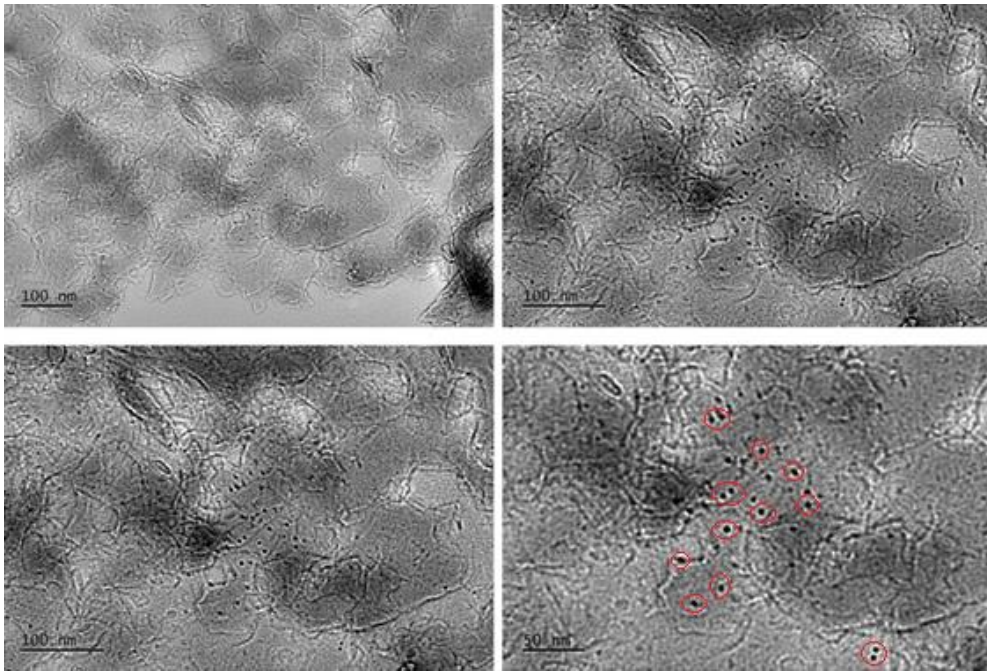


Figura 18: Micrografias obtidas por MET do material SPCN-CD60-TES. Alguns PQC estão marcados em vermelho na última imagem do painel

Com o intuito de verificar se estas nanoestruturas são de fato carbono grafítico, conduziu-se uma análise de difração eletrônica de área selecionada (SAED) para obter informações acerca dos planos cristalinos dos supostos PQC. Na Figura 19 os anéis de difração obtidos das nanoestruturas na última imagem do painel acima são consistentes com a estrutura cristalina do carbono grafite e correspondem às famílias de planos do carbono $\{hkl\}$ no espaço recíproco: $\{002\}$, $\{004\}$ e $\{006\}$ cujas distâncias interplanares médias medidas a partir do inverso das distâncias nesse espaço são respectivamente 0,32 nm, 0,2 nm e 0,11 nm.



Figura 19: Difração eletrônica de área selecionada dos PQC da amostra

A distribuição populacional do diâmetro dos PQC foi estimada a partir de contraste de cor usando como base a imagem da esquerda da Figura 20 obtida do material SPCN-CD60-TES. Com o histograma, foi possível estimar esta medida em 4,8 nm, embora fique evidente que a variância dessa medida foi alta, indicando que o método utilizado na produção do compósito SPCN-PQC leva a uma diversidade maior de tamanho de partícula do que a literatura (Qu et al, 2018). Além disso, o *insert* na imagem de outra região da amostra confirma o diâmetro médio encontrado na distribuição indicada no histograma para os pontos quânticos de carbono.

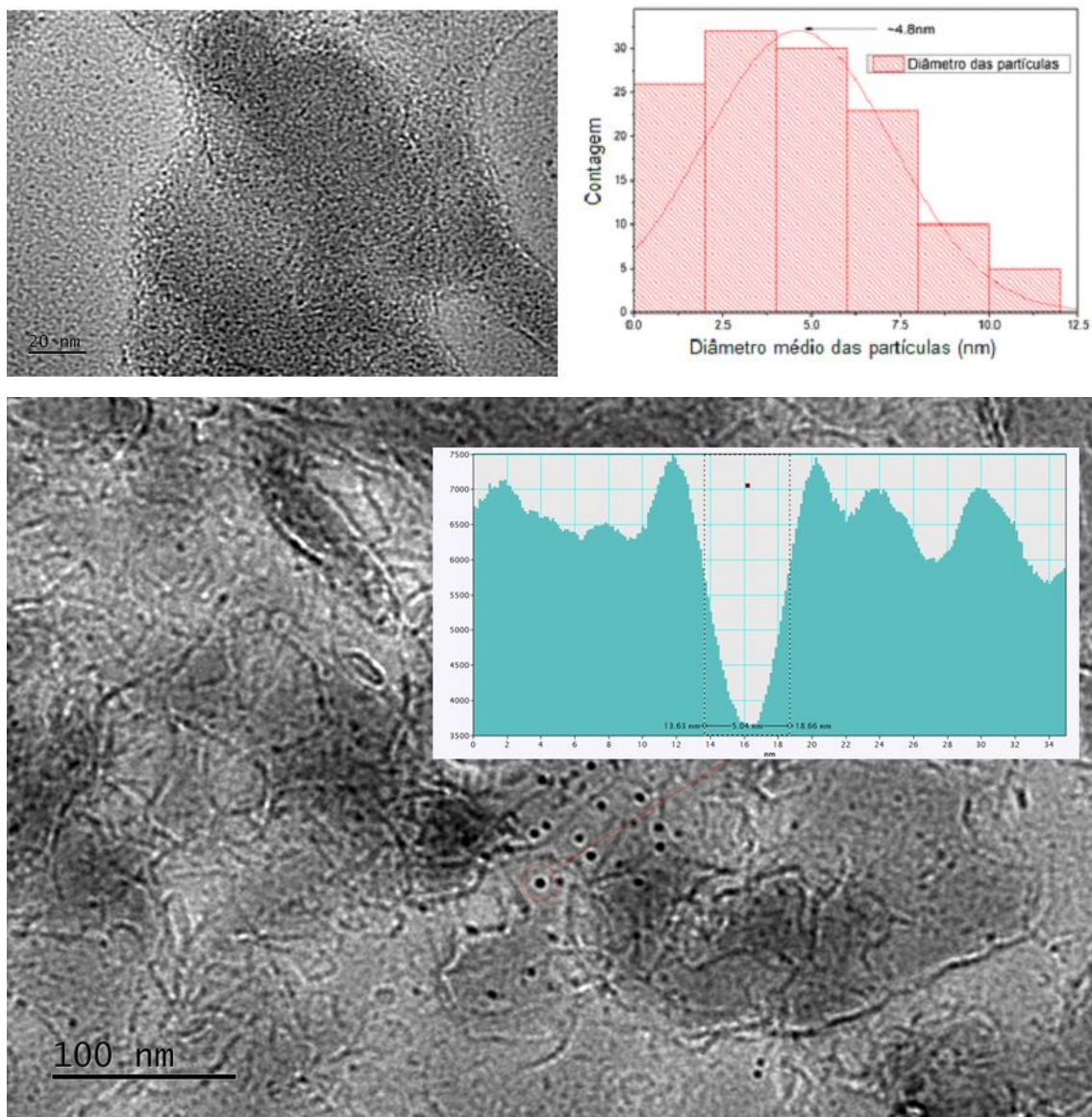


Figura 20: Histograma com distribuição populacional por diâmetro dos PQC sobre a amostra SPCN-CD60-TES

Pela primeira vez a carbonização *in situ* ocorreu usando a tioureia como precursora do SPCN. A importância dessa síntese reside no fato de que a presença de enxofre na estrutura do PCN derivado da tioureia aumenta a capacidade desse material em absorver luz visível e realizar a produção fotocatalítica de H_2 (Monteiro et al, 2020). Combinando esta característica à presença dos PQC, que aumentam a separação de cargas, a absorção de luz visível e a produção fotocatalítica de H_2 no PCN (Wang et al, 2018), obtêm-se um material aperfeiçoado por dois atributos distintos, ainda mais apto para a aplicação fotocatalítica.

5.5 Análise de área superficial e volume de poros por adsorção de nitrogênio

A análise de área superficial e volume de poros foi realizada nos materiais obtidos para verificar as alterações texturais decorrentes do tratamento de esfoliação térmica, particularmente o aumento da área superficial e o volume de poros dos sólidos poliméricos. Na Tabela 3 estão descritos os resultados de área superficial obtidas pelo método BET, bem como os volumes de poros de amostras selecionadas.

Tabela 1: Resultados do ensaio de fisissorção de N₂

Amostra	Área Superficial (BET) m² g⁻¹	Volume de poros cm³ g⁻¹
PCN	74,81	0,254
SPCN	27,52	0,135
SPCN-CD20	25,35	0,098
SPCN-CD40	34,51	0,183
SPCN-TES	91,98	0,224
SPCN-CD40-TES	115,78	0,334

Os resultados da análise de fisissorção de N₂ demonstram que o tratamento de esfoliação térmica expandiu em mais de três vezes a área superficial dos materiais, como pode-se observar entre os pares SPCN-CD40 e SPCN-CD40-TES. Houve também um aumento substancial do volume dos poros dos materiais, como pode ser observado entre os pares SPCN e SPCN-TES em que o volume dos poros passa de 0,135 cm³ g⁻¹ para 0,224 cm³ g⁻¹. Em comparação com a literatura que inspirou esta etapa, os valores de área superficial obtidos depois da esfoliação térmica estão baixos, visto que se alcançou no trabalho referência a marca de 226,9 m².g⁻¹ (Lv et al, 2020). Isso se explica pela quantidade do material precursor usada na esfoliação. Na etapa de esfoliação térmica conduzida por Lv e sua equipe, foi usada uma massa de 300 mg de SPCN, contra 500 mg usada neste trabalho. Essa diferença acaba

refletida na área final dos materiais obtidos. O PCN apresenta um valor destoante porque foi preparado usando a ureia como precursora. A literatura relata que nitreto de carbono produzido a partir da tioureia apresenta área superficial menor que sua contraparte produzida a partir da ureia, o que justifica a etapa de esfoliação térmica no SPCN (Monteiro et al, 2019)

5.6 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

A espectroscopia de reflectância difusa (DRS) foi utilizada para avaliar o perfil de absorção de luz ultravioleta e visível e para determinar o *band gap* de cada amostra, a partir da teoria de Kubelka-Munk. A energia de *band gap* do PCN é a diferença energética que existe entre o limiar do HOMO e o limiar do LUMO. Essa diferença é determinante no estudo de fotocatalisadores semicondutores porque ela determina que porção do espectro luminoso pode ser absorvida pelo material para possibilitar reações redox em sua superfície. Quanto maior a energia de *band gap*, mais energético o deve ser o fóton para permitir a transição eletrônica, o que restringe a quantidade de luz solar que pode ser utilizada na produção de H₂ para comprimentos de onda mais curtos, próximos à luz ultravioleta.

A análise permitiu comparar os seguintes efeitos na absorção luminosa; incorporação do enxofre no PCN, a presença dos PQC na superfície do SPCN e a esfoliação térmica.

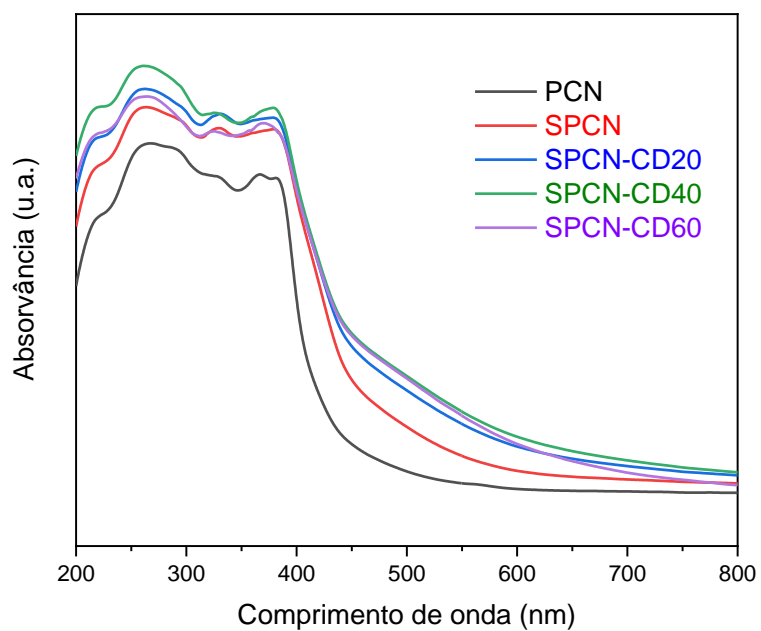


Figura 21: Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras precursoras

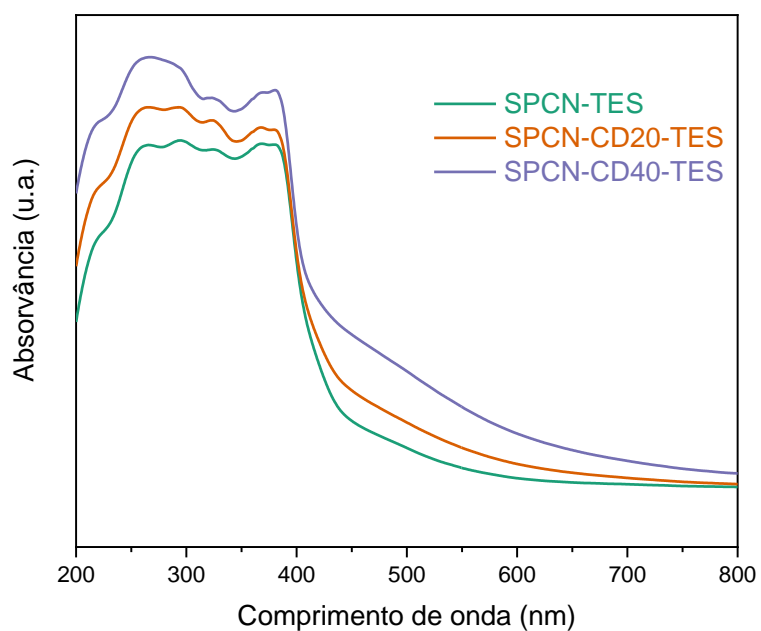


Figura 22: Espectros de absorção na região do UV-Vis dos materiais esfoliados termicamente

As Figuras 21 e 22 apresentam os espectros de absorção na região do UV-vis dos materiais obtidos antes e após esfoliação térmica. O perfil dos espectros mostra uma clara tendência de aumento de absorvância e alargamento da faixa de absorção, se estendendo para comprimentos de onda maiores. As alterações no perfil de absorção podem ser atribuídas à, primeiramente, dopagem com enxofre no material, como se percebe na Figura 21 em relação ao par PCN-SPCN, e em segundo lugar ao aumento da adição de ácido cítrico. A mesma tendência também é observada entre os materiais esfoliados termicamente apresentados na Figura 22. A exceção foi a amostra SPCN-CD60 que teve perfil muito semelhante à amostra SPCN-CD40.

O aumento de absorção de luz visível causada pela presença do enxofre no polímero ocorre porque este átomo, que substitui predominantemente o nitrogênio na estrutura da heptazina, introduz estados semipopulados do subnível 3p na estrutura eletrônica do material que interagem com os elétrons 2p do carbono e nitrogênio, aumentando o grau de hibridização e a quantidade de elétrons na rede π conjugada. Isso alarga a banda de valência e encurta o *band-gap* do sólido, tornando-o mais sensível à luz visível. (Liu et al, 2010; Monteiro, 2020).

Entre as amostras dopadas com enxofre há uma gradação que está relacionada ao aumento da quantidade de PQC devido ao aumento da quantidade de precursor acrescentado à tioureia na síntese do SPCN, padrão que se verifica em outros trabalhos semelhantes (Qu et al, 2018; Wang et al, 2018). Este padrão também se verifica entre as amostras esfoliadas termicamente, o que indica que os PQC não são eliminados pela esfoliação térmica. O incremento na quantidade de PQC ocorre em maior absorção de luz visível porque estes nanomateriais conseguem absorver fótons de energia menor que o *band gap* do material inalterado. Os PQC também estão associados ao efeito de ultraconversão, que ocorre quando absorvem fótons de baixa energia e reemitem fótons de alta energia (Li et al, 2010; Liu et al, 2015).

As energias de *band gap* foram determinadas pelo método geométrico através da construção dos gráficos Tauc, representados nas Figuras 23 e 24. Para materiais que apresentam transição indireta de *band gap*, como o nitrato de carbono polimérico, a ordenada e a abscissa de cada

gráfico são respectivamente, E (eV) e $(h\nu)^{1/2}$, onde E é a energia do fóton calculada a partir dos valores de comprimento de onda da radiação emitida pelo aparelho (λ), da velocidade da luz (c) e da constante de Planck (h) aplicada à equação de Planck (Equação 5). No eixo y tem-se a intensidade de absorção (I), a constante já mencionada (h) e a frequência da radiação incidente (ν). A energia de *band gap* é obtida pela extrapolação da região linear dos gráficos obtidos até o ponto de interseção com o eixo da abscissa, correspondente ao *band gap* óptico do material.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (5)$$

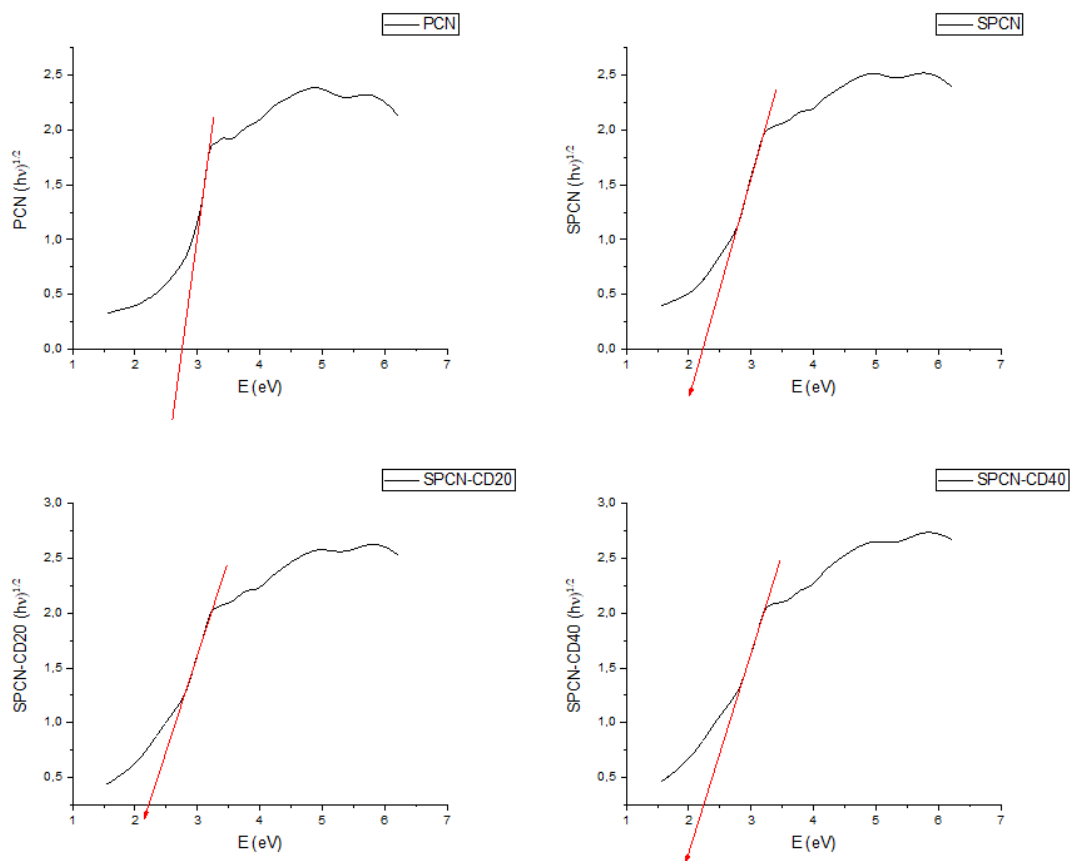


Figura 23: Gráfico Tauc das amostras precursoras

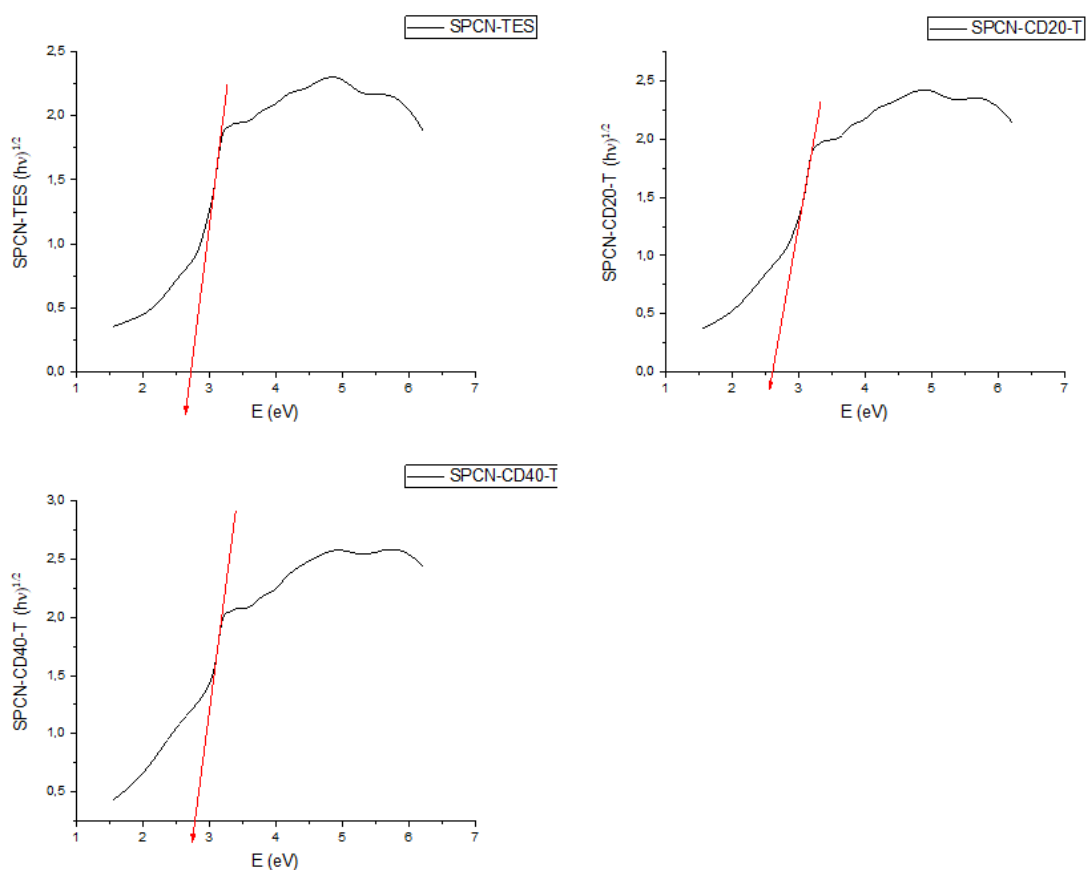


Figura 24: Gráficos Tauc das amostras esfoliadas

Os valores do *band gap* foram ordenados na tabela 4. As amostras precursoras apresentaram valores de *band gap* bem próximos, independentemente da quantidade de ácido cítrico adicionada ao precursor, o que indica que os PQC não influenciam os limiares HOMO-LUMO do material. O mesmo ocorre entre as amostras esfoliadas termicamente.

Tabela 2: Valor do *band-gap* dos materiais obtidos

Band-gap (eV)	Material
2,74	PCN
2,21	SPCN
2,21	SPCN-CD20
2,23	SPCN-CD40
2,73	SPCN-TES
2,62	SPCN-CD20-TES
2,79	SPCN-CD40-TES

As amostras esfoliadas termicamente possuem energias de *band gap* maiores do que as amostras precursoras, o que se explica pelo efeito de confinamento quântico. Conforme o tamanho das partículas é reduzida, a quantidade de orbitais moleculares que compõem o par HOMO-LUMO do material diminui, provocando o seu afastamento. Os valores encontrados aqui revelam que há pouca influência da presença de pontos quânticos no valor do *band-gap* (Monteiro et al, 2020; Lv et al 2020). As amostras de SPCN tem valor menor que as fontes consultadas, enquanto que a de PCN tem valor semelhante ao encontrado na literatura. As amostras termicamente esfoliadas de SPCN apresentam valores semelhantes ao PCN, trazendo outra evidência do processo de esfoliação.

A Figura 25 evidencia a relação complexa que se desenha após a esfoliação térmica de um material com certa quantidade de PQC fotossensíveis. A esfoliação térmica, enquanto aumenta a área superficial, melhorando as propriedades fotocatalíticas, nomeadamente reatividade e rendimento quântico, também alarga o *band-gap* por gerar o efeito de confinamento quântico resultante da diminuição do tamanho das partículas, o que diminui a faixa do espectro luminoso que pode ser aproveitada pelo material. No entanto, por não eliminar os PQC existentes no material precursor, aumenta a sua concentração no material esfoliado por reduzir em quase três vezes a massa do material de partida, levando em consideração que o rendimento desse processo é de 34%. Esse incremento na concentração dos

PQC faz com que o efeito de confinamento quântico tenha menos intensidade no alargamento do *band-gap* no par SPCN-CD40:SPCN-CD40-TES, do que no par SPCN:SPCN-TES, como pode ser visto em contraste na Figura 26.

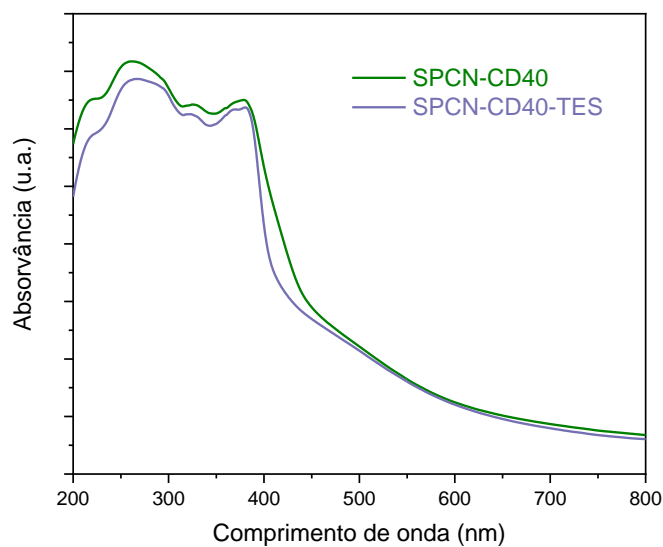


Figura 25: Comparação entre os espectros do SPCN-CD40 e o SPCN-CD40-TES

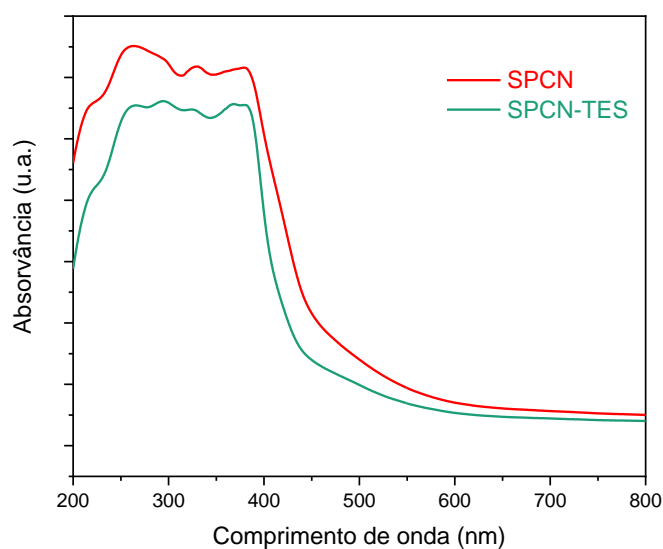


Figura 26: Comparação entre os espectros do SPCN e do SPCN-TES

5.7 Testes fotocatalíticos

As amostras termicamente esfoliadas que apresentam maior área superficial foram submetidas a testes fotocatalíticos, conforme descritos na seção de materiais e métodos. A quantidade de H₂ produzida a cada hora foi determinada por cromatografia gasosa. Após o teste fotocatalítico, o fotocatalisador foi recolhido, lavado e seco para testes e análises posteriores.

Na Figura 27 é apresentado o perfil de produção de H₂ de cada um dos materiais testados. O material que teve adição de apenas 20 mg de ácido cítrico na etapa de preparação do precursor teve produção de H₂ muito semelhante ao material que não teve adição alguma. Conforme a quantidade de ácido cítrico foi incrementada, a quantidade de gás H₂ produzida aumentou, o que corrobora o efeito da absorção de luz visível aumentada pela presença de mais PQC. O fotocatalisador testado que obteve o melhor desempenho foi o SPCN-CD60-TES, que produziu 694 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ do gás H₂ continuamente por seis horas.

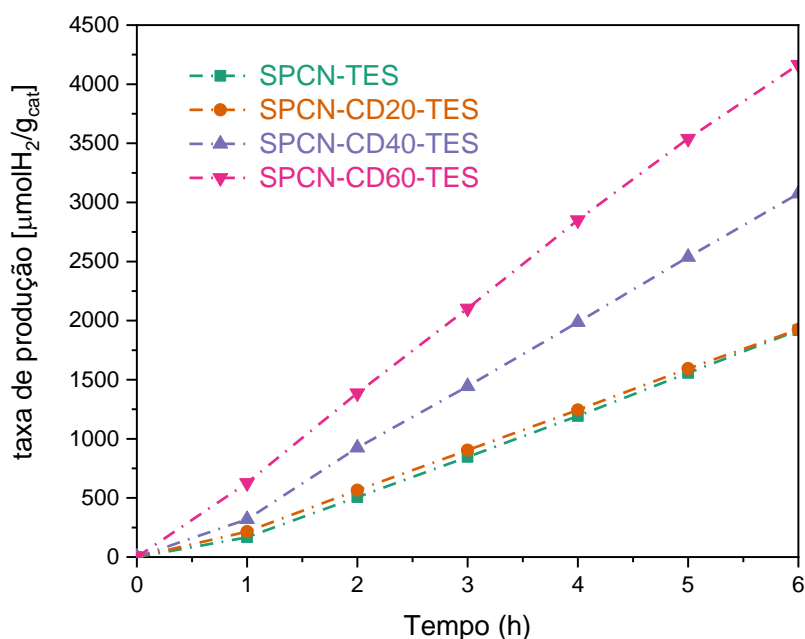


Figura 27 Perfil de produção de hidrogênio dos materiais termicamente esfoliados

Tabela 3: Produção fotocatalítica de H₂

MATERIAL	TAXA DE PRODUÇÃO DE H ₂ (µmol h ⁻¹ g ⁻¹)
SPCN-TES	319
SPCN-CD20-TES	320
SPCN-CD40-TES	512
SPCN-CD60-TES	694

Na Figura 28 são exibidas as curvas cinéticas de produção de H₂ de três ciclos sucessivos da amostra SPCN-CD40-TES. Embora seja percebida uma pequena queda na atividade fotocatalítica após o primeiro ciclo, a produção se mantém constante o que sugere que a queda na taxa de produção observada se deva à perda de parte do material semiconductor, principalmente o de menor granulometria, entre um ciclo e outro, no qual o material é lavado três vezes com água ultrapura e seco em estufa a 70°C. Pode-se concluir que não há perda significativa de atividade depois dos três ciclos e que a taxa de produção fotocatalítica de H₂ possivelmente pode ser incrementada se mais ácido cítrico for adicionada aos precursores.

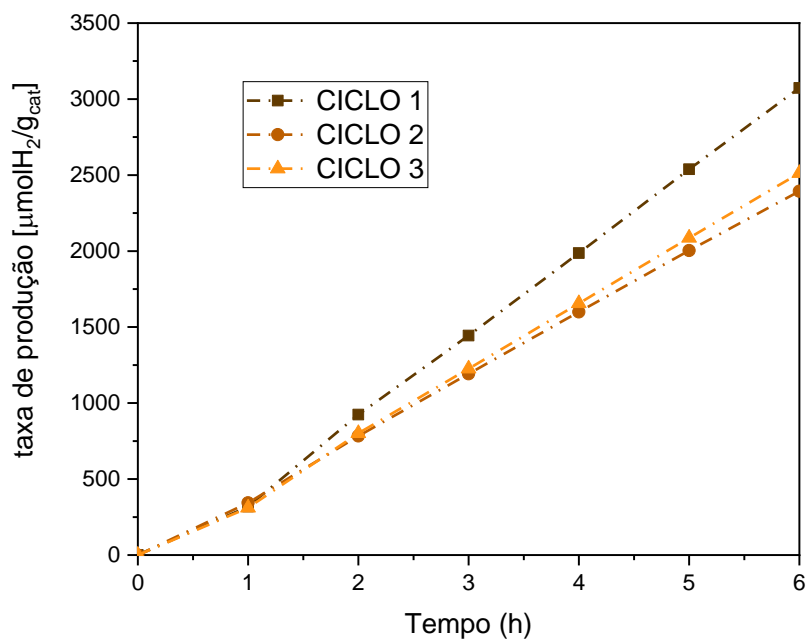


Figura 28 Ciclos fotocatalíticos sucessivos do material SPCN-CD40-TES

Para avaliar possíveis alterações na morfologia dos fotocatalisadores após os testes fotocatalíticos, uma amostra do material SPCN-CD40-TES pós teste foi submetida à análise de MEV e MET (Figura 29). Os resultados indicam que a estrutura morfológica do material é preservada. A imagem do MEV a esquerda (a) apresenta o mesmo perfil esfoliado das amostras antes dos testes fotocatalíticos, enquanto a imagem da microscopia eletrônica de transmissão (b) demonstra os pontos quânticos sob a superfície do material, indicando que eles permanecem na estrutura.

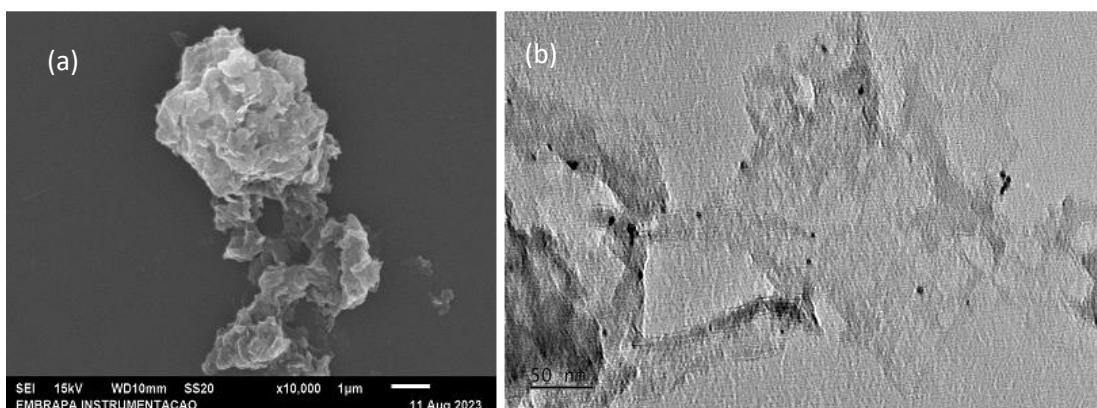


Figura 29: Micrografias obtidas por MEV (a) e MET (b) do material SPCN-CD40-TES-1%Pt (pós-teste)

Na tabela abaixo, o melhor resultado desse trabalho até então é comparado com outros trabalhos disponíveis na literatura.

Quadro 3: Comparação da taxa de produção de H₂ com a literatura

Fotocatalisador/Teor de platina	Reagente de Sacrifício	Lâmpada	Taxa de evolução de H ₂ (μmol h ⁻¹ g ⁻¹)	Referência
SPCN-CD60-TES/1%	TEOA (10%)	Simulador solar 160 W	694	Este trabalho
C ₃ N ₄ -CD0.5 / 3%	TEOA (20%)	Lâmpada Xe 300 W	2340	Wang et al, 2018
C ₃ N ₄ dopado com óxido de grafeno e enxofre/ 1%	TEOA (10%)	Lâmpada Xe 150 W	1250	Tian et al, 2018
PCN dopado com enxofre /0,5%	EDTA (0,04 mol L ⁻¹)	Lâmpada Hg-Xe 500 W	214,75	Monteiro et al, 2019
PCN com PQC <i>in situ</i>	Não há	Lâmpada Xe 300 W	0,5	Qu et al, 2018

Percebe-se que o material produzido neste trabalho obteve uma taxa de produção menor que parte dos trabalhos apresentados, usando, no entanto, condições mais brandas. No trabalho de Wang e colaboradores, por exemplo, usou-se 3% de platina, 20% de reagente de sacrifício e uma lâmpada de 300

W, contra apenas 1% de Pt, 10% de reagente de sacrifício e uma lâmpada de 160 W neste trabalho. O melhor material do trabalho de Tian et al produziu quase o dobro da quantidade de H₂ que o material mais ativo desse trabalho com maior teor de PQC em condições semelhantes, no entanto, deve-se ressaltar que esse trabalho ainda não encontrou um ponto ótimo de produção de H₂ em relação à quantidade de PQC, o que indica um dos próximos passos da nossa pesquisa que é sintetizar e testar materiais com maiores teores de PQC.

O trabalho de Qu et al, apesar da baixa produção fotocatalítica, foi realizada sem o auxílio de platina como cocatalisador e reagente de sacrifício, com evolução estequiométrica de O₂. Este trabalho aponta outro norte a se seguir em futuros testes, conforme se encontre o ponto ótimo de teor de PQC, de acordo com o que foi dito no parágrafo anterior.

6 Conclusão

Neste trabalho foram obtidas diferentes amostras de nitreto de carbono polimérico dopado com enxofre a partir da policondensação térmica da tiourea com diferentes quantidades de pontos quânticos de carbono (PQC) quando ácido cítrico foi acrescentado ao material de partida. Os materiais derivados também foram obtidos através da esfoliação térmica destes precursores.

A análise de difração de raios X comprovou a formação de SPCN, particularmente através dos picos característicos relacionados às unidades de repetição da tri-s-triazina no plano 100 e do empilhamento pseudo-grafítico na direção 002. As micrografias obtidas atestaram o efeito de esfoliação dos materiais precursores e indicaram visualmente a presença de pontos quânticos de carbono. Análises de SAED das micrografias obtidas da microscopia eletrônica de transmissão comprovaram a presença de grafite nas estruturas atribuídas como PQC.

Os espectros obtidos a partir da espectroscopia de absorção na região do infravermelho revelaram bandas que atestaram a presença de grupos amina, anéis aromáticos com nitrogênio e as unidades de tri-s-triazina, reafirmando a identidade do material obtido. A análise de área superficial e volume de poros revelou que há um grande aumento na área superficial das amostras após a etapa de esfoliação térmica, efeito que beneficia as reações fotocatalíticas e influencia na absorção de luz do material.

A espectroscopia de reflectância difusa mostrou que as amostras absorvem mais luz visível quando possuem PQC oriundos do ácido cítrico em sua superfície e que o incremento na quantidade dessas nanopartículas compensa o efeito de *blue-shift* causado pela esfoliação térmica. Essas características culminam no aumento da produção de H₂ dos materiais que foram sintetizados com ácido cítrico. Os testes fotocatalíticos demonstram que os materiais obtidos através da rota desenvolvida aqui são estáveis por pelo menos três ciclos de 6 horas sem nenhuma desativação fotocatalítica aparente e que, possivelmente, ainda não foi descoberto o ponto máximo de produção

de H₂, o que sugere que novos materiais com mais ácido cítrico devem ser produzidos e testados para que este objetivo seja alcançado.

Em suma, produzimos pela primeira vez nitreto de carbono polimérico dopado com enxofre e com PQC produzido *in situ* e o material esfoliado oriundo desse precursor mostrou capacidade de produzir mais H₂ através da fotocatalise do que sua contraparte inalterada. O material produzido demonstrou estabilidade na produção solar de H₂ e estudos posteriores almejando a otimização do material podem aumentar tal produção.

7 Referências bibliográficas

Al, Lin et al. Efficient combination of g-C₃N₄ and CDs for enhanced photocatalytic performance: A review of synthesis, strategies, and applications. *Small*, v. 17, n. 48, p. 2007523, 2021.

Banerjee, T., Podjaski, F., Kröger, J., Biswal, B.P. and Lotsch, B.V., 2021. Polymer photocatalysts for solar-to-chemical energy conversion. *Nature Reviews Materials*, 6(2), pp.168-190.

Chen, S., Takata, T. and Domen, K., 2017. Particulate photocatalysts for overall water splitting. *Nature Reviews Materials*, 2(10), pp.1-17.

Domen, K., Naito, S., Soma, M., Onishi, T. and Tamaru, K., 1980. Photocatalytic decomposition of water vapour on an NiO–SrTiO₃ catalyst. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (12), pp.543-544.

Empresa de pesquisa energética, 2022. **Matriz Energética e Elétrica**. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: 12 fev. 2023

Fujishima, A. and Honda, K., 1971. Electrochemical evidence for the mechanism of the primary stage of photosynthesis. *Bulletin of the chemical society of Japan*, 44(4), pp.1148-1150.

García de Arquer, F.P., Dinh, C.T., Ozden, A., Wicks, J., McCallum, C., Kirmani, A.R., Nam, D.H., Gabardo, C., Seifitokaldani, A., Wang, X. and Li, Y.C., 2020. CO₂ electrolysis to multicarbon products at activities greater than 1 A cm⁻². *Science*, 367(6478), pp.661-666.

Halmann, M., 1978. Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells. *Nature*, 275(5676), pp.115-116.

Hemminger, J.C., Carr, R. and Somorjai, G.A., 1978. The photoassisted reaction of gaseous water and carbon dioxide adsorbed on the SrTiO₃ (111) crystal face to form methane. *Chemical Physics Letters*, 57(1), pp.100-104.

Heidt, L.J., 1951, July. Non-biological photosynthesis. In *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* (Vol. 79, No. 4, pp. 228-235). American Academy of Arts & Sciences.

HONG, Jindui et al. Mesoporous carbon nitride with in situ sulfur doping for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 30, p. 15006-15012, 2012.

HONG, Yuanzhi et al. A direct one-step synthesis of ultrathin g-C₃N₄ nanosheets from thiourea for boosting solar photocatalytic H₂ evolution. **international journal of hydrogen energy**, v. 44, n. 14, p. 7194-7204, 2019.

Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S. and Honda, K., 1979. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, 277(5698), pp.637-638.

LOPES, Wilson Araújo; FASCIO, Miguel. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química nova**, v. 27, p. 670-673, 2004.

LI, Haitao et al. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 49, n. 26, p. 4430-4434, 2010.

Lindsay, R. Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide. Climate.gov, 2023. Disponível em: <<https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>> . Acesso em: 12 fev. 2023.

LIU, Gang et al. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C₃N₄. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 33, p. 11642-11648, 2010.

Liu, J., Liu, Y., Liu, N., Han, Y., Zhang, X., Huang, H., Lifshitz, Y., Lee, S.T., Zhong, J. and Kang, Z., 2015. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway. *Science*, 347(6225), pp.970-974.

Lv, Haiqin et al. Synthesis of sulfur-doped 2D graphitic carbon nitride nanosheets for efficient photocatalytic degradation of phenol and hydrogen evolution. **ACS applied materials & interfaces**, v. 12, n. 11, p. 12656-12667, 2020.

Martins, C. R., Pereira, P. D. P., Lopes, W. A., & Andrade, J. D. (2003). Ciclos globais de carbono, nitrogênio e enxofre. *Cadernos temáticos de química nova na escola*, 5, 28-41.

MONTEIRO, Dalila S.; SILVA, Marcus Vinicius S.; SILVA, Luciana 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**, v. 31, p. 886-893, 2020.

Nishiyama, H., Yamada, T., Nakabayashi, M., Maehara, Y., Yamaguchi, M., Kuromiya, Y., Nagatsuma, Y., Tokudome, H., Akiyama, S., Watanabe, T. and Narushima, R., 2021. Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100-m² scale. *Nature*, 598(7880), pp.304-307.

Osterloh, F.E., 2017. Photocatalysis versus photosynthesis: A sensitivity analysis of devices for solar energy conversion and chemical transformations. *ACS Energy Letters*, 2(2), pp.445-453.

PAULING, Linus; STURDIVANT, J. H. The structure of cyameluric acid, hydromelonic acid and related substances. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 23, n. 12, p. 615-620, 1937.

QU, Dan et al. Peering into water splitting mechanism of g-C₃N₄-carbon dots metal-free photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 227, p. 418-424, 2018.

Rennert, Kevin, Frank Errickson, Brian C. Prest, Lisa Rennels, Richard G. Newell, William Pizer, Cora Kingdon et al. "Comprehensive evidence implies a higher social cost of CO₂." *Nature* 610, no. 7933 (2022): 687-692.

Sayama, K., Mukasa, K., Abe, R., Abe, Y. and Arakawa, H., 2001. Stoichiometric water splitting into H₂ and O₂ using a mixture of two different photocatalysts and an IO₃⁻/I⁻ shuttle redox mediator under visible light irradiation. *Chemical Communications*, (23), pp.2416-2417.

Sasaki, Y., Nemoto, H., Saito, K. and Kudo, A., 2009. Solar water splitting using powdered photocatalysts driven by Z-schematic interparticle electron transfer without an electron mediator. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(40), pp.17536-17542.

Schrauzer, G.N. and Guth, T.D., 1977. Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 99(22), pp.7189-7193.

Schröder, M., Kailasam, K., Borgmeyer, J., Neumann, M., Thomas, A., Schomäcker, R. and Schwarze, M., 2015. Hydrogen Evolution Reaction in a Large-Scale Reactor using a Carbon Nitride Photocatalyst under Natural Sunlight Irradiation. *Energy Technology*, 3(10), pp.1014-1017.

Shen, R., Liu, W., Ren, D., Xie, J. and Li, X., 2019. Co_{1.4}Ni_{0.6}P cocatalysts modified metallic carbon black/g-C₃N₄ nanosheet Schottky heterojunctions for active and durable photocatalytic H₂ production. *Applied Surface Science*, 466, pp.393-400.

Takata, T., Jiang, J., Sakata, Y., Nakabayashi, M., Shibata, N., Nandal, V., Seki, K., Hisatomi, T. and Domen, K., 2020. Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity. *Nature*, 581(7809), pp.411-414.

Teixeira, I.F., Barbosa, E.C., Tsang, S.C.E. and Camargo, P.H., 2018. Carbon nitrides and metal nanoparticles: from controlled synthesis to design principles for improved photocatalysis. *Chemical Society Reviews*, 47(20), pp.7783-7817.

TIAN, Huiwen; ZHANG, Xiaoying; BU, Yuyu. Sulfur-and carbon-codoped carbon nitride for photocatalytic hydrogen evolution performance improvement. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7346-7354, 2018.

Wang, Q., Li, Y., Hisatomi, T., Nakabayashi, M., Shibata, N., Kubota, J. and Domen, K., 2015. Z-scheme water splitting using particulate semiconductors immobilized onto metal layers for efficient electron relay. *Journal of Catalysis*, 328, pp.308-315.

WANG, Ke et al. In situ fabrication of CDs/g-C₃N₄ hybrids with enhanced interface connection via calcination of the precursors for photocatalytic H₂ evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 1, p. 91-99, 2018.

XU, Chenyu et al. Sulfur-doped graphitic carbon nitride decorated with graphene quantum dots for an efficient metal-free electrocatalyst. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 5, p. 1841-1846, 2015.

XU, Shiping et al. Introduction of porous structure via facile carbon-dot modulation: A feasible and promising approach for improving the photocatalytic capability of sulfur doped g-C₃N₄. **Catalysis Today**, v. 335, p. 502-510, 2019.

YU, Huijun et al. Smart utilization of carbon dots in semiconductor photocatalysis. **Advanced materials**, v. 28, n. 43, p. 9454-9477, 2016.

ZHANG, Guigang et al. Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 16, p. 8083-8091, 2012

ZHAO, Daming et al. Boron-doped nitrogen-deficient carbon nitride-based Z-scheme heterostructures for photocatalytic overall water splitting. **Nature Energy**, v. 6, n. 4, p. 388-397, 2021.