



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

LUCAS DA HORA RAMOS

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO NITRETO DE CARBONO
GRAFÍTICO EM ÁGUA**

FORTALEZA
2019

LUCAS DA HORA RAMOS

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO NITRETO DE CARBONO
GRAFÍTICO EM ÁGUA

Monografia apresentada ao Curso de Química
Bacharelado da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antoninho Valentini

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Federal do Ceará

Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

R144a Ramos, Lucas da Hora.

Avaliação da atividade fotocatalítica do nitreto de carbono grafítico na evolução de hidrogênio / Lucas da Hora Ramos. – 2019.

36 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, , Fortaleza, 2019. Orientação: Prof. Dr. Antoninho Valentini.

1. Fotocatálise. 2. Nitreto de Carbono Grafítico. 3. Produção de Hidrogênio. I. Título.

CDD

LUCAS DA HORA RAMOS

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO NITRETO DE CARBONO
GRAFÍTICO EM ÁGUA

Monografia apresentada ao Curso de Química
Bacharelado da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Química.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antoninho Valentini
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Msc. Francisco de Assis Rocha da Silva
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFCE)

Msc. Lucas Fonseca Bezerra
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A todos que compartilham este período
chamado vida comigo, muito amor e este
trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram para meu engrandecimento pessoal e de conhecimento, de qualquer natureza, durante este complicado e engrandecedor período de graduação.

“Amar e mudar as coisas me interessa mais.”

Belchior

RESUMO

Apesar de possuir uma produção industrial atual com considerável emissão de dióxido de carbono, o gás hidrogênio é uma boa alternativa para os combustíveis fósseis quando se trata de redução de emissão de dióxido de carbono, pois é possível produzi-lo a partir da oxidação da água utilizando fontes de energia limpa como a eólica ou a solar e sua queima gera água como produto. Neste trabalho, estudou-se o fotocatalisador nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄), que pode ser utilizado na produção de gás hidrogênio de forma livre de emissão de CO₂ utilizando luz visível como fonte de energia. Sintetizou-se este pelo método de calcinação da melamina em temperatura de 550 °C e fizeram-se modificações estruturais e composicionais como a funcionalização por acidificação e adição de prata, com posterior caracterização por espectroscopias UV-VIS, IR e de difração de raios-x, termogravimetria, análise térmica diferencial, além de ter se construído um sistema reacional para o acompanhamento da reação. Observou-se que a produção de H₂ só foi possível quando houve a presença de íons Ag⁺ no meio, enquanto na ausência destes a produção de H₂ não foi detectada.

Palavras-chave: Fotocatálise. Nitreto de Carbono Grafítico. Produção de Hidrogênio.

ABSTRACT

Despite having a current industrial production with considerable carbon dioxide emission, hydrogen gas is a good alternative for fossil fuels when it comes to reducing carbon dioxide emission, because it can be produced from water oxidation using clean energy sources such as wind or solar and burning it generates water as product. In this work, we studied the graphitic carbon nitride photocatalyst (g-C₃N₄), which can be used in the production of CO₂ emission-free hydrogen gas using visible light as a source of energy. This was synthesized by melamine calcination method at 550 °C and structural and compositional modifications were made such as functionalization by acidification and silver addition, with subsequent characterization by UV-VIS, IR and x-ray diffraction spectroscopy, thermogravimetry and differential thermal analysis, and a reaction system was built to monitor the reaction. It was observed that H₂ production was only possible when Ag⁺ ions were present in the medium, whereas in their absence H₂ production was not detected.

Keywords: Photocatalysis. Graphitic Carbon Nitride. Hydrogen Production.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura do g-C ₃ N ₄ com destaque na forma de triazina dos anéis	15
Figura 2	– Representação das bandas eletrônicas de um semiconductor com uma excitação eletrônica e formação do par elétron-vacância	17
Figura 3	– Modos vibracionais moleculares.....	19
Figura 4	– Foto e esquema de reator montado em funcionamento	24
Figura 5	– Espectros de excitação eletrônica do g-C ₃ N ₄ e do Ag ^b /g-C ₃ N ₄	25
Figura 6	– Espectro vibracional da melamina, do g-C ₃ N ₄ -H e do g-C ₃ N ₄	27
Figura 7	– Difratoograma de raios-x para o g-C ₃ N ₄	28
Figura 8	– Gráficos de termogravimetria e análise termodiferencial do g-C ₃ N ₄	29
Figura 9	– Gráficos de termogravimetria e análise termodiferencial da melamina.	29
Figura 10	– Espectro de transmitância da proveta utilizada na construção do reator.	30
Figura 11	– Cromatograma das misturas padrão de gases.	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Relação entre medida direta de comprimento de onda, medida indireta de comprimento de onda e energia de transição eletrônica correspondente para o g-C ₃ N ₄	26
Tabela 2	– Relação entre medida direta de comprimento de onda, medida indireta de comprimento de onda e energia de transição eletrônica correspondente para o Ag ^b /g-C ₃ N ₄	26
Tabela 3	– Integração dos picos no cromatograma do padrão.	31
Tabela 4	– Distância relativa dos picos do cromatograma na região C em relação ao pico 6.	31
Tabela 5	– Integração dos picos do H ₂ do O ₂ e do N ₂ dos gases no sistema fotocatalítico em períodos de tempo para a reação com o g-C ₃ N ₄	32
Tabela 6	– Integração dos picos do H ₂ do O ₂ e do N ₂ dos gases no sistema fotocatalítico em períodos de tempo para a reação com o Ag ^a /g-C ₃ N ₄	32
Tabela 7	– Integração dos picos do H ₂ do O ₂ e do N ₂ dos gases no sistema fotocatalítico em períodos de tempo para a reação com o Ag ^b /g-C ₃ N ₄	32
Tabela 8	– Integração dos picos do H ₂ do O ₂ e do N ₂ dos gases no sistema fotocatalítico em períodos de tempo para a reação com o g-C ₃ N ₄ -H.....	33
Tabela 9	– Integração dos picos do H ₂ do O ₂ e do N ₂ dos gases no sistema fotocatalítico em períodos de tempo para a reação com o Ag/g-C ₃ N ₄ -H....	33

SUMÁRIO

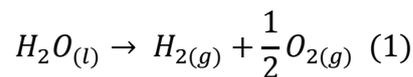
1.	INTRODUÇÃO	14
2.	OBJETIVOS	16
2.1.	Objetivo Geral	16
2.2.	Objetivos Específicos	16
3.	REFERÊNCIAL TEÓRICO	17
3.1.	Semicondutores	17
3.2.	Espectroscopia de excitação eletrônica	18
3.3.	Espectroscopia vibracional	18
3.4.	Espectroscopia de difração de raios-X	19
3.5.	Termogravimetria	20
3.6.	Análise termodiferencial	20
3.7.	Fotocatálise	20
3.8.	Cromatografia Gasosa	20
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1.	Síntese das amostras	22
4.1.1.	Síntese do g-C₃N₄	22
4.1.2.	Funcionalização do g-C₃N₄	22
4.1.3.	Síntese do Ag/g-C₃N₄	22
4.2.	Caracterização das amostras	22
4.2.1.	Espectroscopia de excitação eletrônica	23
4.2.2.	Espectroscopia vibracional	23
4.2.3.	Espectroscopia de difração de raios-x	23
4.2.4.	Análise termodiferencial e termogravimetria	23
4.3.	Avaliação da evolução de hidrogênio	23
4.3.1.	Montagem do reator	23
4.3.2.	Produção fotocatalítica de hidrogênio	24
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1.	Espectroscopia de excitação eletrônica	25
5.2.	Espectroscopia vibracional	26
5.3.	Espectroscopia de difração de raios-X	27
5.4.	Termogravimetria e Análise Termodiferencial	28

5.5.	Montagem do Reator	30
5.6.	Produção fotocatalítica de hidrogênio	30
6.	CONCLUSÃO	34
	REFERÊNCIAS	35

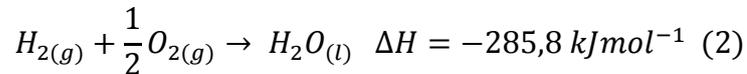
1. INTRODUÇÃO

A demanda por fontes energéticas livres de emissão de dióxido de carbono (CO₂) é uma questão urgente para a sociedade. Esta necessidade está baseada em estudos que mostram que o aumento da quantidade de CO₂ na atmosfera terrestre já foi causa relevante de grandes mudanças climáticas na história do nosso planeta (Fletcher *et al.*, 2008), e continua sendo apontado como responsável por mudanças climáticas na modernidade pós-revoluções industriais (Mercer, 1978).

O gás hidrogênio é um combustível com bom potencial para ser a grande alternativa energética livre de emissão de CO₂. Ele possui uma boa capacidade de armazenamento de energia, assim como os combustíveis fósseis, pode ser produzido a partir da eletrólise ou da decomposição fotocatalítica da água (Eq. 1).



A vantagem deste combustível é que sua queima gera água e energia como produto. (Eq. 2)



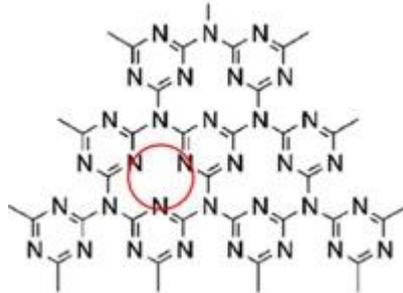
Entretanto, a produção mundial de H₂ ainda utiliza, quase integralmente, fontes fósseis. Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), 76% da produção mundial de hidrogênio puro vem do gás natural e quase todo o resto vem do carvão, tendo como consequência uma emissão de CO₂ anual equivalente à emissão total da Indonésia e do Reino Unido somadas (IEA, 2019).

Uma alternativa à produção atual de hidrogênio é a decomposição de água utilizando uma fonte energética como a elétrica, a eólica ou a solar. A energia solar pode ser aproveitada na fotocatalise para esta produção, mas ainda assim são necessários compostos para transformar a energia solar em energia química, os fotocatalisadores (Coronado *et al.*, 2013). O processo eletrolítico é muito custoso pois depende de alguma fonte de eletricidade, tornando o processo fotocatalítico mais desejável quando se busca fontes de energia renováveis.

O nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) é um composto característico por possuir uma resposta eletrônica à luz azul, com gap de energia de 2.7 eV ($\lambda \geq 459 \text{ nm}$) entre as bandas de valência e de condução, uma alta estabilidade estrutural, sendo resistente a calor e a ambientes altamente ácidos ou alcalinos e é sintetizado de forma simples por meio do tratamento térmico

de compostos abundantes na natureza e ricos em nitrogênio como a ureia ou a melamina (Wen *et al.*, 2017). Sua estrutura química está ilustrada na figura 1.

Figura 1: Estrutura do g-C₃N₄ com destaque na forma de triazina dos anéis.



FONTE: Adaptado da referência (Inagaki *et al.*, 2019).

Sua resposta eletrônica à luz azul é a principal propriedade que o torna um bom fotocatalisador, pois os elétrons excitados após a irradiação possuem potencial suficiente para promover a quebra da molécula de água. Entretanto, estes elétrons são rapidamente recombinados à sua situação inicial, o que o torna um composto de baixa reatividade.

Para um aproveitamento considerável da propriedade fotocatalítica se faz necessária a modificação estrutural ou composicional do g-C₃N₄, como a utilização de diferentes rotas sintéticas, com a formação de nanoestruturas, com a dopagem com heteroátomos, com a funcionalização em meio ácido ou com a formação de heterojunção com outros semicondutores (Wen *et al.*, 2017; Ye *et al.*, 2015).

Além do uso para produção de H₂, o g-C₃N₄ também pode ser utilizado para redução de CO₂, degradação de corantes e tratamento de águas residuais, por exemplo (He *et al.*, 2015; Lam, Sin e Mohamed, 2016; Ni *et al.*, 2007; Umar e Abdul Aziz, 2013; Yang *et al.*, 2019; Ye *et al.*, 2015).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Síntese de g-C₃N₄ grafítico a partir da melamina.

Teste da reação de produção fotocatalítica de H₂.

2.2. Objetivos Específicos

Caracterização de compostos obtidos.

Funcionalização do g-C₃N₄ em meio ácido (HNO₃).

Construção de reator prático para a produção fotocatalítica de H₂.

Emprego da prata como co-catalisador na reação de produção fotocatalítica de H₂.

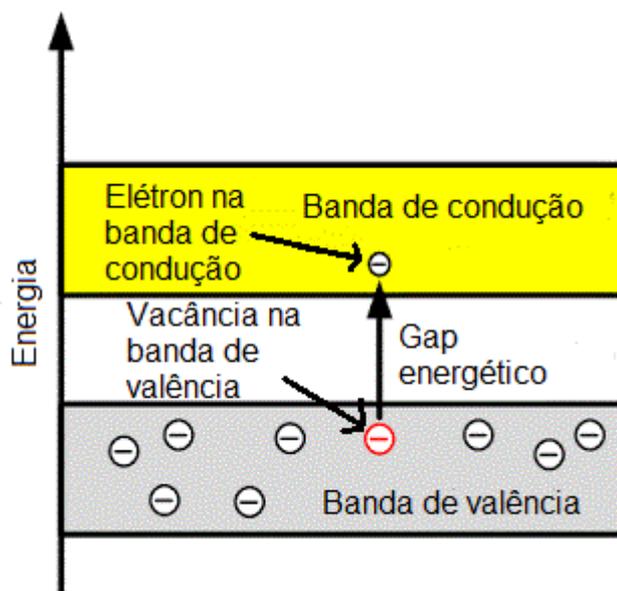
3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Semicondutores

Semicondutores são compostos ou materiais com propriedade característica em seus orbitais de fronteira. No espectro de excitação eletrônica de um semicondutor haverá um gap de energia de no máximo 4 eV, sendo esta transição eletrônica característica da transição de um elétron entre os orbitais HOMO e LUMO. Além disto, a sobreposição energética de vários orbitais de fronteira de vários átomos ou moléculas de um semicondutor levam à aproximação do somatório dos orbitais em bandas, de forma que os orbitais HOMO são aproximados na banda de valência e os orbitais LUMO são aproximados na banda de condução (Yu *et al*, 2010).

O processo de excitação eletrônica para a ativação da propriedade de condução destes materiais pode ocorrer, por exemplo, com energia térmica ou com radiação ionizante, formando uma configuração chamada Par Elétron-Vacância, como ilustrado na figura 2 a seguir. A vacância formada pelo elétron excitado possui propriedades reativas, assim como o próprio elétron excitado: a vacância deixada na banda de valência é um agente oxidante, enquanto o elétron excitado na banda de condução é um agente redutor (Umar e Abdul Aziz, 2013).

Figura 2: Representação das bandas eletrônicas de um semicondutor com uma excitação eletrônica e formação do par elétron-vacância.



FONTE: Adaptado de <<https://sharifengdiueee.blogspot.com/2018/11/difference-between-conductor.html>>, acesso em 30 de nov. de 2019.

3.2. Espectroscopia de excitação eletrônica

Espectroscopias são métodos analíticos onde se utiliza da interação da radiação eletromagnética com a matéria para avaliar propriedades desta. A depender do nível de energia da radiação, a interação com a matéria se dará de formas diferentes. No caso da interação com a radiação ultravioleta e visível, os elétrons recebem energia para transitar para níveis eletrônicos mais altos, de forma semelhante à ilustrada na figura 2. A detecção destas transições se dá em um espectrofotômetro. Este equipamento é dotado de uma fonte luminosa, a qual irá irradiar a amostra com o auxílio de um monocromador. A amostra é inserida em uma cubeta de material que não absorve esta luz e um detector irá calcular a diferença percentual entre a intensidade da luz emitida e a da luz detectada, tendo desta forma o parâmetro da transmitância percentual. Seguindo regras de seleção, como a de Spin, que afirma que transições eletrônicas com variação de spin são menos prováveis, ou a de Laporte, que afirma que transições eletrônicas entre orbitais de mesmo momento angular são menos prováveis, as transições tenderão a mostrar uma natureza probabilística, o que se reflete no espectro obtido. Se a transição seguir as regras de seleção, a transmitância será menor, enquanto se as regras forem quebradas, refletirá em menor probabilidade de ocorrência e maior transmitância registrada (Lancashire, 2000).

3.3. Espectroscopia vibracional

Diferente da espectroscopia de excitação eletrônica, a espectroscopia vibracional utiliza a interação da radiação infravermelha com a matéria, tendo como resposta as vibrações moleculares. Utilizando-se de aproximações de sistemas físicos, as ligações químicas dentro de moléculas podem ser vistas como sistemas massa-mola, onde os conjuntos de átomos ligados possuem uma frequência de vibração natural: quanto mais forte for a ligação, maior a frequência e quanto maior for a massa dos átomos envolvidos na vibração, menor a frequência desta vibração. Entretanto, apenas vibrações que alterem o momento de dipolo da molécula irão apresentar absorção de radiação na região do infravermelho, tendo em vista que estas não serão capazes de acoplar ao campo magnético da radiação incidente e, conseqüentemente, não sendo detectável neste método (Pavia, Lampman e Kriz Jr, 2008). Os modos vibracionais nas moléculas encontram-se ilustrados na figura 3.

Para obtenção do espectro, a amostra é posta em um espectrofotômetro com fonte de radiação infravermelha. A radiação é dividida perpendicularmente em dois feixes, então um se depara com um espelho fixo e outro com um espelho móvel, ambos sendo retornados ao divisor de feixes. Neste processo, o espelho móvel faz com que os feixes luminosos se reencontrem,

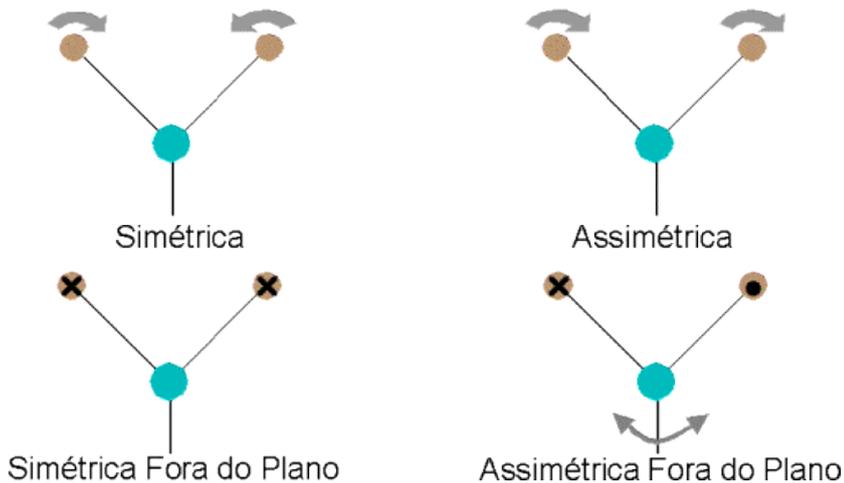
porém, gerando interferências positivas ou negativas com a variação de fase. O padrão de interferências formado é chamado de interferograma, e é este que é detectado pelo espectrofotômetro. Todos os comprimentos de onda são lidos ao mesmo tempo, o que permite que as leituras sejam muito rápidas. A análise das amostras é feita pela interferência que a variação de momento de dipolo das vibrações na molécula causam no interferograma, gerando assim o espectro (Pavia, Lampman e Kriz Jr, 2008).

Figura 3: Modos vibracionais moleculares.

Deformações Axiais



Deformações Angulares



FONTE: <<http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm>>, acesso em 31 de nov. de 2019.

3.4. Espectroscopia de difração de raios-X

A espectroscopia de difração de raios-X, diferentemente das outras espectroscopias citadas anteriormente, não envolve a absorção de algum tipo de energia. Nesta, os raios-X são difratados entre os planos atômicos de uma amostra cristalina, tendo em vista que a distância entre planos em um cristal possui mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda desta radiação. A relação entre o ângulo de incidência dos raios-X (θ) e a distância entre os planos na estrutura cristalina (d) é descrita pela Lei de Bragg (Eq. 3). Desta forma, informações sobre a estrutura dos cristais como distância entre átomos e planos atômicos ou ainda a geometria dos cristais são encontradas com esta técnica (Ewald, 1962).

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3)$$

3.5. Termogravimetria

A termogravimetria é uma técnica que consiste em avaliar a resistência térmica de um material. Dentro de um forno, a amostra é inserida em um cadinho sobre uma balança de precisão. Então ocorre o aquecimento ou resfriamento da amostra com avaliação da massa (Perkin Elmer, 2010).

3.6. Análise termodiferencial

A análise termodiferencial consiste na avaliação dos processos termodinâmicos que ocorrem em uma amostra quando ela é submetida à variação de temperatura. Esta técnica é complementar à termogravimetria, ocorrendo no mesmo sistema reacional, já que a técnica anterior é sensível apenas para processos com mudança de massa, caso isto não ocorra em um processo, a técnica de análise termodiferencial irá comparar a variação de calor entre o cadinho onde está contida a amostra e um cadinho semelhante, com um padrão servindo de referência. A diferença de calor registrada indicará se está ocorrendo um processo com liberação ou absorção de calor (Haines, 2002).

3.7. Fotocatálise

Reações catalisadas são aquelas onde há um componente que reduz a energia de ativação no mecanismo de reação. Idealmente, este componente termina a reação na mesma forma química que iniciou, sendo o chamado catalisador. Processos de fotocatalise são aqueles onde a energia de ondas eletromagnéticas quebra ligações ou excita elétrons, por exemplo, para diminuir a energia de ativação de uma reação (Coronado *et al.*, 2013).

3.8. Cromatografia gasosa

A cromatografia consiste, de modo geral, em uma técnica de separação de componentes em uma mistura de acordo com a interação destes componentes com algum material específico. Na cromatografia gasosa, uma mistura é injetada em uma coluna cromatográfica, onde esta mistura será aquecida na injeção para garantir que seja mantida em estado gasoso e tendo a coluna um material específico interno, ou fase estacionária, e um fluxo de gás de arraste, ou fase móvel, para garantir que os componentes irão percorrer todo o comprimento da coluna até chegar a um detector específico no final. Os componentes da mistura serão distintos pelo tempo que demoraram para percorrer o comprimento da coluna e podem, a depender do detector utilizado, ser caracterizadas por alguma técnica. O tempo de corrida depende de fatores experimentais como a temperatura e o fluxo de gás, porém o fator de maior importância na

distinção entre os componentes é a afinidade química destes com a fase estacionária: os que possuem maior afinidade serão retardados e possuirão um maior tempo registrado (Pavia *et al.* 1999).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Na síntese foram utilizados os reagentes melamina (1,3,5-triazina-2,4,6-triamina) (ALDRICH 99%), ácido nítrico, nitrato de prata e metanol.

4.1.1. Síntese do g-C₃N₄

Em uma navícula de alumina foi colocada melamina, sendo coberto com folha de alumínio e finalmente sendo levado a um forno tubular, onde foi aquecida a uma taxa de aquecimento de 5 °Cmin⁻¹ até 550 °C, permanecendo durante 4 horas. Após o resfriamento o produto foi então moído para reduzir o tamanho dos grãos.

4.1.2. Funcionalização do g-C₃N₄

Foi montado um sistema com balão em aquecimento no banho de glicerol acoplado a um condensador resfriado por um sistema de fluxo de água gelada. A este sistema foi adicionada 200 mL de uma solução HNO₃ 4,3 molL⁻¹ e 100 mg de g-C₃N₄ por 4 horas com temperatura de 98 °C. Em seguida, o conteúdo do balão foi filtrado com funil e papel de filtro, então o sólido recolhido foi secado em estufa a 95 °C durante 12 h. O produto formado será referenciado como g-C₃N₄-H.

4.1.3. Síntese do Ag/g-C₃N₄

Em uma navícula de alumina foi colocada melamina e uma massa proporcional a 10% da melamina de AgNO₃, sendo coberta com folha de alumínio e levada a um forno tubular, onde foi aquecida a uma taxa de aquecimento de 5 °Cmin⁻¹ até 550 °C, permanecendo durante 4 horas. Após o resfriamento, o produto foi então moído para reduzir o tamanho dos grãos. Este será referenciado como Ag^a/g-C₃N₄.

4.2. Caracterização das amostras

Foram realizadas análises de caracterização das amostras. Com espectroscopia de excitação eletrônica, foram caracterizados o g-C₃N₄ e uma mistura de g-C₃N₄ com 10% de sua massa com AgNO₃, sendo esta mistura referenciada como Ag^b/g-C₃N₄. Com espectroscopia vibracional, foram caracterizados g-C₃N₄, g-C₃N₄-H e melamina. Com espectroscopia de difração de raios-x, foram caracterizados g-C₃N₄ e g-C₃N₅-H. Com análise termodiferencial e termogravimetria foram caracterizados melamina e g-C₃N₄.

4.2.1. Espectroscopia de excitação eletrônica

Qualitativamente foram preparadas pequenas quantidades de dispersão em pequena concentração das amostras, as quais passaram por tratamento de ultrassom por 5 minutos para dispersar bem o sólido. As dispersões foram transferidas para uma cubeta, a qual foi levada a um espectrofotômetro GENESYS 10S UV-VIS e teve o espectro de absorção das amostras calculado entre os comprimentos de onda de 200 e 800 nm em relação à água.

4.2.2. Espectroscopia Vibracional

Poucos mg das amostras foram prensados em uma mistura com brometo de potássio para a formação de pastilhas, as quais foram levadas a um espectrofotômetro Shimadzu IRTracer-100 para obtenção do espectro vibracional das amostras entre 4000 e 400 cm^{-1} em relação ao KBr.

4.2.3. Espectroscopia de difração de raios-X

Uma pequena quantidade de amostra sólida é colocada em um difratômetro de raios-X PANalytical X'Pert PRO e é irradiada por radiação Co $K\alpha$ 40 kV variando o ângulo de incidência 2θ de 10° a 90° , em um apoio mantido em rotação para manter uma leitura uniforme de toda a estrutura cristalina do material.

4.2.4 Análise Termodiferencial e Termogravimetria

Uma pequena quantidade de amostra é levada a um cadinho de alumina em um analisador térmico 2100 Shimadzu DTG-60H. A amostra é aquecida a uma taxa de aquecimento de 10°Cmin^{-1} até 1000°C com fluxo de ar de 40 mLmin^{-1} . As propriedades calculadas são relativas a outro cadinho semelhante, porém vazio, também inserido no analisador.

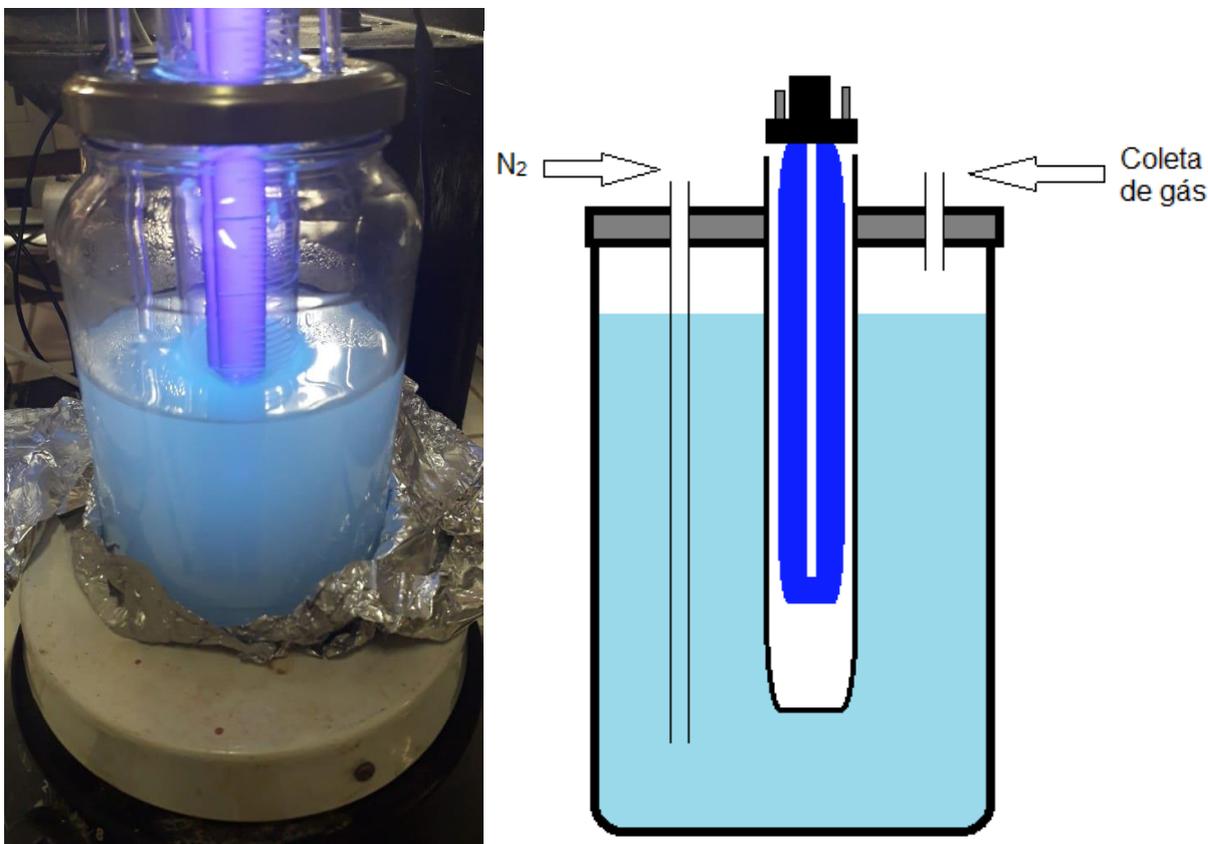
4.3. Avaliação da evolução de hidrogênio

4.3.1. Montagem do reator

Foi montado um reator com recipiente de vidro para armazenamento de alimentos com tampa de isolamento hermético. Na tampa foram feitos três furos por onde passam uma proveta, um tubo fino e comprido para borbulhamento de gás e outro tubo fino e curto para evacuação ou coleta de gás da atmosfera interior ao reator. Os furos feitos foram selados com cola epóxi Araldite para manter o isolamento hermético do recipiente. O espectro de transmitância da proveta foi medido em um espectrofotômetro GENESYS 10S UV-VIS para verificar possíveis

interferências na luz da lâmpada UV inserida neste durante a avaliação da produção de hidrogênio neste reator. A figura 4 a seguir ilustra o reator em funcionamento.

Figura 4: Foto e esquema de reator montado em funcionamento.



FONTE: Produzido pelo autor.

4.3.2. Produção fotocatalítica de hidrogênio

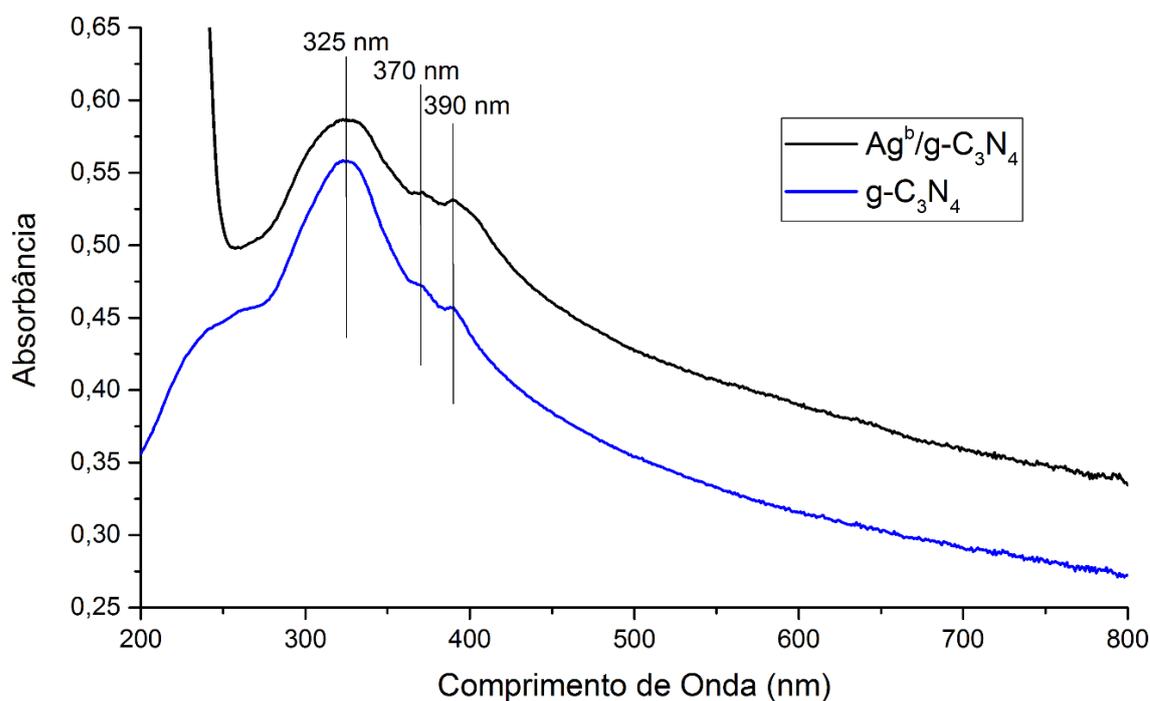
No reator anteriormente descrito foram adicionados 200 mL de uma mistura 25% de metanol em água e 100 mg do fotocatalisador. A mistura passa por tratamento em ultrassom por 20 minutos para dispersar o sólido. Uma lâmpada UV comercial (BLB 9W) com emissão de luz com comprimentos de onda maiores que 365 nm é inserida na proveta para irradiar o interior do reator. Ao tubo de borbulhamento foi inserido gás nitrogênio a um fluxo de 10 mL por minuto e uma mangueira curta foi acoplada ao tubo de coleta. Amostras de 0,4 mL de gás foram coletados do reator com uma seringa e injetados em um cromatógrafo Simple Chrom, com coluna de Cromacon-172, Fase PM-5A de 1,5 metro e detector de condutividade térmica para avaliação da composição da atmosfera interna do reator. A temperatura da coluna foi definida para 60 °C, enquanto a temperatura do injetor e do detector foi definida para 110 °C. Após os níveis de oxigênio reduzirem consideravelmente, a lâmpada foi ligada e em períodos de tempo foram coletadas amostras da atmosfera interna do reator para serem analisadas no cromatógrafo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Espectroscopia de excitação eletrônica

Na figura 5 estão ilustrados os espectros de excitação eletrônica para o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e para o $\text{Ag}^b/\text{g-C}_3\text{N}_4$ com as leituras diretas das bandas de absorbância. A banda nos comprimentos inferiores a 250 nm no espectro do $\text{Ag}^b/\text{g-C}_3\text{N}_4$ é referente aos íons Ag^+ . O perfil do espectro obtido do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ é aproximado de outros encontrados na literatura (Wen *et al.*, 2017). O perfil de absorbância, o qual se estende em demasia na região do visível, sugere a mistura de fração amorfa e cristalina, a fração amorfa absorve na região do visível, enquanto o cristalino fica próximo ao UV (Inagaki *et al.*, 2019).

Figura 5: Espectros de excitação eletrônica do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e do $\text{Ag}^b/\text{g-C}_3\text{N}_4$.



FONTE: Produzido pelo autor.

As tabelas 1 e 2 relacionam as medidas diretas de comprimento de onda com as respectivas medidas máximas e as energias, em elétron-volt, das transições eletrônicas correspondentes. As medidas máximas são obtidas através da extrapolação das bandas até o valor máximo de comprimento de onda em relação à linha base de cada espectro.

Tabela 1: Relação entre medida direta de comprimento de onda, medida indireta de comprimento de onda e energia de transição eletrônica correspondente para o g-C₃N₄.

Medida direta de comprimento de onda (nm)	Comprimento de onda máximo na extrapolação da banda correspondente (nm)	Energia correspondente da transição eletrônica (eV)	Medida direta de comprimento de onda (nm)
325 nm	405 nm	3,06 eV	325 nm
370 nm	447 nm	2,77 eV	370 nm
390 nm	462 nm	2,68 eV	390 nm

FONTE: Produzido pelo autor.

Tabela 2: Relação entre medida direta de comprimento de onda, medida indireta de comprimento de onda e energia de transição eletrônica correspondente para o Ag^b/g-C₃N₄.

Medida direta de comprimento de onda (nm)	Comprimento de onda máximo na extrapolação da banda correspondente (nm)	Energia correspondente da transição eletrônica (eV)	Medida direta de comprimento de onda (nm)
325 nm	421 nm	2,94 eV	325 nm
370 nm	460 nm	2,69 eV	370 nm
390 nm	500 nm	2,48 eV	390 nm

FONTE: Produzido pelo autor.

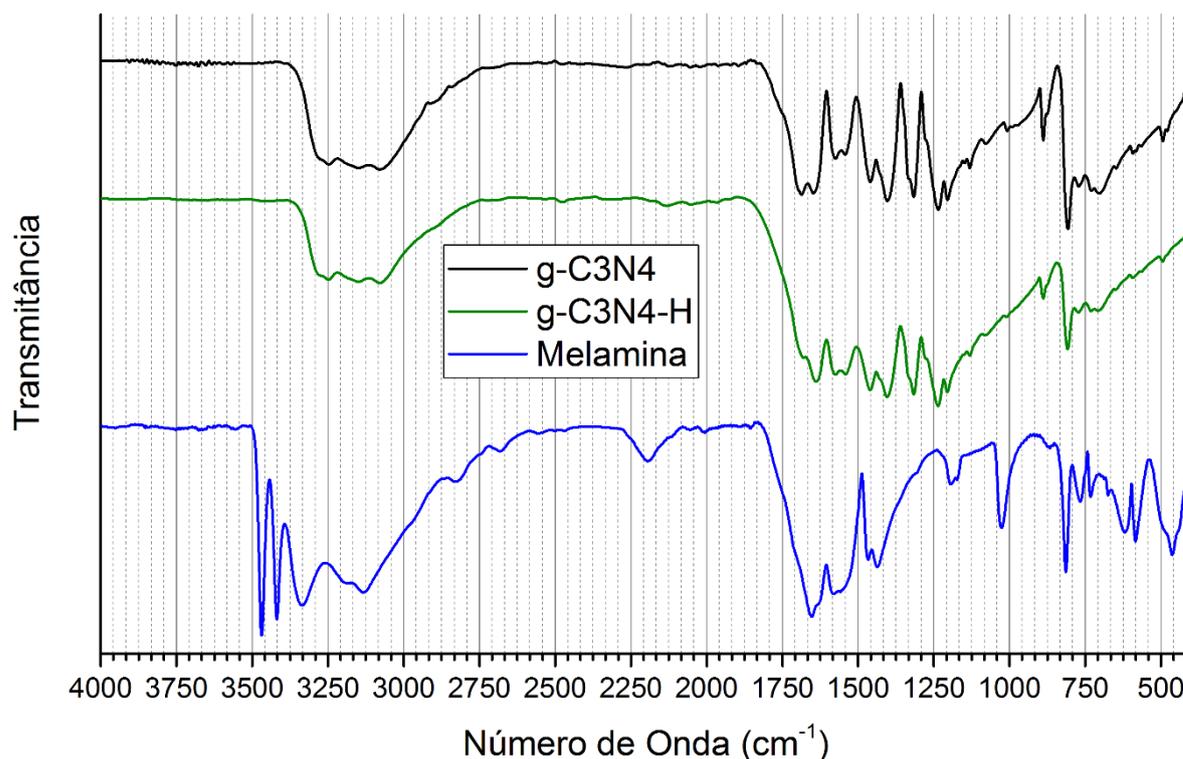
Para o g-C₃N₄, o pico com medida direta de 390 nm (2,68 eV) é o responsável pela transição eletrônica entre as bandas de valência e de condução, como já é bem conhecido pela literatura (Wen *et al.*, 2017). Após a adição do AgNO₃, esta banda apresentou uma redução de 0,20 eV na energia necessária para esta transição eletrônica, causando o que se chama de um leve desvio para o vermelho. Isto é algo positivo para a fotocatalise, já que agora se precisa de menos energia para a excitação dos elétrons para a banda de condução.

5.2. Espectroscopia vibracional

A figura 6 ilustra os espectros vibracionais da melamina, do g-C₃N₄, e do g-C₃N₄-H. As bandas no espectro da melamina em 3466 cm⁻¹ e 3417 cm⁻¹ são referentes a amins primárias, e sua ausência no g-C₃N₄ é um bom indicativo de que a reação aconteceu de forma completa, já que suas amins são terciárias. A banda em 2193 cm⁻¹, ainda na melamina, é característica de grupos C≡N, indicando que possa haver alguma impureza. As bandas 810 cm⁻¹, 1404 cm⁻¹ e 1460 cm⁻¹ indicam a presença de anéis do tipo da triazina (C₃N₃H₃), presente tanto na melamina quanto no g-C₃N₄. As bandas em 1685 cm⁻¹ e 1649 cm⁻¹ são referentes a C=N e as bandas em

1203 cm^{-1} e 1236 cm^{-1} são referentes a C-N, ambos presentes no g- C_3N_4 . A diferença observável no espectro do g- $\text{C}_3\text{N}_4\text{-H}$ para o g- C_3N_4 a redução da intensidade do pico em 1685 cm^{-1} em relação ao pico vizinho, que se manteve inalterado, em 1649 cm^{-1} . O espectro obtido possui alguma semelhança com outros encontrados na literatura (Wen *et al.*, 2017).

Figura 6: Espectro vibracional da melamina, do g- $\text{C}_3\text{N}_4\text{-H}$ e do g- C_3N_4 .



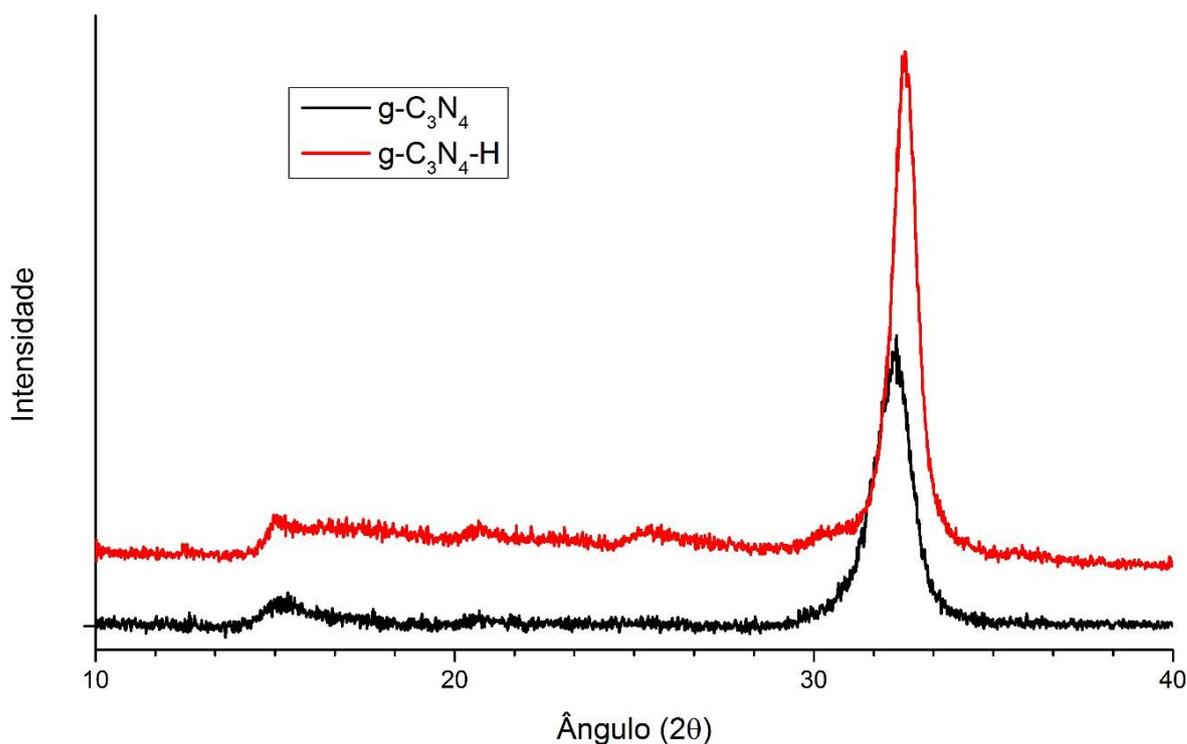
FONTE: Produzido pelo autor.

5.3. Espectroscopia de difração de raios-X

A figura 7 ilustra o espectro de difração de raios-X obtido para o g- C_3N_4 e para o g- $\text{C}_3\text{N}_4\text{-H}$.

Os picos em 15° e 34° possuem perfil e posição semelhantes a dados encontrados na literatura, indicando uma estrutura cristalina com unidades de tris-s-triazinas, já esperadas para este composto (Wen *et al.*, 2017).

O difratograma para o g- $\text{C}_3\text{N}_4\text{-H}$ possuem um padrão parecido com o do g- C_3N_4 , com a diferença de uma pequena banda formada em 25°. Observa-se um pequeno decréscimo da distância interplanar devido ao tratamento ácido. 0,321 nm para o g- C_3N_4 e 0,319 nm para o g- $\text{C}_3\text{N}_4\text{-H}$, que pode ser devido à eliminação de parte da fração amorfa sugerida pelo UV-Vis.

Figura 7: Difratoograma de raios-x para o g-C₃N₄ e para o g-C₃N₄-H.

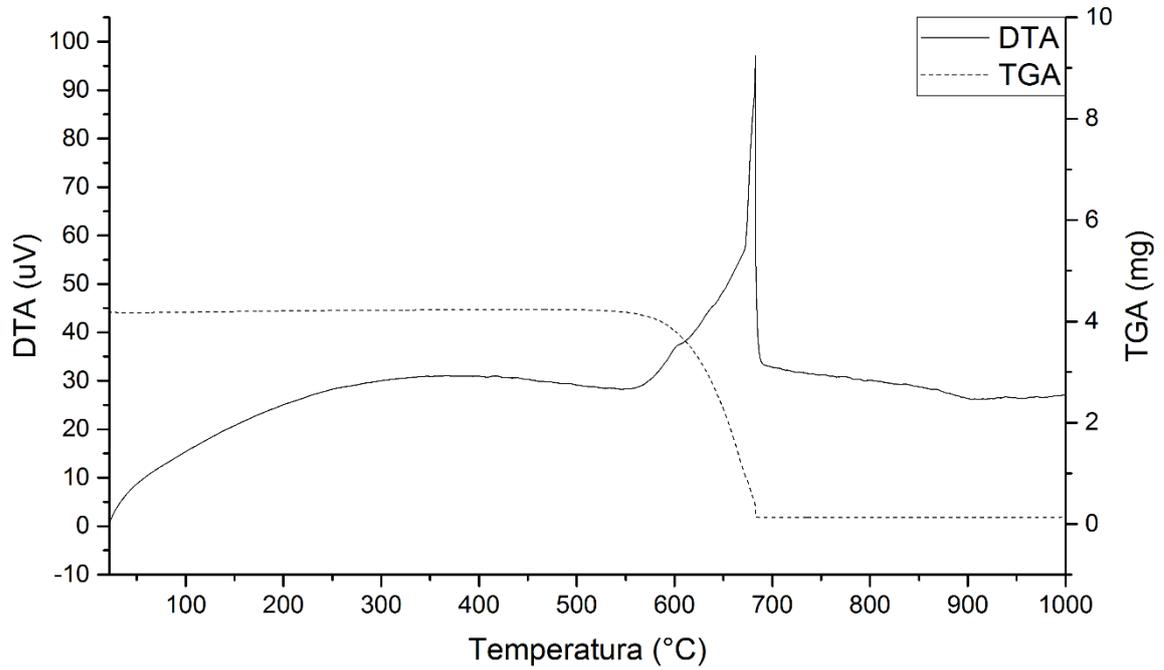
FONTE: Produzido pelo autor.

5.4. Termogravimetria e Análise Termodiferencial

As análises obtidas para o g-C₃N₄ e para a melamina estão, respectivamente, ilustradas nas figuras 8 e 9 a seguir.

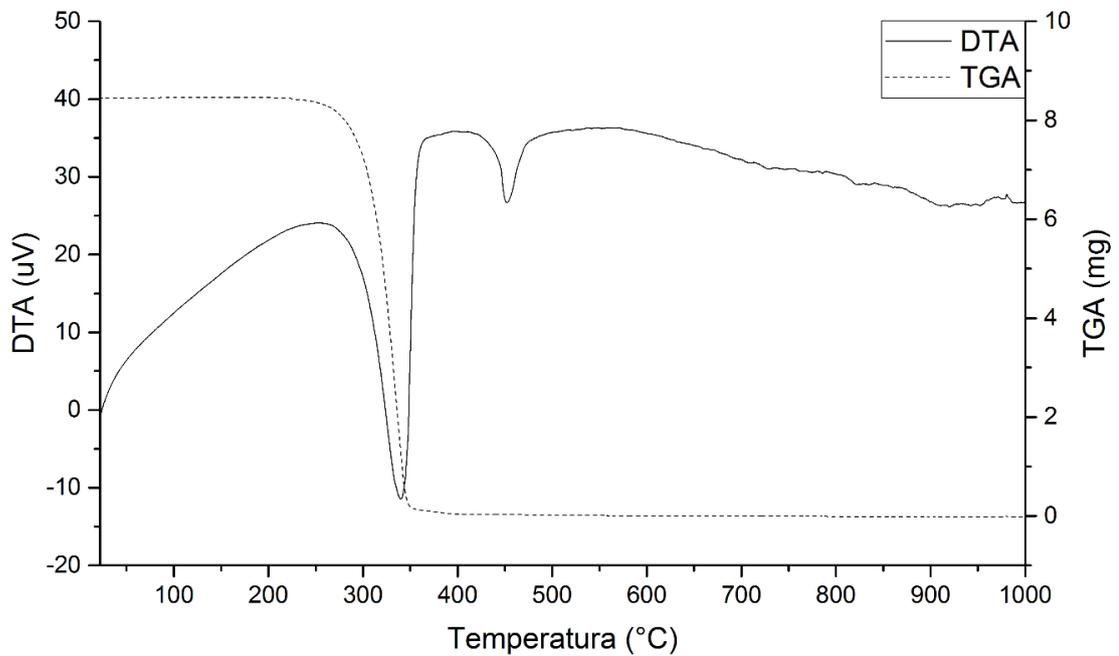
Para o g-C₃N₄, a termogravimetria demonstra que aos 570 °C começa a ocorrer uma perda de massa, enquanto a análise termodiferencial para a mesma temperatura mostra um processo de liberação de calor, podendo significar a perda de estabilidade térmica com combustão deste material. A curva DTA se mostra não simétrica, o que aponta para a combustão inicial de uma fração da fase amorfa com inferior estabilidade térmica. Este dado é coerente com a presença de fração amorfa, a qual sofre combustão a temperaturas inferiores devido ao número superior de defeitos. Este dado, portanto, sugere que uma maneira de purificar ou de eliminar a fração amorfa seria pelo meio de tratamento térmico a 600 °C.

Para a melamina, na temperatura de 330 °C há um processo de perda de massa e uma resposta de absorção de calor, podendo significar sublimação da melamina. Há, ainda, um pico de absorção de calor aos 450 °C, podendo significar a condensação da melamina e formação do g-C₃N₄ (Wen *et al.*, 2017).

Figura 8: Gráficos de termogravimetria e análise termodiferencial do g-C₃N₄.

FONTE: Produzido pelo autor.

Figura 9: Gráficos de termogravimetria e análise termodiferencial da melamina.

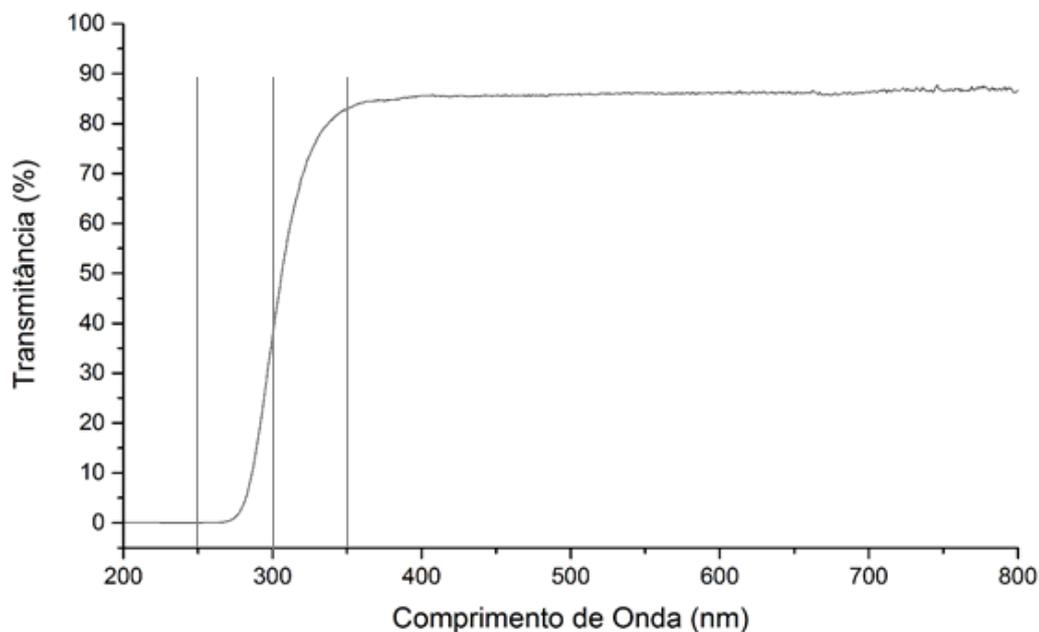


FONTE: Produzido pelo autor.

5.5. Montagem do reator

A figura 10 ilustra o espectro de transmitância do vidro da proveta utilizada no reator, a qual foi utilizada para suportar a lâmpada.

Figura 10: Espectro de transmitância da proveta utilizada na construção do reator.



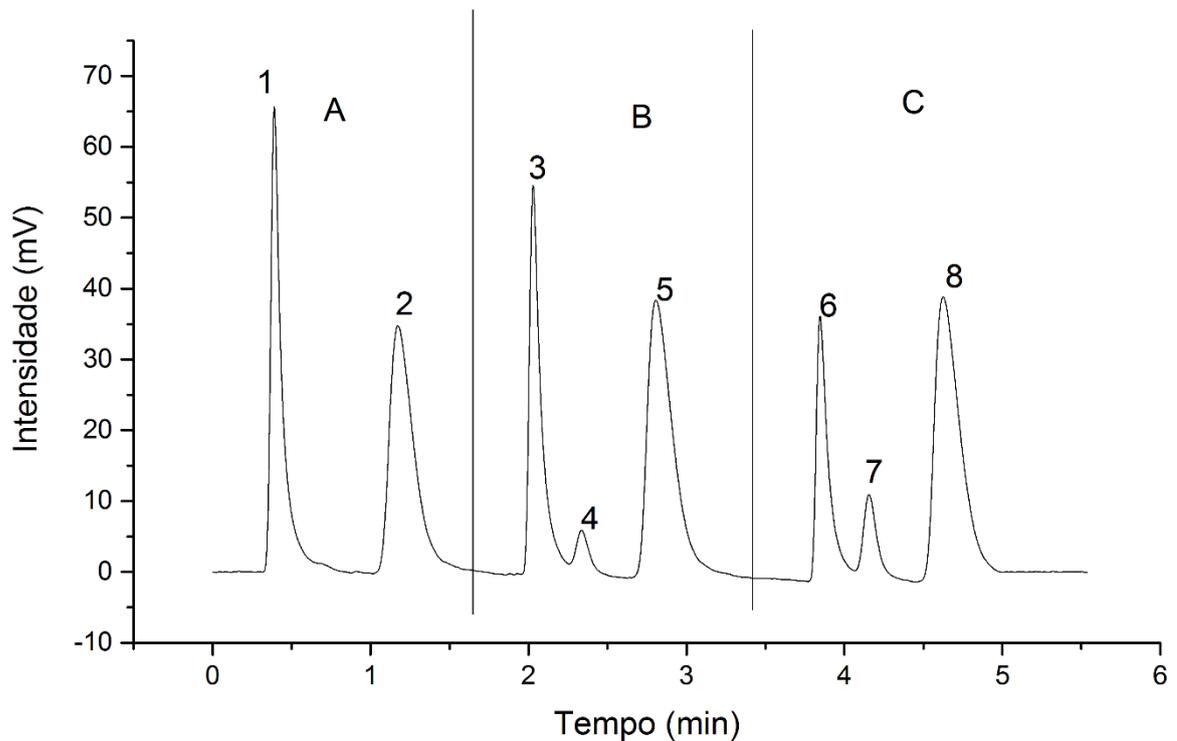
Fonte: Produzido pelo autor.

Observa-se que, nos comprimentos de onda de 365 nm e acima, ou menos energéticos, a transmitância registrada foi de, pelo menos, 84,5 %. Desta forma, o vidro utilizado não deve interferir consideravelmente no rendimento quântico da luz irradiada pela lâmpada.

5.6. Produção fotocatalítica de hidrogênio

O cromatograma realizado para as amostras de padrão de hidrogênio está ilustrado na figura 11. A região A corresponde à uma mistura 8 % de H₂ com 92 % de N₂, a região B corresponde à uma mistura 6 % de H₂, 5,3 % de O₂ e 88,7 % de N₂ e a região C corresponde à uma mistura de 4 % H₂, 10,6 % de O₂ e 85,4 % de N₂.

Figura 11: Cromatograma das misturas padrão de gases.



FONTE: Produzido pelo autor.

A tabela 3 correlaciona a integração dos picos e a tabela 4 relaciona a distância de tempo relativa dos três picos da região C em relação ao pico 6. De acordo com a diminuição ou o crescimento dos picos em relação às quantidades de gás na mistura, os picos 6, 7 e 8 são correlacionados à presença dos gases H_2 , O_2 e N_2 , respectivamente.

Tabela 3: Integração dos picos no cromatograma do padrão.

Picos	1	2	3	4	5	6	7	8
Área de Integração (u.a.a.)	6,78828	7,40613	5,17182	0,95546	8,00786	3,40103	1,33356	8,47357

FONTE: Produzido pelo autor.

Tabela 4: Distância relativa dos picos do cromatograma na região C em relação ao pico 6.

Picos	6	7	8
Distância de tempo de 6 (min)	0,00	0,31	0,48

FONTE: Produzido pelo autor.

Na região C, a proporção entre a integração dos picos do H₂ (6) e do N₂ (2) e suas respectivas concentrações revela que o H₂ tem resposta sobre a concentração 8,60 vezes mais intensa do que a mesma resposta para o N₂. Já a proporção entre a integração dos picos do O₂ (7) e do N₂ (8) e suas respectivas concentrações revela que o O₂ tem resposta sobre a concentração 1,27 vezes mais intensa do que a mesma resposta para o N₂. Com estas informações, é possível avaliar quantitativamente a concentração de H₂ produzida no reator

Nas tabelas de 5 a 9 estão, para cada estrutura do g-C₃N₄ produzida, o valor da integração dos picos do H₂, do O₂ e do N₂ em períodos de tempo com início quando a maior parte do O₂ foi evacuado e até 60 minutos após no sistema reacional descrito anteriormente.

Tabela 5: Integração dos picos do H₂ do O₂ e do N₂ dos gases no sistema fotocatalítico em períodos de tempo para a reação com o g-C₃N₄.

Tempo (minutos)	Integração do H₂	Integração do O₂	Integração do N₂
0	0,000	0,122	3,900
10	0,000	0,123	3,876
20	0,000	0,042	3,795
30	0,000	0,069	3,823
45	0,000	0,056	7,775
60	0,000	0,082	7,794

FONTE: Produzido pelo autor.

Tabela 6: Integração dos picos do H₂ do O₂ e do N₂ dos gases no sistema fotocatalítico em períodos de tempo para a reação com o Ag^a/g-C₃N₄.

Tempo (minutos)	Integração do H₂	Integração do O₂	Integração do N₂
0	0,000	0,096	7,847
15	0,000	0,051	8,077
30	0,000	0,031	7,777
45	0,000	0,000	7,982
60	0,000	0,058	7,698

FONTE: Produzido pelo autor.

Tabela 7: Integração dos picos do H₂ do O₂ e do N₂ dos gases no sistema fotocatalítico em períodos de tempo para a reação com o Ag^b/g-C₃N₄.

Tempo (minutos)	Integração do H₂	Integração do O₂	Integração do N₂
0	0,063	0,115	7,743
10	0,044	0,231	7,763
20	0,056	0,107	8,493
30	0,056	0,089	8,673
45	0,000	0,109	8,708
60	0,043	0,070	8,092

FONTE: Produzido pelo autor.

Tabela 8: Integração dos picos do H₂ do O₂ e do N₂ dos gases no sistema fotocatalítico em períodos de tempo para a reação com o g-C₃N₄-H.

Tempo (minutos)	Integração do H ₂	Integração do O ₂	Integração do N ₂
0	0,000	0,147	7,563
10	0,000	0,163	7,685
20	0,000	0,122	7,465
30	0,000	0,069	7,581
45	0,000	0,029	7,904
60	0,000	0,098	7,833

FONTE: Produzido pelo autor.

Tabela 9: Integração dos picos do H₂ do O₂ e do N₂ dos gases no sistema fotocatalítico em períodos de tempo para a reação com o Ag/g-C₃N₄-H.

Tempo (minutos)	Integração do H ₂	Integração do O ₂	Integração do N ₂
0	0,000	0,308	7,599
10	0,060	0,103	8,334
20	0,035	0,048	8,150
35	0,021	0,074	7,906
45	0,006	0,056	8,335
60	0,160	0,158	8,579

FONTE: Produzido pelo autor.

Pôde-se observar a formação de H₂ apenas em duas situações, quando o reagente foi o Ag^b/g-C₃N₄ ou o Ag/g-C₃N₄-H. Isto se deve à forma em que houve estas sínteses: ao dissolver o nitrato de prata no meio, a prata se manteve em seu estado de oxidação Ag⁺, de forma que ocorre a redução da prata ao estado Ag⁰ e proporcionando a energia para a oxidação da água com formação de H₂ e O₂. Tendo em vista o comportamento caótico dos dados, não foi possível calcular uma taxa de produção de H₂ por tempo de reação.

Nas outras situações de síntese não ocorreu a detecção de H₂. Na síntese do Ag^a/g-C₃N₄ o nitrato de prata foi calcinado junto com a melamina, então a prata já estava presente na sua forma reduzida Ag⁰, de forma que não foi possível formar o par redox para a oxidação da água.

Observou-se também que a detecção de O₂ chegou a zero apenas nos 45 minutos de reação com o reagente Ag^a/g-C₃N₄, indicando que a imposição de fluxo de N₂ não é totalmente eficiente para a evacuação do gás O₂ do sistema reacional ou que entre o processo de coleta da amostra e de injeção no cromatógrafo ocorreu contaminação pelo ar atmosférico. Ainda assim, pequenas quantidades de H₂ observadas são provenientes do processo catalítico.

6. CONCLUSÃO

O g-C₃N₄ foi produzido com sucesso pelo tratamento térmico da melamina, com confirmação estrutural, por espectroscopias vibracional e de difração de raios-x, e eletrônica, por espectroscopia de excitação eletrônica. A termogravimetria e análise termodiferencial definiram bem a estabilidade térmica do reagente. O processo de funcionalização por acidificação foi realizado com o g-C₃N₄, com alguma mudança no espectro vibracional e de difração de raios-x em relação ao precursor.

O reator construído apresentou boa funcionalidade, apesar de não ter apresentado um bom resultado para as análises quantitativas. A vedação do recipiente pela tampa e o controle do fluxo de gás borbulhado devem ser pontos a serem levados em consideração ao se utilizar este modelo de reator.

Apesar de possuir uma boa resposta para as amostras padrão, a análise dos resultados dos cromatogramas não foi satisfatória para a quantificação do H₂ produzido, tendo em vista a oscilação de valores de integração dos picos e a baixa quantidade de H₂ produzido. Foi observada, qualitativamente, a produção de H₂ nos meios onde haviam íons Ag⁺, já que estes proporcionavam a redução em um par redox com a oxidação da água, sendo catalisados pelo g-C₃N₄ com produção de H₂. Na ausência de íons Ag⁺ no meio, não se observou a produção de H₂.

REFERÊNCIAS

- CORONADO, J. M.; FRESNO, F.; HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D.; PORTELA, R. **Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications**. [s.l: s.n.]. v. 71
- EWALD, P. P. **Fifty Years of X-Ray Diffraction**. [s.l: s.n.].
- FLETCHER, B. J.; BRETNALL, S. J.; ANDERSON, C. W.; BERNER, R. A.; BEERLING, D. J. Atmospheric carbon dioxide linked with Mesozoic and early Cenozoic climate change. **Nature Geoscience**, v. 1, n. 1, p. 43–48, 2008.
- HAINES, P. J. **Principles of Thermal Analysis and Calorimetry**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002.
- HE, Y.; ZHANG, L.; FAN, M.; WANG, X.; WALBRIDGE, M. L.; NONG, Q.; WU, Y.; ZHAO, L. Z-scheme SnO₂-x/g-C₃N₄ composite as an efficient photocatalyst for dye degradation and photocatalytic CO₂ reduction. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 137, p. 175–184, 1 jun. 2015.
- IEA, 2019. Disponível em: <<https://www.iea.org/topics/hydrogen/>>. Acesso em: 25 de nov. de 2019.
- INAGAKI, M.; TSUMURA, T.; KINUMOTO, T.; TOYODA, M. Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials. **Carbon**, v. 141, p. 580–607, 2019.
- LAM, S.-M.; SIN, J.-C.; MOHAMED, A. R. A review on photocatalytic application of g-C₃N₄/semiconductor (CNS) nanocomposites towards the erasure of dyeing wastewater. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 47, p. 62–84, 1 jun. 2016.
- LANCASHIRE, R. J., **Selection Rule for Electronic Spectroscopy**. University of West Indies, 2010. Disponível em: <<http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/selrules.html>> Acesso em 28 de nov. de 2019.
- MERCER, J. H. West Antarctic ice sheet and CO₂ greenhouse effect: A threat of disaster. **Nature**, v. 271, n. 5643, p. 321–325, 1978.
- NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C.; SUMATHY, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 3, p. 401–425, 2007.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; ENGEL, R. G. **Introducción to Organic Laboratory Techniques: A Small Scale Approach**. Belmont: Brooks/Cole, 2005.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ JR, G. S. Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry. **Introduction to spectroscopy**, p. 105–112, 2008.

- Perkin Elmer, 2010. **A Beginner's Guide To Thermogravimetric Analysis**. Disponível em: <https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74556GDE_TGABeginnersGuide.pdf> Acesso em: 28 de nov. de 2019.
- UMAR, M.; ABDUL AZIZ, H. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water by Polyoxometalates. **Organic Pollutants -Monitoring, Risk and Treatment**, p. 195–208, 2013.
- WEN, J.; XIE, J.; CHEN, X.; LI, X. A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 391, p. 72–123, 2017.
- YANG, J.; CHEN, Y.; XU, P.; LI, Y.; JIA, X.; SONG, H. Fabrication of compressible and underwater superoleophobic carbon/g-C₃N₄ aerogel for wastewater purification. **Materials Letters**, v. 254, p. 210–213, 1 nov. 2019.
- YE, S.; WANG, R.; WU, M. Z.; YUAN, Y. P. A review on g-C₃N₄ for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 15–27, 2015.
- YU, P.Y.; CARDONA, M., **Fundamentals of Semiconductors**, 4. ed. Berlim: Springer, 2010