



Fotoconversão da água em hidrogénio através de nanoplacas porosas de g-C₃N₄ acopladas a nanopartículas de prata e usando poluentes modelo como doadores sacrificiais

Uminho | 2021

Márcia Paulos



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Márcia Francisca Ferreira Paulos

Fotoconversão da água em hidrogénio através de nanoplacas porosas de g-C₃N₄ acopladas a nanopartículas de prata e usando poluentes modelo como doadores sacrificiais

dezembro 2021



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Márcia Francisca Ferreira Paulos

Fotoconversão da água em hidrogénio através de nanoplacas porosas de $g-C_3N_4$ acopladas a nanopartículas de prata e usando poluentes modelo como doadores sacrificiais

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente- Energia

Trabalho efetuado sob orientação do

Professor Doutor Paulo José Gomes Coutinho

dezembro de 2021

Direitos de autor e condições de utilização do trabalho por terceiros

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos. Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações

CC BY-NC-ND

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

[Esta é a mais restritiva das nossas seis licenças principais, só permitindo que outros façam download dos seus trabalhos e os compartilhem desde que lhe sejam atribuídos a si os devidos créditos, mas sem que possam alterá-los de nenhuma forma ou utilizá-los para fins comerciais.]

Agradecimentos

No fim desta etapa da minha vida académica gostaria de agradecer às várias pessoas que foram importantes ao longo desta etapa.

Primeiramente, agradecer ao meu orientador Doutor Paulo Coutinho pelo apoio incondicional, pela ajuda e disponibilidade ao longo deste projeto,

À Doutora Rita Rodrigues pela ajuda e apoio.

Agradecer aos meus pais, avô e ao resto da família pelo apoio e por proporcionarem esta etapa da minha vida, tal como, todos os valores transmitidos.

Por fim, agradecer aos meus amigos, Cátia, Mariana, Luís, Sara, Inês e Ananda por todo o apoio em todos os momentos.

Declaração de integridade

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Fotoconversão da água em hidrogénio através de nanoplacas porosas de g-C₃N₄ acopladas a nanopartículas de prata e usando poluentes modelo como doadores sacrificiais

Resumo

A crise energética e a poluição ambiental são questões preocupantes nos nossos dias. A utilização de energias renováveis pode ser uma estratégia para ultrapassar esta crise energética. A produção de hidrogénio através da divisão fotoeletroquímica da água é um método que tem emergido e tem ganho importância nos últimos anos.

Neste projeto foi utilizado o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄), um semiconductor polimérico sem metal, constituído por blocos de tri-s-azina num arranjo lamelar semelhante ao grafeno. Estas partículas foram dopadas com enxofre para melhorar a sua área de superfície e diminuir a energia de *bandgap*. Para além da dopagem com enxofre, realizou-se a deposição de nanopartículas de prata para melhorar a atividade fotocatalítica do g-C₃N₄. Esta deposição de nanopartículas foi efetuada através de dois métodos, pelo processo de Tollens e através da irradiação. A atividade fotocatalítica foi avaliada através de testes de irradiação numa montagem *home-made*. As soluções foram irradiadas com uma lâmpada de Xénon, com a utilização de diversos filtros óticos. Como armazenador de potencial redutor/eletrões usou-se o metilviologéneo, cuja forma reduzida tem a capacidade de reduzir a água em hidrogénio. Foi utilizado também o EDTA, como doador sacrificial, e o carbonato de sódio no estudo da atividade fotocatalítica, sendo realizado diversos ensaios com a variação das concentrações destes. Também foi utilizado, como substituto do EDTA e modelos poluentes, a acrilamida, o fenol e o ácido tereftálico, sendo que a eficiência é superior quando utilizado o EDTA. Por fim, foi realizado um estudo com platina para estudar o volume de hidrogénio que poderia ser desenvolvido na irradiação.

Em resumo podemos observar que o g-C₃N₄ dopado com enxofre com deposição de prata é um fotocatalisador promissor para conversão de água em hidrogénio com a oxidação em simultâneo de poluentes.

Photoconversion of water to hydrogen through porous g-C₃N₄ nanoplates coupled to silver nanoparticles and using model pollutants as sacrificial donors

Abstract

The energy crisis and environmental pollution are issues of concern today. The use of renewable energies can be a strategy to overcome this energy crisis. The production of hydrogen through the photoelectrochemical division of water is a method that has emerged and gained importance in recent years.

In this project, graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) was used, a metal-free polymeric semiconductor, consisting of blocks of tri-s-azine in a lamellar arrangement similar to graphene. These particles were doped with sulfur to improve their surface area and decrease bandgap energy. In addition to doping with sulfur, deposition of silver nanoparticles was performed to improve the photocatalytic activity of g-C₃N₄. This deposition of nanoparticles was carried out through two methods, the Tollens process and through irradiation. The photocatalytic activity was evaluated through irradiation tests on a home-made assembly. The solutions were irradiated with a Xenon lamp, using various optical filters. As a reducing potential/electron store, methyl viologen was used, whose reduced form has the ability to reduce water to hydrogen. EDTA was also used, as a sacrificial donor, and sodium carbonate in the study of photocatalytic activity, with several tests being carried out with varying concentrations of these. Acrylamide, phenol and terephthalic acid were also used as a substitute for EDTA and pollutant models, and the efficiency is higher when EDTA is used.. Finally, a study with platinum was carried out to study the volume of hydrogen that could be developed in irradiation.

In summary, we can see that silver-deposited sulfur-doped g-C₃N₄ is a promising photocatalyst for converting water to hydrogen with simultaneous oxidation of pollutants..

Índice

Direitos de autor e condições de utilização do trabalho por terceiros.....	iv
Agradecimentos.....	v
Declaração de integridade	vi
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
Índice de figuras.....	xi
Índice de tabelas	xiii
Capítulo 1: Introdução	14
1.1. Hidrogénio como um combustível ideal para o futuro	14
1.2. Divisão fotoeletroquímica da água.....	15
1.3. Princípios da fotocatalise	15
1.3.1. Princípios básicos de fotocatalise.....	16
1.3.2. Fotocatalisadores baseados em semicondutores	17
1.4. g-C ₃ N ₄ , nitreto de carbono grafitico	18
1.4.1. Características do g-C ₃ N ₄	18
1.4.2. Limitações e formas de ultrapassá-las.....	20
1.4.3. g-C ₃ N ₄ dopado com enxofre.....	22
1.4.4. Utilização de metais nobres	23
1.5. Poluentes modelo como doadores sacrificiais.....	23
Capítulo 2: Técnicas de análise e caracterização	25
2.1. Radiação eletromagnética.....	25
2.2. Espectroscopia de absorção UV-Visível.....	26
2.3. Espectrofotómetro.....	27
2.4. Espectroscopia de fluorescência	28
2.7. Difração raios-X (XRD).....	29

2.8. Montagem de irradiação	29
Capítulo 3: Procedimento experimental	31
3.1. Síntese g-C ₃ N ₄ poroso dopado com enxofre.....	31
3.2. Cobertura das nanopartículas com prata.....	35
3.3. Estudo da atividade fotocatalítica das nanopartículas.....	37
3.4. Ensaio com platina	39
Capítulo 4: Resultados e discussão	42
4.1. Difração de raios-X (XRD)	42
4.2. Espectroscopia de absorção UV-Visível.....	43
4.3. Fluorescência	44
4.4. Estudo da atividade fotocatalítica	47
4.5. Estudo com platina.....	66
Capítulo 5: Conclusão.....	68
Capítulo 6: Referências.....	70

Índice de figuras

Figura 1: Espectro eletromagnético. (Corporation, n.d.).....	26
Figura 2: Diagrama de Jablonsky. (Chirayil et al., 2017).....	28
Figura 3: Esquema da montagem utilizada para a irradiação.....	30
Figura 4: g-C ₃ N ₄ poroso dopado com enxofre.....	32
Figura 5: A: g-C ₃ N ₄ poroso dopado com enxofre após tratamento térmico; B: comparação entre o antes e depois do tratamento térmico.	32
Figura 6: Montagem para a esfoliação.	34
Figura 7: Montagem para o desarejamento nos ensaios com platina. A: corrente de azoto; B: recolha de azoto para a seringa; C: célula com a solução e onde borbulha o azoto.	41
Figura 8: Difratoograma de nanopartículas de g-C ₃ N ₄ dopado com enxofre com deposição de prata.	42
Figura 9: Espectro de absorção g-C ₃ N ₄ dopado com enxofre com deposição de prata pelo processo de Tollens com diferentes percentagens de massa de prata.	43
Figura 10: Espectros de absorção das partículas de prata através de irradiação.	44
Figura 11: Comparação do espectro de excitação com o de absorção do g-C ₃ N ₄	45
Figura 12: Espectros de emissão das partículas com deposição de prata através de irradiação	46
Figura 13: Espectros de excitação das partículas com deposição de prata por irradiação e sem deposição de prata.	46
Figura 14: Atividade fotocatalítica do g-C ₃ N ₄ dopado com enxofre com deposição de prata através do processo de Tollens: Exp 1: 3% Ag, Exp 2: 5% Ag, Exp3: 10% Ag.....	53
Figura 15: Atividade fotocatalítica do g-C ₃ N ₄ dopado com enxofre com deposição de prata através de irradiação com diferentes quantidades de prata. Exp 1: 5 µL; Exp 2: 20 µL.	54
Figura 16: Atividade fotocatalítica das nanopartículas com deposição de prata pelo processo de Tollens. Exp 1: [Na ₂ CO ₃]=0.02, [EDTA]=0.03; Exp 2: [Na ₂ CO ₃]=0.01, [EDTA]=0.02; Exp 3: [Na ₂ CO ₃]=0.02, [EDTA]=0.01; Exp 4: [Na ₂ CO ₃]=0.02, [EDTA]=0.02.....	55
Figura 17: Atividade fotocatalítica das nanopartículas com deposição de prata por irradiação. Exp 1: [Na ₂ CO ₃]=0.02, [EDTA]=0.03; Exp 2: [Na ₂ CO ₃]=0.02, [EDTA]=0.01; Exp 3: [Na ₂ CO ₃]=0.02, [EDTA]=0.02; Exp 4: [Na ₂ CO ₃]=0.03, [EDTA]=0.02; Exp 5: [Na ₂ CO ₃]=0.01, [EDTA]=0.01; Exp 6: [Na ₂ CO ₃]=0, [EDTA]=0.02; Exp 7: [Na ₂ CO ₃]=0.01, [EDTA]=0; Exp 8: [Na ₂ CO ₃]=0.01, [EDTA]=0.02.	56
Figura 18: Atividade fotocatalítica do g-C ₃ N ₄ dopado com enxofre e com deposição de prata, sem a utilização de filtro químico. Exp 1: filtro de 560 nm; Exp 2: 520 nm; Exp 3: 480 nm; Exp 4: 400 nm. 57	

Figura 19: Atividade fotocatalítica do g-C ₃ N ₄ dopado com enxofre e com deposição de prata, com a utilização de filtro químico. Exp 1: 520 nm; Exp 2: 480 nm; Exp 3: 450 nm; Exp 4: 430 nm; Exp 5: 400 nm.....	58
Figura 20: Atividade fotocatalítica do g-C ₃ N ₄ dopado com enxofre e com deposição de prata, com a utilização de filtro químico e sem a sua utilização.....	59
Figura 21: Atividade fotocatalítica do g-C ₃ N ₄ dopado com enxofre com e sem deposição de prata.....	60
Figura 22: Atividade fotocatalítica das nanopartículas com deposição de prata por irradiação. Exp 1: [Na ₂ CO ₃]=0.02, [Acrilamida]=0.05; Exp 2: Exp 2: [Na ₂ CO ₃]=0.01, [Ácido tereftálico]=0.02 pH=11.44; Exp 3: [Na ₂ CO ₃]=0.01, [Ácido tereftálico]=0.02 pH= 7.1.....	61
Figura 23: I _{abs} em função do comprimento de onda no ensaio com filtros óticos e presença de filtro químico, referentes à figura 19.	63
Figura 24: Comparação do k _{EDTA} /k _{rec2} nos ensaios com EDTA, acrilamida e ácido tereftálico.....	65

Índice de tabelas

Tabela 1: Alguns semicondutores e os bandgaps correspondentes. (Mamba & Mishra, 2016)	16
Tabela 2: Reagentes e as suas quantidades para a síntese de g-C ₃ N ₄ poroso dopado com enxofre.	31
Tabela 3: Reagentes e quantidades para a esfoliação do g-C ₃ N ₄ dopado com enxofre.	34
Tabela 4: Deposição de prata através do processo de redução da glicose.	35
Tabela 5: Deposição de prata por irradiação.	36
Tabela 6: Ensaio realizados com as concentrações de Mv, Na ₂ CO ₃ e EDTA utilizadas.	37
Tabela 7: Concentrações e pH de outros compostos utilizados.	38
Tabela 8: Ensaio com platina com as quantidades e concentrações utilizadas.	39
Tabela 9: Ensaio com platina com as quantidades e concentrações utilizadas.	40
Tabela 10: Valores experimentais e cálculos para o cálculo do I _{abs} . (*) Considerando E(1 mol fotões)=hvN _{av} =hcN _{av} /λ e intervalos de 1nm em que se assume E como constante.	52
Tabela 11: Constantes cinéticas e os seus valores dos ensaios com partículas com deposição de prata por irradiação, referentes à figura 17. ˆ calculado.	62
Tabela 12: Constantes cinéticas e os seus valores dos ensaios com partículas com deposição de prata pelo processo de Tollens referentes à figura 16. ˆ calculado	62
Tabela 13: Constantes cinéticas e os seus valores dos ensaios com variação do comprimento de onda da luz, com e sem filtro químico, referentes à figura 18 e 19.	63
Tabela 14: Constantes cinéticas e os seus valores dos ensaios com partículas sem deposição de prata referentes à figura 21. ˆ calculado	64
Tabela 15: Constantes cinéticas e os seus valores dos ensaios com partículas com deposição de prata por irradiação com diferentes modelos de poluentes referentes à figura 22.	65
Tabela 16: Variação de volume ao fim de um dado tempo de irradiação, com nanopartículas de platina obtidas pelo primeiro método.	66
Tabela 17: Variação de volume ao fim de um dado tempo de irradiação, com nanopartículas de platina obtidas pelo segundo método.	66

Capítulo 1: Introdução

1.1. Hidrogénio como um combustível ideal para o futuro

A crise energética e a poluição ambiental são questões pertinentes neste planeta devido ao crescimento da população humana, à urbanização e aos padrões de vida emergentes, que levaram ao aumento rápido da necessidade de energia verde mundialmente por causa da elevada utilização de combustíveis fósseis, tais como, petróleo, carvão e gás natural (Raziq et al., 2018). Apesar da disponibilidade destes recursos energéticos, a crise energética é uma realidade, já que os recursos disponíveis não são suficientes e renováveis para a necessidade de energia do mundo (Ishaq et al., 2020). Por isso, a utilização de recursos renováveis para atender às necessidades de energia do mundo e para tornar o meio ambiente livre de poluição é importante. Como a energia solar é ilimitada e o hidrogénio é uma fonte de energia limpa, os processos fotocatalíticos e eletrofotocatalíticos têm ganhado muita atenção dos investigadores nas últimas décadas. O hidrogénio é conhecido como um combustível de energia latente, devido às suas propriedades distintas indicadas pelo seu uso, isto é, geração através de diferentes fontes (por exemplo, divisão da água), armazenamento a longo termo em várias formas (forma líquida, gasosa, retido em hidretos metálicos), conversão em diferentes combustíveis e transporte via armazenamento de energia química. Se o hidrogénio for produzido da água ou outra fonte renovável, então os danos ecológicos originados pela produção de energia podem ser reduzidos (Ishaq et al., 2020).

O hidrogénio pode ser produzido através de fontes de energias renováveis e limpas, sendo o seu ciclo de vida limpo e renovável. Como fontes produção de hidrogénio renovável temos o sol e o vento, que por sua vez, são as principais fontes de energia renovável. No entanto, presentemente, as energias renováveis apenas contribuem 5% para a produção primária de hidrogénio através da eletrólise da água, sendo os outros 95% produzido através de combustíveis fósseis (Ni et al., 2007). A produção de hidrogénio renovável ainda não é muito popular, devido ao seu elevado custo. A divisão fotocatalítica de água usando dióxido de titânio (TiO_2) para produção de hidrogénio oferece um caminho promissor para produção de hidrogénio limpo, de baixo custo e ecológico (Ni et al., 2007).

1.2. Divisão fotoeletroquímica da água

A primeira divisão fotoeletroquímica da água para produção de hidrogénio (H_2) foi realizada por Fujishima e Honda em 1972, sob radiação de luz ultravioleta usando a fase de rutilo do TiO_2 (Mishra et al., 2021). Na purificação fotocatalítica da água/ar, as lacunas (“holes”) da banda de valência (VB) são os principais elementos que induzem a decomposição de contaminantes. O nível de banda de condução (CB) não tem influência nesse processo. Por outro lado, quando a fotocatalise é aplicada para realizar a divisão da água para a produção de hidrogénio, os eletrões redutores da CB tornam-se importantes, pois o seu papel é o de reduzir prótons a moléculas de hidrogénio. Devido à rápida recombinação dos eletrões foto gerados na CB com as lacunas na VB, é difícil alcançar a divisão da água para a produção de hidrogénio, usando o TiO_2 como fotocatalisador em água destilada. Adicionando doadores de eletrões (reagentes sacrificiais ou eliminadores de lacunas) para reagir de forma irreversível com as lacunas foto geradas na VB pode-se melhorar a separação fotocatalítica entre o eletrão e a lacuna resultando em maior eficiência quântica. Podendo os doadores eletrónicos ser moléculas orgânicas poluentes, a decomposição fotocatalítica de poluentes e produção fotocatalítica de hidrogénio podem ocorrer simultaneamente. Uma importante limitação do TiO_2 é que só é ativo no ultravioleta (UV) dado que o seu hiato de energia é de 3.2 eV (380nm) (Ni et al., 2007).

1.3. Princípios da fotocatalise

A tecnologia fotocatalítica baseada em semicondutores tem sido considerada uma estratégia verde e com sustentabilidade ambiental para resolver diversos desafios sociais, tais como, a poluição ambiental, o armazenamento de energia e o aquecimento global (Liu et al., 2019).

A fotocatalise promovida através de semicondutor é um processo de oxidação avançada emergente para a redução da poluição orgânica e possui diversas vantagens em relação a outras ferramentas oxidativas. Um dos méritos deste processo é o fornecimento de um ambiente de reação fixo pela superfície do fotocatalisador, no qual uma ampla faixa de compostos orgânicos e inorgânicos adsorvidos podem ser quimicamente alteradas via reação redox induzida pela luz. Além disso, o semicondutor que catalisa estas reações redox é na maior parte das vezes estável relativamente à fotólise, o que permite conversões oxidativas múltiplas por sítio ativo do

fotocatalisador. Outras vantagens da fotocatalise através de semicondutor incluem a ausência de acumulações de materiais indesejados na superfície destes, aplicabilidade em condições ambientais (temperatura, pressão, humidade) e capacidade de mineralizar completamente muitos poluentes orgânicos em dióxido de carbono, água e iões inorgânicos (Mamba & Mishra, 2016).

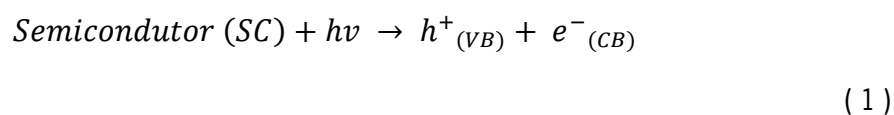
1.3.1. Princípios básicos de fotocatalise

Durante a fotocatalise, o semicondutor (fotocatalisador) absorve energia ($h\nu$) igual ou superior ao hiato de energia (bandgap) (E_g) levando à excitação de eletrões da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB) do semicondutor. No zero absoluto, a banda de valência é completamente ocupada com eletrões e tem menos energia, enquanto a banda de condução está vazia e apresenta a energia maior. A largura do bandgap, que é o hiato de energia (barreira) entre as bandas de valência e de condução do semicondutor determina as propriedades óticas e a cor. Por exemplo, semicondutores com bandgap entre 1.5 eV e abaixo de 3.0 eV absorvem energia na região do visível e tem cores variando entre o vermelho e o violeta. Alguns semicondutores e os seus correspondentes bandgaps estão representados na tabela 1.

Tabela 1: Alguns semicondutores e os bandgaps correspondentes. (Mamba & Mishra, 2016)

Semicondutor	Bandgap (eV)	Semicondutor	Bandgap (eV)
Fe ₂ O ₃	2.3	CdSe	1.7
CdS	2.5	g-C ₃ N ₄	2.7
WO ₃	2.8	Cu ₂ O	2.2
TiO ₂ (rutilo)	3.0	V ₂ O ₅	2.4
TiO ₂ (anatase)	3.2	CeO ₂	2.94
ZnO	3.2	ZnS	3.6
SnO ₂	3.5	SiC	3.0

A seguir à fotoexcitação dos eletrões são criadas lacunas (holes, h) na banda de valência e os eletrões são promovidos para a banda de condução. Assim, a banda de valência adquire carga positiva e é oxidante, enquanto a banda de condução atinge a carga negativa e é redutora. A reação de fotoexcitação é a seguinte:



Existem diversos processos que envolvem a formação de pares elétron-lacuna. Um dos cenários mais indesejáveis é a recombinação dos portadores de carga gerados que ocorre muito rápido (em nanossegundos) após a fotoexcitação. Os pares elétron-lacuna fotogerados, por volta de 90%, podem recombinar muito rápido (menos de 10 ns) resultando em menos portadores de carga disponíveis para as reações de superfície. Isto leva a uma fotoatividade baixa do semicondutor. Em alternativa, os elétrons podem estar presos em estados de superfície de energia ligeiramente mais baixa do que a banda de condução da partícula semicondutora. Isto garante a separação dos portadores de carga, aproveitando-os para as reações redox de superfície (Mamba & Mishra, 2016).

1.3.2. Fotocatalisadores baseados em semicondutores

Os fotocatalisadores baseados em semicondutores ativados por luz visível estão agora a emergir como seguros, economicamente viáveis e renováveis constituindo assim uma tecnologia limpa com diversas aplicações, como a geração de hidrogénio para energia, redução de dióxido de carbono, remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, etc. (Patnaik et al., 2021b). Em termos da produção de hidrogénio como energia verde assistida por fotocatalisador, através da divisão direta de água, tem sido uma das áreas que tem demonstrado interesse para alcançar uma energia limpa no futuro. Até à presente data continua a ser um desafio e apresenta uma grande importância desenvolver um fotocatalisador que é estável, abundante e que é ativado sob luz visível (Samanta et al., 2014).

O TiO_2 foi o fotocatalisador utilizado na primeira divisão fotoeletroquímica da água e tornou-se o fotocatalisador normalmente utilizado e popular, mas apresenta limitações em aplicações práticas, incluindo uma larga bandgap (~ 3.2 eV), elevada taxa de recombinação de cargas elétron-lacuna fotogeradas e utilização insignificante da luz visível (Liu et al., 2019).

1.4. g-C₃N₄, nitreto de carbono grafitico

O dióxido de titânio (TiO₂) ao longo dos anos tem dominado a pesquisa em várias aplicações fotocatalíticas, tais como, mitigação de poluição ambiental, produção de hidrogénio através da separação de água, células solares, etc. No entanto, o seu inerente bandgap amplo e elevada taxa de recombinação de portadores de carga fotogerados têm persistido como obstáculos que impedem a exploração prática e em larga escala deste material. Tendo em conta estes obstáculos têm ocorrido diversos estudos e pesquisa sobre a engenharia da bandgap do TiO₂ para melhorar a separação de cargas e estender a sua resposta à luz visível. A adaptação bem-sucedida de tais materiais permitiria a utilização da luz solar como fonte de energia para conduzir os processos fotocatalíticos.

Nos últimos anos, o semicondutor C₃N₄ grafitico (g-C₃N₄), um polímero 2-D pi-conjugado, livre de metal, bandgap leve (2.7 eV) tem emergido com um material atrativo para variadas aplicações científicas. Em 2015, uma série de publicações de g-C₃N₄ e heteroestruturas de g-C₃N₄ emergiu em diversos campos, como sensores, supercapacitores, adsorção, síntese orgânica, produção de hidrogénio através da separação da água, degradação fotocatalítica microbiana, fotodegradação de poluentes orgânicos e inorgânicos, bioimagem, reações de redução de oxigénio, baterias de ião-lítio, células de biocombustível, lubrificação, terapias de combinação química e física, aditivo em membranas FO (osmose frontal), etc. (Mamba & Mishra, 2016).

1.4.1. Características do g-C₃N₄

Os nitretos de carbono são materiais que consistem em polímeros orgânicos de carbono e azoto, e que tem 5 alótropos incluindo α -C₃N₄, β -C₃N₄, C₃N₄ cúbico, C₃N₄ pseudocúbico e C₃N₄ grafitico (g-C₃N₄). g-C₃N₄, que é a fase mais estável de todos os alótropos debaixo de condições ambientais, apresenta uma estrutura semelhante ao grafeno. É um material fotocatalítico semicondutor que tem atraído extensivo interesse dos investigadores durante as últimas décadas (K. Wang et al., 2015). O g-C₃N₄ tem vindo a surgir como um fotocatalisador não-metálico, que está a ser desenvolvido para novas alternativas, bem como, para meios de energia ecológicos pela sua não-toxicidade e sua estabilidade físico-química (P. Zhou et al., 2020).

Como já referido, o g-C₃N₄ é um semicondutor polimérico sem metal, constituído por blocos de tri-s-triazina repetidos num arranjo lamelar semelhante ao grafeno (Mishra et al., 2021). Este forma planos bidimensionais, e a fase pi-conjugada entre as camadas resulta no g-C₃N₄ com

elevada estabilidade química e térmica. Os componentes majoritários são carbono e azoto. Deste modo, este pode ser preparado através de precursores ricos em carbono e azoto, tais como, cianamida, dicianodiamida, melamina, ureia e tiourea (K. Wang et al., 2015). Outros precursores podem ser ácidos tritricianúrico e tricloromelamina (Patnaik et al., 2021b). As amostras sintetizadas através de diferentes precursores possuem diferentes microestruturas. Por exemplo, o g-C₃N₄ produzido através da termólise direta da ureia apresenta uma área específica de mais de 200 m²/g, que é superior ao g-C₃N₄ gerado através de outros precursores.

O g-C₃N₄ é um semicondutor catalítico não tóxico que tem uma resposta boa à luz visível nos 455 nm, correspondendo a um bandgap de 2.7 eV (K. Wang et al., 2015), e apresenta uma banda de condução a -1.23 eV e uma banda de valência a 1.47 eV que permite a produção de hidrogénio e de oxigénio a partir da água (Mishra et al., 2021). g-C₃N₄ pode ser usado para a redução fotocatalítica de dióxido de carbono (CO₂), fotocatalise da redução da água, degradação de poluentes orgânicos, etc. (K. Wang et al., 2015).

A natureza polimérica deste material permite múltiplas excitações de absorção de um único fóton, levando a uma eficiente geração de espécies reativas responsáveis pela degradação de poluentes. O g-C₃N₄ possui uma elevada estabilidade química e térmica. Demonstra uma elevada resistência a meios ácidos e básicos, e é insolúvel em diversos solventes comuns como etanol, água, tetrahydrofurano, tolueno e éter dietílico. Esta resistência química deve-se às forças de Van der Waals, que mantêm juntas as camadas grafiticas empilhadas. Em termos de estabilidade térmica, g-C₃N₄ é estável até aos 600°C e decompõe-se completamente aos 700°C. Além disso, g-C₃N₄ é pouco dispendioso, não tóxico, pode ser facilmente fabricado por precursores prontamente disponíveis e a sua estrutura polimérica permite uma modificação fácil para melhorar as suas propriedades óticas e eletrónicas (Mamba & Mishra, 2016).

Diferentes métodos têm sido explorados para a preparação do g-C₃N₄ com diferentes arquiteturas e propriedades eletrónicas. Estes métodos incluem deposição química por vapor (CVD), solvotérmico, deposição física por vapor (PVD), síntese ionotérmica, nitreção de etapa única, sonoquímica e condensação térmica. No entanto, a condensação térmica de precursores ricos em azoto tem sido o método mais atrativo para a preparação de g-C₃N₄, devido à sua simplicidade e o uso de precursores baratos e prontamente disponíveis (Mamba & Mishra, 2016).

Diferentemente de outros semicondutores e óxidos metálicos, o g-C₃N₄ apresenta a melhor atividade fotocatalítica para a produção de hidrogénio na região do visível. A sua bandgap de 2.7

eV torna-o um catalisador favorável para divisão de água. Além disso é fácil de fabricar e barato e apresenta elevada estabilidade quando exposto a radiação solar que é atribuído à presença de ligações covalentes nos átomos de azoto e carbono (Ishaq et al., 2020).

1.4.2. Limitações e formas de ultrapassá-las

Apesar de ser um material de fácil preparação, baixo custo, estabilidade química extraordinária, bandgap adequado o que faz ser eficiente na fotocatalização, fácil disponibilização, natureza não tóxica, alto poder oxidante, grande passividade química, estabilidade fotoquímica e térmica, as suas aplicações ainda estão restritas, devido à inadequada absorção de luz, ao efeito de limite de grão (grain boundary effect), a uma rápida recombinação de pares eletrão-lacuna fotogerados (Mishra et al., 2021), à baixa condutividade elétrica e a uma área de superfície pequena ($<10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). A recombinação de cargas resulta na fraca formação de espécies radicais responsáveis pela reação redox durante a fotocatalise. Uma grande área de superfície representa numerosos sítios reativos e melhora a captação de luz. No entanto, o caminho de difusão dos pares eletrão-lacuna fotogerados é muito reduzido em materiais com elevada área de superfície, aumentando assim a cinética da reação redox. A bandgap de 2.7 eV do $\text{g-C}_3\text{N}_4$, o que corresponde a um comprimento de onda limite de 450 nm, que não é suficientemente grande para uma recolha eficiente de luz visível e deixa grande parte do espectro de luz visível por utilizar (Mamba & Mishra, 2016).

Diferentes estratégias têm sido implementadas para resolver estas falhas e melhorar a desempenho fotocatalítico, tais como, alterações na estrutura, aumento da cristalinidade e dopagem com heteroátomos (P. Zhou et al., 2020), modificação no bandgap, modificações morfológicas, introdução de porosidade, design de heterojunção, formação de compósitos, dopagem catiónica/aniónica (Patnaik et al., 2021b). Outro método é a esfoliação das nanocamadas presentes no $\text{g-C}_3\text{N}_4$ para camadas mais finas (W. Wang et al., 2020). Ainda para aumentar a atividade fotocatalítica pode-se efetuar arranjos nanoestruturados, formando heterojunções com outros semicondutores com alinhamento apropriado dos hiatos de energia dos dois ou mais semicondutores (Mishra et al., 2021). Várias nanoarquiteturas de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, como nanopartículas, nanofolhas, nanorods, vasos ocos, nanofitas, nanocintos, nanofios, etc., têm sido projetados e mostram melhoramentos em termos das suas propriedades fotocatalíticas. Outra abordagem para melhorar a sua atividade envolve a introdução de porosidade na estrutura via

procedimentos de modelagem rígida e flexível que melhoram notavelmente a área de superfície (Mamba & Mishra, 2016).

Entre todos a dopagem catiónica/aniónica é considerada como a abordagem mais importante para modificar suas propriedades eletrônicas e fotocatalíticas (Patnaik et al., 2021b). As estratégias de design de g-C₃N₄ fotocatalítico com dopagem aniónica envolvem energia eficiente e simples, utilizando um método de condensação térmica para a sua formação a partir de precursores abundantemente disponíveis, sem qualquer poluição secundária. O aumento de concentração de dopante ou a inserção de níveis de impureza no g-C₃N₄ têm vindo a surgir como estratégias para modificar as propriedades eletrônicas para a otimização da absorção de luz e a cinética de transferência de cargas. A incorporação de elementos não metálicos, com elevada energia de ionização e elevada eletronegatividade, são dopantes considerados eficientes para melhorar o desempenho fotocatalítico (Patnaik et al., 2021b).

Para além do g-C₃N₄ possuir uma localização energética da BV e BC adequada para a divisão da água como já referido, também é adequada para a degradação de variados poluentes orgânicos/inorgânicos envolvendo processo de oxidação avançado (AOP). Ao introduzir diversos dopantes aniónicos à sua matriz, juntamente com a incorporação de vagas de carbono e azoto, o bandgap ótico pode ser reduzido para aumentar a absorção da luz (Patnaik et al., 2021b).

A dopagem aniónica atraiu intensa consideração. Além disso, devido aos aniões apresentarem uma elevada eletronegatividade e elevado potencial de ionização, geralmente, podem formar ligações covalentes através do ganho de eletrões de outros compostos. Um número variado de dopantes aniónicos como enxofre, fósforo, boro, oxigénio e halogénios têm vindo a ser usados para o design de g-C₃N₄ dopado. Para ajustar a propriedade eletrónica, o g-C₃N₄ é identificado como um fotocatalisador promissor, devido à sua estrutura de camadas que facilita uma dopagem homogénea, a ter um bandgap baixo que pode tolerar as modificações no CB mínimas e o tamanho das partículas do dopante, que podem ser facilmente controladas ao ajustar a extensão da esfoliação e o número de empilhamento (Patnaik et al., 2021b).

1.4.3. g-C₃N₄ dopado com enxofre

Um dos exemplos de dopagem é com enxofre, que será a utilizada neste estudo. Este tipo de dopagem consiste na substituição dos átomos de azoto na matriz do g-C₃N₄ e dota-o com aumento substancial da área de superfície, uma efetiva diminuição da energia de bandgap, devido à interação de níveis eletrónicos de 3p do enxofre com os 2p do azoto. O estreitamento da energia de bandgap aumenta a absorção da luz. A melhoria da área específica de superfície origina uma maior separação dos pares eletrão-lacuna foto gerados. Alguns exemplos de agentes de dopagem são a tiourea, sulfeto de hidrogénio (H₂S), dissulfeto de benzil, ácido tiociânico, tioacetamida, etc. A tiourea tem sido o mais utilizado, devido a ser o de mais fácil acesso e pouco dispendioso para síntese in situ (Patnaik et al., 2021b).

Diferentes métodos da dopagem com enxofre têm sido relatados. Wang et al. desenhou g-C₃N₄ dopado com enxofre através do método de policondensação térmica para estudar a atividade fotocatalítica para redução de dióxido de carbono (CO₂). Outro método eficiente foi fabricado por Liu et al. ao aquecer dicianamida numa atmosfera de H₂S a 450°C. A estrutura em camadas do g-C₃N₄ facilita a dopagem homogénea dos átomos de enxofre entre camadas. Entretanto, a dopagem com enxofre em g-C₃N₄ mesoporoso oferece um excelente material para a fotocatalise ao melhorar a separação da carga. Design in situ de g-C₃N₄ mesoporoso dopado com enxofre foi reportado por Hong et al. pelo simples método de calcinação. Noutro estudo Jourshabani e colegas desenhou g-C₃N₄ dopado com enxofre mesoporoso usando os mesmos precursores (tiourea e dióxido de silício (SiO₂)) e tentaram otimizar as condições experimentais para melhorar a sua performance. Cao et al. desenhou nanofolhas porosas de g-C₃N₄ dopado com enxofre com vagas de carbono diretamente no estado gasoso através da tiourea e atmosfera de amónia (NH₃) auto gerada num método de condensação térmica. A dopagem com enxofre com a introdução de mesoporosidade na estrutura do g-C₃N₄ resulta na elevada eficiência da fotocatalisação para a degradação de vários poluentes e na conversão de energia solar para energia de hidrogénio através da reação de redução da água (Patnaik et al., 2021b).

1.4.4. Utilização de metais nobres

Outro método para o melhoramento da atividade fotocatalítica do g-C₃N₄, é a utilização de metais nobres, sendo esta eficaz para ajustar suas propriedades óticas e eletrônicas, através do melhoramento na transferência de cargas e promoção da separação dos pares eletrão-lacuna (X. Zhou et al., 2020). As nanopartículas de metais nobres são de grande importância no campo da fotocatalise devido às suas propriedades óticas e eletrônicas únicas (Patnaik et al., 2021a). As nanopartículas de metais nobres, tais como, prata (Ag), ouro (Au), platina (Pt) podem absorver fortemente a luz visível devido à sua ressonância plasmônica de superfície (SPR), a qual pode variar com o seu tamanho, forma e meio envolvente. A dependência do tamanho e forma das propriedades óticas e eletrônicas das nanopartículas de metal é um caso interessante para fotoquímica, promovendo a transferência de carga interfacial em locais de nanocompósitos de metal semicondutor (Samanta et al., 2014).

1.5. Poluentes modelo como doadores sacrificiais

A poluição ambiental por compostos orgânicos e organometálicos tem aumentado drasticamente e tem se tornado um problema. A atenção recente deve-se à utilização de agricultura intensiva e à utilização de grandes quantidades de pesticidas e/ou herbicidas na agricultura, o que é um forte risco para a saúde humana (Ejeta & Imae, 2021).

Os pesticidas são compostos químicos utilizados na agricultura para controlar pragas e maximizar o crescimento saudável das plantas. Com o desenvolvimento da agricultura, a produção de pesticidas e a poluição mudaram de países desenvolvidos na Europa e América do Norte para países em desenvolvimento na América Latina e a região Ásia-Pacífico (Weishi et al., 2021).

Como armazenador de potencial redutor/eletrões usou-se o metilviologéneo, cuja forma reduzida tem a capacidade de reduzir a água em hidrogénio.

Outro conjunto de poluentes presentes na água são os compostos fenólicos. Estes representam uma grande preocupação, devido à sua tendência de persistirem no ambiente ao longo de um período grande de tempo, de acumularem e surtirem efeitos tóxicos nos animais e nos humanos. Os compostos fenólicos são uma classe de compostos orgânicos com grupos hidroxilos diretamente ligados a um ou mais compostos aromáticos. O primeiro membro químico pertencente a esta categoria de compostos orgânicos é o fenol, também conhecido como ácido

carbólico, benzofenol ou hidroxidobenzeno com a forma química C_6H_5OH . Os outros membros do grupo são derivados do fenol. As entradas destes compostos fenólicos no ambiente aquático resultam de atividades naturais, industriais, domésticas e de agricultura. Várias técnicas de tratamento de águas residuais têm sido desenvolvidas e usadas para a remoção destes compostos de águas residuais de indústrias, domésticos e municipais para minimizar os efeitos destes químicos nas vidas humanas e aquáticas. Algumas dessas técnicas incluem extração, polimerização, processo eletro-Fenton, degradação fotocatalítica (Anku et al., 2017).

Outro composto poluente presente no ambiente é a acrilamida. A acrilamida (C_3H_5NO) é uma molécula polar e de tamanho pequeno. Nas últimas décadas, esta tem ganho grande importância principalmente na ciência e tecnologia alimentar, e na ciência ambiental, devido ao seu efeito cancerígeno na saúde humana. Acrilamida é formada através do cozimento de alimentos ricos em carboidratos, e o seu nível aumenta pelo conteúdo de carboidratos, tempo de cozedura e temperatura. Para além desta fonte, a acrilamida e os seus derivados são químicos comumente utilizados em diversos campos, como por exemplo, como floculantes e na extração mineral e indústrias químicas e de processamento alimentar (Tepe & Çebi, 2019).

Capítulo 2: Técnicas de análise e caracterização

Neste capítulo serão abordadas as técnicas utilizadas para a caracterização das nanopartículas e a avaliação da atividade fotocatalítica destas. A caracterização das nanopartículas foi realizada por difração de raios-X (XRD) na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Para avaliar as propriedades fotocatalíticas das nanopartículas fizeram-se ensaios de irradiação luminosa. Para este estudo é utilizada a montagem “home-made” existente no laboratório de Biofísica do centro de Física da Universidade do Minho. As medidas de absorção foram realizadas num espectrofotómetro Shimadzu UV-3600 Plus UV-vis-NIR (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan), localizado no laboratório de fotofísica do centro de Física da Universidade do Minho. As medidas de fluorescência (emissão e excitação) foram realizadas no espectrofluorómetro Horiba Fluorolog 3 (HORIBA Jobin Yvon IBH Ltd., Glasgow, UK) presente no laboratório de fotofísica do centro de Física da Universidade do Minho.

2.1. Radiação eletromagnética

Perto de 0.01% da massa/energia do universo ocorre na forma de radiação eletromagnética. A vida humana está imersa nesta, as tecnologias de comunicação e serviços médicos são particularmente dependentes da radiação eletromagnética. Na verdade, todas os seres vivos na Terra dependem da radiação eletromagnética recebida pelo Sol e na transformação de energia solar pela fotossíntese nas plantas ou biossíntese no zooplâncton (MOELLER, 2019).

A radiação eletromagnética é uma oscilação elétrica e magnética e propaga pelo espaço com uma velocidade que, dependendo do meio, se aproxima da velocidade da luz no vácuo ($2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$). Não contem massa ou carga, mas viaja em pacotes de energia radiante chamados fótons ou quanta. Exemplos de radiação eletromagnética incluem ondas rádio e micro-ondas, como também infravermelhos, ultravioleta, gama e raios-X. Algumas fontes de radiação eletromagnética incluem fontes no cosmos (exemplo o sol e as estrelas), elementos radioativos e dispositivos artificiais. A radiação eletromagnética exibe uma natureza dupla de onda e de partícula (Peruoco, 2014).

A radiação eletromagnética é energia transmitida a uma velocidade fixa através da variação sinusoidal de campos elétricos e magnéticos. A frequência de variação desta energia, representada pela letra grega ν , é o número de oscilações por segundo, medido em Hertz (Hz). O comprimento de onda, λ , é a distância em metros entre duas cristas da onda senoidal. A velocidade de

propagação da radiação (c) é o produto do comprimento de onda (λ) e a frequência (ν) (equação), que no vácuo, é igual à velocidade da luz (Verhey & Petti, 2010).

$$c = \lambda \nu \quad (2)$$

Por causa da velocidade ser constante, algum aumento na frequência resulta no subsequente diminuição no comprimento de onda. Por isso, o comprimento de onda e a frequência são inversamente proporcionais. Todas as formas de radiação eletromagnética estão agrupadas de acordo com o seu comprimento de onda num espectro eletromagnético (Percuoco, 2014), como representado na figura 1.

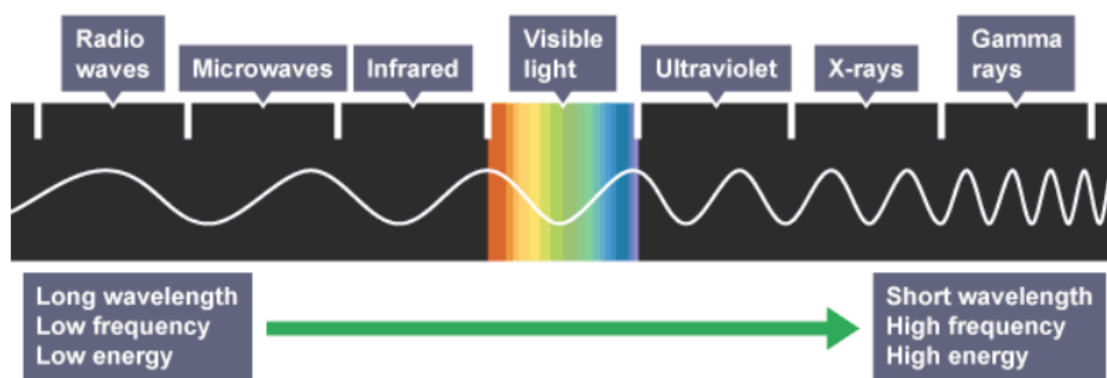


Figura 1: Espectro eletromagnético. (Corporation, n.d.)

2.2. Espectroscopia de absorção UV-Visível

A espectroscopia (UV)-visível é um tipo de espectroscopia de absorção na qual a luz UV-visível é absorvida pela molécula. A absorção de radiações UV-visível resulta na excitação de elétrons de níveis baixos para níveis altos de energia (Pentassuglia et al., 2018). Moléculas contendo π elétrons ou elétrons ilimitados (n -elétrons) conseguem absorver energia ultravioleta ou luz visível e serem excitados a orbitais moleculares antiligantes superiores (H. Wang & Chu, 2013).

Os princípios físicos por detrás deste método são diretos, tornando a instrumentação simples e robusta. A luz de comprimento de onda e intensidade conhecidos é direcionada para a amostra e sua intensidade final, após a passagem, é medida por um detetor. Ao comparar a radiação incidente (I_0) e a radiação transmitida (I), a quantidade de luz absorvida pela amostra num particular comprimento de onda pode ser facilmente calculada. Usando a lei de Beer-

Lambert, esta absorção pode ser usada para medir concentrações de solutos conhecidos (Dyamenahalli et al., 2015).

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon c L \quad (3)$$

Onde A é a absorvância medida, I_0 é a intensidade da luz incidente a um comprimento de onda conhecido, I é a intensidade transmitida, L é comprimento do caminho através da amostra, c é a concentração da espécie absorvente e ε é a constante conhecida como absorvidade molar ou coeficiente de extinção para cada espécie e comprimento de onda. Normalmente, ε é empregado na análise quantitativa, pois os erros resultantes da incerteza do comprimento de onda instrumental são minimizados no pico da curva de absorvância. De acordo com esta relação, a concentração da espécie analisada pode ser calculada quando ε é conhecido, L é fixo e I_0 e I são medidos (H. Wang & Chu, 2013).

2.3. Espectrofotômetro

O espectrofotômetro é um instrumento de análise para a medição da absorvância de amostras. Este instrumento pode ser de feixe único ou duplo. Apesar de mais econômicos, os de feixe único apresentam desvantagens perante os de feixe duplo, já que a medição da amostra e a de referência têm de ser medidos em separado, o que não acontece nos de feixe duplo que podem ser medidos simultaneamente. O espectrofotômetro utilizado é de feixe duplo, ou seja, permite a medição da amostra e do branco em simultâneo. Esta medição é feita através de um feixe de uma fonte de luz UV/visível que é direcionada para a fenda de entrada do monocromador. Depois de atravessar o monocromador, o feixe é direcionado para a fenda de saída atravessando a amostra. Após este processo atinge o detetor, onde o sinal recebido será processado e é originado, posteriormente, um gráfico conhecido por espectro de absorção UV/visível, em que se representa a absorvância como função do comprimento de onda da luz incidente (Owen, 1996).

2.4. Espectroscopia de fluorescência

A aplicação da espectroscopia de fluorescência é uma ferramenta efetiva para o estudo do comportamento químico e físico de macromoléculas. A principal vantagem da espectroscopia de fluorescência é a sua elevada sensibilidade. A quantidade de amostras usadas para uma medição pode ser mantida muito baixa, porque traços de espécies fluorescentes podem ser detetados quantitativamente (Itagaki, 2000).

A espectroscopia de fluorescência é um tipo de espectroscopia eletromagnética que analisa a fluorescência de uma amostra. Uma técnica complementar é a espectroscopia de absorção, referida anteriormente. Fluorescência e fosforescência são processos de emissão de fótons que ocorrem durante o relaxamento energético de estados excitados eletrônicos de moléculas. Estes processos fotônicos envolvem transições entre estados eletrônicos e vibracionais de moléculas fluorescentes poliatômicas (fluoróforos). O diagrama de Jablonsky mostra a representação das estruturas do estado excitado e as transições relevantes (Figura 2).

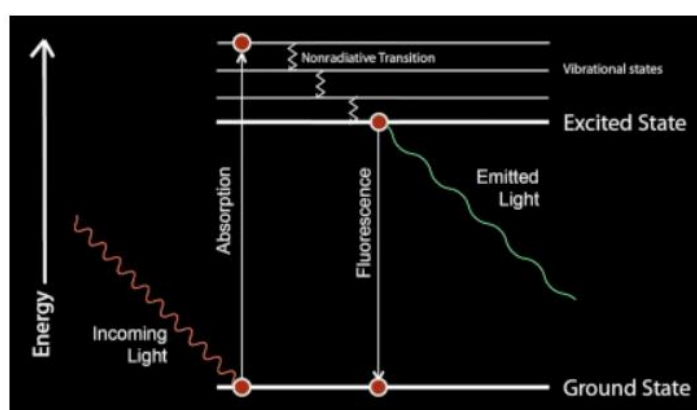


Figura 2: Diagrama de Jablonsky. (Chirayil et al., 2017)

O processo de absorção que origina a transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado é muito rápido. Depois da excitação, a molécula relaxa rapidamente para o estado vibracional mais baixo do primeiro estado excitado. O rápido processo de relaxamento vibracional ocorre numa escala de tempo de femtossegundos a picossegundos. A emissão de fluorescência ocorre quando o fluoróforo decai do estado eletrônico excitado para um nível vibracional permitido no estado fundamental eletrônico. É possível obter espectros de emissão e de excitação. Num espectro de emissão varia-se o comprimento de onda de emissão, mantendo-se fixo o de excitação. Num espectro de excitação é o comprimento de onda de excitação que varia. Neste último caso obtém-se um espectro que corresponde aos espectros de absorção das espécies moleculares

existentes na amostra pesadas pela quantidade de luz que emitem ao comprimento de onda de emissão selecionado. No caso da amostra conter apenas um tipo de molécula, o espectro de excitação corresponde ao espectro de absorção. Os espectros de excitação e de emissão refletem assim as estruturas vibracionais do estado fundamental e do excitado, respetivamente (Chirayil et al., 2017).

2.7. Difração raios-X (XRD)

A difração de raios-X é uma técnica poderosa e não destrutiva de caracterização de materiais cristalinos. Esta fornece informação sobre estrutura, fase, orientação preferencial dos cristais (textura), e outros parâmetros estruturais, como tamanho médio de grão, cristalinidade, tensão e defeitos dos cristais. Os picos do XRD são produzidos por interferência construtiva de um feixe monocromático de raios-X espalhado em ângulos específicos (θ) por cada conjunto de planos de rede nas fases cristalinas presentes numa amostra. As intensidades dos picos são determinadas pelas posições atómicas dentro dos planos de rede. Consequentemente, o padrão do XRD é a impressão digital de arranjos atômicos periódicos em um determinado material ("Methods for Assessing Surface Cleanliness," 2019).

A difração de raios-X é baseada na lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$). Um feixe monocromático de raios X pode incidir em uma amostra e os raios X refletidos são detetados por um detetor. O padrão de difração de raios X é uma característica da substância sob análise. (Patel & Parsania, 2018).

A difração de raios X (XRD) é usada para estudar a estrutura cristalina dos materiais, uma vez que os comprimentos de onda dos raios X (entre 0,2 e 10 nm) são comparáveis ao espaçamento interatômico de sólidos cristalinos. A técnica mede o espaçamento médio entre camadas ou fileiras de átomos (d na lei de Bragg). O XRD permite determinar a orientação de um único cristal ou grão e medir o tamanho e a forma de pequenas regiões cristalinas (Kaliva & VaMvakaki, 2020).

2.8. Montagem de irradiação

A fim de testar e perceber a atividade fotocatalítica das amostras preparadas neste trabalho, utilizou-se uma montagem específica para este fim. A montagem inclui uma lâmpada de Xénon, que permite irradiar a amostra com radiação de comprimentos de onda acima de 400 nm

através do uso de diferentes filtros de corte (todos a eliminar a radiação de comprimento de onda inferior a 400 nm). O feixe de luz, para além, dos filtros ainda passa por uma lente que permite direccionar o feixe de luz para a amostra, que está num suporte adequado que permite que esteja à altura do feixe. A distancia entre a lâmpada e a amostra é de aproximadamente 32 cm. Para a medição da absorção das amostras, em intervalo de tempos definidos, existe um sensor (espectrofotómetro de fibra óptica compacto CCD (350-700 nm, $\Delta\lambda < 0.5 \text{ nm}$, slit=20 μm CCS100 Thorlabs Inc., Newton, NJ, USA)) que está ligado a um computador onde se obtém o espectro com a ajuda do programa SPLICCO da Thorlabs.

Na figura 3 está representado, em esquema, a montagem utilizada.

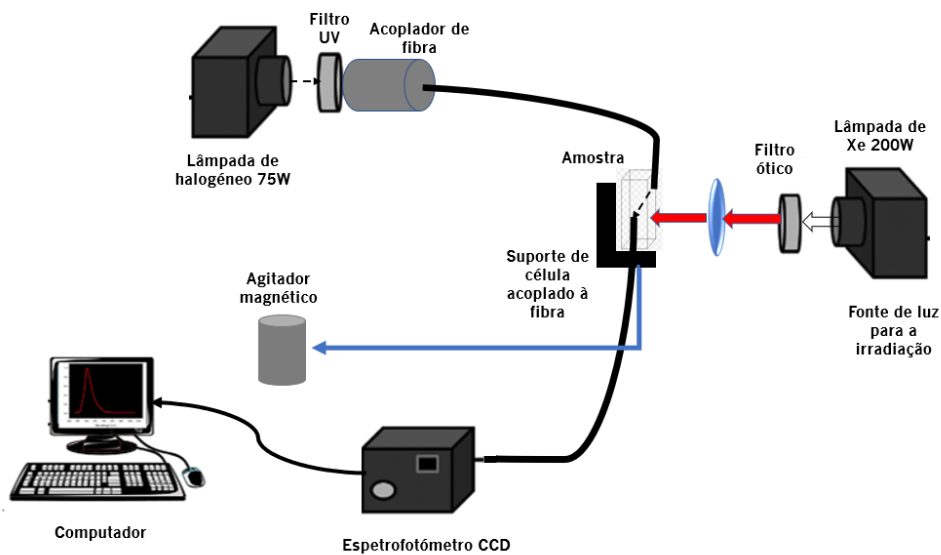


Figura 3: Esquema da montagem utilizada para a irradiação.

Capítulo 3: Procedimento experimental

Este capítulo descreve todo o procedimento experimental realizado nesta dissertação. Os testes de irradiação foram realizados no laboratório de biofísica do centro de Física, usando a montagem descrita no capítulo 2. As medidas de absorção foram realizadas utilizando células de quartzo (macro, 3.3 mL de capacidade) de 1.0cm de percurso ótico. Nas medidas de fluorescência utilizou-se quer estas células, quer células micro (300 μ L de capacidade) de quartzo de 1.0cm de percurso ótico.

3.1. Síntese g-C₃N₄ poroso dopado com enxofre

A síntese do g-C₃N₄ poroso dopado com enxofre baseou-se no trabalho de Shi et al., 2015. Os reagentes utilizados estão presentes na tabela 2.

Tabela 2: Reagentes e as suas quantidades para a síntese de g-C₃N₄ poroso dopado com enxofre.

Reagentes	Quantidades	
	Volume (mL)	Massa (g)
Ureia ((NH ₂) ₂ CO)	-	1
Tioureia ((NH ₂) ₂ CS)	-	1
Ácido clorídrico (HCl) 0.2M	3	-
Etanol (C ₂ H ₆ O)	2	-
TEOS	1.6	-

Por se utilizar o ácido clorídrico concentrado a 37% (12.8M) tivemos que diluir 0.047 mL deste em 2.95 mL de água. A seguir, adicionou-se as quantidades de ureia e tioureia à solução, misturando-se posteriormente com a ajuda de um agitador magnético. Como não se obtinha uma solução límpida como esperado, adicionou-se uma quantidade de etanol. Quando se obteve uma solução límpida adicionou-se gota a gota a quantidade de TEOS, na manta com agitação. Deixou-se a solução durante 2 horas à temperatura ambiente, envolvendo o copo graduado com parafilme para impedir a evaporação e eventual perda de compostos.

Após estas 2 horas colocou-se a solução preparada numa caixa de Petri na hotte até ao dia seguinte, para evaporar o solvente da mistura homogénea de partículas de sílica (SiO_2), ureia e tioureia. O resultado está representado na figura 4. Este resultado apresenta um aspeto parecido com cristais.



Figura 4: $\text{g-C}_3\text{N}_4$ poroso dopado com enxofre.

Retirou-se com a ajuda de uma espátula e colocou-se numa barquinha envolvida por alumínio e levou-se à mufla para tratamento térmico sobre a atmosfera de azoto (N_2). Na mufla fez-se uma rampa de 15°C por minuto, tendo por temperatura inicial de 57°C e temperatura final de 550°C , seguido de 2 horas a esta temperatura. Deixou-se arrefecer a mufla após este tratamento antes de retirar a amostra. O resultado deste tratamento está representado na figura 5A e na figura 5B está a comparação de antes e depois deste tratamento.

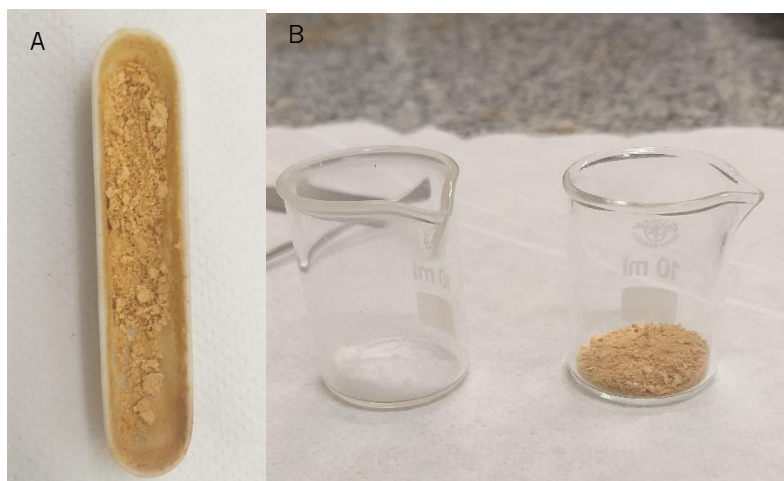


Figura 5: A: $\text{g-C}_3\text{N}_4$ poroso dopado com enxofre após tratamento térmico; B: comparação entre o antes e depois do tratamento térmico.

Para saber a quantidade de sílica presente, estimou-se a quantidade total de precursor usando os dados da tabela 2.

$$\begin{aligned}
m_{total} &= m_{ureia} + m_{tioureaia} + \frac{V_{TEOS} \times d_{TEOS} \times M(SiO_2)}{M(TEOS)} \\
&= 1 + 1 + \frac{1.6 \times 0.933 \times 60.08}{208.33} = 2.4305 \text{ g}
\end{aligned}
\tag{4}$$

Em que, $d(TEOS)$ é a densidade do TEOS em g/mol, $M(TEOS)$ é o peso molecular do TEOS em g/mol, e $M(SiO_2)$ é o peso molecular da sílica em g/mol. Uma vez que, 0.2781 g de precursor não couberam na barquinha, conclui-se que 2.1524 g de precursor foram usados no tratamento térmico. Como a fração de sílica no precursor é de:

$$\frac{V_{TEOS} \times d(TEOS) \times M(SiO_2)}{M(TEOS)} / m_{total} = 0.177
\tag{5}$$

Conclui-se que a quantidade de sílica no pó obtido é de 0.381 g. Uma vez que se obteve 0.4955 g após o tratamento térmico, a massa de $g-C_3N_4$ dopado com enxofre que se obteve foi de 0.114 g, correspondendo a um teor de 23% e uma eficiência de transformação da (ureia + tioureaia) de: $\frac{0.114}{(2.1524-0.381)} \times 100\% = 6.45\%$, que é inferior ao valor de 12% reportado por Shi, L. et al. 2015, com um método semelhante mas usando apenas ureia.

O hidróxido de potássio (KOH) tanto pode ser usado para fazer a esfoliação do $g-C_3N_4$ (Li et al., 2017), como para dissolver nanopartículas de SiO_2 . Para o $g-C_3N_4$, de acordo com as condições experimentais reportadas por Li et al., 2017, seria necessário 1.75mL de KOH 5M para 90mg do pó produzido (contendo 20.7 mg de $g-C_3N_4$). Relativamente às nanopartículas de SiO_2 , a quantidade de KOH depende dos graus de porosidade e de hidroxilação da sílica podendo ir de uma razão molar KOH/ SiO_2 de 1.2 a 60 (Bossert et al., 2019). Uma vez que, o acesso à sílica poderá ser difícil na estrutura composta de $g-C_3N_4/SiO_2$, considerou-se uma razão de 80. Assim a quantidade necessária de KOH 5M para dissolver o conteúdo de sílica das 90 mg seria 5.52mL. Usaram-se então as condições indicadas na tabela 3.

Tabela 3: Reagentes e quantidades para a esfoliação do g-C₃N₄ dopado com enxofre.

Reagentes	Quantidade	
	Volume (mL)	Massa (g)
Hidróxido de potássio (KOH)	–	2.1303
g-C ₃ N ₄ dopado com S	–	0.09
Água (H ₂ O)	7.5	–

De acordo com o procedimento indicado por Li et al., misturou-se estes componentes com a ajuda do vortex e do sonicador. Colocou-se um agitador magnético. Para levar a aquecer na manta a uma temperatura de 80°C durante 24 horas, colocou-se o falcon num copo com óleo com a ajuda de uma garra. A utilização de óleo e não de água deve-se a ser um longo período de tempo e a água poderia evaporar. A montagem está representada na figura 6.



Figura 6: Montagem para a esfoliação.

Após as 24 horas obtiveram-se os espectros de fluorescência (emissão e excitação) e o espectro de absorção. Para a fluorescência diluiu-se a solução de 1:10 usando KOH 1M.

3.2. Cobertura das nanopartículas com prata

Ao longo do procedimento experimental foram usados dois métodos de deposição de prata diferentes.

O primeiro método foi adaptado de um procedimento baseado no reagente de Tollens em que permitiu o crescimento de prata em nanopartículas de ZnO (Thongrom et al., 2014). Consistiu no uso de uma solução com 0.1g de nitrato de prata (AgNO_3) e 5 mL de água. Com esta solução fez-se três diferentes soluções correspondendo a diferentes percentagens de massa de prata (3, 5, 10%) e 1500 μL da solução de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dopado com enxofre. A 1500 μL da solução de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dopado com enxofre adicionou-se a quantidade necessária de nitrato de prata, seguindo da quantidade de glicose numa quantidade 10 vezes superior à da prata, para promover a deposição de prata. A concentração destas partículas de partida é de 0.21 mg/mL. Na tabela 4 está representado as quantidades da solução de prata, amónia e glicose adicionadas a cada solução.

Tabela 4: Deposição de prata através do processo de redução da glicose.

Solução	Volume (μL)		Massa (mg)
	Solução prata	Amónia	Glicose
3%	10	27.2	2.1
5%	17.1	46	3.6
10%	36.3	98	7.7

Após adicionar a glicose levou-se a reagir durante 30 minutos sob agitação. Devido a não estar a ocorrer a reação pretendida, o falcon referente à solução de 3% teve de ser aquecida a 60 °C sob agitação durante 1 hora. Depois deste procedimento, os três falcons das soluções foram levados à centrifugadora a 8000 rpm durante 15 minutos, retirando o sobrenadante e adicionando o mesmo volume de uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 1M. Este processo foi repetido 3 vezes para cada falcon. Após estes 3 ciclos retirou-se o sobrenadante e acrescentou-se o mesmo volume de água (1.5 mL) e levou-se à centrifugadora. Como não depositou acrescentou-se o volume de água necessário a uma concentração final de partículas de 1g/L.

- 3%: $m = \frac{90 \times 1.5}{7.5} \times 0.23 \times 1.03 = 4.26 \text{ mg}; V = 4.26 \text{ mL};$

(6)

$$V_{H_2O \text{ adicional}} = 4.26 - 1.5 = 2.76 \text{ mL}$$

(7)

- 5%: $V_{H_2O \text{ adicional}} = 4.36 - 1.5 = 2.86 \text{ mL}$

(8)

- 10%: $V_{H_2O \text{ adicional}} = 4.6 - 1.5 = 3.1 \text{ mL}$

(9)

Outro método de deposição de prata é através de irradiação. Para este método utilizou-se o pó obtido após o tratamento térmico. O procedimento foi adaptado do reportado por Zi-ya et al., 2018 para a produção de nanocompósitos de C_3N_4 e Ag. A solução de prata utilizada é de solução de $AgNO_3$ 1M num volume de 5mL. Realizou-se diferentes deposições com diferentes quantidades de prata para vermos qual seria com melhor resposta, sendo que a posteriormente utilizada seria com menor quantidade de prata. As quantidades de cada reagente estão representadas na seguinte tabela 5. A quantidade de $g-C_3N_4$ /sílica foi escolhida de modo a se ter a mesma quantidade de $g-C_3N_4$ que foi usada no método anterior. A concentração destas partículas de partida é de 0.6 mg/mL.

Tabela 5: Deposição de prata por irradiação.

Solução	Massa (mg)	Volume (μ L)		
	$g-C_3N_4$ dop S	$AgNO_3$ 1M	Metanol	Água
1	18.1	209	139	1391
2	18.1	20	139	1391
3	18.1	5	139	1391

Estas soluções foram levadas a uma irradiação de luz ultravioleta durante 5 horas numa cuvete. Após as 5 horas retirou-se a solução para um falcon, com lavagem repetida várias vezes para retirar as partículas todas presentes na cuvete. Posteriormente levou-se à centrifugadora a

8000 rpm durante 10 minutos, repetindo este processo 3 vezes a retirar o sobrenadante e adicionando o volume de água presente. Após o último ciclo retirou-se o sobrenadante e adicionou-se água para perfazer o volume de 4.36 mL. Este processo com a solução 3 foi repetido várias vezes ao longo da dissertação.

3.3. Estudo da atividade fotocatalítica das nanopartículas

Para o estudo da atividade fotocatalítica das nanopartículas realizou-se diversos estudos, variando as concentrações dos reagentes, substituindo alguns reagentes, alterando o filtro ótico presente na montagem de irradiação e ainda a remoção de certos componentes, como por exemplo, a prata.

Primeiramente fez-se o estudo das concentrações dos reagentes utilizados: metilviogéneo (Mv), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e ácido etilendiamina tetra-acético (EDTA). Na tabela 6 está representado os diferentes conjuntos de concentrações que se realizou, utilizadas com as partículas dos dois métodos de deposição de prata. A quantidade utilizada de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dopado com enxofre e com presença de prata através do processo de reagente de Tollens (utilizou-se o ensaio a 5% de Ag por ser o que apresenta maior eficiência) é de 300 μL . E ainda se adiciona 2700 μL de água. A quantidade utilizada de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dopado com enxofre e com presença de prata através de irradiação da solução 3 da tabela 5 (com menor quantidade de prata) é de 300 μL . E ainda se adiciona 2700 μL de água.

Tabela 6: Ensaios realizados com as concentrações de Mv, Na_2CO_3 e EDTA utilizadas.

Ensaio	Concentrações (M)		
	Mv	Na_2CO_3	EDTA
1	0.02	0.01	0.03
2	0.02	0.02	0.03
3	0.02	0.01	0.02
4	0.02	0.02	0.01
5	0.02	0.02	0.02
6	0.02	0.03	0.02
7	0.02	0.01	0.01

Posteriormente, apenas com as partículas com deposição de prata através de irradiação, foi substituído o EDTA através da utilização da acrilamida, fenol, como modelos de poluentes ambientais (Ishibashi et al., 2000). Na tabela 7 tem as diferentes concentrações utilizadas. As concentrações utilizadas de Mv e Na₂CO₃ foram de 0.02 e 0.01 respetivamente, excetuando no ensaio utilizando a acrilamida.

Tabela 7: Concentrações e pH de outros compostos utilizados.

	Concentração (M)	pH
Acrilamida	0.005	-
Fenol	0.02	11.44
	0.02	7.30
Ácido tereftálico	0.02	5.48
	0.02	7.1
	0.02	11.44

Nos ensaios seguintes existe apenas a alteração do filtro ótico e depois a utilização de um filtro químico de nitrito de sódio para confirmar que os filtros não estavam a deixar passar luz de comprimentos de onda indesejáveis. As concentrações utilizadas nestes ensaios são de Mv= 0.02, EDTA=0.02 e Na₂CO₃= 0.01. Os filtros utilizados neste ensaio são de 600 nm, 560 nm, 520 nm, 480 nm, 450 nm, 430 nm, 400 nm com largura de 10nm e transmissão de ~20% e um filtro passa-alto de $\lambda > 400\text{nm}$.

Realizou-se ainda vários ensaios sem diferentes reagentes para funcionar como ensaios de controlo, sem partículas, sem prata, sem algum dos componentes Mv, Na₂CO₃ e EDTA.

Para o estudo da atividade fotocatalítica correr como esperado é necessário que não exista oxigénio na amostra, por isso é necessário desarejar com azoto durante 1 hora. O tempo de irradiação é por volta de 1 hora.

3.4. Ensaio com platina

Para o estudo do volume de hidrogénio que poderia ser desenvolvido na irradiação das amostras fez-se o estudo deste com a ajuda da utilização da platina que catalisa a produção de hidrogénio a partir da oxidação do radical Mv^+ (forma reduzida do Mv^{2+}) que resulta do processo de irradiação do sistema em estudo (Amouyal & Koffi, 1985).

Os métodos de produção de nanopartículas de platina envolvem, em geral, o ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6). Dada a inexistência desse reagente no laboratório optou-se por sintetizá-lo a partir do $PtO_2 \cdot H_2O$ (catalisador de Adams). Para tal, primeiro fez-se a redução com hidrazina em meio básico resultando num sólido constituído por platina metálica numa forma amorfa que, subsequentemente, foi dissolvida em aqua regia (mistura de 1 parte de HNO_3 com 3 partes de HCl) originando o H_2PtCl_6 . O procedimento específico é a seguir indicado. O primeiro método foi a utilização de 0.001196 g de $Pt \cdot O_2 \cdot H_2O$ com 1 mL de água, 100 μL de hidrazina e $NaOH$ 50% 50 μL e posteriormente mais 50 μL . Colocou-se ao calor para retirar as bolhas de ar e misturou-se com a ajuda do vortex. Houve formação de um pó preto. Depois centrifugou-se a 8000 rpm durante 10 minutos, duas vezes. Após a centrifugação juntou-se 225 μL de ácido clorídrico e 75 μL de ácido nítrico, colocou-se ao calor para formar um líquido amarelo. Para obter a solução de nanopartícula de platina usaram-se dois métodos. No primeiro adicionou-se à solução anterior 1700 μL de água e 300 μL de etanol. No fim colocou-se 80 μL dessa solução em 3mL de água e levou-se a irradiar com luz ultravioleta durante a noite. A concentração final é de 24.4 mM. Para fazer o ensaio de irradiação do sistema em estudo utilizou-se duas quantidades de platina, que estão representadas na tabela 8.

Tabela 8: Ensaio com platina com as quantidades e concentrações utilizadas.

Ensaio	Volume (μL)		Concentração (M)		
	g- C_3N_4 dop S e prata	Platina	Mv	EDTA	Na_2CO_3
1	300	1500	0.02	0.02	0.01
2	300	212	0.02	0.02	0.01

A segunda forma de solução de platina feita foi num balão de 50 mL adicionou-se 246 μL da solução feita no método anterior e 19.754 mL de água, levou-se a aquecer até ebulição com agitador magnético. Após a ebulição adicionou-se 1 mL de citrato de sódio (1%). Manteve-se em

ebulição durante 1 hora e obteve-se uma solução castanha (Ershov, 2001). Para irradiação fez-se de duas formas representadas na tabela 9.

Tabela 9: Ensaios com platina com as quantidades e concentrações utilizadas.

Ensaio	Massa (mg)	Volume (μL)	Concentração (M)		
	$\text{g-C}_3\text{N}_4$ dopado S	Platina	Mv	Na_2CO_3	EDTA
1	1.2	150	0.02	0.01	0.02
2	1.2	300	0.02	0.01	0.02

Para estes ensaios é necessário na mesma um desarejamento, mas com uma montagem diferente por ser necessário estar ligado a uma seringa para sabermos o volume de hidrogénio produzido na irradiação. O tempo de irradiação será maior que normalmente, sendo por volta de 3 horas. O esquema de desarejamento está mostrado na figura 7.



Figura 7: Montagem para o desarejamento nos ensaios com platina. A: corrente de azoto; B: recolha de azoto para a seringa; C: célula com a solução e onde borbulha o azoto.

Após a uma hora de desarejamento a seringa foi tapada, procurando levar até ao fim o embolo, de modo que o gás que eventualmente venha a ser produzido na irradiação, seja medido.

Capítulo 4: Resultados e discussão

Neste capítulo vão ser discutidos os resultados obtidos ao longo desta dissertação, nomeadamente, os resultados de XRD, resultados referentes ao estudo fotofísico das partículas e os resultados dos testes de irradiação realizados.

4.1. Difração de raios-X (XRD)

Na figura 8 está representado o difratograma obtido por XRD das nanopartículas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dopado com enxofre com deposição de prata por irradiação.

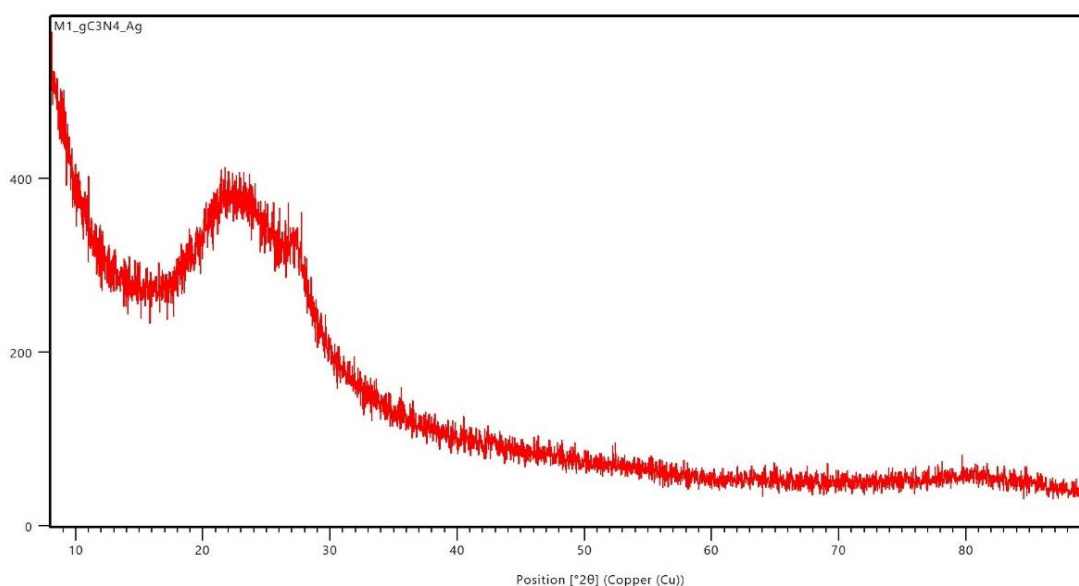


Figura 8: Difratograma de nanopartículas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dopado com enxofre com deposição de prata.

Podemos observar um pico no difratograma entre os 20° e 30° . Comparando com artigos publicados podemos observar que este pico é característico destas nanopartículas e o formato deste não difere muito do obtido anteriormente. Não se observa um pico por volta dos 40° como se esperava, devido à presença de prata. Isto pode dever-se a uma pouca quantidade de prata nas nanopartículas analisadas (Bai et al., 2014; Mishra et al., 2021).

4.2. Espectroscopia de absorção UV-Visível

Na figura 9 está representado o espectro de absorção das partículas de $g-C_3N_4$ dopado com enxofre com deposição de prata usando glicose como redutor (processo de Tollens). Podemos observar que nos 3 espectros, o pico de absorção encontra-se por volta dos 450 nm. O espectro com a maior absorção é a que contém maior quantidade de prata. Pode-se observar que com o aumento da quantidade de prata observa-se um ligeiro desvio para a direita do pico.

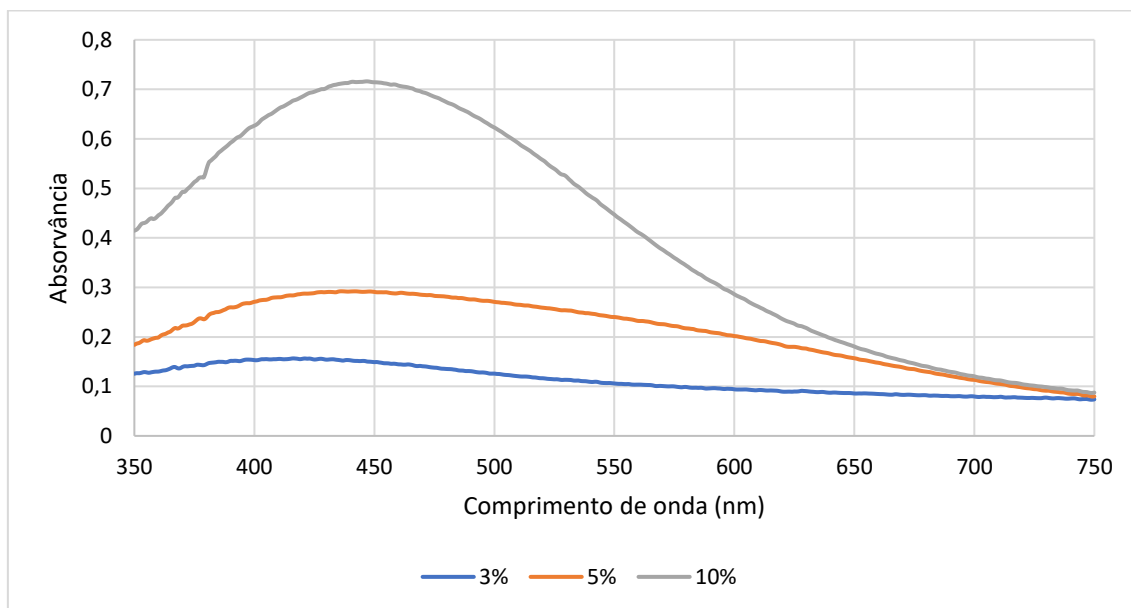


Figura 9: Espectro de absorção $g-C_3N_4$ dopado com enxofre com deposição de prata pelo processo de Tollens com diferentes percentagens de massa de prata.

Na figura 10 estão presentes os espectros de absorção das partículas com deposição de prata através de irradiação. Os espectros referem-se a cada solução preparada ao longo da dissertação, com as mesmas quantidades, diferindo apenas a D, com metade dos compostos, mas mantendo as várias concentrações.

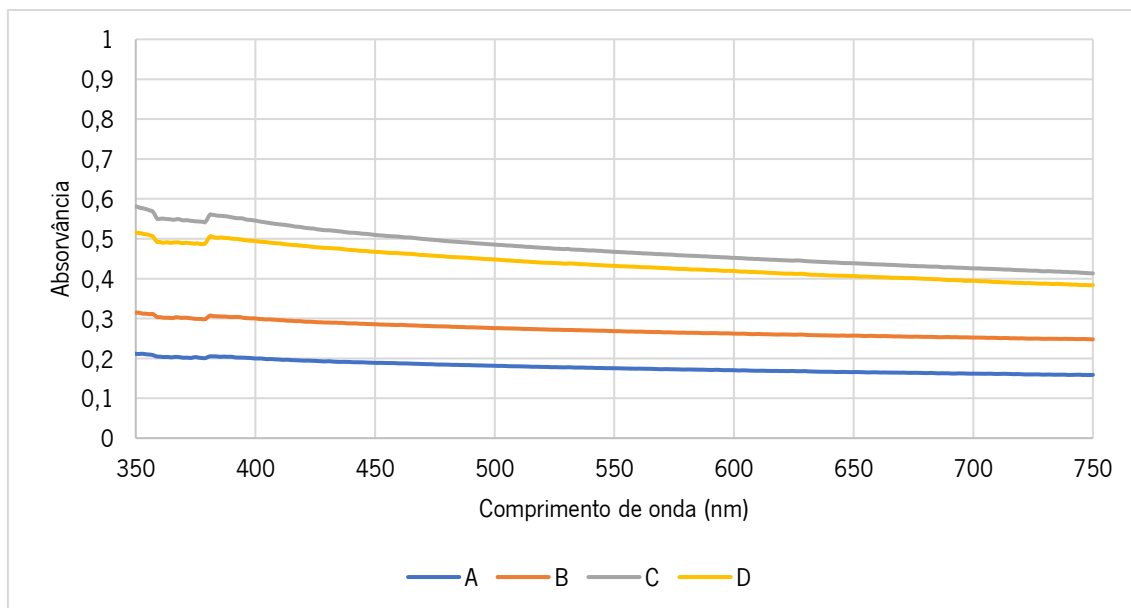


Figura 10: Espectros de absorção das partículas de prata através de irradiação.

Comparando os dois tipos de deposição de prata pode-se observar diferenças nos espectros de absorção, sendo que o de deposição de prata por irradiação não apresenta uma ligeira banda como no outro tipo de deposição, podendo dever-se à forma como a prata está distribuída na superfície das partículas de $g-C_3N_4$. Podendo constituir nanopartículas de diferentes formas e tamanhos.

4.3. Fluorescência

Na figura 11 está representado a comparação do espectro de excitação e de absorção do pó obtido após o tratamento térmico, ou seja, $g-C_3N_4$ dopado com enxofre sem a deposição da prata. Realizou-se esta comparação para o cálculo do I_{abs} . Estes espectros não são exatamente iguais devido ao efeito de dispersão. Para o cálculo do I_{abs} , considerou-se a gama entre 390 e 460 nm, por ainda apresentar absorção a estes valores, sendo o valor médio de 0.0145 e corresponde ao valor estimado de 0.001 corrigido para a diferença de concentração entre o espectro de absorção (0.04133 mg/mL) e as soluções irradiadas (0.6 mg/mL).

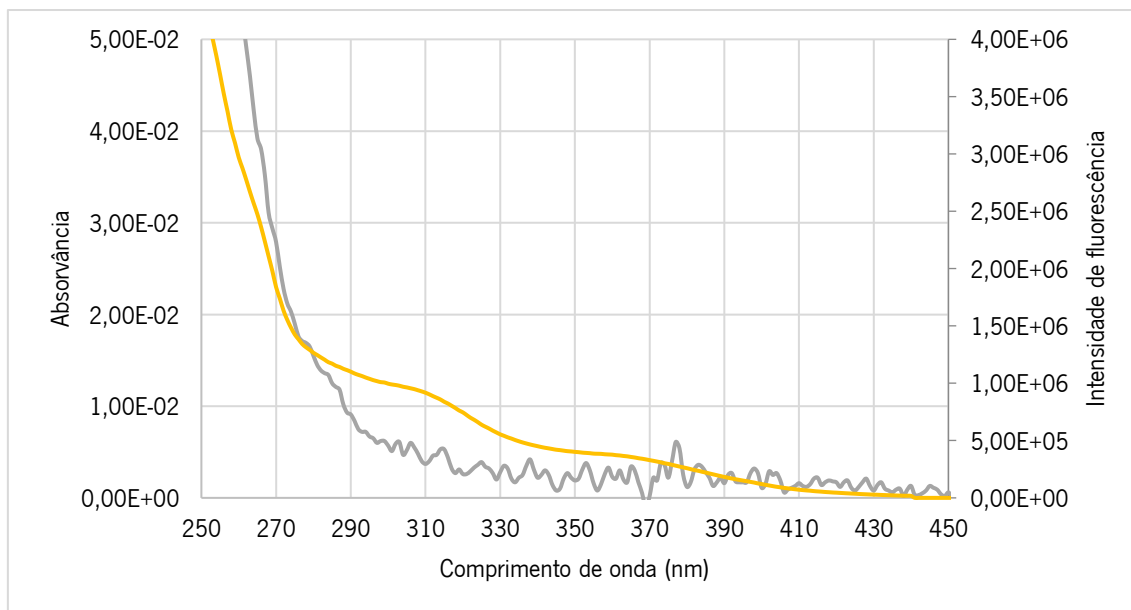


Figura 11: Comparação do espectro de excitação com o de absorção do $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Na figura 12 estão representados os espectros de emissão das partículas com deposição de prata através de irradiação. Observa-se que no espectro de emissão, apesar de os picos estarem a diferentes intensidades, o comprimento de onda destes mesmos está próximo entre 430 e 440 nm. No entanto, a amostra A apresenta um pico adicional a ~ 380 nm que, não correspondendo à emissão típica do $g\text{-C}_3\text{N}_4$, deverá ter origem numa contaminação da célula de fluorescência utilizada. Os picos serem diferentes na intensidade pode dever-se a pequenas diferenças na execução da deposição da prata, como sejam o tempo total de irradiação, a eficiência da agitação magnética da solução e a proximidade do feixe de luz do menisco da solução. Seria de esperar que uma maior quantidade de prata depositada se origina menor fluorescência, devido que a recombinação radiática dos pares ($h\nu$) se torna mais eficiente na presença de prata. No entanto, a ordem de intensidade de fluorescência não corresponde à ordem do valor de absorvância devida à prata (c.d.o. > 450 nm, figura 9). Assim a forma das nanopartículas de prata depositadas terá também um papel importante.

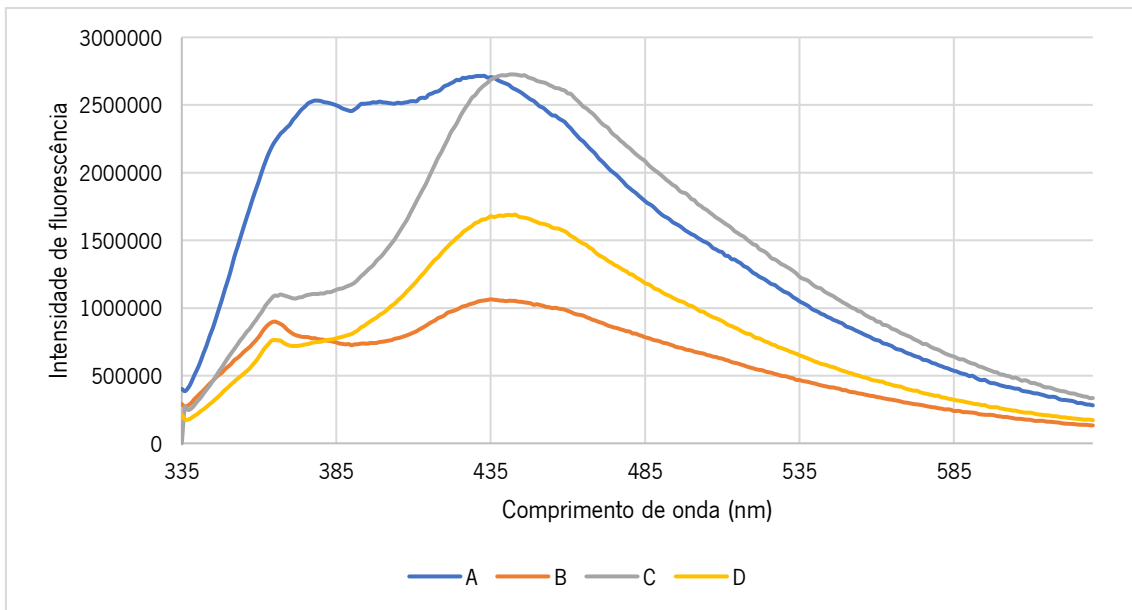


Figura 12: Espectros de emissão das partículas com deposição de prata através de irradiação

Na figura 13 está representado os espectros de excitação das partículas com deposição de prata através de irradiação e do g-C₃N₄ dopado com enxofre sem deposição de prata. Os espectros têm todos a mesma forma, o que indica que a emissão provém apenas do g-C₃N₄ sem influência da quantidade de prata depositada. A banda inesperada do g-C₃N₄ dever-se-á, provavelmente, ao espectro de excitação correspondente à contaminação que se observou na figura 9.

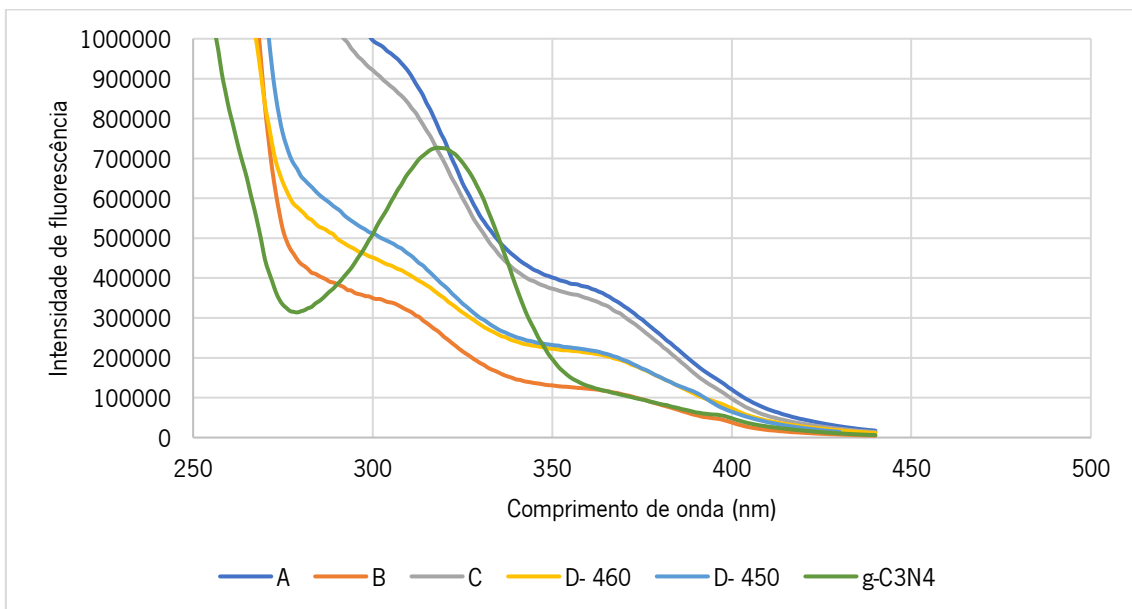


Figura 13: Espectros de excitação das partículas com deposição de prata por irradiação e sem deposição de prata.

4.4. Estudo da atividade fotocatalítica

Neste capítulo será abordado a atividade fotocatalítica do g-C₃N₄ dopado com enxofre com diferentes métodos como explicado no capítulo 3.

A análise dos espectros de absorção após vários tempos de irradiação requer o ajuste dos espectros à soma de um fundo dispersivo com uma soma de funções de Gauss, de largura (σ_i) e comprimento de onda a que ocorre o máximo ($\lambda_{max,i}$), comuns a todos os espectros, correspondentes ao radical Mv^+ . Uma vez que, a absorção das partículas fotocatalisadoras utilizadas praticamente não apresentam bandas, a sua contribuição fica incluída no fundo dispersivo. Os espectros de absorção a vários tempos de irradiação (t) são então descritos pelas equações abaixo:

$$A = A_0(t) + A_1(t) \left(\frac{\lambda}{100} \right)^4 + A_3(t) f_{Mv^+}(\lambda) \quad (10)$$

Com

$$f_{Mv^+}(\lambda) = \sum_i \left(a_i \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\lambda - \lambda_{max,i}}{\sigma_i} \right)^2} \right); 0 \leq a_i \leq 1; \sum_i a_i = 1 \quad (11)$$

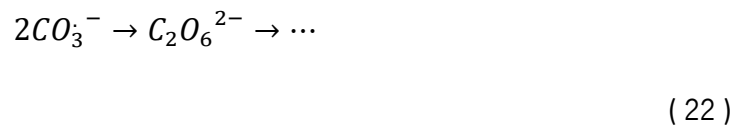
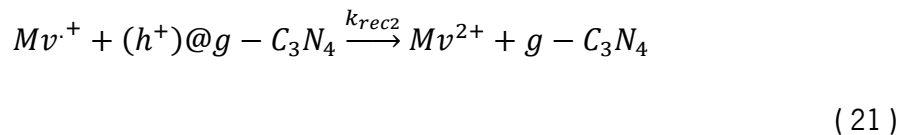
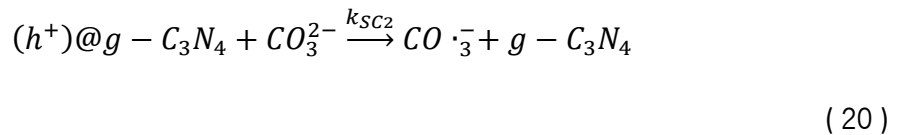
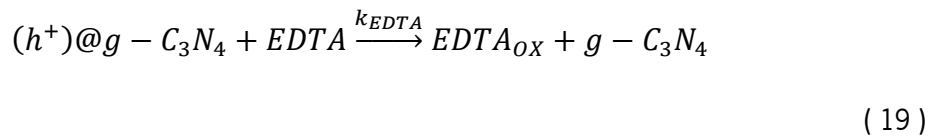
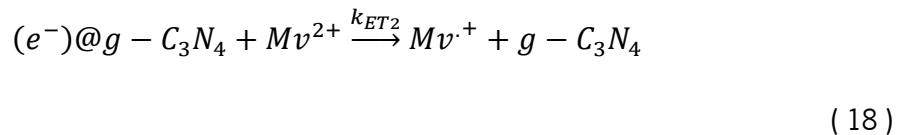
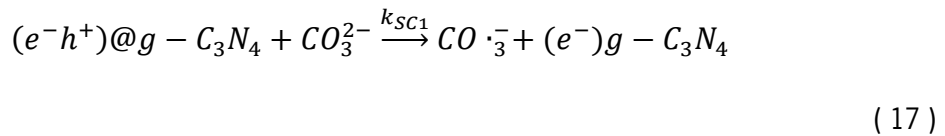
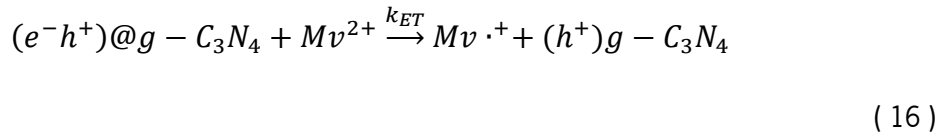
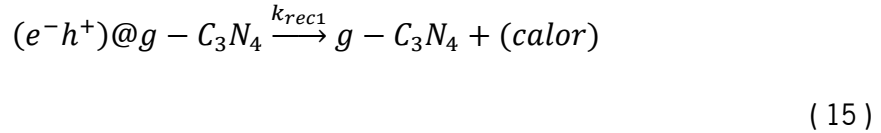
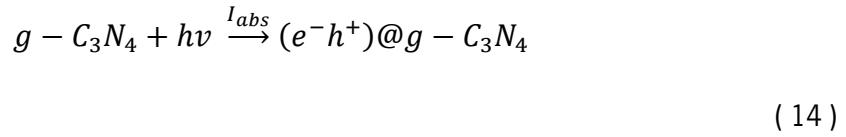
Os valores de a_i refletem a fração de cada componente gaussiana no espectro do Mv^+ . Os parâmetros $A_0(t)$ e $A_1(t)$ contabilizam eventuais variações do efeito dispersivo das partículas em suspensão e da sua absorção. Os valores de $A_3(t)$ traduzem assim a absorvância total do radical Mv^+ acumulado ao longo dos vários tempos de irradiação (t). O valor da absorvância do Mv^+ a 605 nm pode então ser obtido através de:

$$A_{Mv^+}(605nm, t) = A_3(t) f_{Mv^+}(605) \quad (12)$$

E usando o valor publicado da absorvidade molar do Mv^+ a 605 nm, conclui-se que

$$[Mv^+](t) = \frac{A_3(t) f_{Mv^+}(605)}{1.13 \times 10^4} \quad (13)$$

Para fazer a análise desta atividade fotocatalítica utilizou-se o seguinte mecanismo reacional.

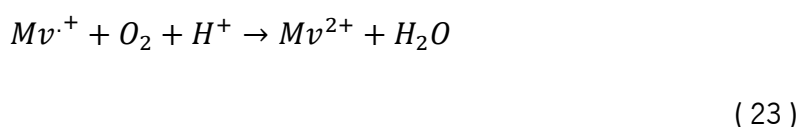


Em que I_{abs} representa a taxa de absorção de fótons pelas partículas de fotocatalisador originando a formação de pares elétron lacuna (eh^+). k_{rec1} , k_{ET} e k_{SC1} representam, respetivamente, as constantes de transferência de elétron para o metilviologéneo originando o radical Mv^+ e de anulamento (“scavenging” ou “trapping”) das lacunas através do anião carbonato (CO_3^{2-}). Os elétrões livres (e^-) na banda de condução do fotocatalisador que assim possam resultar, podem

reduzir o metilviologéneo formando mais Mv^+ através do processo cuja constante de velocidade é k_{ET2} . As lacunas existentes que resultaram da redução do metilviologéneo pelo par (e, h^+) podem ser anuladas ou pelo anião carbonato (CO_3^{2-}) (k_{SC2}) ou pelo EDTA que funciona como doador sacrificial (k_{EDTA}). O radical Mv^+ que se tenha acumulado pode recombinar com as lacunas que existam através do processo representado por k_{rec2} . Os processos de recombinação de carga k_{rec1} e k_{rec2} são prejudiciais à acumulação de Mv^+ , sendo o seu impacto reduzido através dos processos k_{SC1} , k_{SC2} , k_{EDTA} , de modo que os processos k_{ET} e k_{ET2} possam ser efetivos.

De acordo com este mecanismo reacional é possível obter a evolução temporal do radical Mv^+ como função do tempo de irradiação aplicando a aproximação do estado estacionário, isto é, admitir que as concentrações de todas as espécies intermediárias são constantes (a sua derivada temporal é nula).

Um inconveniente deste sistema de conversão de luz em potencial químico é que a acumulação de Mv^{2+} não é possível na presença de oxigénio, isto porque se pode dar eficientemente a seguinte reação:



A aplicação da hipótese do estado estacionário ao mecanismo reacional indicado anteriormente permite concluir que:

$$\frac{d[Mv^{\cdot+}]}{dt} = \frac{I_{abs}}{a} \left(\frac{bc + de[Mv^{\cdot+}]}{b + e[Mv^{\cdot+}]} \right) \quad (24)$$

Com,

$$a = k_{rec1} + k_{ET}[Mv^{2+}] + k_{SC1}[CO_3^{2-}] \quad (25)$$

$$b = k_{EDTA}[EDTA] + k_{SC2}[CO_3^{2-}] \quad (26)$$

$$c = k_{ET}[Mv^{2+}] + k_{SC1}[CO_3^{2-}] \quad (27)$$

$$d = k_{SC1}[CO_3^{2-}] \quad (28)$$

$$e = k_{rec2} \quad (29)$$

Cuja solução, considerando $[Mv^+](t) = 0$ quando $t=0$ é:

$$[Mv^+](t) - x \ln(y[Mv^+](t) + 1) = \alpha t \quad (30)$$

Com,

$$x = \frac{b(c-d)}{d e} = k_{ET}[Mv] \left(\frac{k_{EDTA}}{k_{rec2}k_{SC1}} \times \frac{[EDTA]}{[CO_3^{2-}]} + \frac{k_{SC2}}{k_{rec2}k_{SC1}} \right) \quad (31)$$

$$y = \frac{de}{bc} = \frac{k_{rec2}k_{SC1}[CO_3^{2-}]}{(k_{EDTA}[EDTA] + k_{SC2}[CO_3^{2-}])(k_{ET}[Mv] + k_{SC1}[CO_3^{2-}])} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{y} = \left(\frac{k_{EDTA}}{k_{rec2}k_{SC1}} \times \frac{[EDTA]}{[CO_3^{2-}]} + \frac{k_{SC2}}{k_{rec2}k_{SC1}} \right) \times (k_{ET}[Mv] + k_{SC1}[CO_3^{2-}]) \quad (32)$$

$$\alpha = \frac{d}{a} I_{abs} = \frac{I_{abs}[CO_3^{2-}]}{\frac{k_{rec1}}{k_{SC1}} + \frac{k_{ET}}{k_{SC1}}[Mv] + [CO_3^{2-}]} \quad (33)$$

Considerando que é necessário um tempo de irradiação, t_{O_2} , para que o Mv^+ formado consuma todo o oxigênio residual que exista na amostra e desprezando as alterações de concentrações resultantes dessa eliminação de oxigênio, a equação que, segundo este modelo cinético, descreve a acumulação Mv^+ como função do tempo de irradiação é:

$$[Mv^+](t) = 0 \text{ se } t \leq t_{O_2} \quad (34)$$

$$[Mv^+](t) - x \ln(y[Mv^+](t) + 1) = \alpha(t - t_{O_2}) \text{ se } t > t_{O_2} \quad (35)$$

Para ajustar esta equação aos dados experimentais consideram-se como parâmetros k_{EDTA}/k_{rec2} ; k_{SC2}/k_{rec2} ; k_{ET}/k_{SC1} e t_{O_2} . O valor de $[Mv^+](t)$ foi obtido resolvendo a equação para cada tempo de irradiação, através do método de Newton-Raphson. Foram consideradas simultaneamente as várias experiências de irradiação com diferentes concentrações de $[CO_3^{2-}]$, [EDTA] para um mesmo conjunto de parâmetros cinéticos e deixando os parâmetros t_{O_2} e I_{abs} ser diferente para cada experiência. Isto, porque, o nível de desarejamento da solução poderá ser diferente em cada experiência sendo que este fator é contabilizado no t_{O_2} . O parâmetro I_{abs} deveria ser fixo à luz absorvida pelo g-C₃N₄ em unidades de (μ (mol fótons) dm⁻³ s⁻¹). Usou-se o parâmetro $I_{abs,corr}$ para compensar oscilações de intensidade de lâmpada, que já estava em fim de vida, e variações no conjunto e eficiência dos filtros óticos utilizados, através da equação

$$I_{abs'} = I_{abs,corr} \times I_{abs} \quad (36)$$

Em que I_{abs} representa o valor teórico da intensidade da luz absorvida pelo g-C₃N₄, tendo-se fixado o valor $I_{abs,corr}$ a 1 para uma das experiências de irradiação do conjunto em análise.

O valor de I_{abs} foi calculado através da absorvância do g-C₃N₄ à luz de irradiação e do perfil da lâmpada da irradiação juntamente com a transmissão dos filtros óticos utilizados através da seguinte equação:

$$I_{abs}(\lambda) = I_{lamp}(\lambda)T(\lambda) (1 - 10^{-A_{total}(\lambda)}) \frac{A_{g-C_3N_4}(\lambda)}{A_{total}(\lambda)} \quad (37)$$

No limite de soluções diluídas para as quais $A_{total} < 0.1$, a equação anterior simplifica-se para

$$I_{abs}(\lambda) = I_{lamp}(\lambda)T(\lambda)A_{total}(\lambda) \ln(10) \frac{A_{g-C_3N_4}(\lambda)}{A_{total}(\lambda)} = I_{irr}(\lambda)A_{g-C_3N_4}(\lambda) \ln(10) \quad (38)$$

Considerando os valores experimentais e cálculos indicados na tabela 10,

Tabela 10: Valores experimentais e cálculos para o cálculo do I_{abs} . (*) Considerando $E(1 \text{ mol fotões})=h\nu N_{av}=hcN_{av}/\lambda$ e intervalos de 1nm em que se assume E como constante.

$\lambda(\text{nm})$	$I_{lamp} (\mu\text{W}/\text{nm})$	T(%)	$I_{irr} (\mu (\text{mol fotões})\text{s}^{-1})$ (*)
390-394	240	0,026	$1,05 \times 10^{-4}$
395-404	304	34,3	0,35
405-414	320	75,7	0,86
415-424	385	81,8	1,13
425-434	435	83,8	1,30
435-444	403	85,6	1,27
445-454	372	88,4	1,22
455-460	304	89,1	0,58

E sabendo que a absorvância média do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ foi de 0.0143 e que o volume irradiado foi de 3 mL, conclui-se que

$$I_{abs} = \sum_{\lambda} I_{irr} A_{g-C_3N_4} \ln(10) = 73.6 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1} \quad (39)$$

Nos ensaios em que se usou o processo de Tollens para a deposição de prata, a concentração de partículas era de 0.21 mg/mL, em vez de 0.6 mg/mL. Assim, o valor de I_{abs} para esses ensaios é de $25.3 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$

A soma global dos erros quadráticos foi então minimizada por variação destes parâmetros obtendo-se os resultados nos gráficos e tabelas apresentadas a seguir.

No caso de $[CO_3^{2-}] = 0$, a aplicação do estado estacionário ao mecanismo reacional é mais simples e resulta na solução de uma equação quadrática:

$$[Mv^{+}] = \left(-1 + \sqrt{1 + 2 \frac{k_{rec2}}{k_{EDTA}[EDTA]} \times \frac{I_{abs}(t - t_{O_2})k_{ET}[Mv^{2+}]}{k_{ET}[Mv^{2+}] + k_{rec1}}} \right) / \frac{k_{rec2}}{k_{EDTA}[EDTA]} \quad (40)$$

Para outros modelos de poluente que não o EDTA apenas o parâmetro k_{EDTA}/k_{rec2} deverá variar.

Na figura 14 está representada a atividade fotocatalítica do g-C₃N₄ dopado com enxofre com deposição de prata através do processo de Tollens com diferentes percentagens de massa de prata.

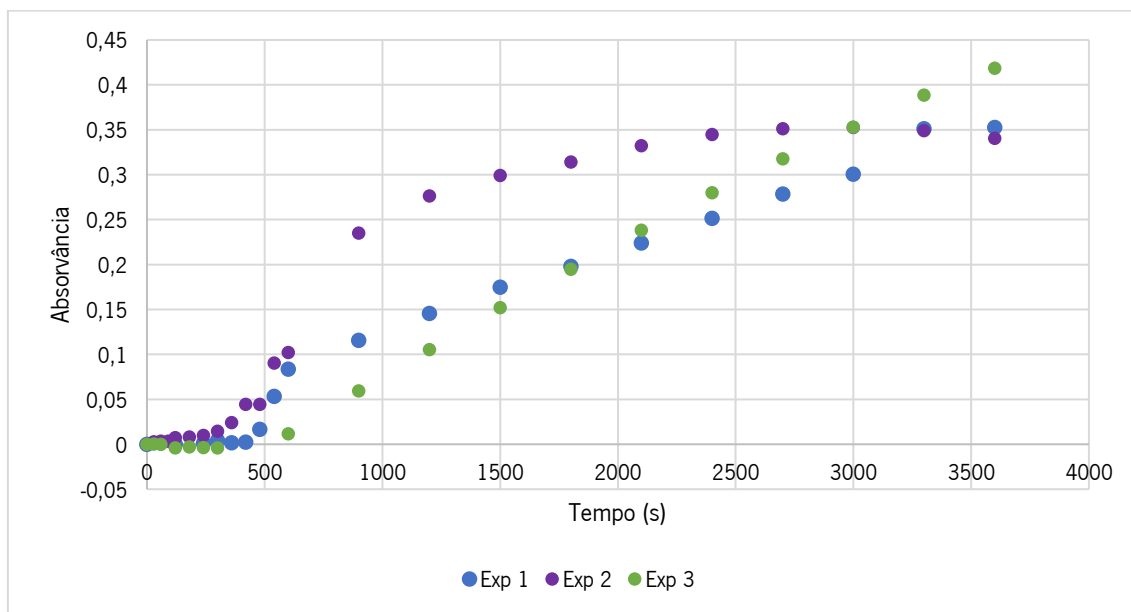


Figura 14: Atividade fotocatalítica do g-C₃N₄ dopado com enxofre com deposição de prata através do processo de Tollens: Exp 1: 3% Ag, Exp 2: 5% Ag, Exp3: 10% Ag.

Nestes ensaios, o ensaio com a percentagem intermédia (5%) é o que apresenta uma subida mais rápida. Por esta razão utilizamos este ensaio para estudar a atividade fotocatalítica deste tipo de partículas, apesar de não ser o que apresenta uma maior eficiência.

Na figura 15 está representada a atividade fotocatalítica do g-C₃N₄ dopado com enxofre com deposição de prata através de irradiação com diferentes quantidades de prata.

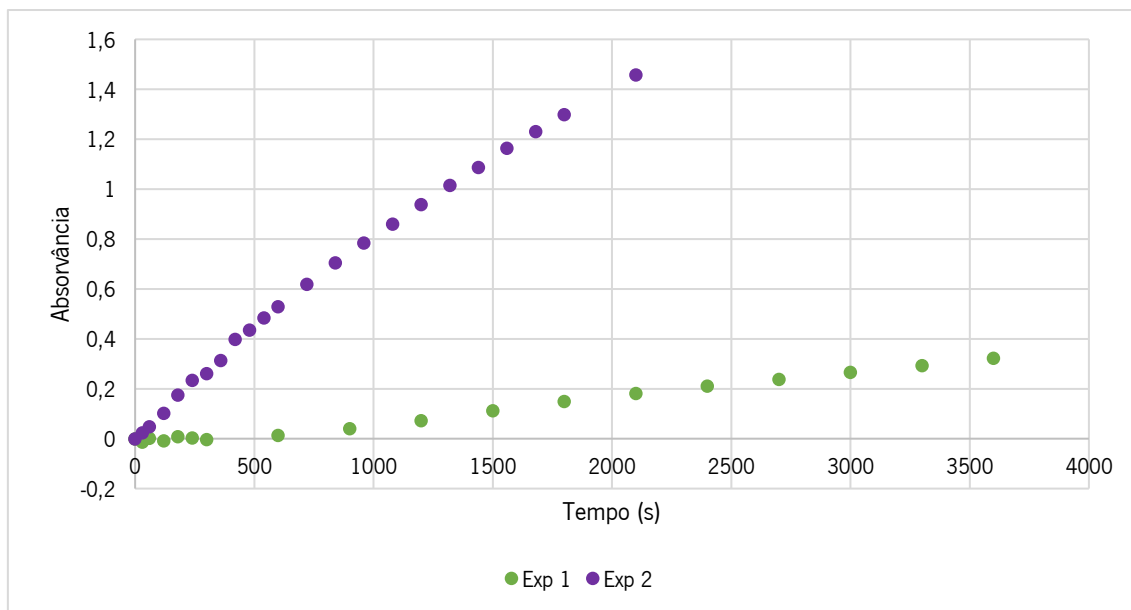


Figura 15: Atividade fotocatalítica do $g-C_3N_4$ dopado com enxofre com deposição de prata através de irradiação com diferentes quantidades de prata. Exp 1: 5 μ L; Exp 2: 20 μ L.

Como se observa o ensaio em que se obteve mais eficiência foi no que apresenta uma quantidade de 5 μ L de prata. Esta quantidade foi a utilizada nos ensaios da atividade fotocatalítica que envolviam as partículas com deposição de prata por irradiação, devido a ser a mais eficiente. Foi ainda ensaiada outra quantidade de prata por este método de deposição, porém não se obteve resposta devido a uma elevada quantidade de prata, que ao cobrir toda a superfície do $g-C_3N_4$ impediu o acesso do Mv^{2+} aos pares (e, h^+) do $g-C_3N_4$ e promoveu a dissipação da luz absorvida sob a forma de calor.

Na figura 16 está representada a atividade fotocatalítica do $g-C_3N_4$ dopado com enxofre com deposição de prata através do processo de Tollens.

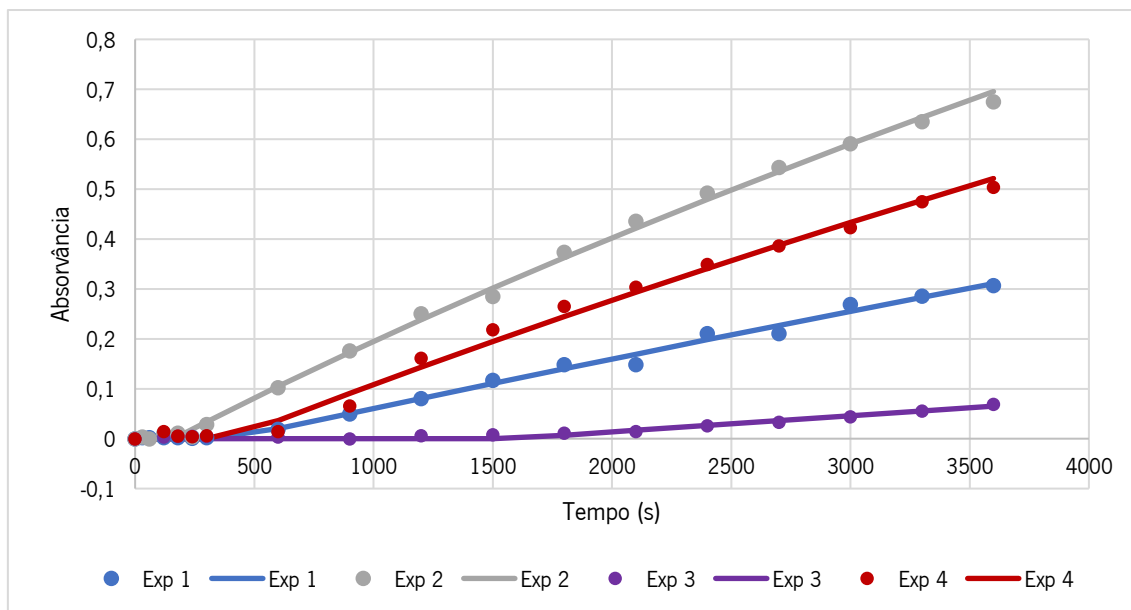


Figura 16: Atividade fotocatalítica das nanopartículas com deposição de prata pelo processo de Tollens. Exp 1: $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0.02$, $[\text{EDTA}]=0.03$; Exp 2: $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0.01$, $[\text{EDTA}]=0.02$; Exp 3: $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0.02$, $[\text{EDTA}]=0.01$; Exp 4: $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0.02$, $[\text{EDTA}]=0.02$.

Pode-se observar que o ensaio que apresenta uma maior eficiência é o com as concentrações de EDTA e Na_2CO_3 de, respectivamente, 0,02 e 0,01, e o que apresenta uma menor é o de concentrações de 0,01 e 0,02, respectivamente. Para além das experiências presentes na figura também foram realizadas experiências com concentrações de EDTA e Na_2CO_3 de 0,01 e 0,01, e ainda de 0,02 e 0,03. Porém não se obteve resposta, podendo dever-se a algum erro experimental.

Na figura 17 está representada a atividade fotocatalítica do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ com a deposição de prata através de irradiação, com diferentes concentrações de EDTA e Na_2CO_3 , tendo também presente os ensaios de controlo.

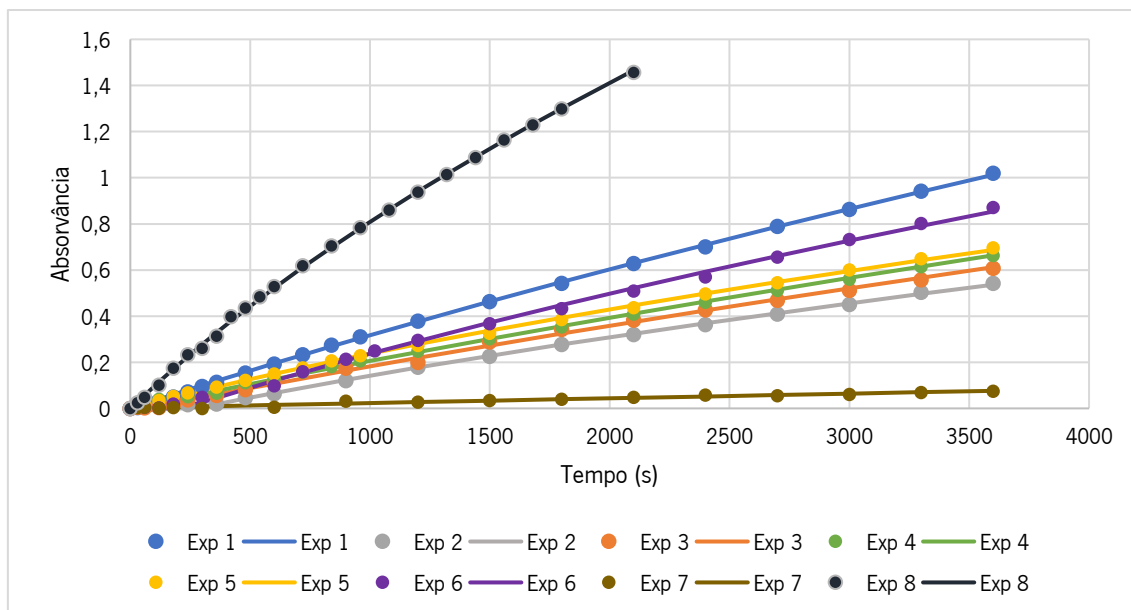


Figura 17: Atividade fotocatalítica das nanopartículas com deposição de prata por irradiação. Exp 1: $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0.02$, $[\text{EDTA}]=0.03$; Exp 2: $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0.02$, $[\text{EDTA}]=0.01$; Exp 3: $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0.02$, $[\text{EDTA}]=0.02$; Exp 4: $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0.03$, $[\text{EDTA}]=0.02$; Exp 5: $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0.01$, $[\text{EDTA}]=0.01$; Exp 6: $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0$, $[\text{EDTA}]=0.02$; Exp 7: $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0.01$, $[\text{EDTA}]=0$; Exp 8: $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0.01$, $[\text{EDTA}]=0.02$.

Pode-se observar que o ensaio em que apresenta uma maior eficácia é o que apresenta uma concentração de EDTA de 0.02 e Na_2CO_3 de 0.01. O que apresenta uma menor eficácia é o que apresenta uma concentração de 0 de EDTA. Podemos observar que os ensaios que apresentam uma concentração mais elevada de EDTA são os que apresentam uma eficácia maior. Ao observar o ajuste dos dados experimentais podemos dizer que apresenta um ajuste bom, o que nos diz que o mecanismo reacional é adequado e que os dados experimentais obtidos têm consistência.

De seguida está representado a atividade fotocatalítica do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dopado com enxofre com deposição de prata através de irradiação, com a variação do filtro ótico conforme a irradiação de luz com um dado comprimento de onda. As concentrações de EDTA e Na_2CO_3 foram de 0.02 e 0.01, respetivamente, por ser o ensaio com maior eficiência.

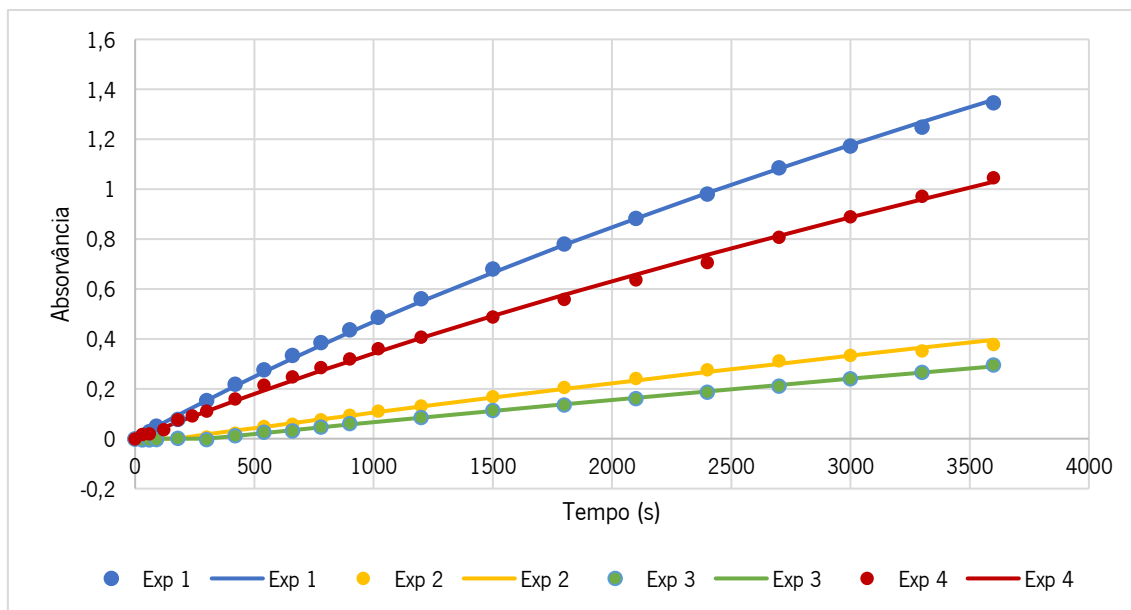


Figura 18: Atividade fotocatalítica do $g-C_3N_4$ dopado com enxofre e com deposição de prata, sem a utilização de filtro químico. Exp 1: filtro de 560 nm; Exp 2: 520 nm; Exp 3: 480 nm; Exp 4: 400 nm.

Pode-se ver que o filtro de 560 nm é o que apresenta uma maior eficácia. Porém, os resultados não estão de acordo com o esperado, já que estamos a selecionar o comprimento de onda a que a absorção do $g-C_3N_4$ é inexistente e ocorre uma eficácia demasiado elevada. Por isso, verificou-se que parte da luz da lâmpada de irradiação estava a passar por fora do filtro ótico, devido ao foco da lâmpada ser largo e, por esse motivo, chegava luz à amostra que não era filtrada. Por isso, colocou-se um filtro químico perto da amostra para retirar essa luz parasita.

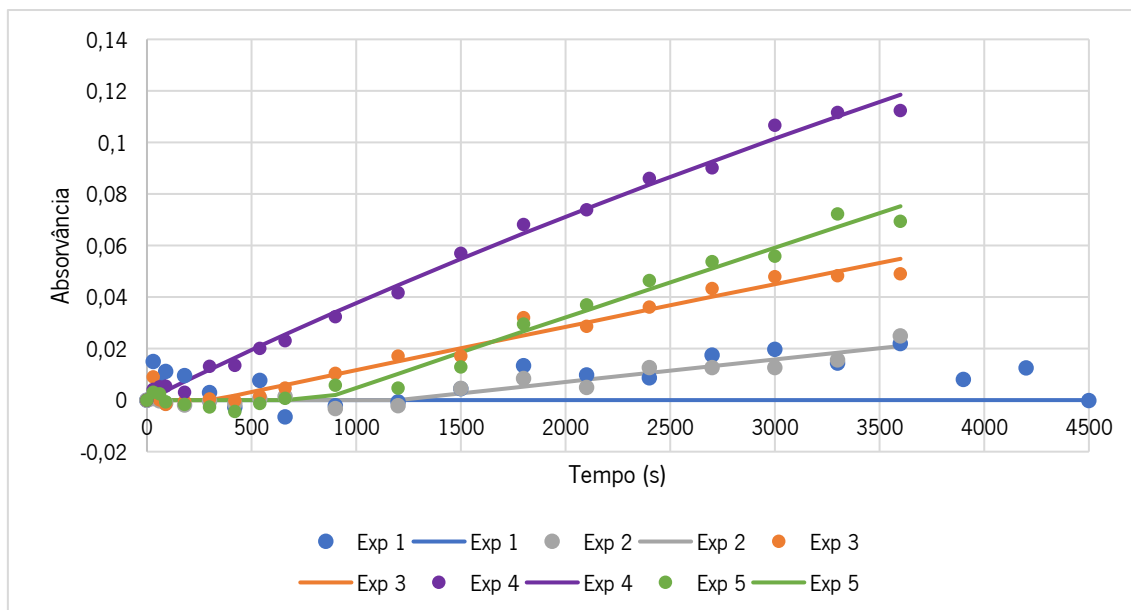


Figura 19: Atividade fotocatalítica do g-C₃N₄ dopado com enxofre e com deposição de prata, com a utilização de filtro químico. Exp 1: 520 nm; Exp 2: 480 nm; Exp 3: 450 nm; Exp 4: 430 nm; Exp 5: 400 nm.

Ao comparar o gráfico presente na figura 18 com o gráfico presente na figura 19 repara-se em grandes diferenças, o que nos diz que os filtros utilizados poderiam estar a deixar passar comprimentos de onda indesejados. A atividade fotocatalítica é mais eficiente na utilização do filtro de 430 nm, já que é por volta deste comprimento de onda que existe uma maior absorção das nanopartículas.

Na figura 20 está representada a atividade fotocatalítica do g-C₃N₄ dopado com enxofre com deposição de prata através da irradiação com os filtro ótico de passa longo com $\lambda > 400$ nm, com e sem a presença do filtro químico.

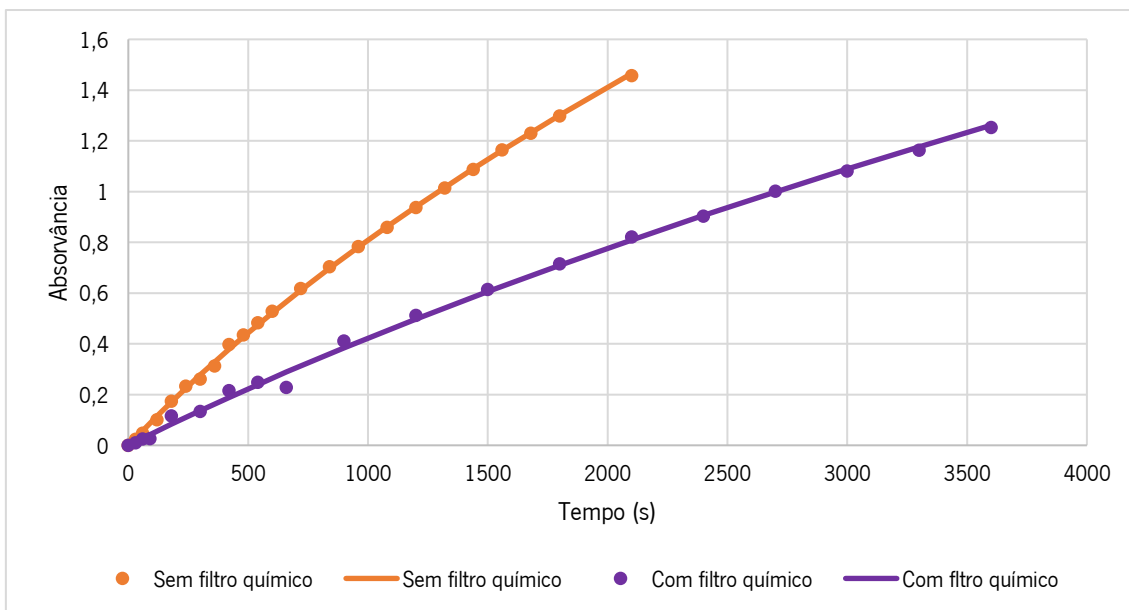


Figura 20: Atividade fotocatalítica do $g-C_3N_4$ dopado com enxofre e com deposição de prata, com a utilização de filtro químico e sem a sua utilização.

Pode-se observar que não existe uma diferença demasiado elevada entre a utilização ou não do filtro químico neste caso, apenas um pouco mais baixo a atividade com a utilização do filtro químico. Apesar de ser inferior, a atividade fotocatalítica mantém-se mostrando que o $g-C_3N_4$ apresenta atividade fotocatalítica no visível.

Na figura 21 está representada a comparação da atividade fotocatalítica do $g-C_3N_4$ dopado com enxofre sem a deposição de prata e com deposição de prata. As concentrações de EDTA e Na_2CO_3 são as mesmas para os 2 ensaios, sendo, respetivamente, 0,02 e 0,01.

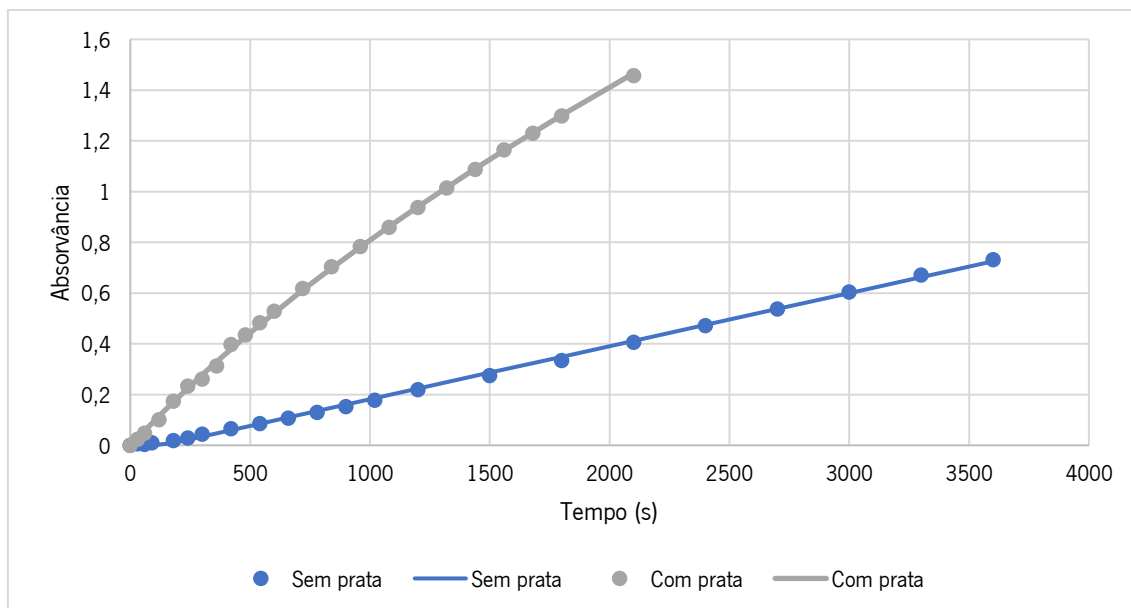


Figura 21: Atividade fotocatalítica do g-C₃N₄ dopado com enxofre com e sem deposição de prata.

A experiência que apresenta uma maior eficiência é com a deposição de prata, como era esperado já que a prata facilita os processos de transferência de cargas e a separação dos pares elétron-lacuna. A prata ajuda numa maior eficiência por parte das partículas de g-C₃N₄, sendo que apresenta uma maior absorção e ainda é mais rápido.

Na figura 22 está presente a atividade fotocatalítica do g-C₃N₄ dopado com enxofre com deposição de prata através de irradiação, com a substituição do EDTA pelos compostos utilizados como modelos de poluentes.

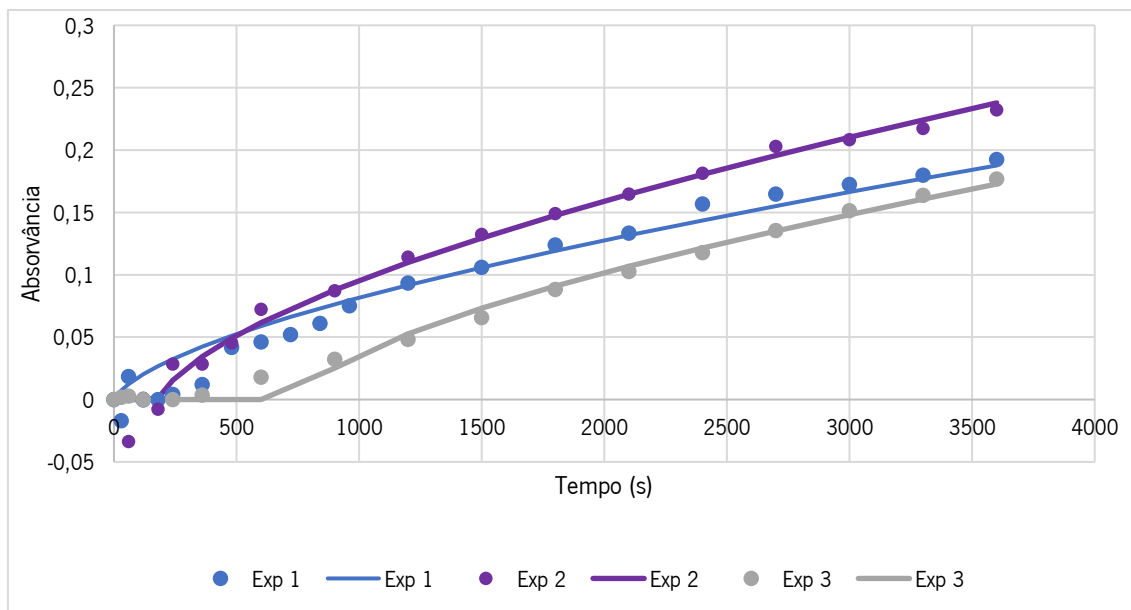


Figura 22: Atividade fotocatalítica das nanopartículas com deposição de prata por irradiação. Exp 1: $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0.02$, $[\text{Acrilamida}]=0.05$; Exp 2: $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0.01$, $[\text{Ácido tereftálico}]=0.02$ $\text{pH}=11.44$; Exp 3: $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0.01$, $[\text{Ácido tereftálico}]=0.02$ $\text{pH}= 7.1$.

Neste conjunto de ensaios observa-se que o que apresenta maior eficiência é aquele em que ocorreu a substituição do EDTA pelo ácido tereftálico. Porém, a um pH de 7.1 apresenta uma eficiência menor que a acrilamida. Foram também realizados ensaios com o fenol, porém não se verificou atividade fotocatalítica.

Nas tabelas seguintes estão presentes as constantes cinéticas acima referidas que foram calculadas para cada conjunto de ensaios.

Na tabela 11 estão representadas as constantes cinéticas referentes às partículas com deposição de prata por irradiação referentes à figura 17. Neste conjunto de dados, todos os parâmetros presentes na tabela foram ajustados, e ainda, o $I_{\text{abs,corr}}$

Tabela 11: Constantes cinéticas e os seus valores dos ensaios com partículas com deposição de prata por irradiação, referentes à figura 17. * calculado

Constantes cinéticas	Valor
k_{EDTA}/k_{rec2}	6.34×10^{-3}
k_{SC2}/k_{rec2}	7.03×10^{-7}
k_{ET}/k_{SC1}	7.53
k_{rec1}/k_{SC1} (M)	420
I_{abs} (μ (mol fotões) $dm^{-3} s^{-1}$)	73.6
k_{ET}/k_{rec1} * (M^{-1})	0.018

Na tabela 12 estão representadas as constantes cinéticas referentes às partículas com deposição de prata pelo processo de Tollens referentes à figura 16. No conjunto de dados a que referem estas constantes, os parâmetros que foram ajustados são k_{ET}/k_{SC1} , k_{rec1}/k_{SC1} e $I_{abs,corr}$.

Tabela 12: Constantes cinéticas e os seus valores dos ensaios com partículas com deposição de prata pelo processo de Tollens referentes à figura 16. * calculado

Constantes cinéticas	Valor
k_{EDTA}/k_{rec2}	6.34×10^{-3}
k_{SC2}/k_{rec2}	7.03×10^{-7}
k_{ET}/k_{SC1}	7.53
k_{rec1}/k_{SC1} (M)	472
I_{abs} (μ (mol fotões) $dm^{-3} s^{-1}$)	25.3
k_{ET}/k_{rec1} * (M^{-1})	0.016

Com o quociente k_{ET}/k_{rec1} pode-se observar se a formação de Mv^+ é eficiente e se compete com o processo de recombinação. Se este valor for elevado, a atividade fotocatalítica é eficiente, ou seja, existe formação eficiente de Mv^+ . Comparando os dois tipos de deposição de prata podemos observar que as partículas de $g-C_3N_4$ com deposição de prata por irradiação apresenta um valor superior neste quociente, o que, por sua vez, diz-nos que apresenta uma maior eficiência. Podemos ver que a velocidade de recombinação na deposição de prata pelo processo de Tollens é superior, o que leva a que seja mais lento o processo de formação de Mv^+ .

Na tabela 13 estão representadas as constante cinéticas referentes aos ensaios com variação de comprimento de onda de luz, com e sem filtro, referentes às figuras 18 e 19. Neste conjunto de dados, os parâmetros que foram apenas o t_{O_2} , já que, ao variar o filtro ótico apenas varia a luz que é absorvida.

Tabela 13: Constantes cinéticas e os seus valores dos ensaios com variação do comprimento de onda da luz, com e sem filtro químico, referentes às figuras 18 e 19.

Constantes cinéticas	Valor
k_{EDTA}/k_{rec2}	6.34×10^{-3}
k_{SC2}/k_{rec2}	7.14×10^{-8}
k_{ET}/k_{SC1}	7.61
k_{rec1}/k_{SC1} (M)	1.10
I_{abs} (μ (mol fotões) $dm^{-3} s^{-1}$)	0.221

Na figura 23 está presente o valor de I_{abs} em função do comprimento de onda, nos ensaios com filtros óticos e com a presença de filtro químico.

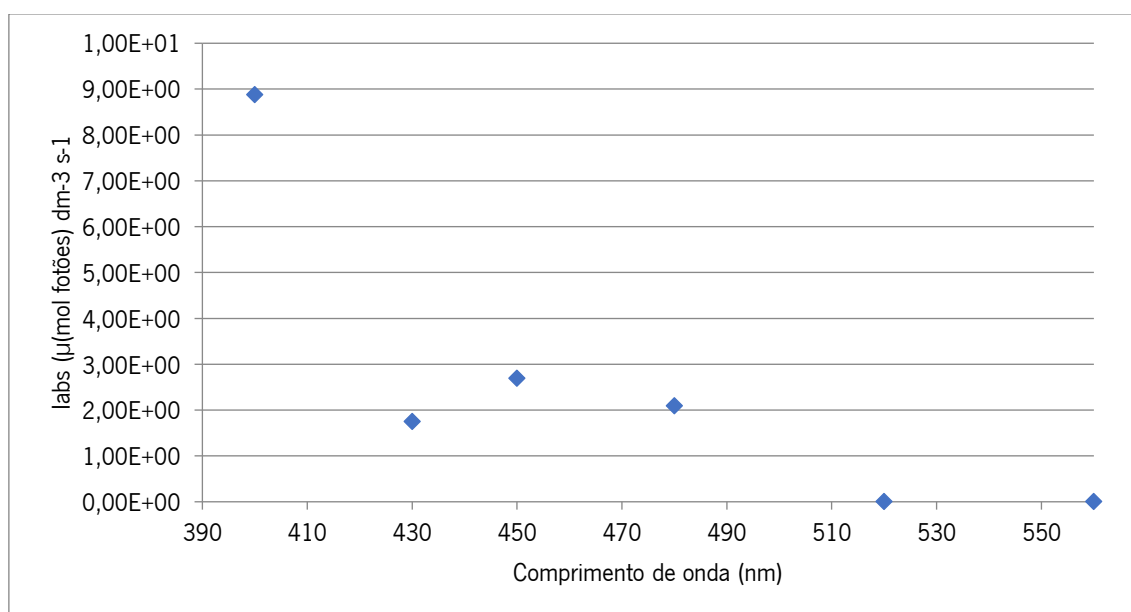


Figura 23: I_{abs} em função do comprimento de onda no ensaio com filtros óticos e presença de filtro químico, referentes à figura 19.

Observa-se que onde as partículas apresentam uma maior absorção de luz é no comprimento de onda de 400 nm, sendo de seguida o de 450 nm. A partir dos comprimentos de onda superiores a 500 nm podemos ver que existe uma atividade fotocatalítica nula por parte das

partículas. Tendo em conta os espectros de absorção e excitação das partículas de g-C₃N₄ com e sem prata (figuras 10, 11 e 13), conclui-se que a atividade fotocatalítica só ocorre através da absorção de luz pelo g-C₃N₄.

Na tabela 14 estão representadas as constantes cinéticas referentes aos ensaios sem deposição de prata, referentes à figura 21. Neste conjunto de dados, os parâmetros que foram ajustados foram k_{rec1}/k_{SC1} e $I_{abs,corr}$.

Tabela 14: Constantes cinéticas e os seus valores dos ensaios com partículas sem deposição de prata referentes à figura 21. calculado

Constantes cinéticas	Valor
k_{EDTA}/k_{rec2}	6.34×10^{-3}
k_{SC2}/k_{rec2}	7.03×10^{-7}
k_{ET}/k_{SC1}	7.53
k_{rec1}/k_{SC1} (M)	523
I_{abs} (μ (mol fotões) $dm^{-3} s^{-1}$)	73.6
$k_{ET}/k_{rec1} * (M^{-1})$	0.014

Comparando o valor do quociente k_{ET}/k_{rec1} obtido nos ensaios com partículas sem deposição de prata e com os valores obtidos nos ensaios com deposição de prata dos dois métodos, podemos ver que esta constante é mais baixa no conjunto de dados sem deposição de prata. Isto acontece devido à presença de prata que afeta os processos de recombinação. Ao não existir prata nas partículas, a recombinação será mais rápida, o que leva a uma menor eficiência.

Na tabela 15 estão representadas as constantes cinéticas referentes aos ensaios sem deposição de prata, referentes à figura 22. Neste conjunto de dados, o parâmetro que foi ajustado foi k_{EDTA}/k_{rec2} .

Tabela 15: Constantes cinéticas e os seus valores dos ensaios com partículas com deposição de prata por irradiação com diferentes modelos de poluentes referentes à figura 22.

Constantes cinéticas	Valor
k_{SC2}/k_{rec2}	7.03×10^{-7}
k_{ET}/k_{SC1}	7.53
k_{rec1}/k_{SC1} (M)	420
I_{abs} (μ (mol fotões) $dm^{-3} s^{-1}$)	73.6

Na figura 24 está representada a comparação do k_{EDTA}/k_{rec2} nos ensaios com EDTA, acrilamida e ácido tereftálico.

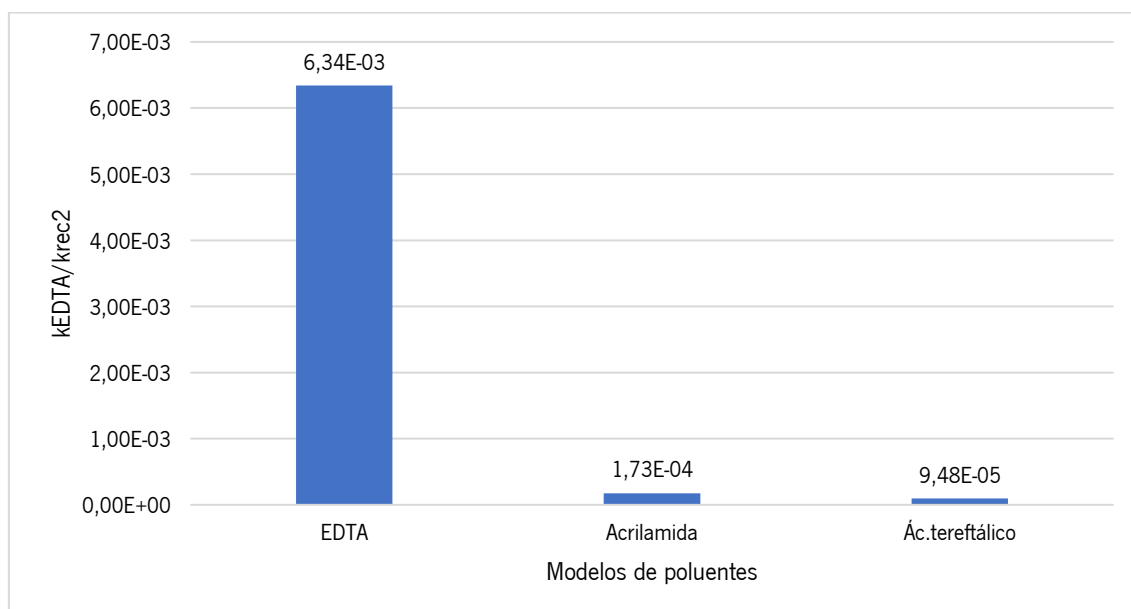


Figura 24: Comparação do k_{EDTA}/k_{rec2} nos ensaios com EDTA, acrilamida e ácido tereftálico.

Pode-se observar ao comparar o parâmetro de k_{EDTA}/k_{rec2} , que quando está presente na solução o EDTA, este apresenta uma maior velocidade na anulação da recombinação. No entanto, a formação do radical Mv^+ é observável o que mostra que seria possível obter hidrogénio com fotodegradação simultânea dos modelos de poluentes ensaiados.

4.5. Estudo com platina

Com os ensaios realizados com o primeiro método de obtenção de nanopartículas de platina obtivemos a variação de volume, ao fim de um dado tempo de irradiação, representada na tabela 16.

Tabela 16: Variação de volume ao fim de um dado tempo de irradiação, com nanopartículas de platina obtidas pelo primeiro método.

Ensaio	Tempo final (min)	Volume final do gás produzido (mL)
2	165	0.25

O primeiro ensaio usando 1500 μL da solução de platina não está representado na tabela, porque não se obteve libertação de gás ao longo do tempo.

Os ensaios realizados com o segundo método de obtenção de nanopartículas de platina apresentam uma variação de volume ao fim de um dado tempo de irradiação que está representada na tabela 17.

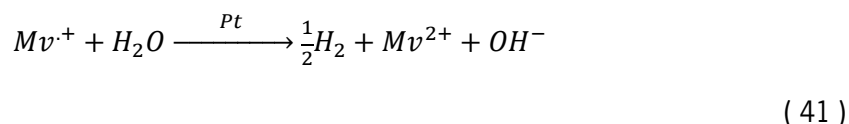
Tabela 17: Variação de volume ao fim de um dado tempo de irradiação, com nanopartículas de platina obtidas pelo segundo método.

Ensaio	Tempo final (min)	Volume final do gás produzido (mL)
1	190	0.35
2	190	0.4

Apenas está representado o volume final, devido que a seringa utilizada não era adequada para pequenos volumes.

O ensaio de irradiação com formação de Mv^+ correspondente a estas experiências ($[\text{CO}_3^{2-}] = 0.1\text{M}$ e $[\text{EDTA}] = 0.2\text{M}$) originou, ao fim de 60 min de irradiação, uma absorvância a 605 nm de 1.25, ou seja, $[\text{Mv}^+] = 1.11 \times 10^{-4}\text{M}$.

Considerando que todo o Mv^+ acumulado originaria, na presença de platina coloidal, a produção de hidrogénio segundo o processo:



A quantidade de H₂ produzida, à pressão atmosférica e à temperatura de 22°C, seria

$$V_{H_2} = n \frac{RT}{P} = \frac{1}{2} [Mv^{\cdot+}] V_{irr} \frac{RT}{P} = 1,11 \times 10^{-4} \times 3 \times 10^{-3} \times \frac{8.314 \times 295,15}{1,013 \times 10^5} \quad (42)$$

$$V_{H_2} = 4.03 \times 10^{-9} m^3 = 4 \mu l \quad (43)$$

A eficiência de conversão de luz em H₂ correspondente seria de

$$\frac{\frac{1}{2} \times 1,11 \times 10^{-4}}{73,6 \times 10^{-6} \times 3600} \times 100\% = 0.021\% \quad (44)$$

Os valores medidos de volume de gás produzido após irradiação de 190 min são bem maiores correspondendo a um rendimento de

$$\frac{350}{4.03} \times \frac{60}{190} \times 0.021 = 0.57\% \quad (45)$$

No caso do ensaio 2 com o 2º método de produção de platina (tabela 17).

Esta diferença de 27 vezes poder-se-á dever, quer a problemas experimentais da medição de volume de gás produzido, dada a dificuldade em manter a seringa inicialmente a zero após o desarejamento da solução, quer à rápida eliminação de Mv^{·+} do sistema através da formação do H₂ constituindo assim este processo um meio adicional para evitar a recombinação do Mv^{·+} com as lacunas, h⁺, do g-C₃N₄.

Capítulo 5: Conclusão

Neste trabalho foi possível a preparação de nanopartículas de nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) dopado com enxofre através da ureia e da tioureia na presença de sílica. Foi ainda realizada a deposição de nanopartículas de prata através de dois métodos, o processo de Tollens e por irradiação. Esta deposição de prata foi confirmada através de estudos de espectroscopia de absorção e de fluorescência. No diagrama de difração de raios-X não se obteve o pico característico da presença de prata, devido à pouca presença desta nas nanopartículas que foram analisadas.

Foram realizados diversos estudos da atividade fotocatalítica das nanopartículas $g-C_3N_4$, com e sem deposição de prata. Variou-se o método da deposição de prata, em que se observou que existe uma maior velocidade dos processos de recombinação do Mv^+ no processo de Tollens, o que leva a uma menor eficiência comparando com o método por irradiação. Dentro de cada método de deposição de prata houve variação de concentrações dos compostos utilizados, EDTA e Na_2CO_3 , em que podemos ver que o papel do EDTA é grande, sendo que quando este está presente a uma concentração mais elevada, o ensaio apresenta uma maior eficiência. Realizou-se ainda variações nos filtros óticos utilizados, para observar o comportamento das nanopartículas num certo comprimento de onda. Podemos ver que a absorção de luz que ocorre no comprimento de onda de 400 nm é superior do que noutros comprimentos de onda, sendo que a comprimentos de onda superiores a 500 nm, a atividade fotocatalítica é nula. Isto diz-nos que a absorção de luz é realizada pelas nanopartículas de $g-C_3N_4$. Foi realizado ainda um ensaio sem deposição de prata para observar o efeito da prata na recombinação, observando-se que quando não existe a presença de prata, a eficiência do sistema é inferior devido a uma velocidade superior de recombinação dos pares e, h^+ , o que é esperado. Ainda se realizou ensaios em que ocorria a substituição do EDTA por modelos de poluentes, tais como, acrilamida, ácido tereftálico e fenol. Podemos observar que aquando da presença de EDTA, a eficiência é superior, devido a uma maior velocidade na anulação da recombinação. Porém, como se observa a formação do radical Mv^+ , mostra que seria possível a obtenção de hidrogénio com a fotodegradação simultânea dos modelos de poluentes ensaiados.

Por fim realizou-se ainda ensaios com a presença de platina para o estudo do volume de hidrogénio que poderia ser desenvolvido na irradiação das amostra. A platina catalisa a produção de hidrogénio a partir da oxidação do radical Mv^+ , que resulta do processo de irradiação do sistema em estudo. Obteve-se um rendimento de 0.57%, o que é superior ao esperado (27 vezes) pela acumulação de Mv^+ , podendo dever-se a problemas experimentais de medição do volume de gás

produzido, ou à rápida eliminação de Mv^{+} do sistema através da formação do H_2 , constituindo assim este processo um meio adicional para evitar a recombinação do Mv^{+} com as lacunas, h^+ , do $g-C_3N_4$.

Através de todos os ensaios realizados podemos observar que o $g-C_3N_4$ dopado com enxofre com a presença de prata é um fotocatalisador promissor na conversão de água em hidrogénio, podendo ainda ser utilizado em fotodegradação simultânea de poluentes.

Capítulo 6: Referências

- Amouyal, E., & Koffi, P. (1985). Photochemical production of hydrogen from water. *Journal of Photochemistry*, 29(1–2), 227–242. [https://doi.org/10.1016/0047-2670\(85\)87074-X](https://doi.org/10.1016/0047-2670(85)87074-X)
- Anku, W. W., Mamo, M. A., & Govender, P. P. (2017). Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods. *Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications*. <https://doi.org/10.5772/66927>
- Bai, X., Zong, R., Li, C., Liu, D., Liu, Y., & Zhu, Y. (2014). Enhancement of visible photocatalytic activity via Ag@C3N4 core-shell plasmonic composite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.007>
- Bossert, D., Urban, D. A., Maceroni, M., Ackermann-Hirschi, L., Haeni, L., Yajan, P., Spuch-Calvar, M., Rothen-Rutishauser, B., Rodriguez-Lorenzo, L., Petri-Fink, A., & Schwab, F. (2019). A hydrofluoric acid-free method to dissolve and quantify silica nanoparticles in aqueous and solid matrices. *Scientific Reports*, 9(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44128-z>
- Chirayil, C. J., Abraham, J., Mishra, R. K., George, S. C., & Thomas, S. (2017). Instrumental Techniques for the Characterization of Nanoparticles. *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, 3, 1–36. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00001-3>
- Corporation, B. B. (n.d.). *Transverse and Longitudinal Waves*. <https://www.bbc.co.uk/bitesize/guides/z9bw6yc/revision/3>
- Dyamenahalli, K., Famili, A., & Shandas, R. (2015). Characterization of shape-memory polymers for biomedical applications. *Shape Memory Polymers for Biomedical Applications*, 35–63. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-698-2.00003-9>
- Ejeta, S. Y., & Imae, T. (2021). Photodegradation of pollutant pesticide by oxidized graphitic carbon nitride catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 404(September 2020), 112955. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112955>
- Ershov, B. G. (2001). The nature of colloidal platinum in aqueous solution: Features of catalytic reactions. *Russian Chemical Bulletin*, 50(4), 626–630. <https://doi.org/10.1023/A:1011348425561>

- Ishaq, T., Yousaf, M., Ahmad Bhatti, I., Ahmad, M., Ikram, M., Khan, M. U., & Qayyum, A. (2020). Photo-assisted splitting of water into hydrogen using visible-light activated silver doped g-C₃N₄ & CNTs hybrids. *International Journal of Hydrogen Energy*, *45*(56), 31574–31584. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.191>
- Ishibashi, K. I., Fujishima, A., Watanabe, T., & Hashimoto, K. (2000). Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique. *Electrochemistry Communications*, *2*(3), 207–210. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(00\)00006-0](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(00)00006-0)
- Itagaki, H. (2000). Fluorescence Spectroscopy. *Experimental Methods in Polymer Science: Modern Methods in Polymer Research and Technology*, 155–260. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-050612-8.50009-X>
- Kaliva, M., & Vamvakaki, M. (2020). Nanomaterials characterization. *Polymer Science and Nanotechnology*, 401–433. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.00017-0>
- Li, G., Li, L., Yuan, H., Wang, H., Zeng, H., & Shi, J. (2017). Alkali-assisted mild aqueous exfoliation for single-layered and structure-preserved graphitic carbon nitride nanosheets. *Journal of Colloid and Interface Science*, *495*, 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.112>
- Liu, Z., Jiang, Y., Liu, X., Zeng, G., Shao, B., Liu, Y., Liu, Y., Zhang, W., Yan, M., & He, X. (2019). Silver chromate modified sulfur doped graphitic carbon nitride microrod composites with enhanced visible-light photoactivity towards organic pollutants degradation. *Composites Part B: Engineering*, *173*(May), 106918. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106918>
- Mamba, G., & Mishra, A. K. (2016). Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. *Applied Catalysis B: Environmental*, *198*, 347–377. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.052>
- Methods for Assessing Surface Cleanliness. (2019). *Developments in Surface Contamination and Cleaning, Volume 12*, 23–105. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816081-7.00003-6>
- Mishra, B. P., Babu, P., & Parida, K. (2021). Phosphorous, boron and sulfur doped g-C₃N₄ nanosheet: Synthesis, characterization, and comparative study towards photocatalytic hydrogen generation. *Materials Today: Proceedings*, *35*, 258–262.

- <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.567>
- MOELLER, D. W. (2019). Electromagnetic Radiation. *Environmental Health, Third Edition*, 295–328. <https://doi.org/10.2307/j.ctvjz80w7.16>
- Ni, M., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C., & Sumathy, K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3), 401–425. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.01.009>
- Owen, T. (1996). *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy*.
- Patel, J. P., & Parsania, P. H. (2018). Characterization, testing, and reinforcing materials of biodegradable composites. *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites: Processing, Properties and Applications*, 55–79. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100970-3.00003-1>
- Patnaik, S., Sahoo, D. P., & Parida, K. (2021a). Photo-catalytic H₂ evolution over Au modified mesoporous g-C₃N₄. *Materials Today: Proceedings*, 35(xxxx), 247–251. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.346>
- Patnaik, S., Sahoo, D. P., & Parida, K. (2021b). Recent advances in anion doped g-C₃N₄ photocatalysts: A review. *Carbon*, 172, 682–711. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.10.073>
- Pentassuglia, S., Agostino, V., & Tommasi, T. (2018). EAB—Electroactive Biofilm: A Biotechnological Resource. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, 110–123. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13461-4>
- Percuoco, R. (2014). Plain Radiographic Imaging. *Clinical Imaging: With Skeletal, Chest, & Abdominal Pattern Differentials: Third Edition*, 1–43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-08495-6.00001-4>
- Raziq, F., Humayun, M., Ali, A., Wang, T., Khan, A., Fu, Q., Luo, W., Zeng, H., Zheng, Z., Khan, B., Shen, H., Zu, X., Li, S., & Qiao, L. (2018). Synthesis of S-Doped porous g-C₃N₄ by using ionic liquids and subsequently coupled with Au-TiO₂ for exceptional cocatalyst-free visible-light catalytic activities. *Applied Catalysis B: Environmental*, 237(May), 1082–1090. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.009>

- Samanta, S., Martha, S., & Parida, K. (2014). Facile synthesis of Au/g-C₃N₄ nanocomposites: An inorganic/organic hybrid plasmonic photocatalyst with enhanced hydrogen gas evolution under visible-light irradiation. *ChemCatChem*, *6*(5), 1453–1462. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300949>
- Shi, L., Liang, L., Wang, F., Liu, M., Chen, K., Sun, K., Zhang, N., & Sun, J. (2015). Higher Yield Urea-Derived Polymeric Graphitic Carbon Nitride with Mesoporous Structure and Superior Visible-Light-Responsive Activity. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *3*(12), 3412–3419. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01139>
- Tepe, Y., & Çebi, A. (2019). Acrylamide in Environmental Water: A Review on Sources, Exposure, and Public Health Risks. *Exposure and Health*, *11*(1), 3–12. <https://doi.org/10.1007/s12403-017-0261-y>
- Thongrom, B., Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S., & Baltrusaitis, J. (2014). Photocatalytic degradation of dye by Ag/ZnO prepared by reduction of Tollen's reagent and the ecotoxicity of degraded products. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *31*(4), 587–592. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0262-x>
- Verhey, L. J., & Petti, P. L. (2010). Principles of Radiation Physics. *Leibel and Phillips Textbook of Radiation Oncology*, 95–119. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4160-5897-7.00007-X>
- Wang, H., & Chu, P. K. (2013). Surface Characterization of Biomaterials. *Characterization of Biomaterials*, 105–174. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415800-9.00004-8>
- Wang, K., Li, Q., Liu, B., Cheng, B., Ho, W., & Yu, J. (2015). Sulfur-doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic CO₂-reduction performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, *176–177*, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.045>
- Wang, W., Fang, J., & Huang, X. (2020). Different behaviors between interband and intraband transitions generated hot carriers on g-C₃N₄/Au for photocatalytic H₂ production. *Applied Surface Science*, *513*(February), 145830. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145830>
- Weishi, L., Zechun, H., Yuqiang, L., Qifei, H., Ya, X., Lu, D., & Jingcai, L. (2021). Evaluation of low-medium temperature pretreatment on the removal efficiency of organic toxic pollutants from pesticide waste salts: Characteristics, regularity, and key factors. *Journal of Cleaner Production*, *316*(December 2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128118>

- Zhou, P., Meng, X., Li, L., & Sun, T. (2020). P, S Co-doped g-C₃N₄ isotype heterojunction composites for high-efficiency photocatalytic H₂ evolution. *Journal of Alloys and Compounds*, 827. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154259>
- Zhou, X., Wang, Y., Wang, Y., Zhang, M., Gao, H., & Zhang, X. (2020). Superior uniform carbon nanofibers@g-C₃N₄ core-shell nanostructures embedded by Au nanoparticles for high-efficiency photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 388(November 2019), 121759. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121759>
- Zi-ya, L., Man-ying, Z., & Jing-ling, W. (2018). Enhanced Visible-Light Photocatalytic and Antibacterial Activities of Ag-Doped g-C₃N₄ Nanocomposites. *ChemistrySelect*, 3(38), 10630–10636. <https://doi.org/10.1002/slct.201802287>