

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

IAGO FERNANDES DE SÁ

**FOTOFIXAÇÃO DE NITROGÊNIO À AMÔNIA PROMOVIDA
POR CATALISADORES HETEROGÊNEOS**

Orientador: Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten

Porto Alegre, maio de 2019.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

IAGO FERNANDES DE SÁ

**FOTOFIXAÇÃO DE NITROGÊNIO À AMÔNIA PROMOVIDA
POR CATALISADORES HETEROGÊNEOS**

Dissertação apresentada como requisito
parcial para a obtenção do grau de Mestre em
Química

Orientador: Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten

Porto Alegre, maio de 2019.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais Magda Carvalho Fernandes e Mario Teixeira de Sá Junior, pois sem os mesmos não teria metade do caráter, disciplina e esse espírito pesquisador que busca fazer a diferença na sociedade e aos meus irmãos Eduardo e João Pedro pelo carinho, parceria, paciência e por sempre estarem ao meu lado. Se sou o que sou devo muito a eles.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, seu corpo docente, direção, administração e seu corpo de funcionários por terem me proporcionado as condições necessárias para que eu alcançasse meus objetivos e por proporcionar um ambiente de muitas descobertas e iluminações profissionais ao longo dessa jornada de pouco mais de dois anos.

Ao professor Jackson Damiani Scholten, por ter acreditado em mim e na minha competência, me auxiliando quanto às discussões do trabalho. Foi sempre um orientador muito receptivo e prestativo e nunca me faltou uma explicação e auxílio até mesmo nos finais de semana.

A todas as pessoas que estão diariamente comigo no laboratório (LAMOCA), Nathi (Nathália Galdino) minha amiga e muitas vezes psicóloga, Gabi (Gabriela Matiello) e Pedro meus sinceros agradecimentos, pois vocês até me orientaram quando se fez necessário. A Isa (Isabelle Alves) que trabalhou ativamente comigo no projeto dia sim dia também, à Luci (Lucielle Dresch) e à minha esposa Caren Galeano que é minha companheira há pouco mais de 7 anos e que se não fosse pela ajuda nessa empreitada talvez as angústias diárias e problemas teriam me feito titubear e não ter alcançado os objetivos desejados e tantas outras pessoas que se passasse agradecendo teriam mais algumas páginas para isso.

Aos professores Marcos José Leite Santos, Daniel Eduardo Weibel e Pedro Migowski da Silva por aceitarem o convite para fazer parte da comissão avaliadora contribuindo com importantes sugestões ao trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABELAS	VI
ABREVIATURAS	VII
RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS	3
2.2 MATERIAIS À BASE DE CARBONO APLICADOS EM FOTOCATÁLISE	6
2.3 AMÔNIA.....	8
3 OBJETIVOS	12
3.1 OBJETIVO GERAL.....	12
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	13
4.1 MATERIAIS	13
4.2 EQUIPAMENTOS	13
4.3 SÍNTESE DO NITRETO DE CARBONO	14
4.4 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS	14
4.5 CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO DE UV-VIS.....	14
4.6 FOTOCATÁLISE PARA PRODUÇÃO DE AMÔNIA	15
4.7 RENDIMENTO QUÂNTICO APARENTE	15
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
6 CONCLUSÃO	33
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35
8 ANEXOS	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de defeitos de superfície: quinas, degraus e escadas na superfície de um nanomaterial.	3
Figura 2. Exemplos de nanopartículas bimetálicas onde é possível verificar uma estrutura desordenada (a) e ordenada (b) típicas de ligas metálicas, nanopartículas Janus (c), <i>core@shell</i> com uma (d) ou mais (e) camadas e vários núcleos e uma camada (f).	4
Figura 3. Esquema geral de reação na superfície de um fotocatalisador mostrando a excitação de um elétron e sua promoção da banda de valência para a de condução superando a energia de <i>band gap</i> e seus possíveis caminhos reacionais como recombinação (A e B) ou fotocatalítico (C e D).	7
Figura 4. Fluxograma do processo Haber-Bosch desde a parte da reforma catalítica de gás natural ou combustíveis fósseis para produzir o hidrogênio até a produção de amônia.	9
Figura 5. Esquema geral da síntese de amônia e seus possíveis intermediários reacionais em sistemas eletro ou fotoquímicos.	10
Figura 6. Caminhos reacionais da fotocatalise para produção de amônia, demonstrando que dependendo da natureza do fotocatalisador a reação seguirá preferencialmente por um dos cinco caminhos reacionais.	11
Figura 7. Infravermelho da melamina e sua conversão à C_3N_4	17
Figura 8. Esquema de síntese geral do C_3N_4 através da pirólise e seus intermediários reacionais.	18
Figura 9. DRX dos compósitos suportados em C_3N_4	18
Figura 10. XPS do compósito RuPd/ C_3N_4 com as regiões de “survey” (a), alta resolução de O 1s (b), C 1s (c), N 1s (d), Ru 3d (e) e Pd 3d (f).	20
Figura 11. Microscopia eletrônica de transmissão de RuPd/ C_3N_4 , difração de elétrons e tamanho médio das NPBi de RuPd.	21
Figura 12. Microscopia eletrônica de transmissão Pd/ C_3N_4 (a-c) e Ru/ C_3N_4 (d-f) mostrando as regiões com presença de NPs e seus respectivos tamanhos médios.	22
Figura 13. <i>Band gap</i> do C_3N_4 e dos compósitos formados e suas respectivas absorções máximas, considerando transições indiretas permitidas.	25
Figura 14. Fluorescência do C_3N_4 e seus respectivos compósitos sintetizados.	26
Figura 15. Curva de calibração do equipamento de UV-Vis com NH_4Cl e Reagente de Nessler em 425 nm.	27

Figura 16. Densidade de estados e orbitais HOMO e LUMO de uma monocamada de C_3N_4	28
Figura 17. Atividade de todos fotocatalisadores (a), apenas os bimetálicos (b), apenas os monometálicos (c) e suas respectivas taxas de formação de amônia por hora de reação (d)...	29
Figura 18. Possível mecanismo para a reação de formação de NH_3 catalisada por $RuPd/C_3N_4$	30
Figura 19. Microscopia Eletrônica de Transmissão dos compósitos de Co (a-c), Fe (d-f), FeMo (g-i), FeNi (j-l), Ni (m-o), NiCo (p-r).	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Taxa de formação de amônia comparada a outros exemplos da literatura.....	32
--	----

ABREVIATURAS

ATR	Attenuated Total Reflection (Reflexão Total Atenuada)
AQY	Apparent Quantum Yield (Rendimento Quântico Aparente)
IV	Infravermelho
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
UV-Vis	Ultravioleta-visível
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X)
DRX	Difração de Raios X em pó
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometria de Absorção Atômica com Chama)
NP	Nanopartícula
NPBi	Nanopartícula Bimetálica
Abs	Absorbância
MeOH	Metanol
EtOH	Etanol

RESUMO

A fixação de nitrogênio para a produção de amônia é uma das reações químicas mais importantes atualmente, devido à utilização de amônia na produção de fertilizantes que auxiliam na manutenção da cadeia alimentícia para a sociedade. Com o objetivo de promover a fotofixação de nitrogênio, neste trabalho foram desenvolvidas nanopartículas bimetálicas de FeNi, NiCo, FeMo e RuPd suportadas (1% em massa de metal) na superfície de nitrato de carbono (C_3N_4) para serem testadas como sistemas catalíticos. Os resultados mostram que o melhor desempenho foi obtido através do catalisador RuPd/ C_3N_4 (RuPd NPs: $4,6 \pm 1,1$ nm) para a fotofixação de nitrogênio em água a 25 °C utilizando etanol (10% m/m) como agente de sacrifício. As taxas de produção de amônia, expressas em termos do NH_4^+ formado, atingiram até $1389,84 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ e o rendimento quântico aparente foi de 6% para a reação catalisada pelo material RuPd/ C_3N_4 , que foi muito superior aos valores observados para os sistemas monometálicos e os outros três bimetálicos. Isso deve-se ao possível sinergismo existente entre os metais Ru e Pd, onde o primeiro é capaz de enfraquecer as ligações entre os átomos de N_2 , enquanto que o segundo deve auxiliar na transferência de prótons/ $H\cdot$ para a molécula de N_2 , levando à formação de NH_3 . Além disso, as nanopartículas bimetálicas oferecem uma condição adequada para trapear os elétrons foto-excitados do semicondutor utilizado como suporte, o que dificulta a recombinação indesejada do par elétron/buraco e favorece a fotofixação. Vale ressaltar que o segundo melhor resultado fotocatalítico foi observado para o material FeNi/ C_3N_4 , produzindo até $798,51 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. A combinação FeNi é muito semelhante em propriedades ao RuPd, porém mais barato, o que sugere ser uma boa alternativa com uma redução significativa de custos. Além disso, o etanol, um composto proveniente de matéria prima renovável, foi usado como um agente de sacrifício mais ambientalmente correto, o que proporcionou uma produção de amônia ainda melhor quando comparado a estudos anteriores de aplicação com metanol, um agente de sacrifício conhecido e comumente escolhido por gerar elevadas taxas de conversão de N_2 à NH_3 . Entretanto, metanol é proveniente de fontes não renováveis o que torna o etanol um substituto melhor para futuras aplicações. Portanto, os presentes sistemas fotocatalíticos são certamente uma alternativa sustentável para a fotofixação de nitrogênio sob condições brandas de reação.

ABSTRACT

Nowadays, nitrogen fixation for ammonia production is one of the most important chemical reactions due to the use of ammonia in the production of fertilizers help maintain the food chain for society. In order to promote the nitrogen photofixation, this work developed the synthesis of bimetallic nanoparticles based on FeNi, NiCo, FeMo and RuPd supported (1 wt% of metal) at the surface of carbon nitride (C_3N_4), which were tested as catalytic systems. The results showed that the best performance was obtained with the catalyst RuPd/ C_3N_4 (RuPd NPs: 4.6 ± 1.1 nm) for the photofixation of nitrogen in water at 25 °C using ethanol (10% wt/wt) as sacrificial agent. The ammonia production rates, expressed in terms of the NH_4^+ formed, reached up to $1389.84 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ and the apparent quantum yield was 6% for the reaction catalyzed by the RuPd/ C_3N_4 material, which was much superior to those observed for the monometallic ones and the other bimetallic systems. This is due to the possible synergism between the metals Ru and Pd, where while the former is able to weaken the bonds between the N_2 atoms, the second captures and transfers protons/ $H\cdot$ to the N_2 molecule, leading to the formation of NH_3 . In addition, bimetallic nanoparticles offer a suitable condition for trapping the photo-excited electrons of the semiconductor, which hampers unwanted recombination of the electron/hole pair and favors the photofixation reaction. It is worth noting that the second best material was FeNi/ C_3N_4 , producing up to $798.51 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. The FeNi combination has similar properties compared to RuPd, but it is cheaper showing a good alternative for the reduction of costs. Moreover, ethanol, a compound from renewable raw material, was used as a more environmentally friendly sacrificial agent, which provided even better ammonia production compared to those studies applying methanol, a known sacrificial agent and common choice for generating high conversion rates from N_2 to NH_3 . However, methanol comes from non-renewable sources, which makes ethanol a better substitute for future applications. Therefore, the present photocatalytic systems are certainly a sustainable alternative for the photofixation of nitrogen under mild reactional conditions.

1 INTRODUÇÃO

O nitrogênio atmosférico é essencial à vida no planeta Terra, uma vez que o mesmo está presente em inúmeras moléculas biológicas e é precursor em inúmeras moléculas em síntese orgânica para formação de estruturas mais complexas como aminas, amidas, poliamidas, dentre outros.¹ Mesmo possuindo cerca de 78% na composição do ar atmosférico, o gás nitrogênio não é reativo, devido à presença de ligações triplas entre os átomos de nitrogênio tornando a molécula muito estável.² A fixação artificial de nitrogênio tem sido realizada no último século pelo processo Haber-Bosch, usando nitrogênio e hidrogênio em um reator contendo ferro como catalisador em elevadas temperaturas e pressões (400-500 °C e 100-200 bar, respectivamente),³ sintetizando amônia que está presente na formulação de inúmeros fertilizantes como fonte de nitrogênio absorvível pelas plantas.⁴ O ciclo de Haber-Bosch é estimado consumir cerca de 2% de toda a energia mundial produzida em um ano e a produção de 12Gt de CO₂ levando em consideração toda a cadeia do processo. Portanto, com o intuito de reduzir custos outros métodos de fixação artificial de nitrogênio vêm sendo desenvolvidos e pesquisados, como redução biológica, química, eletroquímica, métodos fotoquímicos ou a combinação de dois ou mais processos anteriormente citados.⁵

A fotofixação de nitrogênio foi reportada pela primeira vez por Schrauzer e Guth em 1977 na qual usaram TiO₂ suportado com nanopartículas de ferro para reduzir nitrogênio à amônia. Devido ao fato do TiO₂ ter um valor de *band gap* elevado (3,2 eV em média), o mesmo possui uma baixa absorvidade do espectro solar visível, absorvendo principalmente no ultravioleta, uma baixa e ineficiente transferência de carga devido às altas taxas de recombinação do material, tornando a titânia um catalisador não muito versátil para esse tipo de reação.⁶ Depois desse sistema, muitos outros sistemas foram desenvolvidos, como o de Zhao *et al.* que prepararam TiO₂ impregnado com ferro com as faces (101) predominantemente expostas, o que aumentou a produção de amônia comparada ao primeiro relato.⁷ Posteriormente, Ranjit *et al.*⁸ compararam a atividade de metais nobres (Ru, Pd, Pt, Rh) sobre a superfície do TiO₂, constatando que a atividade fotocatalítica seguia o seguinte comportamento Ru > Rh > Pd > Pt. Wang *et al.* sintetizaram nanotubos de Bi₅O₇Br que apresentaram grande atividade na foto redução de N₂, pois a presença de buracos de oxigênio possibilitou o aumento na fixação fotocatalítica de N₂, uma vez que se concluiu que, a formação desses defeitos produziam os sítios ativos para essas reações.⁹

Nanopartículas monometálicas foram extensivamente pesquisadas para serem utilizadas como catalisadores ativos ou co-catalisadores em transformações químicas. As nanopartículas

bimetálicas são normalmente melhores, porque podem herdar a melhor parte de suas contrapartidas monometálicas, pois são principalmente destinadas a aumentar as atividades catalíticas e podem ser usadas para reduzir os custos de um catalisador contendo metais nobres e fornecer propriedades físico químicas novas.^{10,11}

A fotofixação de nitrogênio também foi possibilitada em materiais à base de carbono. O nitreto de carbono (C_3N_4) é um semicondutor que tem sido utilizado para reações fotocatalíticas. Este é um material com potencial aplicação na redução fotocatalítica de N_2 , devido ao fato de possuir boa absorção de luz visível, uma vez que possui um valor de *band gap* médio de 2,7 eV e seu potencial de oxidação encontrar-se abaixo do da água e o de redução acima do de N_2 .¹² Além disso, o nitreto de carbono possui uma síntese simples através da pirólise de materiais contendo apenas carbono e nitrogênio ligados entre si como melamina, uréia, cianamida, entre outros, e uma alta estabilidade físico-química.¹³ Algumas das desvantagens consistem no fato de que este material tem área específica baixa ($\sim 10m^2.g^{-1}$) e taxas de recombinação do par elétron/buraco altas, o que confere menor eficiência quântica no processo. Dong et al. usaram o princípio de produzir buracos no C_3N_4 para conseguir maior conversão de N_2 para NH_3 . Quando um metal foi adicionado, a atividade catalítica diminuiu, justificando as buracos como promotores da reação da fotofixação.³

No mesmo contexto, Hu et al. usaram Fe^{3+} impregnado na superfície do C_3N_4 para encontrar a melhor relação entre a concentração de Fe^{3+} e as taxas de NH_3 produzidas atingindo 1,3% de concentração de Fe como a melhor proporção.¹⁴ Desde que foi relatado que os catalisadores baseados em Ru enfraquecem as ligações triplas na molécula de N_2 ¹⁵ e que Pd é um bom catalisador para reações de hidrogenação, assim como Ru, neste trabalho objetivou-se sintetizar nanopartículas (NPs) bimetálicas de RuPd e sua impregnação na superfície de C_3N_4 para a fotofixação de nitrogênio à amônia.^{16,17} Sintetizou-se também materiais de menor custo, FeNi, a fim de verificar sua atividade como metal não nobre em comparação com RuPd. Além disso, preparou-se FeMo para simular o sítio ativo da enzima nitrogenase responsável pela redução de nitrogênio e formação de amônia nas raízes de algumas plantas.^{4, 18} Por último, sintetizou-se NPs de NiCo, uma vez que se verificou sua grande atividade para reações de hidrogenação e armazenamento de energia.^{19, 20}

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS

Por definição, nanomateriais e nanopartículas precisam ter uma de suas dimensões na escala nanométrica, ou seja, menor que 100 nm, apresentando assim propriedades diferentes de seus aglomerados metálicos micro ou macroscópicos.¹⁰ De forma geral, as nanopartículas apresentam características muito interessantes do ponto de vista científico e tecnológico, uma vez que com o tamanho reduzido há um aumento do número de defeitos estruturais, ou de superfície, como quinas, degraus, o que aumenta os defeitos de superfície, e por consequência gera um aumento nos sítios ativos e na energia de superfície, o que favorece a catálise conforme pode ser observado na Figura 1.

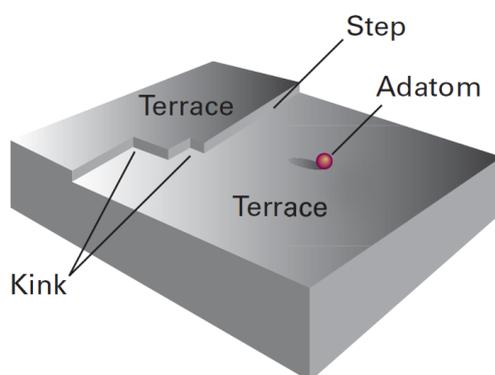


Figura 1. Exemplos de defeitos de superfície: quinas, degraus e escadas na superfície de um nanomaterial.

Fonte: Atkins, P.; de Paula, J. *Atkins' Physical Chemistry*; OUP Oxford, 2010.²¹

Em particular, a formação de nanopartículas bimetálicas (NPBi) surge como uma alternativa aos sistemas monometálicos, pois apresenta sinergismos benéficos em diversas transformações catalíticas. Além disso, a interação entre os dois metais em um sistema bimetálico provoca uma alteração nos elétrons de valência dos metais, onde os mesmos são rearranjados, gerando novos potenciais e modificando, dentre outros fatores, as energias das bandas de condução, valência e de Fermi, alterando posição e distância do *band gap*, caso exista.^{11, 17}

No que tange à utilização de sistemas bimetálicos aplicados em catálise, há a diferenciação em três grandes grupos baseados exclusivamente em metais nobres ou não nobres e a sua junção. Geralmente, o primeiro grupo é aquele que apresenta as melhores atividades catalíticas, seletividades para um mesmo fim e estabilidade química a fatores externos, como maior resistência a corrosão por exemplo, às custas do aumento do custo de produção do catalisador.

Nesta classe os catalisadores utilizados são uma combinação entre Pt, Pd, Os, Ir, Ru, Rh, Ag e Au.¹⁰ Quanto aos metais não nobres os exemplos envolvem todo o restante dos metais de transição, onde os mais comuns compõem a primeira série de transição e o enfoque ao metal é dado nas características dos mesmos para seu devido fim de aplicação.²²

Além da catálise, sistemas nanoparticulados são principalmente utilizados para aplicações medicinais, tais como carreamento de fármacos e liberação controlada, terapia fotodinâmica, terapia térmica com ou sem presença de partículas magnéticas e imageamento celular, normalmente com a semelhança de enfoque em células cancerígenas.²³⁻²⁶ As NPBi podem se apresentar em diversos tipos de estrutura dependendo do método de síntese aplicado nas mesmas,²⁷ como pode ser observado na Figura 2.

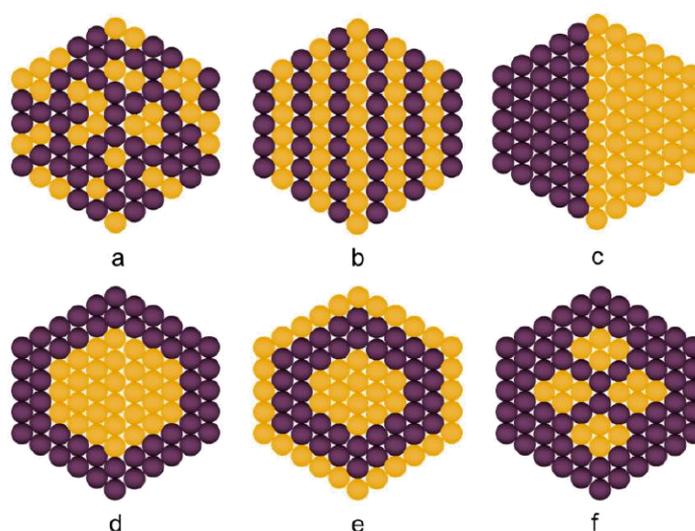


Figura 2. Exemplos de nanopartículas bimetálicas onde é possível verificar uma estrutura desordenada (a) e ordenada (b) típicas de ligas metálicas, nanopartículas Janus (c), *core@shell* com uma (d) ou mais (e) camadas e vários núcleos e uma camada (f).

Fonte: Srinoi *et. al.*, Bimetallic Nanoparticles: Enhanced Magnetic and Optical Properties for Emerging Biological Applications. *App. Sci.* **2018**, 8 (7).²⁸

As NPBi podem ser sintetizadas por inúmeros métodos que podem ou não favorecer a formação de uma determinada estrutura. Os métodos mais conhecidos são os de redução química, *sputtering*, co-precipitação, decomposição térmica, sol-gel e solvotermal. Na redução química utiliza-se um agente redutor a fim de mudar o estado de oxidação dos íons em solução e tem como objetivo formar a maior quantidade possível de metal com NOX 0. Os reagentes mais comumente empregados são: H₂, NaBH₄, ácido ascórbico, dentre outros. Se a redução for feita de forma simultânea a tendência é formar estruturas não ordenadas (Figura 2a) ou

ordenadas (Figura 2b). Caso haja redução de um metal e posterior redução de um segundo a tendência é de formação de *core-shell* com uma ou mais camadas (Figuras 2d e 2e). Vale ressaltar que esse é o método mais utilizado na literatura para esse tipo de síntese de nanoestruturas devido à quantidade de fatores estruturais que podem ser modificados e rearranjados de acordo com a arquitetura de interesse.^{10, 11, 27}

Já por *sputtering* é necessário possuir a liga com a qual se pretende trabalhar, pois as nanopartículas são ejetadas do alvo para a superfície de um determinado suporte. No entanto a falta de controle tanto de porcentagem metálica como de morfologia da nanopartícula sintetizada ainda são um obstáculo para esse tipo de síntese.^{29, 30} Por co-precipitação o jeito mais comum é adicionar os precursores metálicos em solução, modificar o pH do meio fazendo com que haja uma primeira floculação seguida da precipitação desses materiais, majoritariamente na forma de óxidos ou hidróxidos metálicos, o que dependendo da aplicação pode ser ou não um fator a se evitar.^{10, 11, 22}

Na decomposição térmica o sistema passará por um processo de pirólise. O sistema sob altas temperaturas tende a formar zonas de nucleação e agregação com taxas mais elevadas, fazendo com que o tamanho das nanoestruturas não seja tão pequeno. O método sol-gel é também um dos métodos mais aplicados na síntese de nanopartículas, uma vez que com pequenas mudanças na concentração e tipo de soluções é possível arquitetar diferentes tipos de materiais. Esse método consiste basicamente de duas grandes reações, hidrólise e condensação, com o objetivo de transformar uma solução em gel que contenha o precursor metálico e o agente polimerizante ou gelificante. Posteriormente esse material é seco sob pressão ambiente ou a pressões reduzidas. Cada um dos tipos de secagem leva a um tipo de aerogel ou xerogel com propriedades microestruturais diferentes como tamanho e volume de poros, área específica, cristalinidade, sítios ativos, dentre outros.¹⁰

Por fim o método solvotermal também é bastante aplicado em síntese de nanopartículas por possuir uma alta versatilidade. Nele os precursores são introduzidos em um sistema sob elevadas pressões e temperaturas normalmente sendo o solvente o próprio agente estabilizante e os precursores metálicos são adicionados à solução. A vantagem desse método é o controle de tamanho e distribuição de nanopartículas, bem como o formato das mesmas. Quando o solvente utilizado é água o método é chamado de hidrotermal. Esse método possui basicamente dois ou três componentes dependendo das necessidades e o interessante é que, por trabalhar a elevadas temperaturas e pressões, há um aumento de solubilidade dos solventes fazendo com que haja maiores possibilidades de solventes diferentes.²⁷

Como as nanopartículas tem a tendência de se aglomerar por coalescência para diminuir sua energia e ir para o estado termodinâmico de menor energia, é importante realizar a estabilização das nanopartículas utilizando surfactantes e/ou suportes capazes de evitar a agregação e posterior coalescência das partículas, aumentando o reuso dos sistemas e barateando os custos operacionais. Suportes clássicos encontrados em catálise são Al_2O_3 , SiO_2 , cerâmicas micro ou mesoporosas e mais recentemente materiais à base de carbono, principalmente para uso em baterias, capacitores, biossensores e fotocatalisadores.^{10, 11, 27, 31-37}

2.2 MATERIAIS À BASE DE CARBONO APLICADOS EM FOTOCATÁLISE

Materiais à base de carbono, como o próprio nome sugere, são materiais que contém ligações C-C ou C-X, sendo X qualquer heteroátomo, os casos mais comuns são N, S e O. Esses materiais compreendem uma vasta gama de espécies como grafite, diamante, grafeno, nanotubos de carbono de parede simples ou múltiplas paredes, fulereno, fibras e espumas à base de carbono, carvões ativados, entre outros apresentando ligações C-C. Materiais como C_2S , C_3N_4 , polímeros baseados em pirrol, indol ou tiofeno são exemplos de materiais contendo ligação C-X.^{12, 38-40}

Esses materiais têm sido extensivamente utilizados dentro do campo da eletroquímica na fabricação de baterias, pois os mesmos possuem uma interação muito boa com os átomos de lítio onde ao se intercalarem o lítio apresenta um potencial redox muito próximo a seu metal, o que o torna um carreador eletrônico muito eficiente. Esse é o processo básico no qual as baterias de íon lítio operam.⁴¹

Mais recentemente, os materiais à base de carbono, principalmente depois da descoberta do grafeno, vem sendo empregados na produção de supercapacitores⁴², telas sensíveis ao toque, sensores fluorescentes⁴³ ou colorimétricos³⁰ e na área de catálise.⁴⁴⁻⁴⁶ Esse material foi isolado em 2004 por um método de exfoliação do grafite a partir de uma fita adesiva que posteriormente foi depositada sobre um *wafers* de SiO_2 . Pode-se observar o diâmetro do material na escala nanométrica de 0,25 nm e as propriedades optoeletrônicas após aplicar diferentes campos elétricos sobre o material, pois este tem um comportamento quase metálico na superfície, onde os elétrons caminham livremente, tornando-o um excelente material para aplicações eletroquímicas.⁴⁷ Hoje já existe um mercado tecnológico para manufaturados à base de grafeno nas mais diversas áreas.

Outro material que tem apresentado bastante aplicações é o nitreto de carbono (C_3N_4). O nitreto de carbono é um semicondutor com *band gap* de 2,7 eV, o que o torna um material que

absorve fótons na região do visível, de fácil obtenção e baixo custo, uma vez que é necessário apenas que haja ligações C-N nos precursores sintéticos.¹³ Esse material tem sido aplicado majoritariamente em reações fotocatalíticas, dado as propriedades acima mencionadas, principalmente na reação de *water splitting*. Neste processo ocorre a quebra da molécula de H₂O em H₂ e O₂ através da irradiação do semicondutor, no qual o fóton que chega na superfície do catalisador é absorvido e excita um elétron da banda de valência para a de condução, gerando um par elétron/buraco.⁴⁸⁻⁵² O par elétron/buraco pode recombinar retornando ao estado fundamental através de processos de relaxação do material, quer sejam térmicos, vibracionais ou de fluorescência, o que faz com que não haja formação do produto de interesse (caminhos A e B da Figura 4). Outra possibilidade é que o elétron que está na banda de condução seja transferido para a molécula de água, promovendo a formação de uma molécula de H₂ e que o buraco positivo gerado na banda de valência receba elétrons dos ânions OH⁻ para formar O₂, restituindo o ciclo e continuando a reação (caminho C e D da Figura 4).^{53, 54}

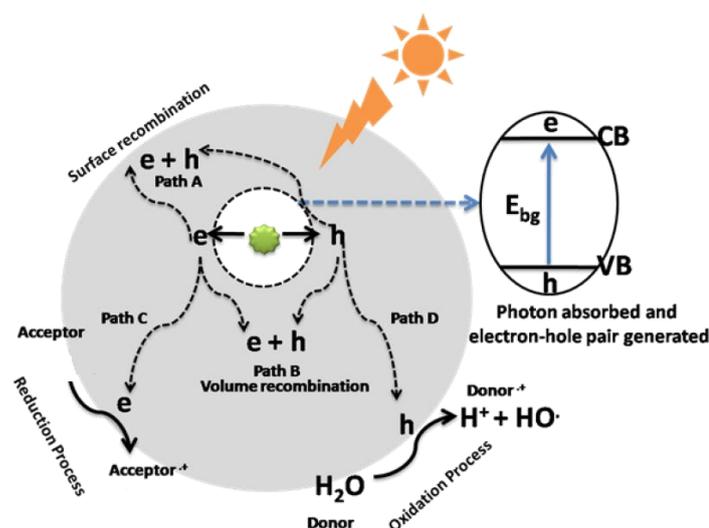


Figura 3. Esquema geral de reação na superfície de um fotocatalisador mostrando a excitação de um elétron e sua promoção da banda de valência para a de condução superando a energia de *band gap* e seus possíveis caminhos reacionais como recombinação (A e B) ou fotocatalítico (C e D).

Fonte: Sahoo, P. C.; Martha, S.; Parida, K., Solar Fuels from CO₂ Photoreduction over Nano-Structured Catalysts. *Mat. Sci. For.* **2016**, 855, 1-19.⁵⁵

Para que as reações de fotocatalise possam ser processadas da melhor maneira é necessário diminuir ao máximo a taxa de recombinação do par elétron/buraco. Para tal são empregados os chamados agentes de sacrifício. Na literatura, a molécula modelo que vem apresentando os

melhores resultados é a de metanol (MeOH), mas o maior agravante do metanol, além da sua toxicidade e capacidade de danificar gravemente as córneas humanas é o fato de que o mesmo provém do refino do petróleo, uma fonte não renovável, o que torna o metanol um recurso finito para futuras aplicações.⁵⁶⁻⁵⁸ Os resultados com outros agentes orgânicos de sacrifício como etanol (EtOH), aminas, nitrilas e compostos aromáticos ainda não é tão bom quanto o metanol, mas como o etanol vem apresentando resultados satisfatórios, este tem sido utilizado como alternativa ao metanol. Os agentes de sacrifício são oxidados na reação de fotocatalise, pois fornecem elétrons ao buraco gerado na banda de valência do semicondutor impedindo ou retardando a formação da molécula de O₂ e, por consequência, a recombinação com H₂ para a formação de água.⁵⁸⁻⁶¹

Uma estratégia muito bem sucedida que vem sendo empregada é a utilização de nanopartículas de metais de transição como cocatalisadores para auxiliar na taxa de formação dos produtos de interesse. Isso é bastante vantajoso do ponto de vista catalítico, pois o elétron fotogerado ao migrar para a superfície do semicondutor é “aprisionado” pelo metal dificultando o processo de recombinação do par elétron/buraco, favorecendo as etapas de formação de produtos e o processo de separação de cargas, que por sua vez contribui para uma melhora na eficiência do processo.^{59, 62}

2.3 AMÔNIA

A amônia é uma molécula polar, gasosa a temperatura ambiente, inflamável e que está presente nos mais diversos campos de aplicações como combustíveis de ônibus espaciais pela grande quantidade de hidrogênios disponíveis,⁶³ como em sistemas refrigerantes industriais devido a sua boa compressibilidade gasosa. Em particular, a amônia é utilizada como precursor para a síntese de fertilizantes, os quais apresentam grande importância para o desenvolvimento de alimentos e consequentemente da população.¹

A principal forma de obtenção de amônia é pelo conhecido método de Haber-Bosch que é tido como a invenção do século XX e portador de 3 Prêmios Nobel (1918, 1931 e 2007). Nela, o primeiro passo da planta industrial passa por uma reforma de gases, normalmente provenientes de combustíveis fósseis e mais recentemente de biomassa, ainda que em minoria, para que seja produzido o H₂ necessário para que na segunda etapa do processo seja introduzido N₂ que vai reagir com o H₂ formando amônia. Essa reação ocorre em fornos pressurizados entre 400-500 °C e 100-200 bar na presença de catalisadores à base de óxido de ferro (plantas mais

recentes e de menor produção podem possuir catalisadores à base de óxido de rutênio). A amônia produzida é então comprimida e liquefeita e aquilo que não foi reagido de N_2 e H_2 retorna para o processo para atingir maiores rendimentos reacionais. O processo Haber-Bosch embora seja o melhor processo até os dias de hoje para produção de amônia é um processo muito custoso chegando a consumir 2% de toda a demanda energética global. Além disso é estimado que apenas o processo de produção de amônia produz em média 400 Mt/ano de CO_2 na atmosfera e se considerar toda a cadeia produtiva esse valor sobe para 12 Gt/ano o que corresponde a quase 2% de toda emissão global de gases para o efeito estufa.^{5,2, 64}

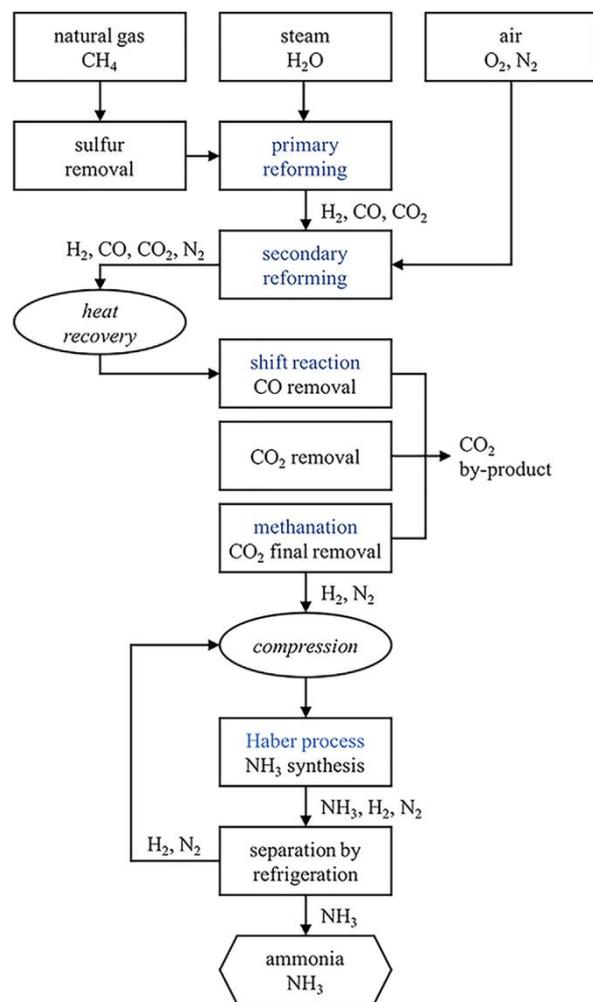


Figura 4. Fluxograma do processo Haber-Bosch desde a parte da reforma catalítica de gás natural ou combustíveis fósseis para produzir o hidrogênio até a produção de amônia.

Fonte: Wang, et. al., Greening Ammonia toward the Solar Ammonia Refinery. *Joule* **2018**, 2 (6), 1055-1074.⁵

Do ponto de vista termodinâmico, a reação de produção de amônia se dá de acordo com as reações a seguir:

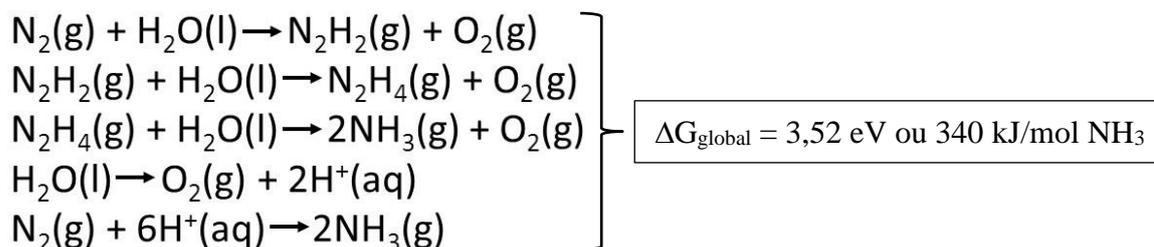


Figura 5. Esquema geral da síntese de amônia e seus possíveis intermediários reacionais em sistemas eletro ou fotoquímicos.

Fonte: Medford, A. J.; Hatzell, M. C., Photon-Driven Nitrogen Fixation: Current Progress, Thermodynamic Considerations, and Future Outlook. *ACS Catalysis* **2017**, 7 (4), 2624-2643.²

Contudo, novos métodos para a síntese de amônia vêm sendo desenvolvidos, como por exemplo uma rota biológica utilizando a enzima nitrogenase.^{4, 18} Outro método é a utilização de sistemas eletroquímicos normalmente à base de Pt, onde se aplica um potencial químico no eletrodo de trabalho e na sua superfície são realizadas as reações de oxirredução produzindo a amônia a partir da redução de N₂ gasoso.⁵ Um método alternativo é o da fotocatalise, onde a partir de uma fonte luminosa os elétrons que estão na banda de valência do semiconductor são ejetados para a de condução e nela reduzem o N₂ à NH₃.⁶ Os semicondutores utilizados são os mais diversos, mas o ideal é a utilização de um que abranja o maior espectro da luz visível para que haja uma maior eficiência na conversão à amônia. Os exemplos mais comuns de fotocatalisadores são os à base de TiO₂,⁶⁻⁸ C₃N₄,^{60, 65-67} BiO,⁶⁸ BiOX (X = Cl, Br, I),^{9, 69} W_xO_y,^{60, 70} dentre outros. Os caminhos reacionais para que se atinja a produção de amônia variam muito do tipo de catalisador, onde se podem separar em 5 grandes caminhos de reação de acordo com a Figura 6.

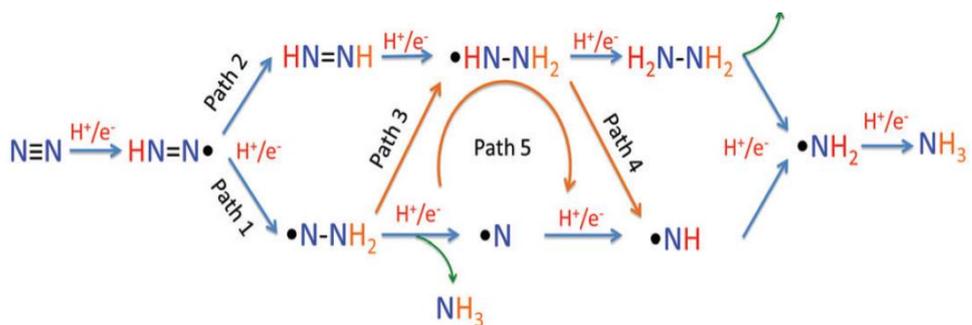


Figura 6. Caminhos reacionais da fotocatalise para produçao de am4nia, demonstrando que dependendo da natureza do fotocatalisador a reaao seguir4 preferencialmente por um dos cinco caminhos reacionais.

Fonte: Wang, et. al., Greening Ammonia toward the Solar Ammonia Refinery. *Joule* **2018**, 2 (6), 1055-1074.⁵

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e aplicar C_3N_4 para a redução fotocatalítica de nitrogênio à amônia.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas bimetálicas de FeMo, FeNi, RuPd e NiCo e suas respectivas monometálicas;
- Sintetizar C_3N_4 e utilizá-lo como suporte para impregnação das nanopartículas;
- Caracterizar os sistemas formados através de técnicas como MET, XPS, DRX, UV-Vis, IV e fluorescência;
- Empregar os sistemas heterogêneos na reação de fotocatalise para produção de amônia;
- Comparar os resultados obtidos da produção de amônia com estudos descritos na literatura.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Todas as sínteses descritas a seguir foram realizadas utilizando os seguintes reagentes:

- Melamina (98%) Sigma-Aldrich;
- $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich;
- K_2PdCl_4 Alpha-Aesar;
- $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Synth;
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich;
- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich;
- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich;
- Reagente de Nessler (K_2HgI_4) Hexys;
- NH_4Cl VETEC;
- Etanol (95%) Sigma-Aldrich.

4.2 EQUIPAMENTOS

Centrífuga Eppendorf;

Forno cilíndrico com controlador de temperatura;

Espectrofotômetro UV-Vis 2440 Shimadzu;

Estufa com controladora de temperatura;

Espectrofluorímetro RF-5301PC Shimadzu;

Espectrofotômetro de refletância total atenuada (ATR) Alpha Bruker;

Lâmpada de Xenônio 300 W com fonte controladora de potência (lâmpada EXCELITAS; fonte de alimentação desenvolvida dentro da universidade);

Termoreguladores com controladora TIC-17RGTi (Full Gauge) desenvolvidos dentro da universidade;

Difratômetro de Raios X Ultima IV Rigaku;

Espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X Omicron-Scienta, Al $\text{K}\alpha$ 1486,7 eV;

Microscópios eletrônicos de transmissão (85 kV e 200 kV Jem2010, UFRGS e 120 kV Jem2010, FURG);

Analizador elementar CHN SO PE 2400 serie II marca PerkinElmer;

Equipamento Perkin-Elmer AAnalyst 200, utilizando lâmpada de cátodo oco (Lumina™ Hollow Cathode Lamp - Perkin-Elmer).

4.3 SÍNTESE DO NITRETO DE CARBONO

O nitreto de carbono foi sintetizado utilizando o método de pirólise reportado na literatura com algumas modificações.¹⁴ Em um recipiente de quartzo com tampa, adicionou-se 5 g de melamina e fez-se o aquecimento a uma taxa de 8 K/min até atingir 773 K e manteve-se sob tal temperatura por 3 horas. Após isso, o material foi resfriado até a temperatura ambiente. Posteriormente, foi macerado com o auxílio de um gral e pistilo e lavado com água e etanol para eliminar qualquer melamina não reagida da superfície do material e centrifugada a 13400 rpm para sedimentação do material formado. O sólido foi então seco a 333 K por 12 horas. O sólido amarelo formado teve um rendimento de 50%.

4.4 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS

Os compósitos foram sintetizados de acordo com o método de co-precipitação com auxílio de um agente redutor. No caso dos sistemas bimetálicos ou monometálicos foi adicionado metal suficiente para possuir 1% em massa com relação ao suporte (C_3N_4). A metodologia geral de síntese foi a seguinte: adicionou-se 0,2 g de C_3N_4 em 20 mL de água deionizada. A essa solução adicionou-se o(s) metal(is) de interesse ($RuCl_3 = 4,10$ mg, $K_2PdCl_4 = 6,13$ mg, $FeCl_3 \cdot 6H_2O = 10$ mg, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O = 5,05$ mg, $NiCl_2 \cdot 6H_2O = 8,10$ mg, $CoCl_2 \cdot 6H_2O = 8,10$ mg; no caso das bimetálicas as massas foram reduzidas à metade) e colocou-se para sonicar por 30 minutos. Passado o tempo, adicionou-se ao sistema 2 mL de uma solução aquosa de 450 mM de $NaBH_4$ gota a gota, a qual permaneceu por mais 30 minutos no banho de ultrassom. Após isso, os catalisadores foram centrifugados e lavados com água e etanol para remover todo e qualquer material de partida presente. Por fim os compósitos formados foram secos na estufa a 333 K por 12 h e macerados para atingir uma maior homogeneidade da amostra.

4.5 CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO DE UV-VIS

A calibração do equipamento de UV-Vis foi realizada seguindo as metodologias de calibração de NH_4^+ com o reagente de Nessler conforme consta na literatura. Primeiramente, pesou-se 3,059 g de NH_4Cl (previamente seco em estufa por 383 K por 24 horas para assegurar que não houvesse água adsorvida no sal, podendo gerar erros associados à calibração), adicionou-se a um balão volumétrico de 100 mL e completou-o com água deionizada. A essa solução padrão contendo 1000 mg/L de NH_4^+ foram feitas as devidas diluições para que a

calibração fosse realizada, com as concentrações padrões de 0,9 mg/L, 2,7 mg/L, 4,5 mg/L, 6,3 mg/L e 9 mg/L de NH_4^+ , medidas com 4 μL do reagente de Nessler e mantidas no escuro por 10 minutos para total coloração do sistema e posterior análise. As medidas de absorvância foram realizadas com o comprimento de onda de 425 nm no método cinético do equipamento UV-Vis Shimadzu 2450, com $R^2 = 99,78$.

4.6 FOTOCATÁLISE PARA PRODUÇÃO DE AMÔNIA

As reações de fotocatalise foram realizadas em um reator de quartzo encamisado e lâmpada de Xenônio de 300 W de potência operada a 16 A, com cerca de 15 cm de distância do centro do reator. Ao reator adicionou-se 2 mg de catalisador e uma solução de 10 mL de água contendo 10% EtOH (vol/vol). Após isso, purgou-se o sistema com N_2 (99,999% pureza) por 30 minutos na ausência de luz. A esse reator acoplou-se um sistema de resfriamento e manutenção de temperatura para manter o mesmo a $25 \pm 0,1$ °C. Em intervalos de tempo de 20 minutos retirou-se alíquotas de 200 μL , que foram filtradas com filtro de 0,2 μm para reter o catalisador e analisadas com 4 μL do reagente de Nessler e mantidas no escuro por 10 minutos para completa coloração e posterior análise de absorvância em 425 nm. Com a intenção de facilitar os cálculos assumiu-se completa homogeneidade do catalisador dentro do sistema gerando uma perda constante de massa para conseguir calcular as taxas por grama de catalisador.

4.7 RENDIMENTO QUÂNTICO APARENTE

Para determinar o rendimento quântico aparente primeiramente determinou-se o fluxo de fótons incidentes no reator através da técnica de actinometria⁷¹ conforme trabalho de Baxendale e Bridge.⁷² Para tal o procedimento foi realizado conforme descrito a seguir. Primeiramente preparou-se uma solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ em um balão volumétrico de 25 mL com 0,05M de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, 0,015M de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e 0,05M de H_2SO_4 e pôs-se a agitar por um período de 24h no escuro para assegurar total complexação e conversão ao produto de interesse. Em seguida preparou-se três soluções em balões volumétricos de 25 mL de o-fenantrolina (0,1% m/m), NaOAc 1M e NH_4F 2M, mantendo-as no escuro para assegurar não haver absorção fotônica anterior à reação.

Para fazer a medida de fluxo de fótons procedeu-se da seguinte maneira. Foi colocado um filtro de 436 nm \pm 10 nm FWHM (Newport) em frente ao reator. Adicionou-se 10 mL da solução previamente preparada de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, ao reator encamisado a uma temperatura de $25 \pm 0,1$ °C. Ligou-se a lâmpada e deixou o sistema reagir por 1 minuto. Em seguida, foi feita a

complexação para formação do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ com 3 mL de NaOAc 1M, 3mL de o-fenantrolina (0,1% m/m) e 1 mL NH_4F 2M.⁷² Após 1 hora de coloração do sistema foi analisado a absorvância do complexo formado em $\lambda_{510\text{nm}}$. Para quantificar o fluxo de fótons emitidos pela lâmpada, primeiramente obteve-se a quantidade de mols convertidos de Fe^{3+} em Fe^{2+} , para que em seguida pudesse medir o número de fótons por unidade de tempo, conforme as equações a seguir:

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{V_1 V_3 A}{V_2 l \varepsilon}$$

onde V_1 é o volume irradiado (1×10^{-2} L), V_2 é o volume retirado para se proceder a complexação (1×10^{-2} L) e V_3 é o volume da solução complexada usada para fazer as análises de UV-Vis ($1,7 \times 10^{-2}$ L).

O número de fótons por minuto foi calculado de acordo com a equação a seguir:

$$\frac{n_{\text{photons}}}{\text{min}} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{\phi_\lambda t F}$$

aonde ϕ_λ é o rendimento quântico em 436 nm (1,11),⁷³ t é o tempo em minutos (1) e F é a fração absorvida da luz no sistema (1).⁷⁴

Com o valor do fluxo de fótons em mãos foi realizada a reação de fotocatalise para produção de amônia exatamente igual como o item anteriormente descrito, mas com a implementação do filtro de 436 nm \pm 10 nm e o sistema foi deixado reagir por 60 minutos e então quantificado. Como para cada molécula de NH_3 formada necessita-se de 3 elétrons pode-se calcular o rendimento quântico aparente (AQY = apparent quantum yield) conforme equação a seguir:

$$\text{AQY (\%)} = \frac{3 \frac{n \text{NH}_3}{\text{min}}}{\frac{n_{\text{photons}}}{\text{min}}} \times 100\%$$

no qual $\frac{n \text{NH}_3}{\text{min}}$ é o número de mols de NH_3 por minuto e $\frac{n_{\text{photons}}}{\text{min}}$ é o número de fótons absorvidos em 436 nm por mol por minuto.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a execução do trabalho foram realizadas as sínteses de quatro sistemas bimetálicos sendo eles FeMo, NiCo, FeNi e RuPd e os respectivos monometálicos. Porém, conforme o andamento do projeto observou-se que o sistema RuPd/C₃N₄ foi o que melhor apresentou atividade catalítica frente às reações empregadas, portanto os resultados de caracterização e atividade ao longo do corpo do texto serão focados no compósito de RuPd/C₃N₄ e o restante da caracterização e atividade será apresentada no anexo seguinte ao texto.

Primeiramente foi realizado o infravermelho do C₃N₄ como forma de visualizar a transformação qualitativa de melamina à C₃N₄. De acordo com a Figura 7 é possível observar uma mudança na região de 3500-3300 cm⁻¹ de aminas primárias no material de partida e a quase inexistência da mesma no produto final. Além disso, pode-se observar o enrijecimento da estrutura e diminuição de intensidade nos modos de vibração na região de 1500-1200 cm⁻¹, dado pelo surgimento de heteroestruturas conjugadas com núcleos C-N. Por fim, a diminuição nos modos de vibração na região de 800 cm⁻¹ indica a formação de anéis de s-triazina, não presentes no precursor.

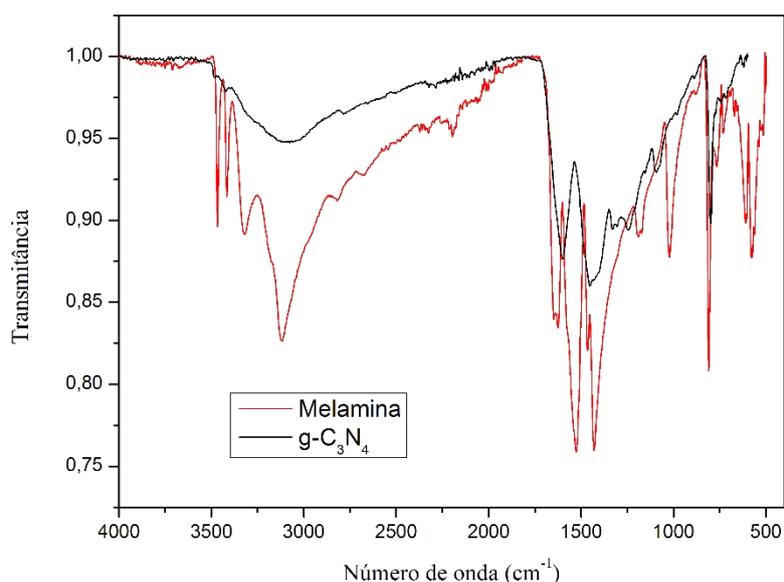


Figura 7. Infravermelho da melamina e sua conversão à C₃N₄.

Com os resultados de infravermelho pode-se sugerir uma metodologia de crescimento polimérico proveniente da síntese por pirólise conforme já descrito na literatura (Figura 8).

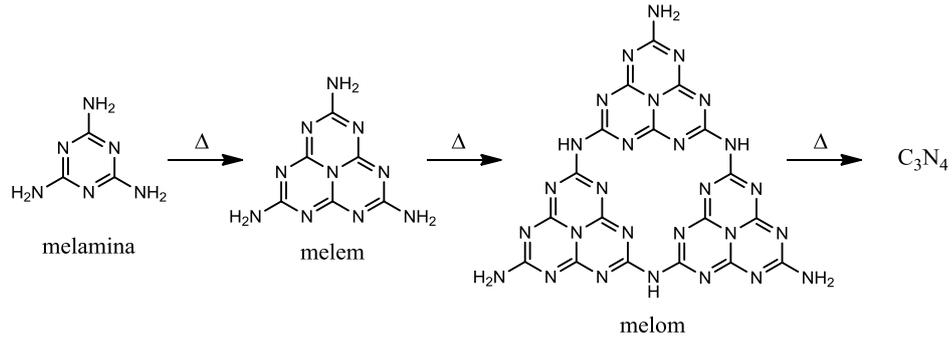


Figura 8. Esquema de síntese geral do C_3N_4 através da pirólise e seus intermediários reacionais.

Posteriormente foi feita uma análise elementar de CHN para verificar o conteúdo de carbono e nitrogênio. De acordo com a análise feita na matriz polimérica de C_3N_4 há 34,34% de C e 60,83% de N, o que nos leva a uma proporção de C/N de 0,66, um valor razoavelmente semelhante ao teórico de 0,75 com uma fórmula mínima de $C_{2,63}N_4$. Entretanto, para fins de facilidade o material continuará sendo descrito como C_3N_4 . Esse valor se deve ao fato da presença de defeitos estruturais durante a síntese, possibilidade de formação de estruturas gráficas interlamelares devido a oxidação do material durante a pirólise e do manuseio da amostra.

Pela análise de DRX foi possível verificar a presença dos planos (100) e (002) do C_3N_4 em $12,9^\circ$ e $27,6^\circ$, respectivamente. Quanto aos compósitos formados não foi possível observar a formação de nenhum plano cristalino dos metais suportados ao C_3N_4 , o que indica uma baixa concentração de metais na superfície do C_3N_4 e também o fato dos nanocristalitos gerarem um alargamento dos picos tornando-os mais difíceis de analisar.

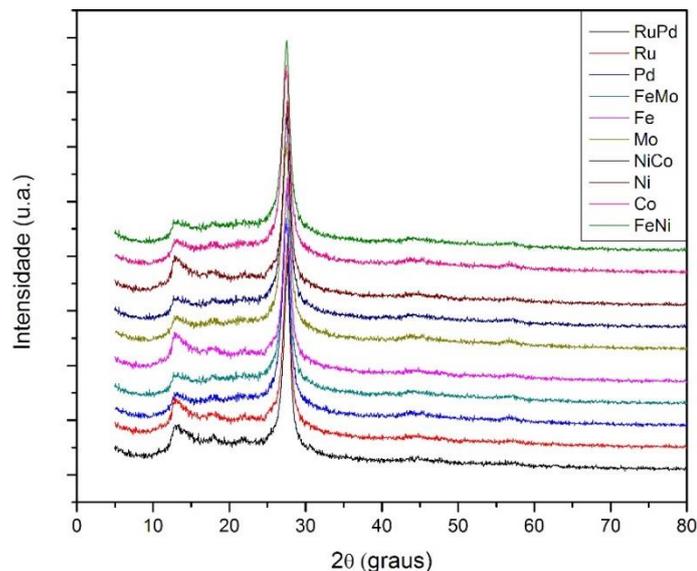


Figura 9. DRX dos compósitos suportados em C_3N_4 .

Com a intenção de compreender melhor a composição superficial dos sistemas formados, foram realizadas análises de XPS no C_3N_4 e nos compósitos sintetizados. Com relação a região de alta resolução de C 1s foi possível verificar a presença de 4 sinais, sendo eles C-N, C-C ou C-H, C-O e C-O-C, sendo os dois últimos provavelmente devido ao acondicionamento da amostra e a possibilidade de formação de estruturas gráficas interlamelares e da oxidação parcial e formação de ácidos e cetonas.^{75, 76} O sinal C-N centrado em 287,64 eV indica a formação de C_3N_4 .⁷⁷ Com relação à região de alta resolução de N 1s foi possível obter 3 regiões distintas, sendo elas N=C-N, N-(C)₃ e N-C, em 398,20 eV, 399,45 eV e 400,67 eV, o que indica que houve êxito na síntese do C_3N_4 .^{3, 65}

Com relação ao material RuPd/ C_3N_4 a modificação se dá na região de alta resolução de O 1s onde é possível verificar a presença dos respectivos óxidos metálicos de Ru e Pd em 530,03 eV e 532,72 eV.^{16, 78-80} Já na região de alta resolução de Ru 3d é possível observar duas regiões devido ao acoplamento spin-órbita que leva a formação das regiões Ru 3d_{3/2} e 3d_{5/2}. Como há a divisão nas duas regiões a característica e proporção de sinais mantem-se a mesma contendo Ru⁰ e Ruⁿ⁺ em ambos os casos com 285,32 eV e 283,83 eV em 3d_{3/2} e 279,73 eV e 281,22 eV em 3d_{5/2}, respectivamente. A relação metal/óxido para o Ru de acordo com o XPS é de 54,73/45,27, respectivamente. A região de alta resolução de Pd 3d também apresenta acoplamento spin-órbita gerando as mesmas duas regiões distintas 3d_{3/2} e 3d_{5/2}, na qual as espécies reduzidas e oxidadas possuem 340,59 eV e 342,75 eV em 3d_{3/2} e 335,40 eV e 337,47 eV em 3d_{5/2}, respectivamente. Diferente do primeiro metal, o Pd possui mais espécies oxidadas do que metálicas com a relação de 53,62/46,38, respectivamente. É interessante observar que nas contrapartidas monometálicas a fração metálica tanto em Ru como em Pd foram superiores aos óxidos formados, possuindo no Ru 62,96/36,04 metal/óxido e no Pd 50,94/49,06 metal/óxido. Para o sistema bimetálico, as proporções de Ru e Pd foram calculadas e foi encontrada a relação 1:1,05. Através da análise preliminar de FAAS obteve-se uma quantidade de 1,45% (massa) de RuPd em C_3N_4 , ao invés de 1% como assumido durante a preparação do material. Além disso, a relação entre Ru e Pd foi de 2,5:1, indicando a presença de uma maior quantidade de Ru. Este resultado se deve ao fato dos precursores de Ru e Pd apresentarem diferentes taxas de redução, o que fornece uma relação Ru:Pd diferente de 1:1.

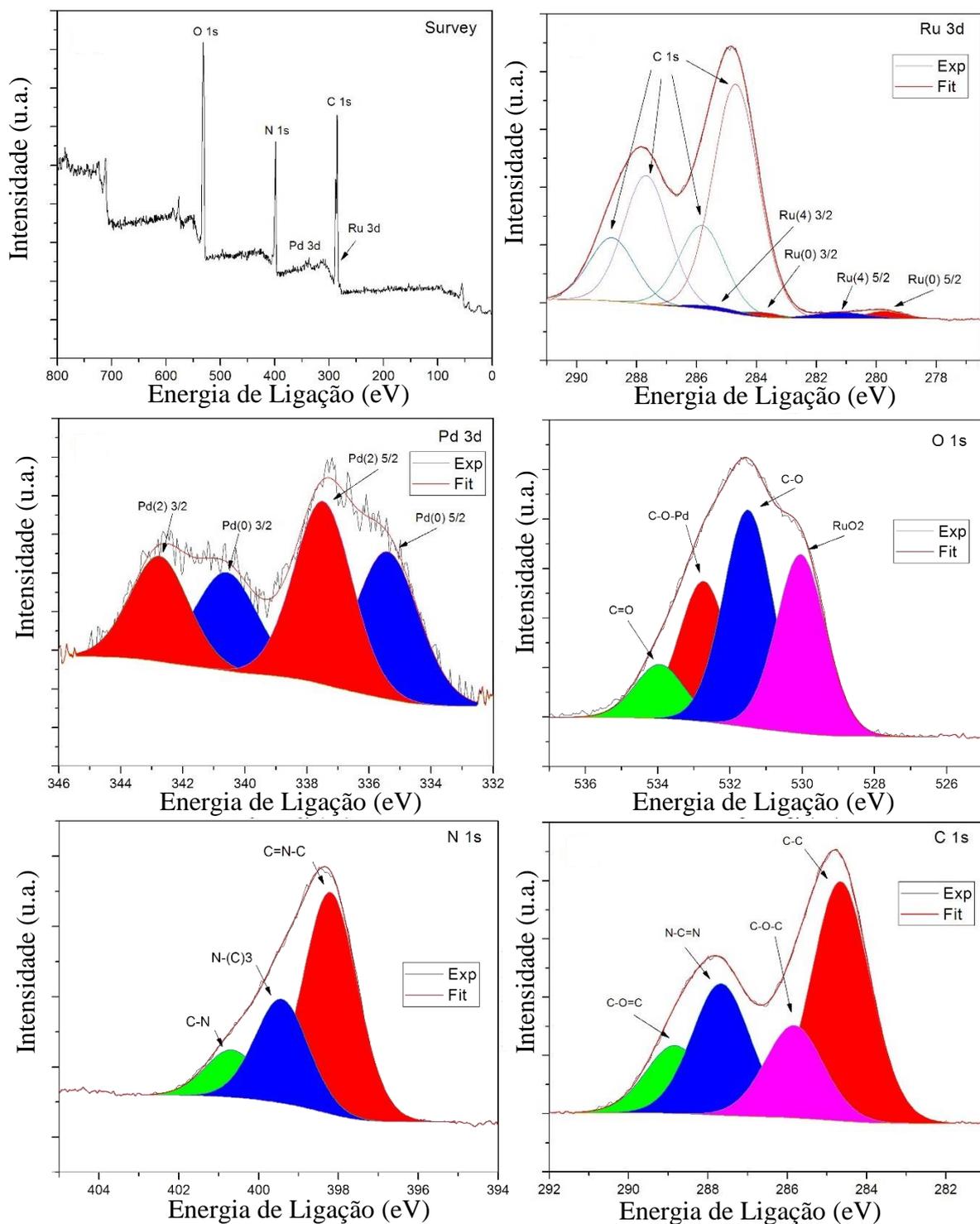


Figura 10. XPS do composto RuPd/C₃N₄ com as regiões de “survey” (a), alta resolução de O 1s (b), C 1s (c), N 1s (d), Ru 3d (e) e Pd 3d (f).

Com relação às análises de microscopia de transmissão realizadas nos materiais, foi possível observar no C₃N₄ puro e nos compostos formados a presença das folhas de C₃N₄, o que mais uma vez consegue demonstrar de forma qualitativa a formação da estrutura de

interesse. Foi possível observar primeiramente a presença dos planos cristalinos do C_3N_4 com uma distância interplanar de 0,333 nm, que corresponde ao plano (002), presente concomitantemente na análise de DRX.^{3, 13, 65} Os compósitos formados também foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão onde foi possível observar que nas NPBi de RuPd e nas NPs de Ru houve uma melhor deposição ao suporte. O tamanho médio das NPBi de RuPd, NPs de Ru e Pd foram, respectivamente, $4,6 \pm 1,1$ nm, $5,0 \pm 1,0$ nm e $2,6 \pm 0,8$ nm. As NPs de Pd foram observadas fora do suporte como mostrado nas Figuras 11 e 12. Já no restante dos compósitos formados poucas foram as regiões em que foi possível observar a fisssorção das NPs ao suporte como é possível observar na Figura 19 apresentada em anexo.

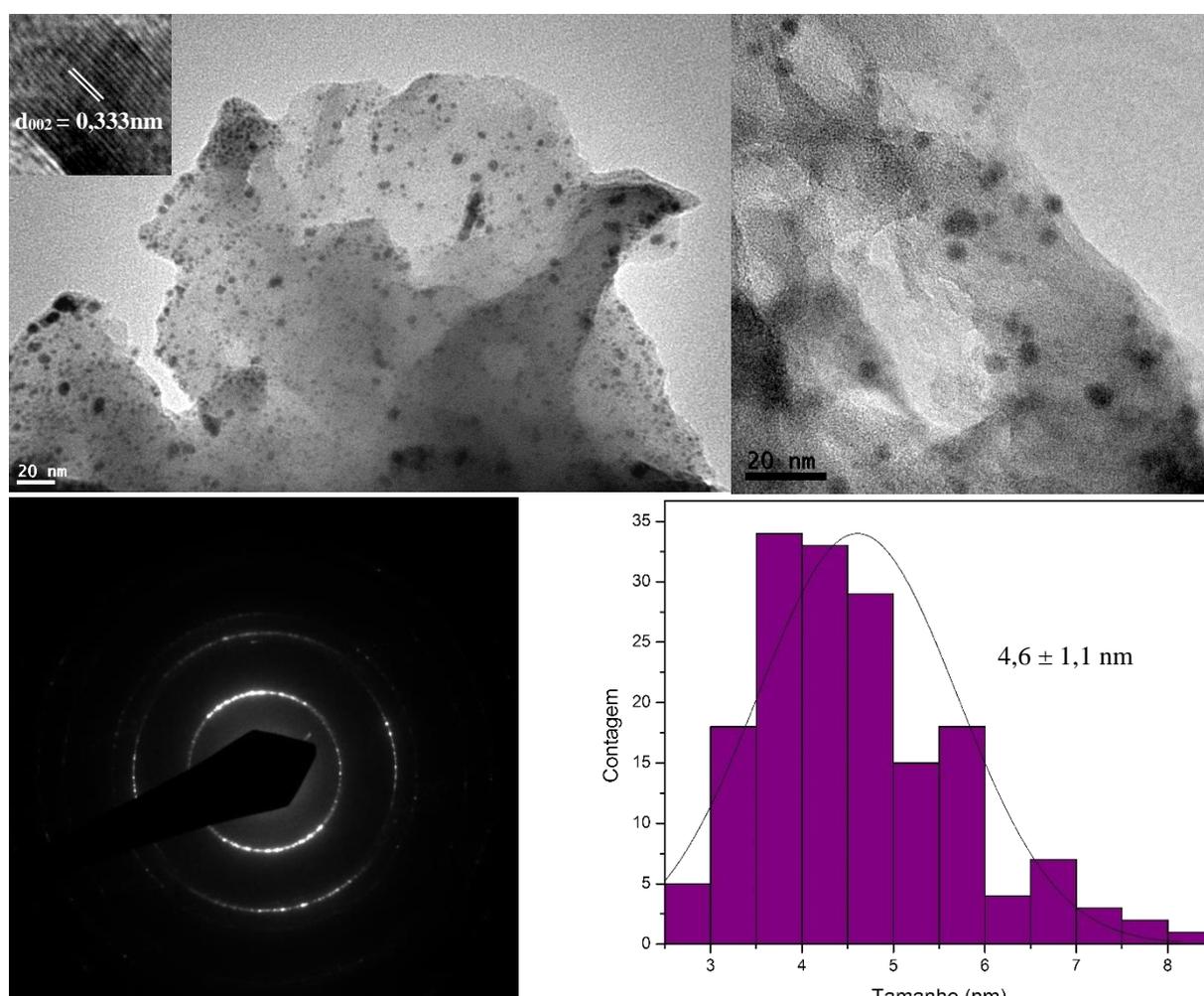


Figura 11. Microscopia eletrônica de transmissão de RuPd/ C_3N_4 , difração de elétrons e tamanho médio das NPBi de RuPd.

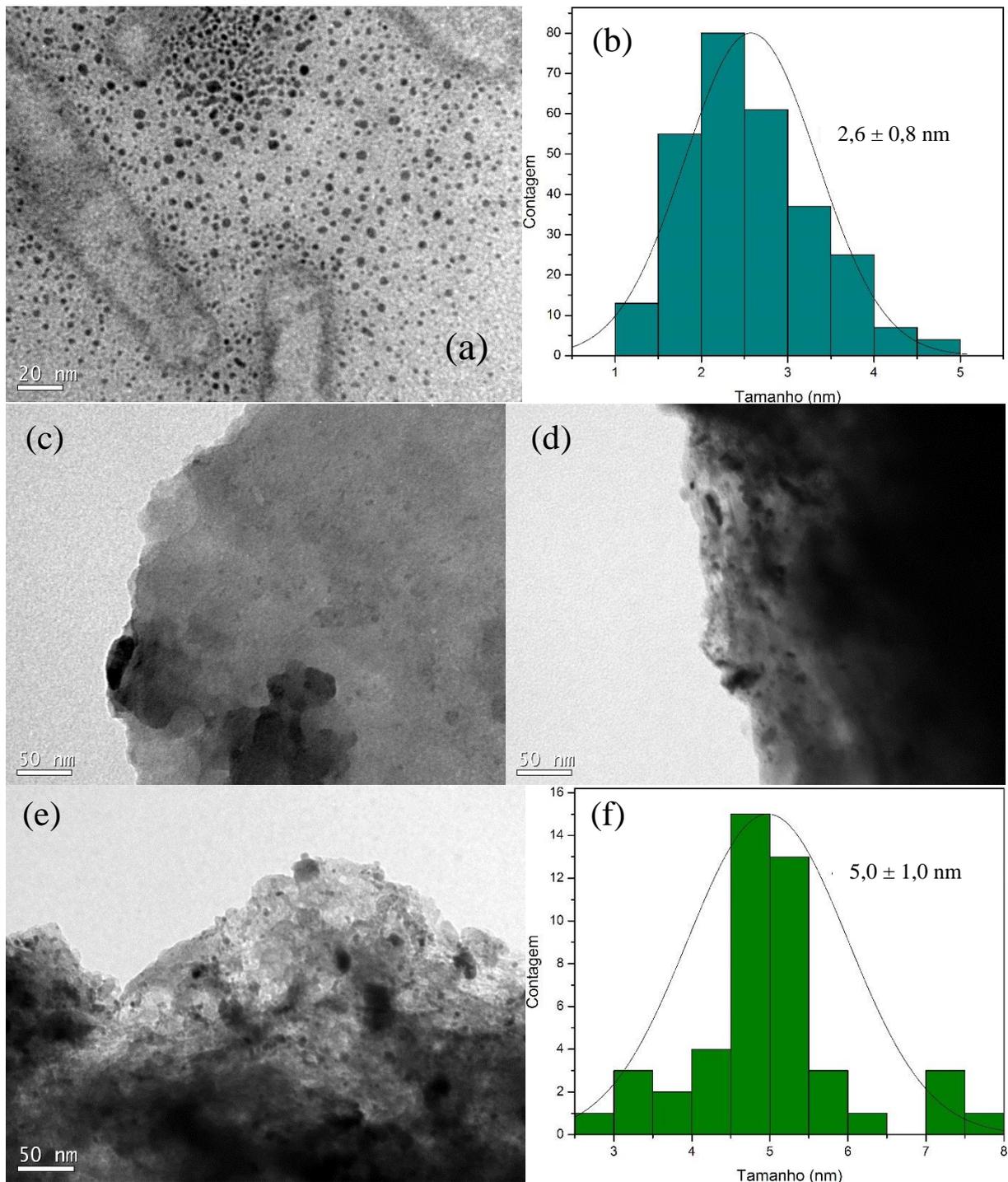
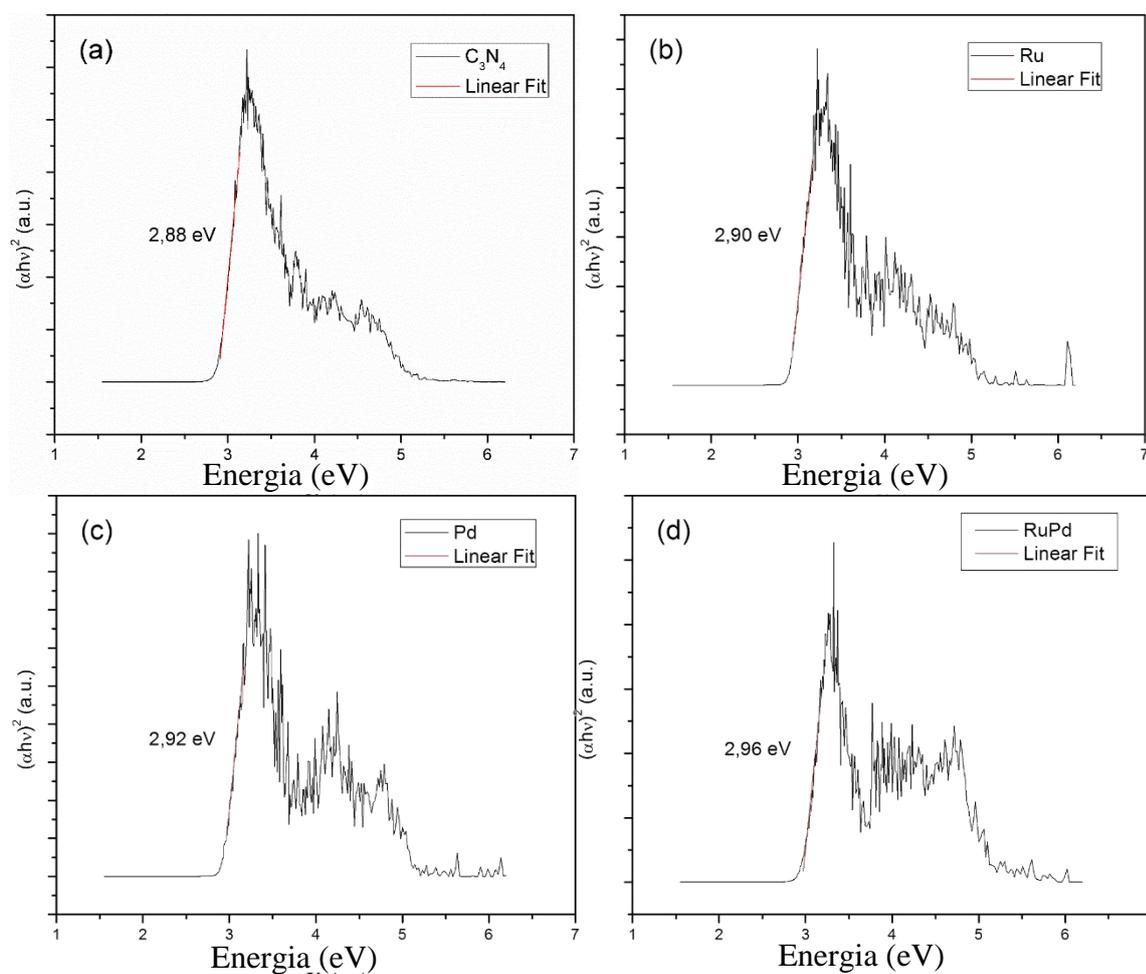
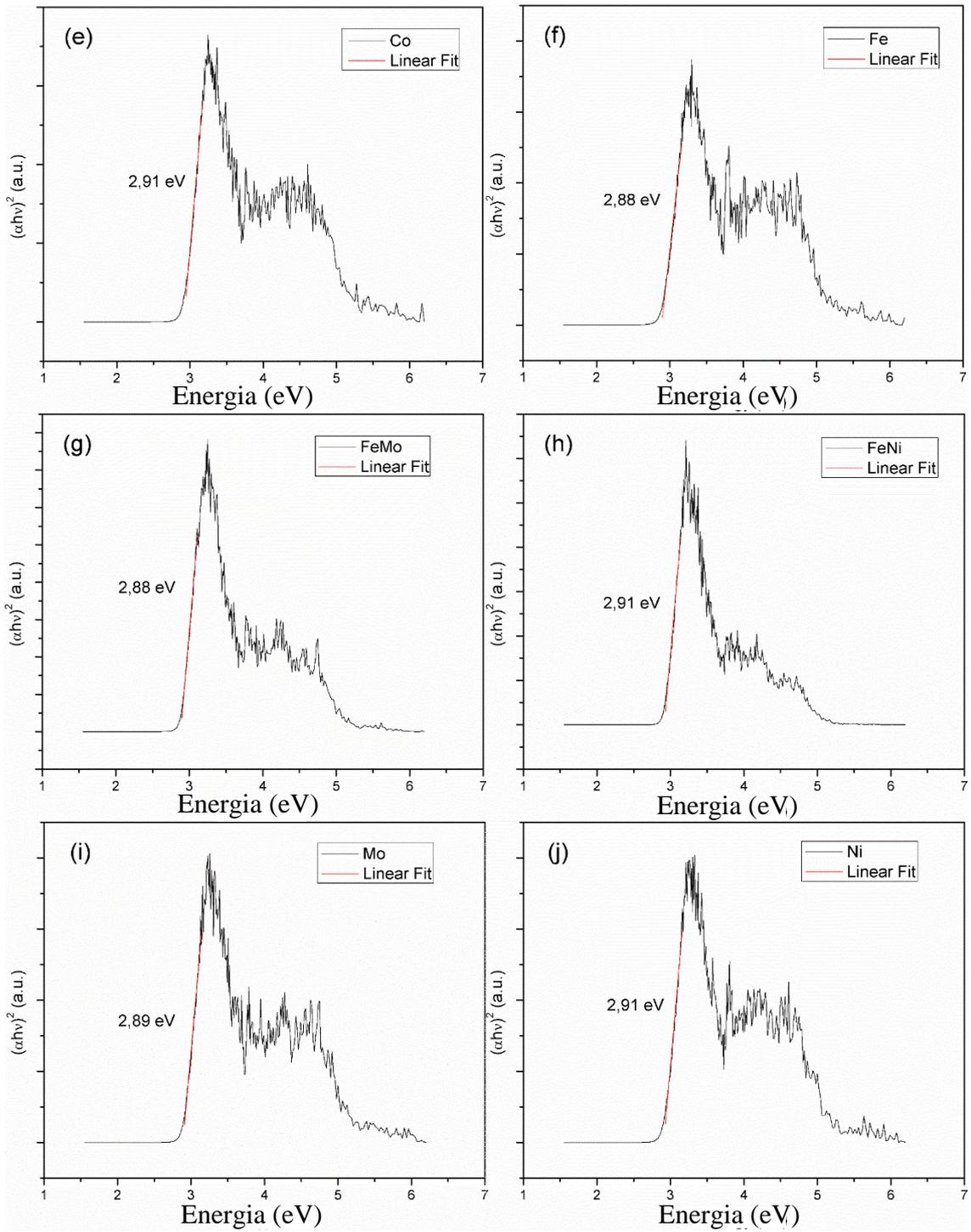


Figura 12. Microscopia eletrônica de transmissão Pd/C₃N₄ (a-c) e Ru/C₃N₄ (d-f) mostrando as regiões com presença de NPs e seus respectivos tamanhos médios.

As análises de UV-Vis com módulo de sólido foram realizadas para medir o *band gap* dos materiais formados. Foi possível observar que o C₃N₄ puro possuiu um *band gap* de 2,88 eV, o que está de acordo com os procedimentos descritos na literatura, quando se assumem transições indiretas permitidas onde o índice de Tauc Plot é $(\alpha h\nu)^2$, que variam o *band gap* entre 2,6-2,9

eV dependendo principalmente do material de partida com o qual se decide fazer a síntese e com a rampa de aquecimento, tanto na taxa de aumento como no tempo e temperatura programada.¹² Com a adição das NPs ao suporte houve uma leve modificação do *band gap* do compósito formado chegando a até 2,96 eV fazendo com que o máximo de absorção saísse de 432 nm no C₃N₄ puro para 418,86 nm no RuPd/C₃N₄, havendo um deslocamento para a região do azul. Isso nos indica que a adição das NPs ao sistema não provocou uma alteração significativa nas propriedades eletrônicas do material.





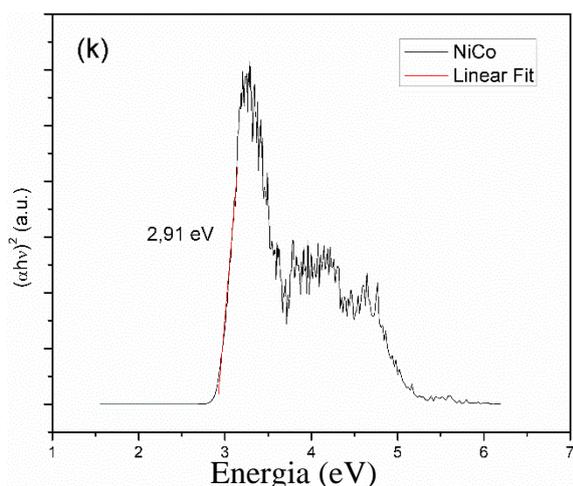


Figura 13. *Band gap* do C_3N_4 e dos compósitos formados e suas respectivas absorções máximas, considerando transições indiretas permitidas.

As análises de fluorescência foram realizadas com o intuito de se estudar as emissões provenientes do C_3N_4 puro e seus compósitos formados. De acordo com a Figura 14, pode se observar que em vários casos houve um deslocamento de emissão com relação ao C_3N_4 puro levando a comprimentos de onda menores de emissão, ou seja, com a adição dos metais ao C_3N_4 os elétrons excitados nos compósitos possuem uma maior energia, uma vez que $E = h\nu/\lambda$, quanto menor o λ , mais energético será esse elétron fotoexcitado. Em contrapartida, maior será a energia necessária para que esse par elétron/buraco seja formado. Uma segunda observação interessante é que com exceção do sistema FeMo, todos os compósitos formados apresentaram supressão de luminescência variando de baixa a alta intensidade de supressão com relação ao C_3N_4 puro, indicando a existência de mecanismos de *quenching* do estado excitado, onde o elétron retorna ao estado fundamental por um certo mecanismo de desativação. Nos casos onde ocorreu supressão de fluorescência é possível sugerir que o co-catalisador (metal) esteja capturando os elétrons fotoexcitados da banda de valência do fotocatalisador, dificultando a recombinação do par elétron/buraco no semicondutor.

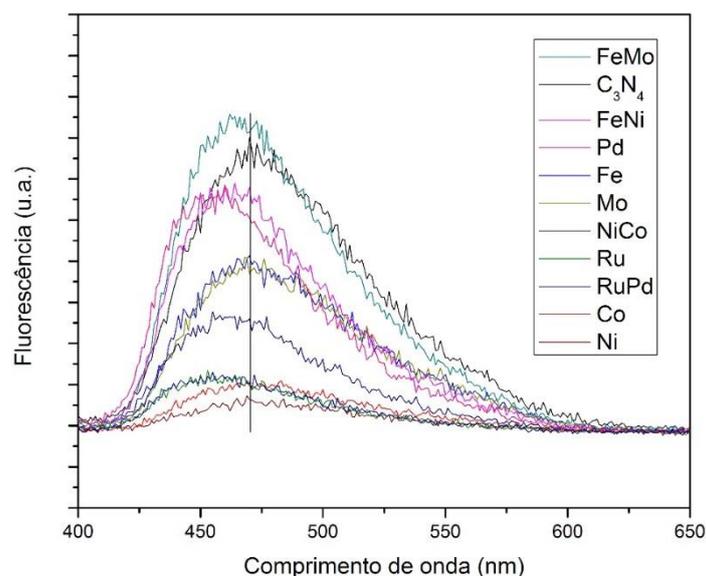


Figura 14. Fluorescência do C_3N_4 e seus respectivos compósitos sintetizados.

Após as caracterizações dos compósitos, procedeu-se a reação de fotofixação de N_2 para produzir amônia. Primeiramente o equipamento de UV-Vis sob o qual foram realizadas as análises, foi calibrado com soluções de concentrações conhecidas de NH_4Cl e o gráfico $Abs(425nm) \times [NH_4^+]$ (mol/L) foi gerado de acordo com a Figura 15. Feita a regressão linear da curva apresentou-se como $R^2 = 99,78\%$, o que para análises colorimétricas é um valor bastante aceitável. Com a inclinação das retas foi possível calcular as concentrações encontradas ao longo das reações. Vale ressaltar que foi padronizado que se assumiu homogeneidade tanto na retirada de alíquotas (0,2 mL) como na massa de catalisador perdida durante tais análises (40 μg) para que os cálculos pudessem ser realizados e apresentassem um panorama mais quantitativo de produção em função de $\mu mol/g$ e $\mu mol/g.h$. Depois de calibrar o UV-Vis procedeu-se as reações de fotocatalise.

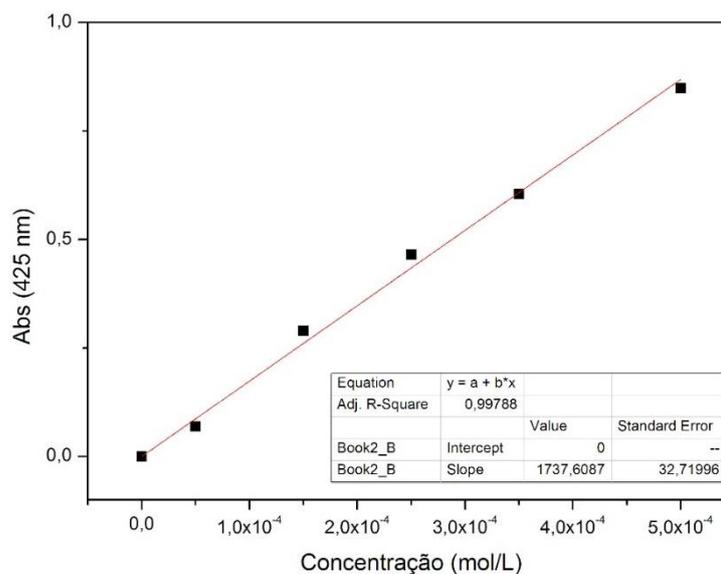


Figura 15. Curva de calibração do equipamento de UV-Vis com NH_4Cl e Reagente de Nessler em 425 nm.

Os sistemas descritos na literatura são reportados utilizando metanol como agente de sacrifício, uma vez que o mesmo é tido como o melhor agente de sacrifício para reação de produção de hidrogênio.^{56, 81} Mesmo com excelentes resultados utilizando metanol, é sabido que o mesmo é proveniente de combustíveis fósseis e também bastante tóxico,⁸² por isso do ponto de vista da química verde e de questões de sustentabilidade é interessante buscar outros agentes de sacrifício de menor toxicidade e mais ambientalmente corretos. Desta forma, foi utilizado etanol como agente de sacrifício, o qual é obtido a partir de fontes renováveis de energia (biomassa, beterraba, cana de açúcar, entre outros) e por isso se torna uma alternativa na fotocatalise para produção de amônia.^{83, 84}

Segundo a Figura 17a e 17d verifica-se que é inexpressiva a produção de NH_3 em duas horas quando se emprega o catalisador C_3N_4 na ausência dos metais ($27,01 \mu\text{mol.g}^{-1}$). Isso pode ser justificado pelas altas taxas de recombinação do par elétron/buraco na ausência de metais e a ausência de sítios ativos com características semelhantes aos orbitais antiligantes do N_2 desfavorecendo a quebra da ligação tripla existente e a posterior formação de NH_3 que são reportadas na literatura.^{3, 68, 69, 85}

Conforme descrições feitas na literatura, a banda de valência do C_3N_4 é composta basicamente pelos orbitais ligantes π dos nitrogênios das extremidades do anel em sua estrutura, enquanto que a de condução é composta basicamente pelos orbitais antiligantes centrados nos átomos de carbono e nos nitrogênios internos da estrutura. Em não havendo densidade eletrônica nos nitrogênios em ponte não há migração eletrônica para os anéis de heptazina

consequentes o que faz com que a transferência de carga seja dificultada dificultando também a fotocatalise.⁸⁶⁻⁸⁹

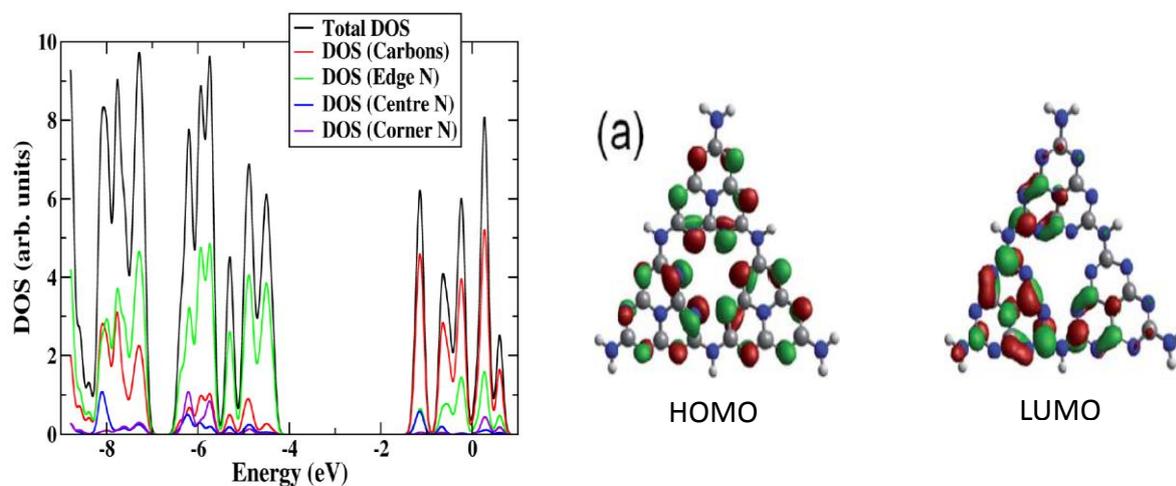


Figura 16. Densidade de estados e orbitais HOMO e LUMO de uma monocamada de C₃N₄.

Fonte : MARTIN et. al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (35), 9240-9245. YOU et. al. *RSC Advances* **2017**, 7 (26), 15842-15850.

Os resultados preliminares demonstraram que o sistema fotocatalítico RuPd/C₃N₄ teve uma produção de 2779,68 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ em duas horas (1389,84 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$). É importante ressaltar que em apenas 1 hora já se observa uma produção de NH₃ bastante expressiva de 1199,92 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, conforme observado nas Figuras 17a, 17b e 17d. Esses resultados mostram-se os mais expressivos dentre todos os fotossistemas desde suas respectivas monometálicas Ru/C₃N₄: 620,11 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e Pd/C₃N₄: 545,29 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ como também o sistema empregando metais não nobres FeNi/C₃N₄: 798,51 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Notavelmente, a atividade do sistema bimetalico de RuPd/C₃N₄ é melhor que a somatória das monometálicas. Esse resultado sugere que houve um efeito de sinergismo extremamente benéfico proporcionado pela provável formação de uma estrutura de liga das NPBi conforme o trabalho de Tang e colaboradores que utilizaram as NPBi de RuPd para hidrogenação de ácido benzóico a ácido ciclohexanóico observando semelhantes fatores de sinergismo.¹⁶

A alta fotoatividade das NPBi de RuPd suportadas também pode estar relacionada à supressão na emissão de fotoluminescência, que sugere a retenção dos elétrons fotoexcitados na superfície deste sistema bimetalico auxiliando na ocorrência da fotorreação. Concomitante a isso, a separação de cargas é favorecida neste sistema e os elétrons sofrem *quenching* no cocatalisador, levando a uma maior eficiência na reação fotocatalítica devido a uma maior eficiência nos processos de transferência de carga.^{90, 91}

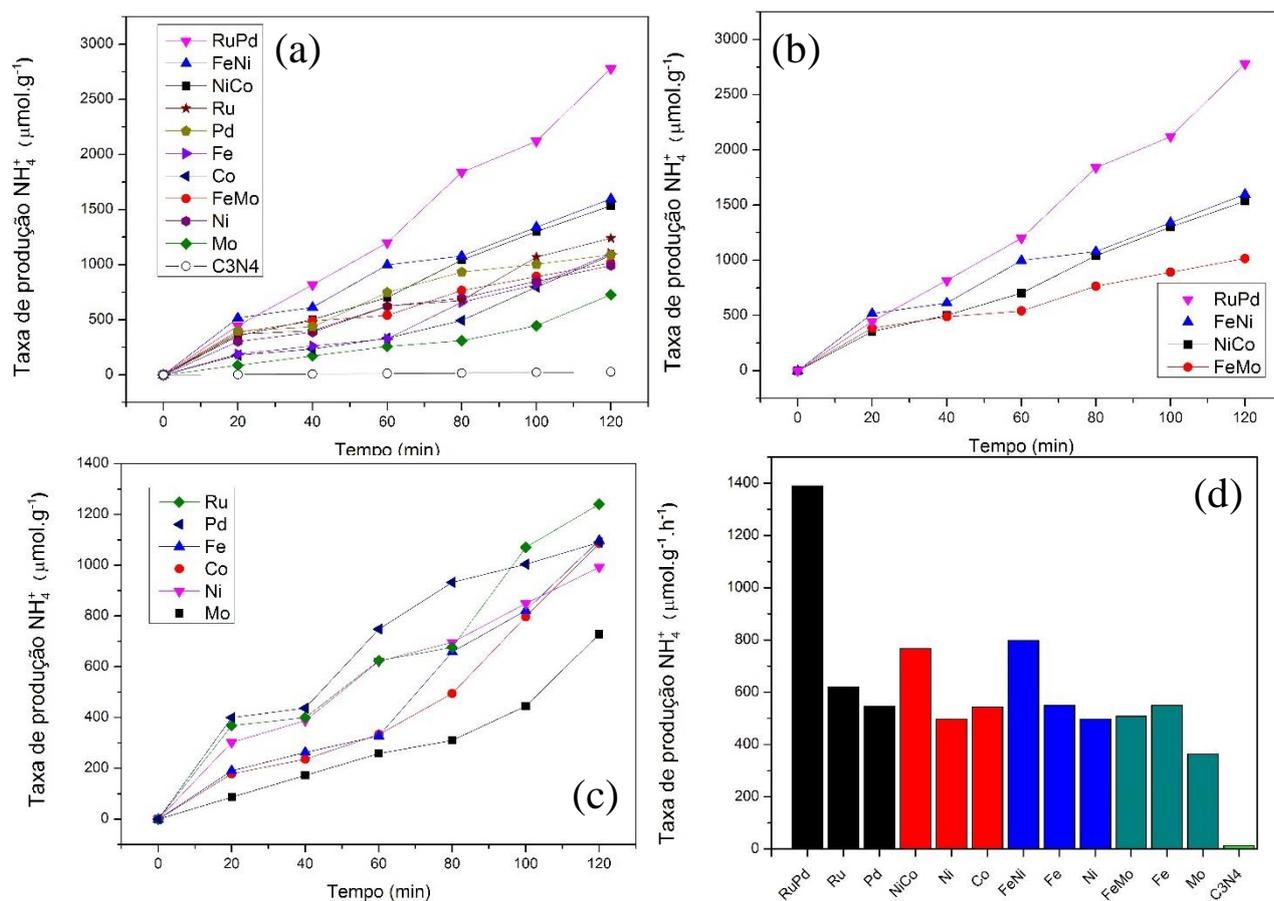


Figura 17. Atividade de todos fotocatalisadores (a), apenas os bimetálicos (b), apenas os monometálicos (c) e suas respectivas taxas de formação de amônia por hora de reação (d).

É possível observar que o melhor sistema reacional entre todos foi o RuPd/C₃N₄, uma vez que, segundo é discutido na literatura¹⁵, o Ru consegue facilitar esse tipo de reação, pois o mesmo popula os orbitais antiligantes do N₂, diminuindo a ordem de ligação da molécula e, como consequência, há um enfraquecimento na ligação tripla que pode então ser rompida. Ao mesmo tempo também é descrito que NPs de Pd são materiais excelentes para reações de hidrogenação^{16, 31, 92}, uma vez que os mesmos conseguem manter as espécies de hidrogênio por tempo suficiente em seus sítios ativos. Portanto é possível sugerir que primeiramente a NPBi de RuPd auxilia na transferência do elétron fotoexcitado do suporte para os orbitais anti-ligantes da molécula de N₂. Esta etapa deve ocorrer principalmente pela interação dos orbitais d do Ru com os orbitais anti-ligantes do N₂ enfraquecendo a ligação tripla da molécula.¹⁵ Nas vacâncias positivas migradas à superfície do semiconductor ocorre a oxidação da molécula de H₂O formando prótons e O₂. É possível que estes H⁺ sejam reduzidos no meio pelos elétrons gerando espécies H[•] que devem interagir preferivelmente com os sítios de Pd, uma vez que Pd apresenta

boa habilidade para armazenar átomos de H.^{93, 94} Desta forma, os sítios de Pd promovem a migração das espécies H⁺/H[•] para a molécula de N₂ formando a espécie HN=N[•] que por conseguinte irá reduzindo até que seja formada a molécula de NH₃ (Figura 18).^{16, 32, 92, 94}

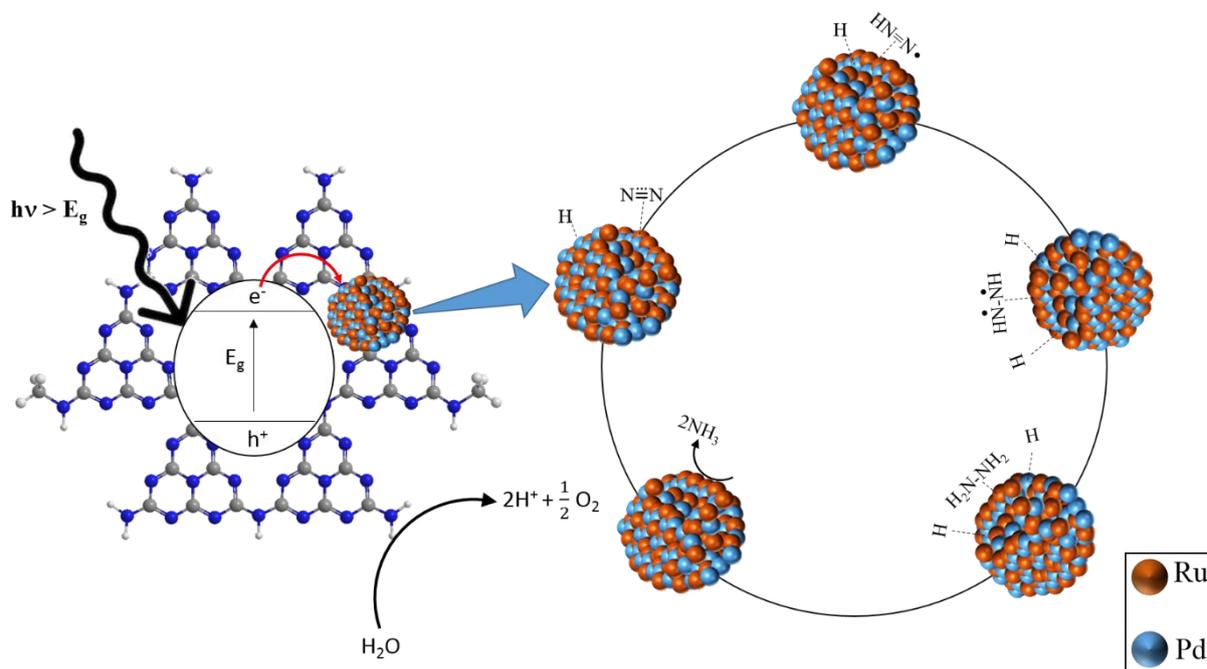


Figura 18. Possível mecanismo para a reação de formação de NH₃ catalisada por RuPd/C₃N₄.

Com a intenção de se baratear custos de produção dos compósitos buscou-se sintetizar NPBi de FeNi que se encontram exatamente um período acima dos metais Ru e Pd, e são metais com uma abundância relativa e facilidade de manuseio muito maiores. Foi possível observar uma atividade catalítica bastante elevada para os compósitos formados. O sistema FeMo foi sintetizado com o intuito de mimetizar o núcleo FeMo que existe nas enzimas nitrogenases que são capazes de reduzir N₂ à NH₃ nas raízes de algumas espécies de plantas que as contêm. Porém, diferente dos sistemas biológicos, o compósito formado foi o que apresentou os piores resultados, até em relação a alguns sistemas monometálicos. Por fim, testou-se nanopartículas de NiCo, pois estas são descritas na literatura por conseguir realizar reações de hidrogenação de modo facilitado e também por conseguir armazenar o hidrogênio por elas produzido.^{19, 20, 95} Os resultados das reações fotocatalíticas são mostrados na Figura 17.

Um dos fatores que pode ter auxiliado o compósito RuPd/C₃N₄ durante a catálise é o da formação da camada de PdO_x, pois como o Ru tem sido descrito como o melhor metal para essa síntese^{15, 96, 97}, a manutenção das espécies metálicas protegidas pelos óxidos faz com que ocasione um aumento na atividade catalítica do material. Mas não apenas isso é fundamental

para que a reação ocorra. A presença de Pd no co-catalisador auxilia na captura e manutenção de prótons/H[•] na superfície do sítio ativo.⁹² Logo, é assumido que os efeitos de sinergismo na transferência de elétrons, na captura e manutenção das espécies de H, no enfraquecimento das interações da molécula de N₂ e na formação de uma camada passivadora de PdO_x que protegem as espécies ativas de Ru⁰, são fatores fundamentais para elucidar parcialmente a melhora catalítica do sistema frente aos outros desenvolvidos ao longo deste trabalho.^{16, 17, 32}

A falta de supressão de fotoluminescência do compósito FeMo/C₃N₄, sugere que tal elétron excitado para a banda de condução possui um caminho facilitado para retornar ao estado fundamental através de mecanismos de relaxação radiativa, diminuindo a eficiência do processo e a transferência de carga metal-fotocatalisador⁶² e que pode ser verificado na taxa de formação de NH₃ da Figura 17d. Outro fator que merece destaque para a atividade não expressiva desse sistema é que como pode ser visto da Figura 19 do anexo, as nanopartículas formadas de FeMo não possuem um formato bem definido, bem como as regiões onde se encontram nanopartículas são regiões de aglomerados preferencialmente fora do suporte. Esta agregação das NPs deve favorecer processos de recombinação do par elétron/buraco e tornar uma baixa transferência de carga, justificando as baixas taxas de atividade.⁹⁸

A supressão parcial ou total de luminescência nos outros compósitos indica que há uma melhor separação e transferência de carga do suporte para o(s) metal(is) e que o caminho de relaxação do elétron fotogerado não ocorre através de vias radiativas preferencialmente, ou seja, as taxas de recombinação do fotocatalisador irão ser reduzidas e conseqüentemente, a taxa de conversão de N₂ à NH₃ será aumentada. Uma vez que esse elétron se encontra na superfície do co-catalisador, este pode auxiliar nos passos de redução da molécula de N₂ e na formação e migração de H para que haja a efetiva formação de NH₃ por vias fotocatalíticas. É importante observar que a supressão de fotoluminescência é um fator importante na produção de NH₃, mas não é determinante, visto que o compósito formado de NiCo suprimem mais a radiação do que o de RuPd, mas não são sistemas tão eficientes quanto, ou seja, a natureza do metal também é um fator fundamental. De fato, Ranjit et. al. descrevem que metais nobres tem a tendência de serem mais eficientes devido, dentre outras coisas, a manutenção de sítios ativos metálicos por maior tempo.^{8, 21}

Conforme observado nas análises de microscopia dos compósitos formados, pode-se observar que em quase todos não houve uma interação NPBi-suporte significativa. Isso pode ter acontecido devido a síntese e a análise ser realizada com assistência de ultrassom para que houvesse uma melhor dispersão e homogeneidade do material. Essa falta de homogeneidade ao

longo das amostras pode ter contribuído direta ou indiretamente para uma diminuição na atividade fotocatalítica dos compósitos sintetizados, pois quanto maior a homogeneidade maior a tendência a ter melhores transferências de carga e diminuição das combinações dos pares elétron/buraco.

O sistema bimetálico de RuPd/C₃N₄ demonstra-se ainda mais surpreendente quando comparado com exemplos na literatura. Diferentemente de estudos da literatura que utilizam geralmente metanol como agente de sacrifício, o presente sistema usa etanol, o que para o nosso conhecimento é o melhor sistema empregando tal agente de sacrifício e igualmente eficiente a um catalisador à base de bismuto que necessita de quinze dias de síntese para produzir materiais nanotubulares.⁹ Outros exemplos na literatura como utilização de materiais com buraco induzida em TiO₂⁹⁹ e C₃N₄,³ pontos quânticos de BiO,⁶⁸ ZnO,¹⁰⁰ NT-Bi₅O₇Br⁹ e sistemas derivados de C₃N₄ dopados com Ga₂O₃⁶⁷, fósforo¹⁰¹, oxigênio e enxofre⁸⁷ que são tidos como os melhores sistemas reportados até a presente data possuem atividade inferior mesmo utilizando MeOH como agente de sacrifício.

Tabela 1. Taxa de formação de amônia comparada a outros exemplos da literatura

Catalisador	Fonte luminosa (λ_{nm})	Agente de sacrifício	NH ₄ ⁺ taxa de fixação ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	Ref.
RuPd/C ₃ N ₄	Xe 300W	EtOH (10% vol)	1389,8	Esse trabalho
FeNi/C ₃ N ₄	Xe 300W	EtOH (10% vol)	798,5	Esse trabalho
NiCo/C ₃ N ₄	Xe 300W	EtOH (10% vol)	767	Esse trabalho
FeMo/C ₃ N ₄	Xe 300W	EtOH (10% vol)	508	Esse trabalho
Pt/ZnO	Hg 450 W	Na-EDTA	860	100
BiO QD	Xe 500W	MeOH (15% vol)	480,4	68
Fe ³⁺ /C ₃ N ₄	Na 250W	EtOH (10% vol)	150	14
Au/TiO ₂ -OV	Xe 300W (>420)	MeOH (10% vol)	78,6	99
BiOBr-OV	Xe 300W (>420)	-	104,2	69
0.05BPCNS	Xe 500W (>420)	MeOH (5% vol)	579,2	101
Bi ₅ O ₇ Br-NT	Xe 300W (>400)	-	1380	9

Por fim foi quantificado o rendimento quântico aparente (AQY) da reação de fotofixação de N₂ a NH₃ para compreender e determinar a eficiência do sistema fotocatalítico RuPd/C₃N₄. O AQY de uma reação fotoquímica é determinado como sendo a razão entre o número de fótons absorvidos por um sistema e convertido em um determinado produto pelo número total de fótons emitidos por esse mesmo sistema. Para tal primeiramente precisou-se obter a quantidade de fótons emitidos pela lâmpada a partir da redução fotocatalítica de Fe³⁺/Fe²⁺ a partir de uma solução de ferrioxalato de potássio (K₃Fe(C₂O₄)₃) e posterior complexação da mesma com o-fenatrolina para que pudesse ser quantificável no equipamento de UV-Vis. A absorbância da solução de K₃Fe(C₂O₄)₃ após ser irradiada por um período de um minuto em um comprimento de onda de 436 nm ± 10 nm FWHM foi de 0,394. Com esse dado foi possível calcular a concentração de Fe²⁺ no sistema conforme equação abaixo:

$$n_{Fe^{2+}} = \frac{V_1 V_3 A}{V_2 l \epsilon} \quad n_{Fe^{2+}} = \frac{10 \times 10^{-3} \cdot 17 \times 10^{-3} \cdot 0,394}{10 \times 10^{-3} \cdot 1 \cdot 11100} \quad n_{Fe^{2+}} = 6,034 \times 10^{-7} \text{ mols}$$

Para se encontrar o fluxo de fótons por mol por minuto procedeu-se a seguinte equação:

$$\frac{n_{photons}}{min} = \frac{n_{Fe^{2+}}}{\phi_{436} t F} \quad \frac{n_{photons}}{min} = \frac{6,034 \times 10^{-7}}{1,11 \cdot 1 \cdot 1} \quad \frac{n_{photons}}{min} = 5,4362 \times 10^{-7} \text{ einstein} \cdot \text{min}^{-1}$$

Com o fluxo de fótons calculado para o sistema actinométrico de Fe³⁺/Fe²⁺ procedeu-se a reação de fotofixação de N₂ a NH₃ no intervalo de uma hora, obtendo-se 6,503x10⁻⁷ mols de NH₃ utilizando 2 mg de catalisador e uma solução de 10% EtOH (m/m) quantificados com o auxílio do Reagente de Nessler para poder obter o AQY da reação conforme os cálculos a seguir:

$$AQY (\%) = \frac{3 \frac{n_{NH_3}}{min}}{\frac{n_{photons}}{min}} \times 100\% \quad AQY (\%) = \frac{3 \frac{6,503 \times 10^{-7}}{60}}{5,4362 \times 10^{-7}} \times 100\% \quad AQY (\%) = 5,98\%$$

Esse resultado de AQY (6%) é muito expressivo uma vez que em sistemas fotocatalíticos para produção de amônia o resultado máximo obtido conhecido foi de 2,3% nos NT-Bi₅O₇Br, um sistema que não utiliza nem agentes de sacrifício ou cocatalisadores metálicos, demonstrando que o composto RuPd/C₃N₄ obteve um desempenho excelente para a reação de fotofixação de N₂ a NH₃.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvida a síntese de nitreto de carbono e nanoestruturas bimetálicas de RuPd, FeNi, FeMo e NiCo. As nanopartículas foram depositadas no C₃N₄ para serem aplicados como sistemas fotocatalíticos na redução de N₂ à NH₃. Os materiais foram caracterizados por MET, DRX, IV, XPS, entre outros, onde foi possível concluir que as estruturas desejadas foram obtidas. A análise de IV indicou a formação de C₃N₄, enquanto a

análise de MET confirmou a formação de uma estrutura lamelar do C_3N_4 e a presença de nanopartículas na superfície do suporte. Através da análise de XPS foi possível avaliar a composição superficial dos materiais, os quais contêm os elementos esperados. Por medidas de fluorescência, verificou-se uma supressão significativa de fluorescência nos materiais $RuPd/C_3N_4$ e $NiCo/C_3N_4$, indicando a existência de mecanismos de *quenching* do estado excitado, onde o elétron retorna ao estado fundamental por um certo mecanismo de desativação. É possível sugerir que nestes casos o co-catalisador esteja aprisionando os elétrons fotoexcitados da banda de valência do fotocatalisador, dificultando assim os processos de recombinação do par elétron/buraco no semicondutor (C_3N_4). Após as caracterizações dos materiais, os sistemas foram testados na fotofixação de N_2 à NH_3 em água a $25\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando etanol como um agente de sacrifício mais ambientalmente correto. O sistema que tentou mimetizar aquele encontrado na enzima nitrogenase, $FeMo/C_3N_4$, demonstrou ser o menos eficiente, provavelmente pela formação de partículas aglomeradas e pela menor eficiência do co-catalisador em capturar os elétrons fotoexcitados (menor supressão de fluorescência) quando comparado aos demais sistemas. Como consequência, a transferência de carga se torna dificultada e a alta taxa de recombinação do par elétron/buraco no C_3N_4 faz com que a atividade do sistema não se mostre tão interessante. Os sistemas $FeNi/C_3N_4$ e $NiCo/C_3N_4$ mostraram ser alternativas interessantes do ponto de vista econômico com uma taxa de formação de NH_3 significativa.

Os melhores resultados fotocatalíticos foram obtidos com o sistema $RuPd/C_3N_4$, onde se verificou taxas de formação de amônia de $1389,84\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, superior aos valores encontrados para os sistemas monometálicos de Ru e Pd. Esse resultado foi atribuído ao sinergismo eletrônico positivo e à supressão de fotoluminescência ocorrida no sistema bimetálico. De fato, a combinação de Ru e Pd em uma única partícula produziu um co-catalisador mais competente onde a supressão de fotoluminescência indica que os elétrons fotoexcitados do semicondutor permanecem preferencialmente na superfície do catalisador, não ocorrendo o processo indesejado de recombinação do par elétron/buraco favorecendo a reação fotocatalítica. A importância dos resultados torna-se maior, uma vez que o etanol foi utilizado como um agente de sacrifício alternativo e mais sustentável, proporcionando resultados ainda melhores do que aqueles obtidos com o metanol. Portanto, os resultados demonstraram que o sistema $RuPd/C_3N_4$ é um dos melhores sistemas reportados utilizando EtOH como agente de sacrifício, fazendo com que este trabalho auxilie no desenvolvimento de novos materiais com alta atividade para futuras aplicações fotocatalíticas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Tanabe, Y.; Nishibayashi, Y., Developing more sustainable processes for ammonia synthesis. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (17-18), 2551-2564.
2. Medford, A. J.; Hatzell, M. C., Photon-Driven Nitrogen Fixation: Current Progress, Thermodynamic Considerations, and Future Outlook. *ACS Catalysis* **2017**, *7* (4), 2624-2643.
3. Dong, G.; Ho, W.; Wang, C., Selective photocatalytic N₂ fixation dependent on g-C₃N₄ induced by nitrogen vacancies. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (46), 23435-23441.
4. Kästner, J.; Blöchl, P. E., Ammonia Production at the FeMo Cofactor of Nitrogenase: Results from Density Functional Theory. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (10), 2998-3006.
5. Wang, L.; Xia, M.; Wang, H.; Huang, K.; Qian, C.; Maravelias, C. T.; Ozin, G. A., Greening Ammonia toward the Solar Ammonia Refinery. *Joule* **2018**, *2* (6), 1055-1074.
6. Schrauzer, G. N.; Guth, T. D., Photocatalytic reactions. 1. Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (22), 7189-7193.
7. Zhao, W.; Zhang, J.; Zhu, X.; Zhang, M.; Tang, J.; Tan, M.; Wang, Y., Enhanced nitrogen photofixation on Fe-doped TiO₂ with highly exposed (101) facets in the presence of ethanol as scavenger. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *144*, 468-477.
8. Ranjit, K. T.; Varadarajan, T. K.; Viswanathan, B., Photocatalytic reduction of dinitrogen to ammonia over noble-metal-loaded TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1996**, *96* (1), 181-185.
9. Wang, S.; Hai, X.; Ding, X.; Chang, K.; Xiang, Y.; Meng, X.; Yang, Z.; Chen, H.; Ye, J., Light-Switchable Oxygen Vacancies in Ultrafine Bi₅O₇Br Nanotubes for Boosting Solar-Driven Nitrogen Fixation in Pure Water. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (31).
10. Zaleska-Medynska, A.; Marchelek, M.; Diak, M.; Grabowska, E., Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, *229*, 80-107.
11. Sharma, G.; Kumar, A.; Sharma, S.; Naushad, M.; Prakash Dwivedi, R.; Alothman, Z. A.; Mola, G. T., Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review. *Journal of King Saud University - Science* **2017**.
12. Ong, W. J.; Tan, L. L.; Ng, Y. H.; Yong, S. T.; Chai, S. P., Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chem. Rev.* **2016**, *116* (12), 7159-329.
13. Zhu, J.; Xiao, P.; Li, H.; Carabineiro, S. A., Graphitic carbon nitride: synthesis, properties, and applications in catalysis. *ACS Appl Mater Interfaces* **2014**, *6* (19), 16449-65.
14. Hu, S.; Chen, X.; Li, Q.; Li, F.; Fan, Z.; Wang, H.; Wang, Y.; Zheng, B.; Wu, G., Fe³⁺ doping promoted N₂ photofixation ability of honeycombed graphitic carbon nitride: The experimental and density functional theory simulation analysis. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *201*, 58-69.
15. Sato, K.; Imamura, K.; Kawano, Y.; Miyahara, S. I.; Yamamoto, T.; Matsumura, S.; Nagaoka, K., A low-crystalline ruthenium nano-layer supported on praseodymium oxide as an active catalyst for ammonia synthesis. *Chem Sci* **2017**, *8* (1), 674-679.
16. Tang, M.; Mao, S.; Li, M.; Wei, Z.; Xu, F.; Li, H.; Wang, Y., RuPd Alloy Nanoparticles Supported on N-Doped Carbon as an Efficient and Stable Catalyst for Benzoic Acid Hydrogenation. *ACS Catalysis* **2015**, *5* (5), 3100-3107.
17. Wu, D.; Kusada, K.; Kitagawa, H., Recent progress in the structure control of Pd-Ru bimetallic nanomaterials. *Sci Technol Adv Mater* **2016**, *17* (1), 583-596.

18. Banerjee, A.; Yuhas, B. D.; Margulies, E. A.; Zhang, Y.; Shim, Y.; Wasielewski, M. R.; Kanatzidis, M. G., Photochemical nitrogen conversion to ammonia in ambient conditions with FeMoS-chalcogenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (5), 2030-4.
19. Jiao, C.; Sun, L.; Xu, F.; Liu, S.-S.; Zhang, J.; Jiang, X.; Yang, L., NiCo nanoalloy encapsulated in graphene layers for improving hydrogen storage properties of LiAlH₄. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 27429.
20. Ni, T.; Zhang, S.; Cao, F.; Ma, Y., NiCo bimetallic nanoparticles encapsulated in graphite-like carbon layers as efficient and robust hydrogenation catalysts. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2017**, *4* (12), 2005-2011.
21. Atkins, P.; de Paula, J., *Atkins' Physical Chemistry*. OUP Oxford: 2010.
22. Fang, H.; Yang, J.; Wen, M.; Wu, Q., Nanoalloy Materials for Chemical Catalysis. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (17), e1705698.
23. Galbis, E.; Iglesias, N.; Lucas, R.; Tinajero-Díaz, E.; de-Paz, M. V.; Muñoz-Guerra, S.; Galbis, J. A., Validation of Smart Nanoparticles as Controlled Drug Delivery Systems: Loading and pH-Dependent Release of Pilocarpine. *ACS Omega* **2018**, *3* (1), 375-382.
24. Cao, Z.; Peng, F.; Hu, Z.; Chu, B.; Zhong, Y.; Su, Y.; He, S.; He, Y., In vitro cellular behaviors and toxicity assays of small-sized fluorescent silicon nanoparticles. *Nanoscale* **2017**, *9* (22), 7602-7611.
25. Liu, J.; Huang, L.; Tian, X.; Chen, X.; Shao, Y.; Xie, F.; Chen, D.; Li, L., Magnetic and fluorescent Gd₂O₃:Yb(3+)/Ln(3+) nanoparticles for simultaneous upconversion luminescence/MR dual modal imaging and NIR-induced photodynamic therapy. *Int J Nanomedicine* **2017**, *12*, 1-14.
26. Mir, M.; Ishtiaq, S.; Rabia, S.; Khatoon, M.; Zeb, A.; Khan, G. M.; Ur Rehman, A.; Ud Din, F., Nanotechnology: from In Vivo Imaging System to Controlled Drug Delivery. *Nanoscale research letters* **2017**, *12* (1), 500-500.
27. Srinoi, P.; Chen, Y.-T.; Vittur, V.; Marquez, M. D.; Lee, T. R., Bimetallic Nanoparticles: Enhanced Magnetic and Optical Properties for Emerging Biological Applications. *Applied Sciences* **2018**, *8* (7), 1106.
28. Srinoi, P.; Chen, Y.-T.; Vittur, V.; Marquez, M.; Lee, T., Bimetallic Nanoparticles: Enhanced Magnetic and Optical Properties for Emerging Biological Applications. *Applied Sciences* **2018**, *8* (7).
29. Wender, H.; Migowski, P.; Feil, A. F.; Teixeira, S. R.; Dupont, J., Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates: Recent advances and future trends. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (17), 2468-2483.
30. Galdino, N. M.; Brehm, G. S.; Bussamara, R.; Gonçalves, W. D. G.; Abarca, G.; Scholten, J. D., Sputtering deposition of gold nanoparticles onto graphene oxide functionalized with ionic liquids: biosensor materials for cholesterol detection. *Journal of Materials Chemistry B* **2017**, *5* (48), 9482-9486.
31. Kusada, K.; Kitagawa, H., Recent progress in the structure control of Pd–Ru bimetallic nanomaterials AU - Wu, Dongshuang. *Science and Technology of Advanced Materials* **2016**, *17* (1), 583-596.
32. Chen, J.; Liu, X.; Zhang, F., Composition regulation of bimetallic RuPd catalysts supported on porous alumina spheres for selective hydrogenation. *Chem. Eng. J.* **2015**, *259*, 43-52.
33. Teixeira, I. F.; Barbosa, E. C. M.; Tsang, S. C. E.; Camargo, P. H. C., Carbon nitrides and metal nanoparticles: from controlled synthesis to design principles for improved photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (20), 7783-7817.
34. Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S., Heterogeneous Catalysts for the One-Pot Synthesis of Chemicals and Fine Chemicals. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (2), 1072-1133.

35. Ibadon, A.; Fitzpatrick, P., Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts* **2013**, *3* (1), 189-218.
36. Kisch, H., Semiconductor photocatalysis--mechanistic and synthetic aspects. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52* (3), 812-47.
37. Kudo, A.; Miseki, Y., Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (1), 253-78.
38. Salvatierra, R. V.; Cava, C. E.; Roman, L. S.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. G., The total chemical synthesis of polymer/graphene nanocomposite films. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (8), 1629-1632.
39. Cao, G.; Liu, Z., Floatable graphitic carbon nitride foam-supported BiOBr composites with high photocatalytic activity. *Mater. Lett.* **2017**, *202*, 32-35.
40. Nossol, E.; Zarbin, A. J. G., A Simple and Innovative Route to Prepare a Novel Carbon Nanotube/Prussian Blue Electrode and its Utilization as a Highly Sensitive H₂O₂ Amperometric Sensor. **2009**, *19* (24), 3980-3986.
41. Ogumi, Z.; Inaba, M.; Abe, T.; Jeong, S. K., Surface Reactions of Carbon Negative Electrodes of Rechargeable Lithium Batteries. In *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Iwasawa, Y.; Oyama, N.; Kunieda, H., Eds. Elsevier: 2001; Vol. 132, pp 929-934.
42. Souza, V. H. R.; Husmann, S.; Neiva, E. G. C.; Lisboa, F. S.; Lopes, L. C.; Salvatierra, R. V.; Zarbin, A. J. G., Flexible, Transparent and Thin Films of Carbon Nanomaterials as Electrodes for Electrochemical Applications. *Electrochim. Acta* **2016**, *197*, 200-209.
43. Neiva, E. G. C.; Oliveira, M. M.; Bergamini, M. F.; Marcolino Jr, L. H.; Zarbin, A. J. G., One material, multiple functions: graphene/Ni(OH)₂ thin films applied in batteries, electrochromism and sensors. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 33806.
44. Guo, X.-N.; Jiao, Z.-F.; Jin, G.-Q.; Guo, X.-Y., Photocatalytic Fischer-Tropsch Synthesis on Graphene-Supported Worm-Like Ruthenium Nanostructures. *ACS Catalysis* **2015**, *5* (6), 3836-3840.
45. Konkena, B.; Vasudevan, S., Spectral Migration of Fluorescence in Graphene Oxide Aqueous Dispersions: Evidence for Excited-State Proton Transfer. *J Phys Chem Lett* **2014**, *5* (1), 1-7.
46. Li, X.-F.; Li, Q.-K.; Cheng, J.; Liu, L.; Yan, Q.; Wu, Y.; Zhang, X.-H.; Wang, Z.-Y.; Qiu, Q.; Luo, Y., Conversion of Dinitrogen to Ammonia by FeN₃-Embedded Graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (28), 8706-8709.
47. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666.
48. Chen, J.; Shen, S.; Guo, P.; Wang, M.; Wu, P.; Wang, X.; Guo, L., In-situ reduction synthesis of nano-sized Cu₂O particles modifying g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *152-153*, 335-341.
49. Wang, W.; Yu, J. C.; Shen, Z.; Chan, D. K.; Gu, T., g-C₃N₄ quantum dots: direct synthesis, upconversion properties and photocatalytic application. *Chem Commun (Camb)* **2014**, *50* (70), 10148-50.
50. Jin, Z.; Zhang, Q.; Yuan, S.; Ohno, T., Synthesis high specific surface area nanotube g-C₃N₄ with two-step condensation treatment of melamine to enhance photocatalysis properties. *RSC Advances* **2015**, *5* (6), 4026-4029.
51. Ansari, M. S.; Banik, A.; Qureshi, M., Morphological tuning of photo-booster g-C₃N₄ with higher surface area and better charge transfers for enhanced power conversion efficiency of quantum dot sensitized solar cells. *Carbon* **2017**, *121*, 90-105.
52. Xu, Q.; Jiang, C.; Cheng, B.; Yu, J., Enhanced visible-light photocatalytic H₂-generation activity of carbon/g-C₃N₄ nanocomposites prepared by two-step thermal treatment. *Dalton Trans* **2017**, *46* (32), 10611-10619.

53. Semiconductor Photocatalysis. In *Semiconductor Photocatalysis*.
54. Ameta, R.; Ameta, S. C., *Photocatalysis: Principles and Applications*. CRC Press: 2016.
55. Sahoo, P. C.; Martha, S.; Parida, K., Solar Fuels from CO₂ Photoreduction over Nano-Structured Catalysts. *Mater. Sci. Forum* **2016**, 855, 1-19.
56. Guzman, F.; Chuang, S. S. C.; Yang, C., Role of Methanol Sacrificing Reagent in the Photocatalytic Evolution of Hydrogen. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, 52 (1), 61-65.
57. López, C. R.; Melián, E. P.; Ortega Méndez, J. A.; Santiago, D. E.; Doña Rodríguez, J. M.; González Díaz, O., Comparative study of alcohols as sacrificial agents in H₂ production by heterogeneous photocatalysis using Pt/TiO₂ catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2015**, 312, 45-54.
58. Velázquez, J. J.; Fernández-González, R.; Díaz, L.; Pulido Melián, E.; Rodríguez, V. D.; Núñez, P., Effect of reaction temperature and sacrificial agent on the photocatalytic H₂-production of Pt-TiO₂. *J. Alloys Compd.* **2017**, 721, 405-410.
59. Joo, J. B.; Dillon, R.; Lee, I.; Yin, Y.; Bardeen, C. J.; Zaera, F., Promotion of atomic hydrogen recombination as an alternative to electron trapping for the role of metals in the photocatalytic production of H₂. **2014**, 111 (22), 7942-7947.
60. Shi, A.; Li, H.; Yin, S.; Hou, Z.; Rong, J.; Zhang, J.; Wang, Y., Photocatalytic NH₃ versus H₂ evolution over g-C₃N₄/CsxWO₃: O₂ and methanol tipping the scale. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, 235, 197-206.
61. Gao, X.; Wen, Y.; Qu, D.; An, L.; Luan, S.; Jiang, W.; Zong, X.; Liu, X.; Sun, Z., Interference Effect of Alcohol on Nessler's Reagent in Photocatalytic Nitrogen Fixation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, 6 (4), 5342-5348.
62. Yang, J.; Wang, D.; Han, H.; Li, C., Roles of Cocatalysts in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46 (8), 1900-1909.
63. Valera-Medina, A.; Xiao, H.; Owen-Jones, M.; David, W. I. F.; Bowen, P. J., Ammonia for power. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2018**, 69, 63-102.
64. Chen, X.; Li, N.; Kong, Z.; Ong, W.-J.; Zhao, X., Photocatalytic fixation of nitrogen to ammonia: state-of-the-art advancements and future prospects. *Materials Horizons* **2018**, 5 (1), 9-27.
65. Wang, Z.; Guan, W.; Sun, Y.; Dong, F.; Zhou, Y.; Ho, W. K., Water-assisted production of honeycomb-like g-C₃N₄ with ultralong carrier lifetime and outstanding photocatalytic activity. *Nanoscale* **2015**, 7 (6), 2471-9.
66. Zhang, Q.; Hu, S.; Fan, Z.; Liu, D.; Zhao, Y.; Ma, H.; Li, F., Preparation of g-C₃N₄/ZnMoCdS hybrid heterojunction catalyst with outstanding nitrogen photofixation performance under visible light via hydrothermal post-treatment. *Dalton Trans* **2016**, 45 (8), 3497-505.
67. Cao, S.; Zhou, N.; Gao, F.; Chen, H.; Jiang, F., All-solid-state Z-scheme 3,4-dihydroxybenzaldehyde-functionalized Ga₂O₃/graphitic carbon nitride photocatalyst with aromatic rings as electron mediators for visible-light photocatalytic nitrogen fixation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, 218, 600-610.
68. Sun, S.; An, Q.; Wang, W.; Zhang, L.; Liu, J.; Goddard Iii, W. A., Efficient photocatalytic reduction of dinitrogen to ammonia on bismuth monoxide quantum dots. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, 5 (1), 201-209.
69. Li, H.; Shang, J.; Ai, Z.; Zhang, L., Efficient Visible Light Nitrogen Fixation with BiOBr Nanosheets of Oxygen Vacancies on the Exposed {001} Facets. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (19), 6393-9.
70. Zhang, N.; Jalil, A.; Wu, D.; Chen, S.; Liu, Y.; Gao, C.; Ye, W.; Qi, Z.; Ju, H.; Wang, C.; Wu, X.; Song, L.; Zhu, J.; Xiong, Y., Refining Defect States in W₁₈O₄₉ by Mo

Doping: A Strategy for Tuning N₂ Activation towards Solar-Driven Nitrogen Fixation. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (30), 9434-9443.

71. Tampieri, F.; Silvestrini, S.; Riccò, R.; Maggini, M.; Barbon, A., A comparative electron paramagnetic resonance study of expanded graphites and graphene. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (38), 8105-8112.

72. Baxendale, J. H.; Bridge, N. K., Photoreduction of Ferric Compounds in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry* **1955**, *59* (8), 783-788.

73. Kuhn, H. J.; Braslavsky, S. E.; Schmidt, R., Chemical actinometry (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76* (12), 2105-2146.

74. Nguyen, T. N.; Kampouri, S.; Valizadeh, B.; Luo, W.; Ongari, D.; Planes, O. M.; Züttel, A.; Smit, B.; Stylianou, K. C., Photocatalytic Hydrogen Generation from a Visible-Light-Responsive Metal–Organic Framework System: Stability versus Activity of Molybdenum Sulfide Cocatalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10* (36), 30035-30039.

75. Dai, H.; Gao, X.; Liu, E.; Yang, Y.; Hou, W.; Kang, L.; Fan, J.; Hu, X., Synthesis and characterization of graphitic carbon nitride sub-microspheres using microwave method under mild condition. *Diamond Relat. Mater.* **2013**, *38*, 109-117.

76. Xue, M.; Guan, W.; Gu, W.; Guo, C.; Su, S.; Xu, P.; Ye, L., Microwave-assisted polyol synthesis of carbon nitride dots from folic acid for cell imaging. *International Journal of Nanomedicine* **2014**.

77. Qiao, F.; Wang, J.; Ai, S.; Li, L., As a new peroxidase mimetics: The synthesis of selenium doped graphitic carbon nitride nanosheets and applications on colorimetric detection of H₂O₂ and xanthine. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, *216*, 418-427.

78. Zhang, K.; Bin, D.; Yang, B.; Wang, C.; Ren, F.; Du, Y., Ru-assisted synthesis of Pd/Ru nanodendrites with high activity for ethanol electrooxidation. *Nanoscale* **2015**, *7* (29), 12445-12451.

79. Zhang, X.; Zhu, J.; Tiwary, C. S.; Ma, Z.; Huang, H.; Zhang, J.; Lu, Z.; Huang, W.; Wu, Y., Palladium Nanoparticles Supported on Nitrogen and Sulfur Dual-Doped Graphene as Highly Active Electrocatalysts for Formic Acid and Methanol Oxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8* (17), 10858-10865.

80. Wang, K.; Wang, H.; Wang, R.; Key, J.; Linkov, V.; Ji, S., Palygorskite hybridized carbon nanocomposite as a high-performance electrocatalyst support for formic acid oxidation : research article. **2013**, *66* (1), 86-91.

81. López, C. R.; Melián, E. P.; Ortega Méndez, J. A.; Santiago, D. E.; Doña Rodríguez, J. M.; González Díaz, O., Comparative study of alcohols as sacrificial agents in H₂ production by heterogeneous photocatalysis using Pt/TiO₂ catalysts. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2015**, *312*, 45-54.

82. Souza, F. G. T. e.; Nogueira, V. V. E.; Maynard, L. I.; Oliveira, R. L. d.; Mendonça, T. C. d. S.; Oliveira, P. D., Neuropatia óptica tóxica por inalação de metanol %J Revista Brasileira de Oftalmologia. **2018**, *77*, 47-49.

83. Bastianoni, S.; Marchettini, N., Ethanol production from biomass: Analysis of process efficiency and sustainability. *Biomass Bioenergy* **1996**, *11* (5), 411-418.

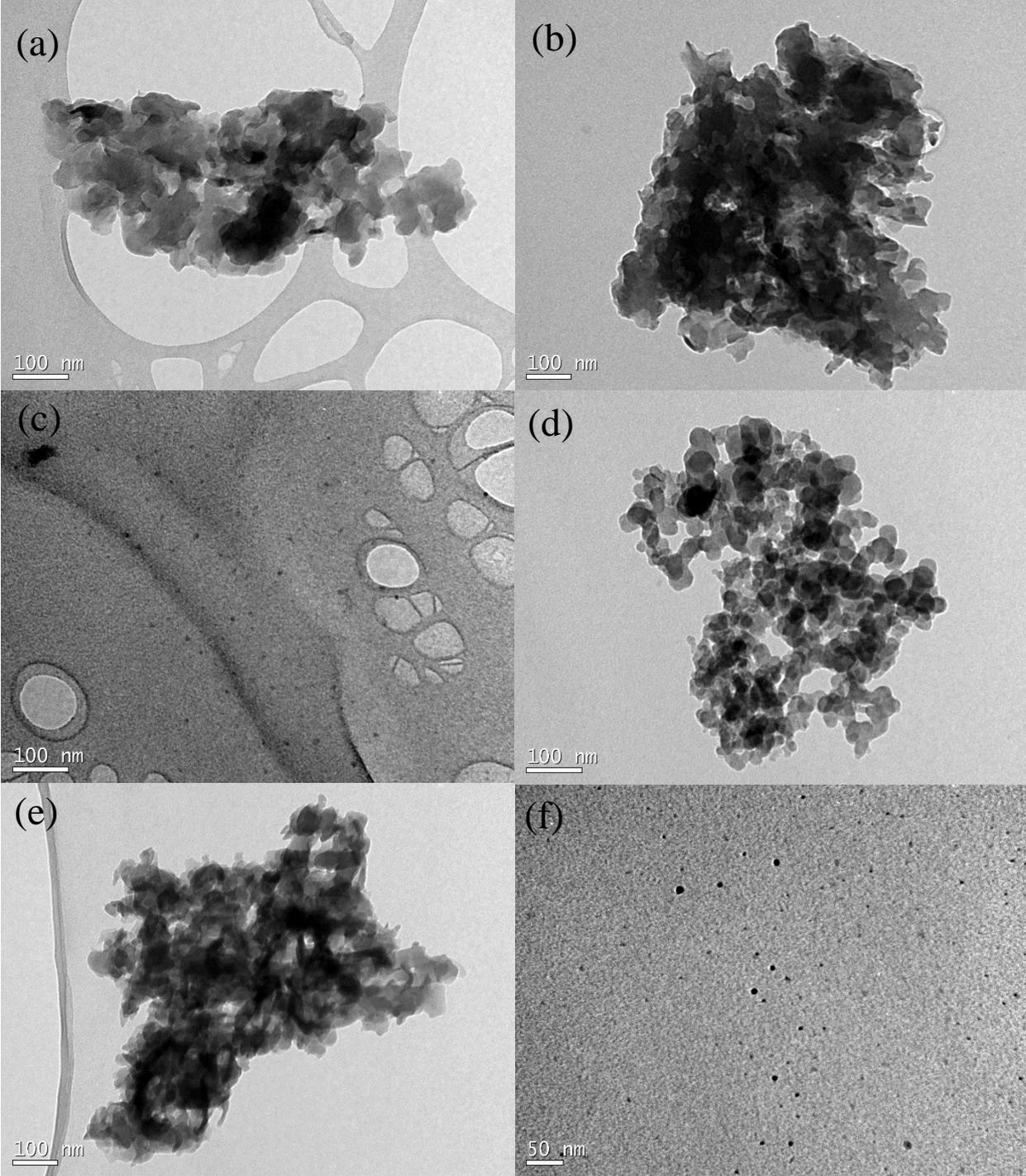
84. Goshima, T.; Tsuji, M.; Inoue, H.; Yano, S.; Hoshino, T.; Matsushika, A., Bioethanol Production from Lignocellulosic Biomass by a Novel *Kluyveromyces marxianus* Strain. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* **2013**, *77* (7), 1505-1510.

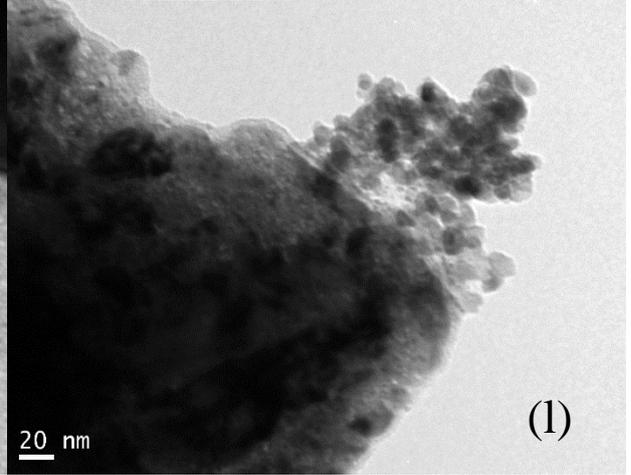
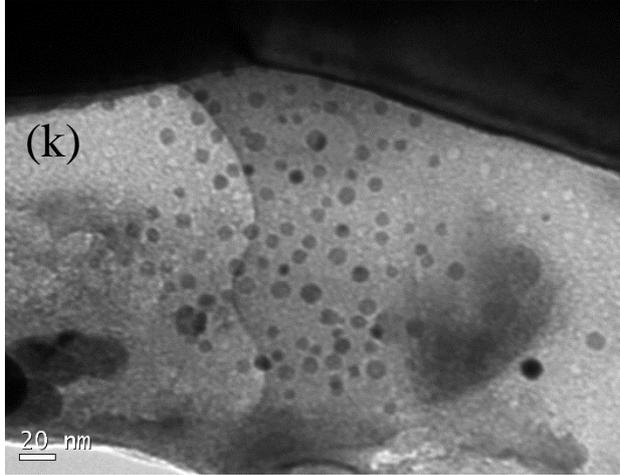
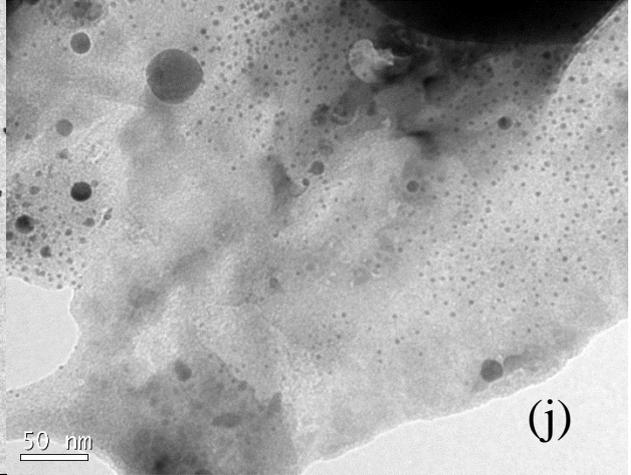
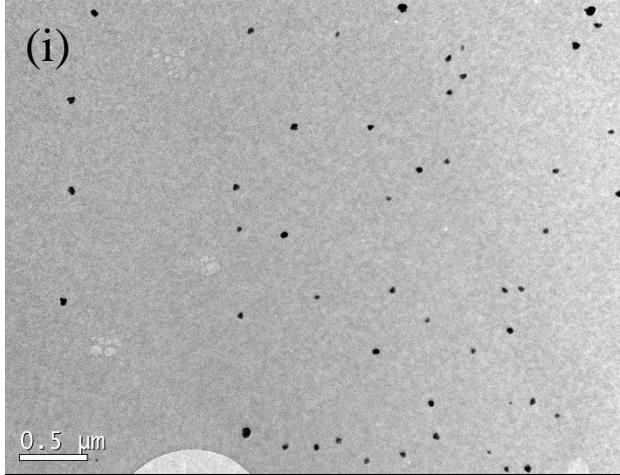
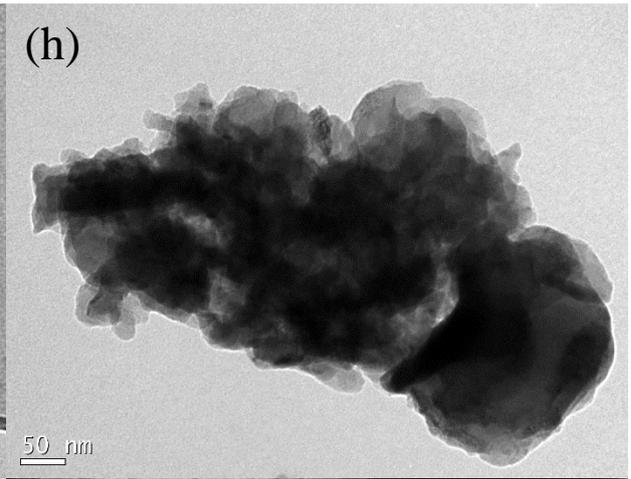
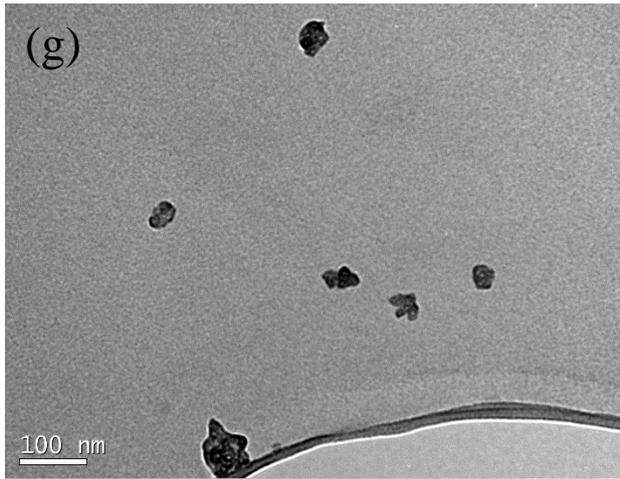
85. Li, J.; Li, H.; Zhan, G.; Zhang, L., Solar Water Splitting and Nitrogen Fixation with Layered Bismuth Oxyhalides. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (1), 112-121.

86. Wang, J.; Guan, Z.; Huang, J.; Li, Q.; Yang, J., Enhanced photocatalytic mechanism for the hybrid g-C₃N₄/MoS₂ nanocomposite. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (21), 7960-7966.

87. Feng, X.; Chen, H.; Jiang, F.; Wang, X., Enhanced visible-light photocatalytic nitrogen fixation over semicrystalline graphitic carbon nitride: Oxygen and sulfur co-doping for crystal and electronic structure modulation. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *509*, 298-306.
88. You, R.; Dou, H.; Chen, L.; Zheng, S.; Zhang, Y., Graphitic carbon nitride with S and O codoping for enhanced visible light photocatalytic performance. *RSC Advances* **2017**, *7* (26), 15842-15850.
89. Martin, D. J.; Qiu, K.; Shevlin, S. A.; Handoko, A. D.; Chen, X.; Guo, Z.; Tang, J., Highly Efficient Photocatalytic H₂ Evolution from Water using Visible Light and Structure-Controlled Graphitic Carbon Nitride. **2014**, *53* (35), 9240-9245.
90. Barman, M. K.; Mitra, P.; Bera, R.; Das, S.; Pramanik, A.; Parta, A., An efficient charge separation and photocurrent generation in the carbon dot-zinc oxide nanoparticle composite. *Nanoscale* **2017**, *9* (20), 6791-6799.
91. Xie, M.-Y.; Su, K.-Y.; Peng, X.-Y.; Wu, R.-J.; Chavali, M.; Chang, W.-C., Hydrogen production by photocatalytic water-splitting on Pt-doped TiO₂-ZnO under visible light. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2017**, *70*, 161-167.
92. Leal, B. C.; Consorti, C. S.; Machado, G.; Dupont, J., Palladium metal nanoparticles stabilized by ionophilic ligands in ionic liquids: synthesis and application in hydrogenation reactions. *Catalysis Science & Technology* **2015**, *5* (2), 903-909.
93. Lashgari, M.; Zeinalkhani, P., Photocatalytic N₂ conversion to ammonia using efficient nanostructured solar-energy-materials in aqueous media: A novel hydrogenation strategy and basic understanding of the phenomenon. *Applied Catalysis A: General* **2017**, *529*, 91-97.
94. Lashgari, M.; Matloubi, D., Atomistic understanding of hydrogen loading phenomenon into palladium cathode: A simple nanocluster approach and electrochemical evidence. *Journal of Chemical Sciences* **2015**, *127* (3), 575-581.
95. Cui, B.; Lin, H.; Liu, Y.-z.; Li, J.-b.; Sun, P.; Zhao, X.-c.; Liu, C.-j., Photophysical and Photocatalytic Properties of Core-Ring Structured NiCo₂O₄ Nanoplatelets. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (32), 14083-14087.
96. Hara, M.; Kitano, M.; Hosono, H., Ru-Loaded C₁₂A₇:e⁻ Electride as a Catalyst for Ammonia Synthesis. *ACS Catalysis* **2017**, *7* (4), 2313-2324.
97. Kitano, M.; Kanbara, S.; Inoue, Y.; Kuganathan, N.; Sushko, P. V.; Yokoyama, T.; Hara, M.; Hosono, H., Electride support boosts nitrogen dissociation over ruthenium catalyst and shifts the bottleneck in ammonia synthesis. *Nature Communications* **2015**, *6*, 6731.
98. Gilbert, B.; Ono, R. K.; Ching, K. A.; Kim, C. S., The effects of nanoparticle aggregation processes on aggregate structure and metal uptake. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *339* (2), 285-295.
99. Yang, J.; Guo, Y.; Jiang, R.; Qin, F.; Zhang, H.; Lu, W.; Wang, J.; Yu, J. C., High-Efficiency "Working-in-Tandem" Nitrogen Photofixation Achieved by Assembling Plasmonic Gold Nanocrystals on Ultrathin Titania Nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (27), 8497-8508.
100. Janet, C. M.; Navaladian, S.; Viswanathan, B.; Varadarajan, T. K.; Viswanath, R. P., Heterogeneous Wet Chemical Synthesis of Superlattice-Type Hierarchical ZnO Architectures for Concurrent H₂ Production and N₂ Reduction. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (6), 2622-2632.
101. Qiu, P.; Xu, C.; Zhou, N.; Chen, H.; Jiang, F., Metal-free black phosphorus nanosheets-decorated graphitic carbon nitride nanosheets with CP bonds for excellent photocatalytic nitrogen fixation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, *221*, 27-35.

8 ANEXOS





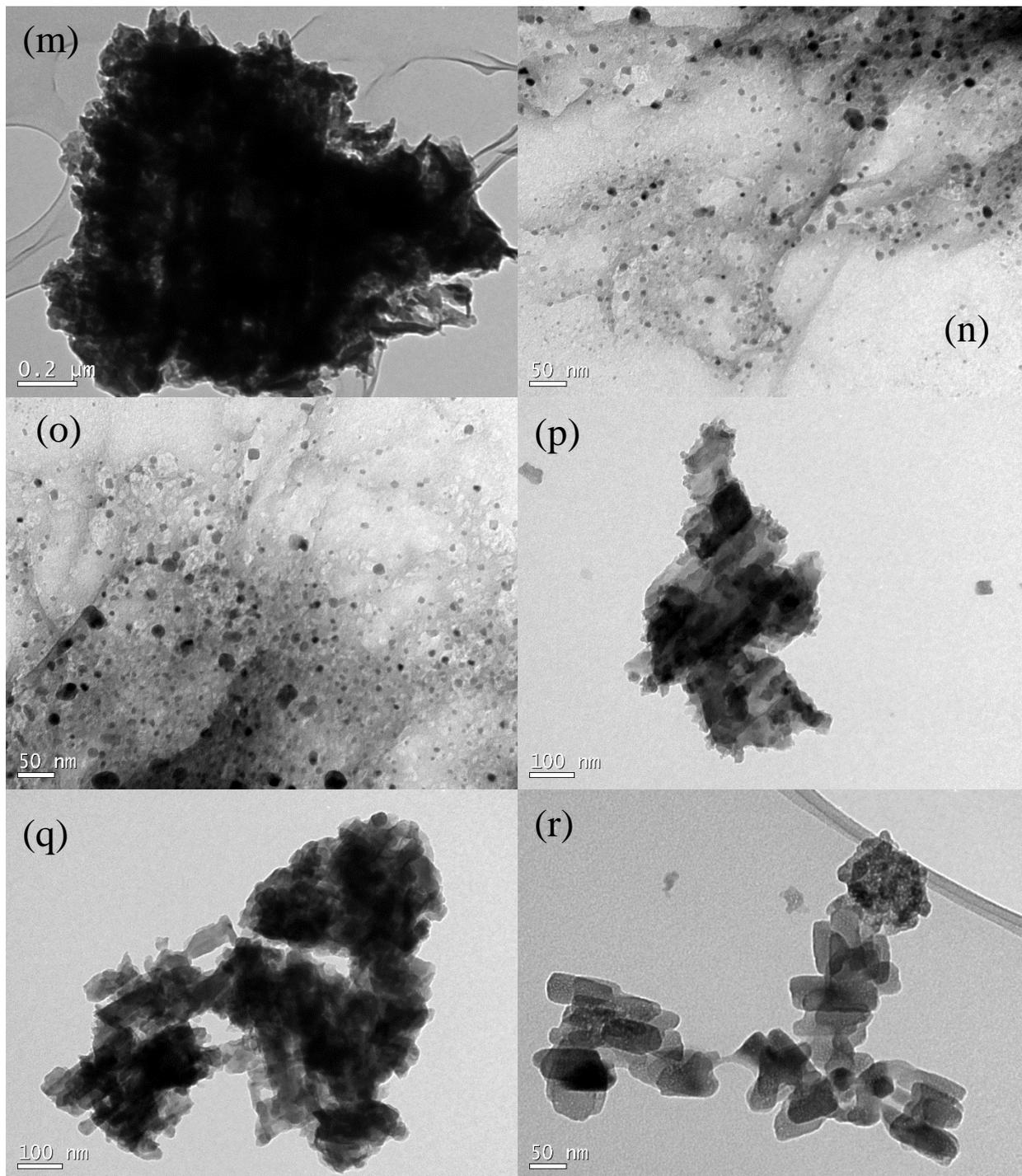


Figura 19. Microscopia Eletrônica de Transmissão dos compostos de Co (a-c), Fe (d-f), FeMo (g-i), FeNi (j-l), Ni (m-o), NiCo (p-r).