

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CRISTINA BIEHL CORRÊA

FOTOATIVAÇÃO DO METANO UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS
DE RUTÊNIO-PALÁDIO SUPOSTADAS EM NITRETO DE CARBONO COMO
SISTEMA CATALÍTICO

Porto Alegre, 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CRISTINA BIEHL CORRÊA

FOTOATIVAÇÃO DO METANO UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS
DE RUTÊNIO-PALÁDIO SUPOSTADAS EM NITRETO DE CARBONO COMO
SISTEMA CATALÍTICO

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto
à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do
Curso de Química Industrial, como requisito parcial
para a obtenção de grau de Química Industrial.

Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten
Orientador

Dra. Michele Oliveira Vieira
Coorientadora

Porto Alegre, 2019

AGRADECIMENTOS

Queria deixar registrado neste trabalho o agradecimento pelo apoio e solidariedade de todas as pessoas que caminharam comigo durante esses anos de graduação. Nem todos os nomes poderão ser citados, mas certamente cada contribuição foi muito importante para a minha formação.

Dentre esses, meu agradecimento ao orientador desse projeto, Jackson Damiani Scholten, por disponibilizar seu tempo e seu laboratório para que esse trabalho fosse possível. Outra pessoa de semelhante ou maior importância foi a coorientadora Michele Oliveira Vieira, que além de auxiliar durante toda a execução do trabalho, também se tornou uma grande amiga. Obrigada Mi!

Aos amigos Nathália Galdino e Iago Fernandes, pelas contribuições com este trabalho.

Agradeço também ao professor Jairton Dupont, por ter me aceitado em seu laboratório como aluna de iniciação científica no início da graduação, pois através dessa oportunidade conheci grandes químicos com quem pude aprender e complementar os conhecimentos. Obrigada aos colegas do (antigo) K-102!

Ao meu companheiro, meu amor, com quem sempre pude contar em todos os momentos difíceis e pude compartilhar todas as minhas conquistas, Antônio Carlos, que entrou na minha vida e esteve presente sempre! Te amo!

Não menos importante, deixo por último o agradecimento aos meus pais, que não mediram esforços para que eu pudesse estudar em uma das melhores universidades do Brasil. Obrigada por tudo!

RESUMO

O presente projeto tecnológico apresenta resultados referentes à síntese de um catalisador nanoparticulado bimetálico, suas caracterizações e sua aplicação para a reação de fotoativação de metano. O metano é um gás que contribui para o aquecimento global, sendo sua liberação descontrolada um sério problema ambiental. Desta forma, é de grande interesse a transformação de metano em compostos de maior valor agregado ou em substâncias menos nocivas ao ambiente. Neste contexto, reações fotocatalíticas surgem como uma alternativa viável aos processos térmicos, pois reações que necessitariam de altas temperaturas para ocorrer podem ser realizadas sob condições amenas utilizando a energia dos fótons da luz. Entre os catalisadores estudados, nanopartículas bimetálicas são materiais interessantes uma vez que podem apresentar efeitos sinérgicos que melhoram a atividade catalítica quando comparadas às suas contrapartidas monometálicas. O nitreto de carbono é um material semicondutor que tem sido bastante utilizado em reações fotocatalíticas e também pode ser utilizado como eficiente suporte para nanopartículas. No presente trabalho, desenvolveu-se a síntese de nanopartículas de RuPd suportadas em nitreto de carbono e este material foi utilizado como catalisador na fotoativação de metano. Através das análises de FTIR e MET, comprovou-se a formação do C_3N_4 e a presença de nanopartículas de RuPd com 4,60 nm de diâmetro e bem dispersas no suporte. O material contendo 1% massa de RuPd suportados em C_3N_4 apresentou resultados promissores para a fotoativação de metano. Pela seletividade, obteve-se 1% de C_5 , 36% de C_8 , 46% de C_{10} , 9% de C_{11} e 7% de C_{12} após 5 h de reação em condições ambientes.

Palavras-chave: metano, fotocatalise, nanopartículas, rutênio, paládio.

ABSTRACT

The present project presents technological results related to the synthesis of a bimetallic nanostructured catalyst, its characterization and its application to the methane photoactivation reaction. Methane is a gas that contributes to global warming, and its uncontrolled release is a serious environmental problem. Thus, it is of great interest to transform methane into higher value-added compounds or substances less harmful to the environment. In this context, photocatalytic reactions emerge as a viable alternative to thermal processes, since reactions that would require high temperatures to occur can be performed under mild conditions using the light photon energy. Among the catalysts studied, bimetallic nanoparticles are interesting materials since they can present synergistic effects that improve the catalytic activity when compared to their monometallic counterparts. Carbon nitride is a semiconductor material that has been widely used in photocatalytic reactions and can also be used as an efficient support for nanoparticles. In the present work, the synthesis of RuPd nanoparticles supported on carbon nitride was developed and this material was used as a catalyst in the methane photoactivation. By FTIR and TEM analyzes, it was possible to confirm the formation of C_3N_4 and the presence of RuPd nanoparticles with 4.60 nm in diameter and well-dispersed in the support. The material containing 1 wt.% of RuPd supported in C_3N_4 presented promising results for methane photoactivation. By selectivity, it was obtained 1% of C_5 , 36% of C_8 , 46% of C_{10} , 9% of C_{11} and 7% of C_{12} after 5 h of reaction under ambient conditions.

Keywords: methane, photocatalysis, nanoparticles, ruthenium, palladium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sistema geral de reação de fotocatalise com semicondutor e espécie química adsorvida.	7
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).	9
Figura 3. Esquema de síntese geral do C_3N_4 a partir da melamina, através da pirólise e seus intermediários reacionais.....	12
Figura 4. Esquema de funcionamento de um CG-FID.....	15
Figura 5. Infravermelho da Melamina e sua conversão à C_3N_4	16
Figura 6. Imagem de MET onde é possível ver as NPBis distribuídas no suporte. ...	17
Figura 7. Sistema de fotocatalise.	18
Figura 8. Exemplo de um cromatograma de um sistema de fotocatalise antes da reação (branco), com pico predominante de metano.	18
Figura 9. Exemplo de um cromatograma de um sistema de fotocatalise após a reação, com pico predominante de metano.	19
Figura 10. Exemplos de cromatogramas de padrões externos injetados no CG-FID para fins de comparação de tempo de retenção com os produtos das reações.	20

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Energia de Gibbs para múltiplas reações de ativação de metano.	8
Tabela 2. Método utilizado para caracterização em CG-FID.	14
Tabela 3. Resultados de foto ativação do metano variando a quantidade de catalisador.	21
Tabela 4. Resultados de fotoativação do metano variando o tempo reacional.	22
Tabela 5. Resultados de fotoativação do metano variando a proporção dos metais.	22
Tabela 6. Cálculo de custos estimado para o projeto.	24

LISTA DE ABREVIATURAS

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

C_3N_4 – Nitreto de carbono

CG-FID – Cromatografia a Gás acoplada a um Detector de Ionização em Chama

COM – Acoplamento Oxidativo do Metano

DRM – Reforma a Seco do Metano

FID – Detector de Ionização em Chama

FTIR – Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

GEE – Gás de Efeito Estufa

GN – Gás Natural

GWP – Potencial de Aquecimento Global

K_2PdCl_4 – Tetracloropaladato de Potássio

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

$NaBH_4$ – Borohidreto de Sódio

NPBi – Nanopartícula Bimetálica

NPs – Nanopartículas

POM – Oxidação Parcial do Metano

$RuPd/C_3N_4$ – Rutênio-Paládio suportados em Nitreto de Carbono

$RuCl_3 \cdot xH_2O$ – Cloreto de Rutênio (III) hidratado

$RuPd$ – Rutênio-Paládio

Selet. – Seletividade

SMR – Reforma a Vapor do Metano

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	Objetivos gerais	3
2.2	Objetivos específicos	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	Metano	4
3.2	Conversão de metano	4
3.3	FOTOCATÁLISE	5
3.3.1	Semicondutores	6
3.4	Nitreto de carbono	8
3.5	Catalisadores À base de nanopartículas bimetálicas	8
4	METODOLOGIA	11
4.1	Materiais	11
4.2	Síntese dos catalisadores	11
4.2.1	Nitreto de carbono	11
4.2.2	Síntese dos compósitos	12
4.3	Caracterização do catalisador	13
4.4	Reação de fotocatalise	13
4.5	Caracterização dos produtos da fotocatalise	14
4.5.1	Cromatografia gasosa (CG-FID)	14
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
5.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	16
5.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	17
5.3	Fotoativação de metano	17
6	CÁLCULO DE CUSTOS	24
7	CONCLUSÃO	25
8	REFERÊNCIAS	27

1 INTRODUÇÃO

O gás natural (GN) – mistura de hidrocarbonetos, na maior parte gasosos, cujo principal componente é o metano – encontra-se, na maioria das vezes, associado ao petróleo e à degradação de biomassas. A liberação descontrolada de metano na atmosfera é um sério problema ambiental, pois seu potencial de aquecimento global (GWP) é em torno de 30 vezes maior que o do dióxido de carbono, contribuindo consideravelmente para o desequilíbrio climático. Neste contexto, é de grande interesse transformar o metano em compostos de maior valor agregado através de processos catalíticos. Usualmente, a reação de reforma à vapor de metano catalisada por materiais heterogêneos para produção de CO, CO₂ e H₂ sob altas temperaturas é um dos processos mais utilizados na indústria para transformar o metano. O emprego de condições reacionais drásticas deve-se à dificuldade de ativar a molécula de metano tendo em vista sua grande estabilidade termodinâmica, o que acarreta em um processo de alta demanda energética.

Como alternativa aos processos térmicos já existentes, surge a fotocatalise, um processo que envolve a utilização da energia dos fótons da luz por um material semicondutor que irá catalisar a conversão do substrato desejado. As reações fotocatalíticas oferecem a possibilidade de promover reações em temperaturas mais amenas quando comparadas aos processos térmicos. Isso traria algumas vantagens, como baixo consumo de energia, estabilidade do catalisador (menor desativação) e segurança do processo. O nitreto de carbono (C₃N₄) é um semicondutor que tem sido amplamente utilizado para reações fotocatalíticas. Isto se deve ao fato de possuir um valor de *band gap* adequado (2,7 eV) para que fótons de baixa energia sejam capazes de excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução do material.

Nanopartículas bimetálicas são materiais interessantes pois podem apresentar efeitos sinérgicos gerando atividades catalíticas superiores comparadas às suas contrapartidas monometálicas. Além disso, podem ser usadas para reduzir os custos de um catalisador contendo metais nobres e fornecer propriedades físico químicas novas. Dentre os materiais nanoestruturados, rutênio e paládio são dois metais que apresentam interessantes atividades catalíticas. Em particular, sabe-se que a combinação de um material nanoparticulado metálico com um semicondutor é capaz de facilitar a reação fotocatalítica, pois o metal pode atuar como um cocatalisador

capturando os elétrons fotoexcitados no semicondutor e transferindo-os para a molécula-alvo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar e caracterizar nanopartículas bimetálicas de RuPd para aplicação como catalisadores na fotoativação de metano.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o C_3N_4 e caracterizá-lo através de FTIR;
- Sintetizar NPbis de RuPd através da redução dos respectivos sais metálicos no suporte e caracterizar através de MET;
- Empregar o catalisador na fotoativação do metano.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 METANO

A energia de ligação C-H do metano é de 434 kJ mol^{-1} . O metano não possui um grupo funcional nem uma distribuição polar para facilitar as interações químicas, resultando em uma baixa reatividade química.¹ Assim, metano pode ser apresentado como uma das moléculas orgânicas mais estáveis.

O metano contribui para o efeito estufa. Pesquisas sobre a conversão de gases de efeito estufa, principalmente o CH_4 , é altamente relevante e essencial para reduzir seu impacto ambiental.^{2,3,4,5,6} Assim, a conversão desse gás para combustível líquido ou outros produtos químicos de maior valor agregado é de grande interesse.

Existem cerca de 3 mil lixões ou aterros controlados espalhados pelo Brasil em 3.331 municípios, que recebem cerca de 30 milhões de toneladas de resíduos urbanos anualmente.⁷

Quando se utiliza aterro sanitário, os resíduos são aterrados e as frações biodegradáveis se decompõem por meio de diversas reações microbianas e químicas, além de alterações físicas, resultando na produção do biogás. O biogás é constituído basicamente de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e outros gases traços, tais como diversos compostos orgânicos voláteis, que podem ser tóxicos.⁸

3.2 CONVERSÃO DE METANO

3.2.1 Reforma

Existem basicamente três tipos de reforma de metano. A reforma à vapor do metano (SMR) (Eq. 1) é a mais comum rota para a produção industrial de hidrogênio⁹ cujas desvantagens são a desativação de catalisadores e alta incidência de corrosão do equipamento devido à presença de água. A reforma parcial oxidativa (POM) (Eq. 2) tem como principais desvantagens o alto risco causado pelo uso de O_2 e alto custo devido à origem do gás (separação de ar criogênica). A reforma à seco do metano (DRM) (Eq. 3) é um processo químico benéfico que envolve a

reação entre dois gases com efeito de estufa (metano e dióxido de carbono) para produzir hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO).¹⁰



3.2.2 Método oxidativo

O método por acoplamento oxidativo do metano (OCM) é outra opção de reação do metano com o oxigênio para produzir hidrocarbonetos de cadeia maior, e foi relatado pela primeira vez em 1982.¹¹ No entanto, além de eteno (produto principal) e etano, o CO₂ também é obtido como subproduto indesejado, sugerindo que a oxidação completa do metano para formar CO₂ e H₂O não poderia ser evitada. Isso ocorre devido a termodinâmica mais favorável para a oxidação total ($\Delta G^\circ_{298\text{K}}$ para oxidação total -801 kJ.mol^{-1}).¹

3.2.3 Método não oxidativo

O metano também pode ser convertido via acoplamento não oxidativo (NOCM). Termodinamicamente, esse tipo de reação é desfavorável, visto que a energia de formação ($\Delta G^\circ_{298\text{K}} = 68,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) é positiva. Apesar disso, os produtos desse tipo de reação gera produtos do tipo hidrocarbonetos de cadeia longa com alta seletividade¹, o que se torna extremamente interessante do ponto de vista de produtos com maior valor agregado.

3.3 FOTOCATÁLISE

De modo a minimizar o consumo de energia, reações realizadas em condições extremas, como a ativação do metano, podem ser substituídas por reações fotocatalíticas, que oferecem a possibilidade de realizá-las em condições mais brandas, empregando fotoenergia (fóton) ao invés de energia térmica. Além disso, tem-se a estabilidade do catalisador e a segurança do processo. A razão pela qual a energia do fóton pode realizar essas reações se deve ao fato que esta energia é capaz de promover elétrons da banda de valência para a banda de condução de um semicondutor.

3.3.1 Semicondutores

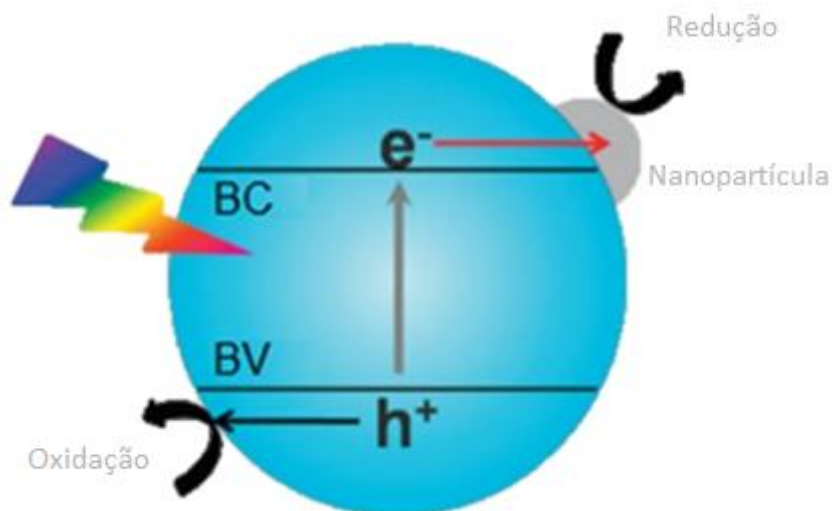
O determinante para um sólido condutor, semicondutor ou isolante é a quantidade de energia necessária para a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução.

Um material semicondutor possui bandas com energias distintas e bem definidas: a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), onde a diferença de energia entre as bandas é conhecida como *band gap*¹² (Figura 1).

Tecnologicamente, os semicondutores têm uma importante propriedade de serem capazes de promover reações de fotocatalise. Quando um semicondutor absorve os fótons com a energia maior que a energia do *band gap* (E_g), os elétrons são excitados para a banda de condução, deixando os buracos na banda de valência, pois o elétron promovido da banda de valência para a banda de condução é transferido para espécies químicas adsorvidas ou muito próximas da superfície do material semicondutor, promovendo as reações (Figura 1). Acredita-se que a recombinação de carga seja uma grande perda dos elétrons excitados e um fator crítico que limita a eficiência de conversão de energia solar em química para fotocatalisadores semicondutores. Os elétrons têm um tempo de recombinação na ordem de 10^{-9} segundos, enquanto a interação química com espécies adsorvidas tem uma escala de tempo maior entre 10^{-8} - 10^{-3} s.¹³ Estudos mostram que a recombinação de carga pode chegar a até 90% em um período de 10 ns após a geração do par elétron-buraco.^{14,15}

É possível que a etapa de recombinação do par elétron-buraco seja diminuída pelo uso de materiais nanoparticulados metálicos, visto que a função do metal seria a captura de elétrons, evitando a recombinação.

Figura 1. Sistema geral de reação de fotocatalise com semicondutor e espécie química adsorvida.



Fonte: Adaptado de referência¹³.

3.3.2 Conversão do metano via fotocatalise

A maioria das conversões de metano não são termodinamicamente favoráveis a temperaturas ambientes, visto que o valor de ΔG para reações com metano são positivos e altos, exceto para ativação do metano com oxigênio (Tabela 1). Assim, altas temperaturas de reação são necessárias para as reações. Para promover tais reações, somente energia não é suficiente, mas também catalisadores adequados que possam alcançar caminhos com menor energia de ativação. Além disso, deve-se notar que a real reatividade do metano irá depender das propriedades do catalisador empregado.¹

Tabela 1. Energia de Gibbs para múltiplas reações de ativação de metano.

Reações	Equações químicas	ΔG° (298 K)/kJ.mol ⁻¹
Somente metano		
Pirólise	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$	50.7
Acoplamento não oxidativo de metano (NOCM)	$2 \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$	68.6
Aromatização	$6 \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 9 \text{H}_2$	434
Metano e oxigênio		
Oxidação total	$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-801
Acoplamento oxidativo do metano (OCM)	$4 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-320
Oxidação parcial do metano (POM)	$2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{OH}$	-223
POM	$2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$	-173
Metano e água		
Reação de water-gas shift	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-28.6
SRM + water-gas shift	$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	114
Metano e CO₂		
Metano para ácido acético	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	71.1
CO ₂ (seco) reforma de metano (DRM)	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2 \text{H}_2$	171

Fonte: Adaptado de referência¹.

Visto isso, ativar o metano via fotocatalise utilizando um semicondutor, como visto anteriormente, é uma interessante via reacional. A fotocatalise permite então que as reações de ativação de metano sejam possíveis sob condições reacionais brandas (baixas temperaturas).

3.4 NITRETO DE CARBONO

O nitreto de carbono (C₃N₄) é um semicondutor que apresenta um valor de *band gap* de 2,7 eV, o que o torna um material que absorve fótons na região do visível. Além disso, é um material de fácil obtenção e baixo custo (por exemplo, apenas o aquecimento do material de partida), uma vez que é necessário apenas que haja ligações C-N nos precursores sintéticos, já que sua estrutura polimérica contém, em sua maioria, carbono e nitrogênio¹⁶. Devido às suas propriedades, esse material tem sido amplamente utilizado em reações fotocatalíticas.^{17,18,19,20,21}

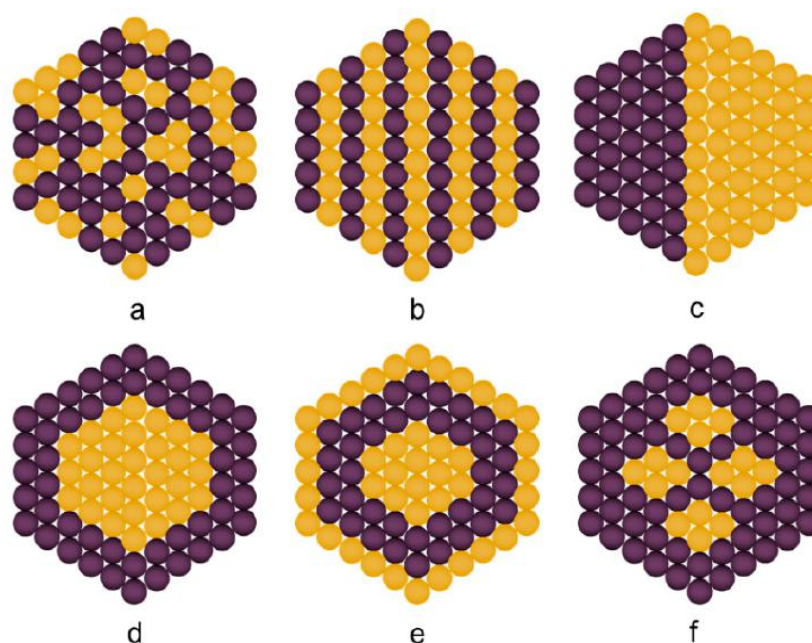
3.5 CATALISADORES À BASE DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS

Por definição, nanopartículas precisam ter pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, menor que 100 nm, apresentando propriedades diferentes de seus aglomerados metálicos micro ou macroscópicos.²²

De forma geral, nanopartículas metálicas apresentam características interessantes do ponto de vista catalítico, já que com o tamanho reduzido há um aumento do número de defeitos de superfície, como quinas, degraus, os quais são os principais sítios ativos que favorecem a catálise. Em particular, nanopartículas bimetálicas (NPBi) podem potencializar as propriedades dos metais que a constituem através de um sinergismo benéfico derivado das mudanças eletrônicas que ocorrem em escala manométrica.

As NPBi podem apresentar-se em diversos tipos de estrutura dependendo do método de síntese aplicado, 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: Referência²³

As NPBi podem ser sintetizadas por inúmeros métodos que podem ou não favorecer a formação de uma determinada estrutura. Os métodos de síntese 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, tendo como objetivo formar a maior quantidade possível de metal com NOX 0. Os reagentes que são mais comumente empregados são: H₂, NaBH₄, ácido ascórbico, dentre outros. Se a

redução dos precursores metálicos for feita de forma simultânea a tendência é formar dois tipos de 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).

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Para a síntese dos catalisadores foram utilizados:

- Melamina (98%) Sigma-Aldrich;
- $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99,98%) Sigma-Aldrich;
- K_2PdCl_4 (99,99%) Alpha-Aesar;
- NaBH_4 (98%) Dinâmica Química Contemporânea Ltda;
- Etanol (95%) Química Moderna;
- 1-Penteno (98,5%) AldrichChemistry;
- Hexano (95%) Alphatec;
- Octano (99%) Sigma-Aldrich;
- 1-Decano (95%) AcrosOrganics;
- Undecano (99%) AldrichChemistry.

Para a reação de fotocatalise foi utilizado:

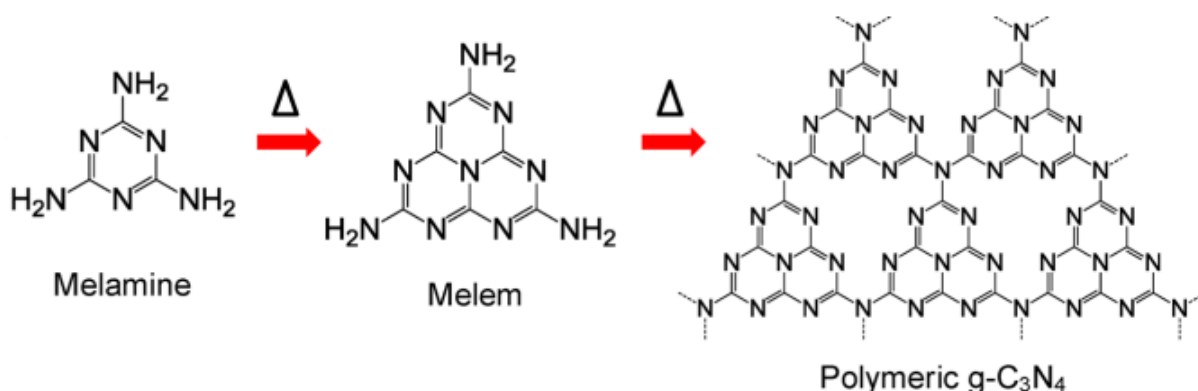
- Etanol (95%) Química Moderna;
- Argônio (5.0 analítico) White Martins Praxair Inc.;
- Metano (2.5) White Martins Praxair Inc.

4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

4.2.1 Nitreto de carbono

O nitreto de carbono foi sintetizado utilizando o método de pirólise reportado na literatura com algumas modificações (Figura 3). Em um recipiente de quartzo com tampa adicionou-se 5 g de melamina e pôs a aquecer a uma taxa de 8 °C/min até atingir 500 °C e manteve-se sob tal temperatura por 3 horas. Após isso, o material foi resfriado à temperatura ambiente. Posteriormente foi macerado com o auxílio de um grau e pistilo e lavado com água e etanol para eliminar qualquer melamina não reagida da superfície do material. Em seguida, o sistema foi centrifugado a 13400 rpm para sedimentação do material formado. O sólido foi então seco a 60 °C por 12 horas.²⁴ O sólido amarelo formado teve um rendimento de 50%.

Figura 3. Esquema de síntese geral do C_3N_4 a partir da melamina, através da pirólise e seus intermediários reacionais.



Fonte: Adaptado de referência²⁵.

4.2.2 Síntese dos compósitos

Os compósitos foram sintetizados com auxílio de um agente redutor. 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 primeiro precursor metálico de interesse (Ru), que foi colocada no equipamento de ultrassom por 30 minutos. Passado o tempo, adicionou-se ao sistema uma solução de $NaBH_4$ (34 mg em 2 mL de água) gota a gota à solução, 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. Novamente, para reduzir o segundo metal (Pd), a esse material seco adicionou-se 20 mL de água deionizada, o segundo precursor metálico de interesse e ultrassom por 30 minutos. Passado o tempo adicionou-se ao sistema uma solução de 450 mM de $NaBH_4$ (34 mg em 2 mL de água) gota a gota à solução, a qual permaneceu por mais 30 minutos no banho de ultrassom. Novamente, 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 60 °C por 12 horas e macerados para atingir uma maior homogeneidade por toda a amostra.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A análise de FTIR foi utilizada para comprovar a formação do nitreto de carbono. Para isso, foi utilizado um Espectrômetro Bruker Alpha-P (64 scans, 4 cm^{-1} de resolução) na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} .

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para observar a distribuição das partículas bimetálicas no suporte. Utilizou-se um equipamento JEOL JEM1200 EXII operando com uma voltagem de aceleração de 80 kV (CMM-UFRGS).

4.4 REAÇÃO DE FOTOCATÁLISE

Para a aplicação do catalisador, foram adicionados 22 mg em um tubo eppendorf, adicionando em seguida 2 mL de etanol, formando uma solução. Essa solução é agitada até sua completa homogeneização. Após, ela é aplicada em uma lâmina de vidro, que está sob aquecimento (cerca de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$), a fim de se formar um filme de catalisador sob a lâmina através da evaporação do solvente. Depois de deixar o solvente da lâmina de vidro secar por 5 minutos, a mesma é inserida dentro do reator de quartzo (44 mL), ficando sob atmosfera de argônio por 3 minutos e então vácuo por 30 minutos (com purga de argônio a cada 10 minutos durante o vácuo, a fim de intensificar a retirada de ar do sistema). Passados os 30 minutos, com auxílio de uma bexiga, o metano é adicionado no sistema durante 10 minutos, garantindo que a atmosfera seja composta basicamente em metano. Após, o reator é colocado em contato com a lâmpada de xenônio (240 W Cemax operando a 16 A), para o início da reação de fotocatalise.

O reator é colocado em frente à lâmpada, distando 10 cm um do outro, em uma câmara escura, onde há somente a luz proveniente da lâmpada de Xe (240 W), permanecendo até o final do tempo de reação.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA FOTOCATÁLISE

Antes (branco) e após cada reação de fotocatalise, foram recolhidos em uma seringa especial para gases (previamente purgada com argônio) 100 µL da fase gasosa e injetada no cromatógrafo a gás.

4.5.1 Cromatografia gasosa (CG-FID)

O cromatógrafo utilizado da marca Agilent, modelo 7890A GC System, possui uma coluna capilar SUPELCO (*fused sílica capillary*, fase estacionária de polidimetilsiloxano, 100 m x 0,25 cm x 0,5 µm) e utilizou-se N₂ como gás de arraste com método mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Método utilizado para caracterização em CG-FID.

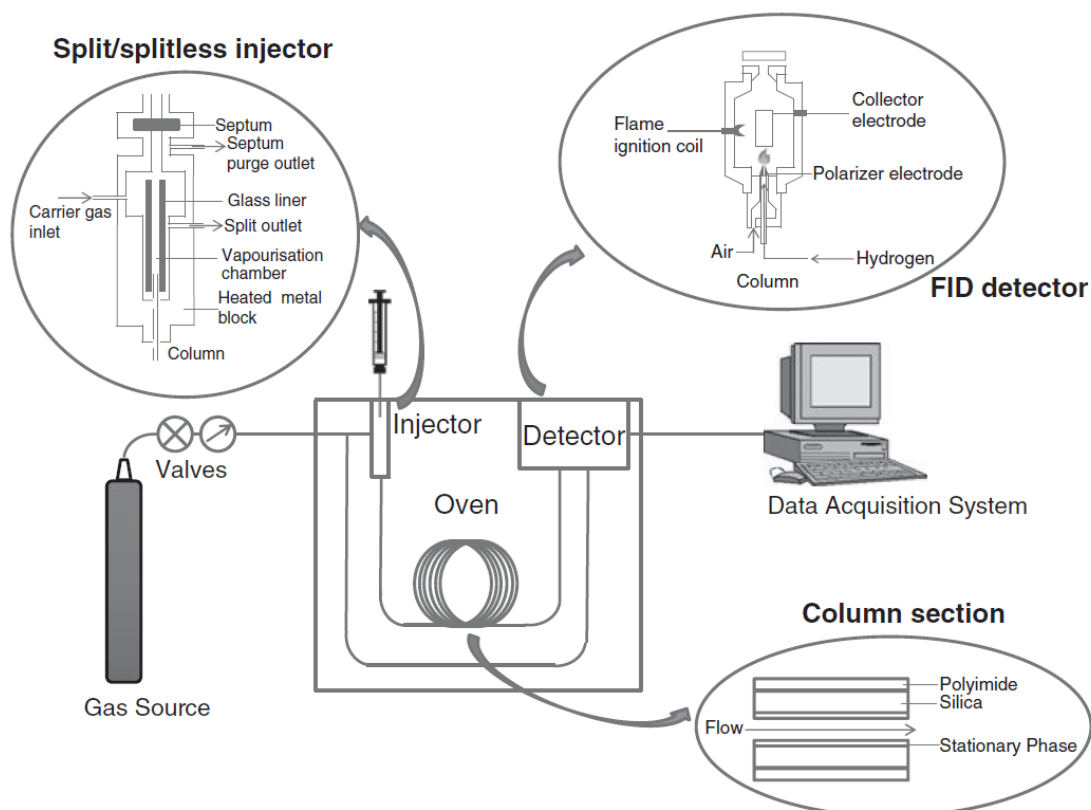
Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo de isoterma (min)
	35	15
10	250	15

O detector de ionização de chama tem seu funcionamento baseado no princípio de que a condutividade elétrica de um gás é diretamente proporcional à quantidade de partículas carregadas, nele presentes. O gás de arraste oriundo da coluna cromatográfica passa pela chama do detector e alguns compostos eluídos serão nela queimados juntamente com o gás hidrogênio, o qual é usado como combustível da chama. O comburente mais utilizado é o ar, podendo também se utilizar oxigênio. Quando apenas o gás de arraste puro passa pela chama de hidrogênio, fluirá uma corrente muito pequena, o que gera apenas uma linha de base no cromatograma. Entretanto, quando estiverem presentes na amostra vaporizada compostos orgânicos, a chama queimará esses compostos formando CO₂, H₂O e partículas portadoras de carga. A corrente resultante deste fluxo de partículas portadoras de carga servirá como base para a quantificação das amostras eluídas da coluna, uma vez que essa corrente gerará um pico característico do composto no cromatograma. O esquema do funcionamento de um CG-FID é ilustrado na Figura 4.

Como já citado anteriormente, o detector de ionização de chama baseia-se na combustão dos compostos em uma chama. Logo, os compostos não suscetíveis a

combustão como a H_2O e compostos inorgânicos em geral, não gerarão sinais mensuráveis no detector. Apesar de esse fato parecer uma limitação, ele na verdade é uma vantagem do FID, pois possibilita a análise de compostos orgânicos presentes em pouca quantidade em matrizes aquosas.

Figura 4. Esquema de funcionamento de um CG-FID.



Fonte: Referência²⁶.

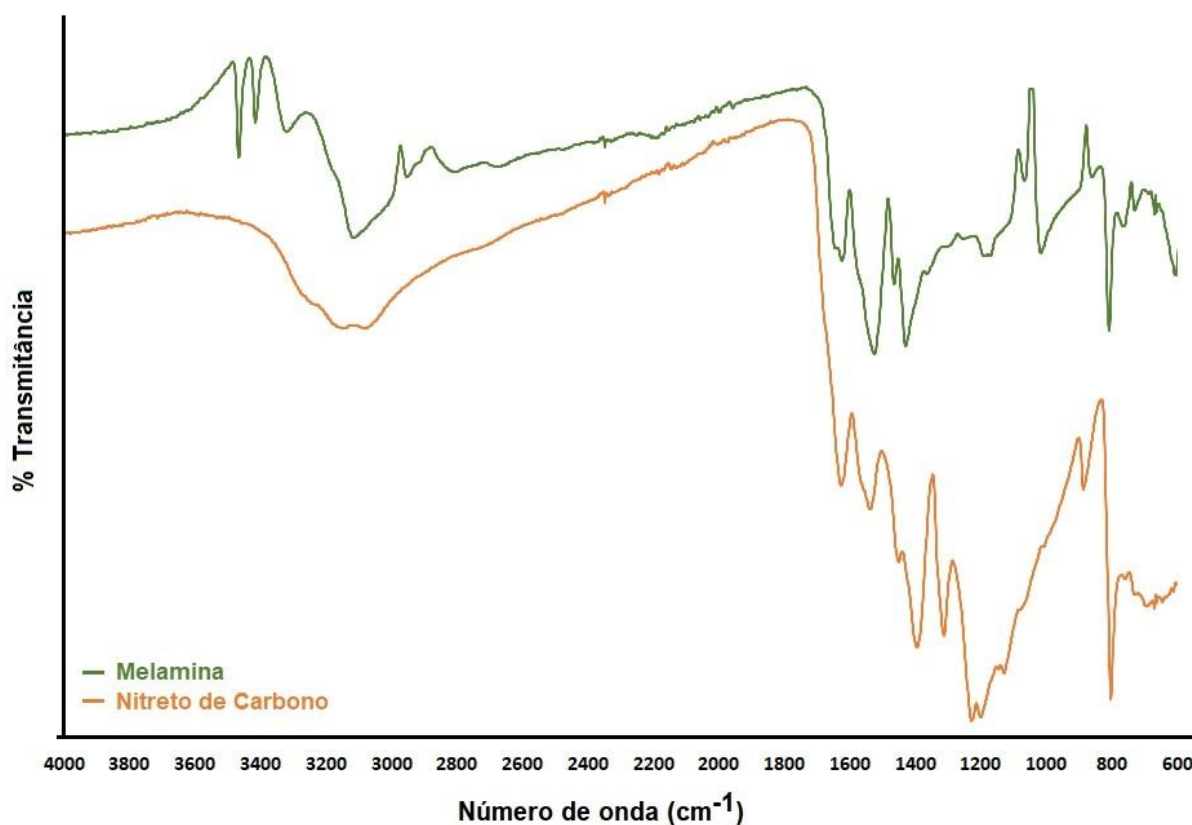
Os produtos das reações foram caracterizados através de padrões externos (pentano, hexano, octano, decano, undecano). Foram injetados no mesmo cromatógrafo, com as mesmas condições, hidrocarbonetos lineares puros, a fim de se obter informações sobre o tempo de retenção de cada tamanho de cadeia carbônica. Com os tempos de retenção, pode-se fazer uma comparação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A técnica de FTIR foi realizada como forma de visualizar a transformação qualitativa de melamina à C_3N_4 . Nessa técnica foi possível observar a mudança do espectro do precursor, melamina, em relação ao seu produto de reação, C_3N_4 . De acordo com a Figura 5 é possível observar uma mudança na região de 3500-3300 cm^{-1} de aminas primárias, onde no material de partida é de tamanho expressivo e no produto final ela é sutil, já que com a polimerização da estrutura as ligações de N-H diminuem e as N-C aumentam (Figura 3).

Figura 5. Infravermelho da Melamina e sua conversão à C_3N_4 .

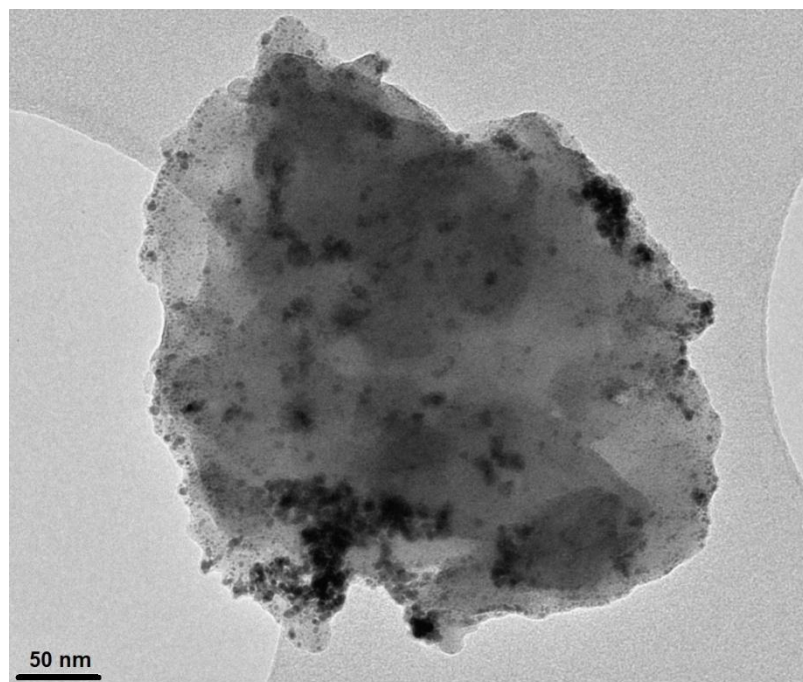


Com o resultado de infravermelho, pode-se sugerir uma metodologia de crescimento polimérico proveniente da síntese por pirólise, conforme pode ser visualizado na Figura 3. Esse resultado está em concordância com a literatura.²⁵

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Os compósitos formados também foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão onde foi possível observar que as NPBi de RuPd estão bem dispersas no suporte, conforme mostra a Figura 6. O tamanho médio das NPBi de RuPd é de $4,6 \pm 1,1$ nm.

Figura 6. Imagem de MET onde é possível ver as NPBi distribuídas no suporte.



5.3 FOTOATIVAÇÃO DE METANO

Inicialmente, a reação foi feita em temperatura constante de 25 °C com auxílio de um banho termostático. Porém, após um teste, foram atingidos melhores resultados com a reação sem o banho, que além da temperatura levemente maior, teve a ação de radiação na faixa do infravermelho (700 nm a 1 mm), visto que a presença da água do banho termostático bloqueia essa faixa de radiação. O sistema utilizado para fotocatalise neste trabalho é mostrado na Figura 7.

Antes de iniciar cada reação, uma injeção de 100 μ L da condição reacional prévia (branco) era feita no CG-FID, para controle da condição inicial das reações (somente presença de metano e controle de impurezas). Esse cromatograma pode ser identificado na Figura 8.

Figura 7. Sistema de fotocatalise.

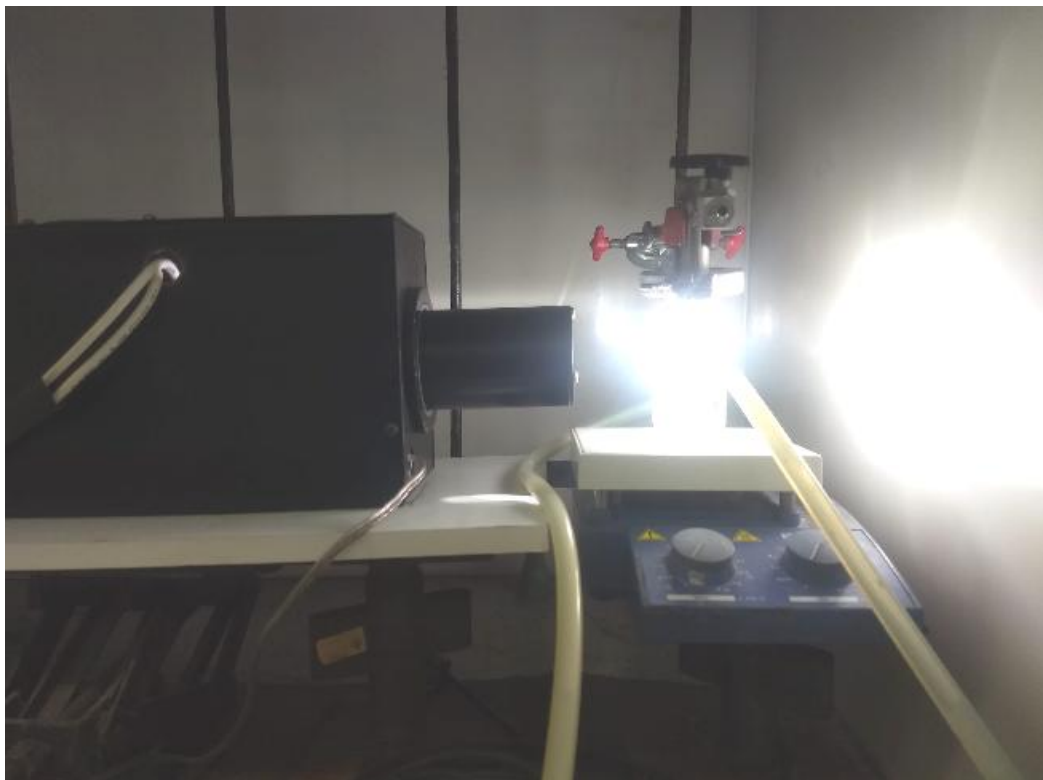


Figura 8. Exemplo de um cromatograma de um sistema de fotocatalise antes da reação (branco), com pico predominante de metano.

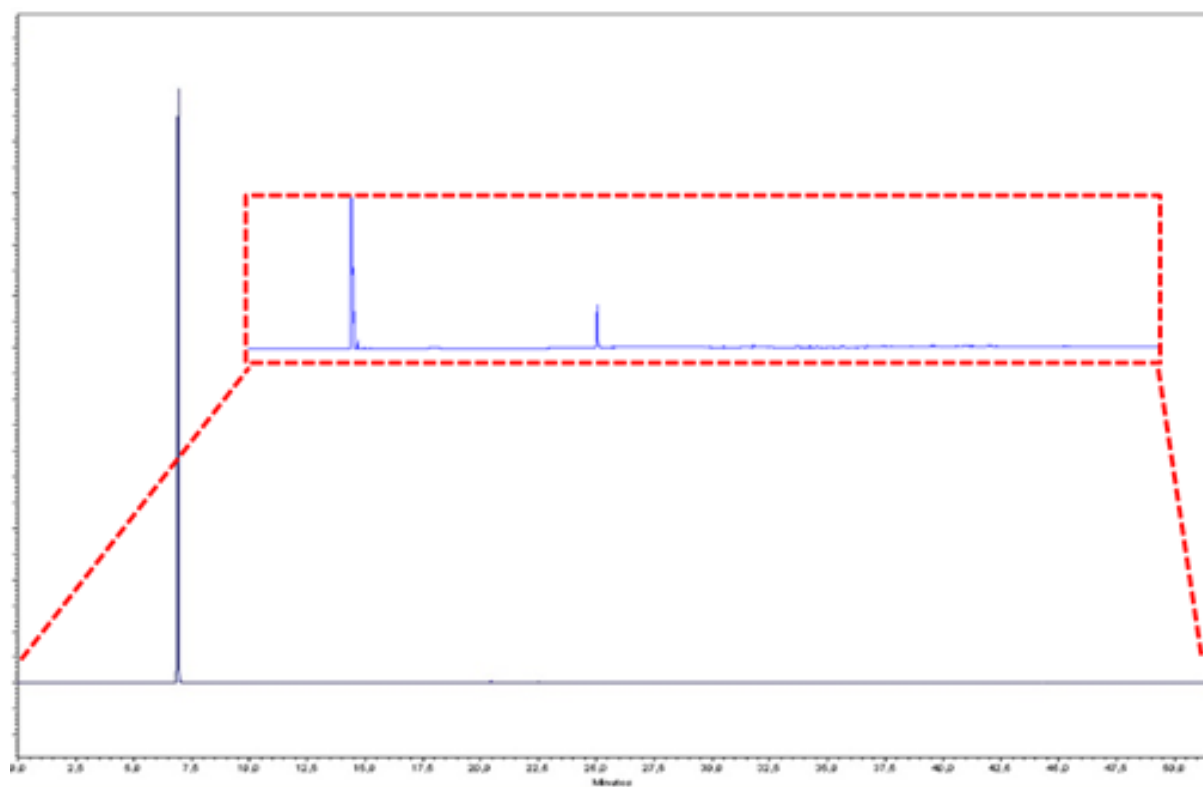
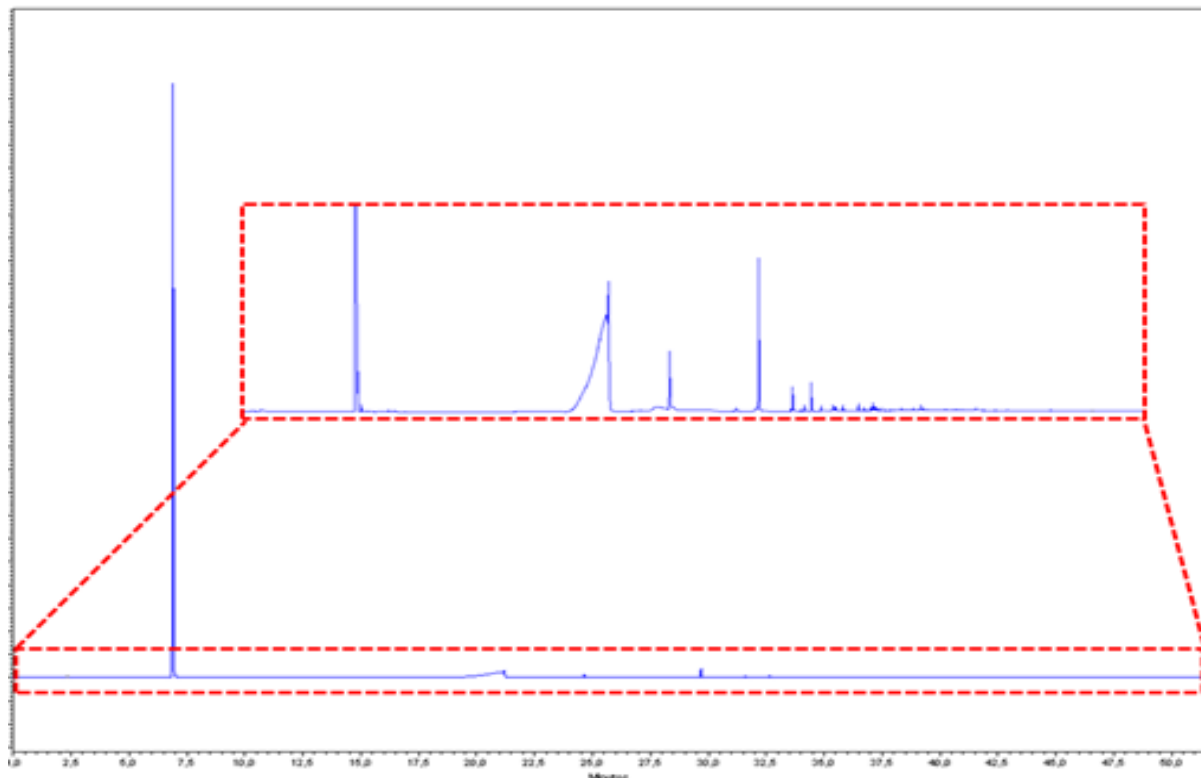
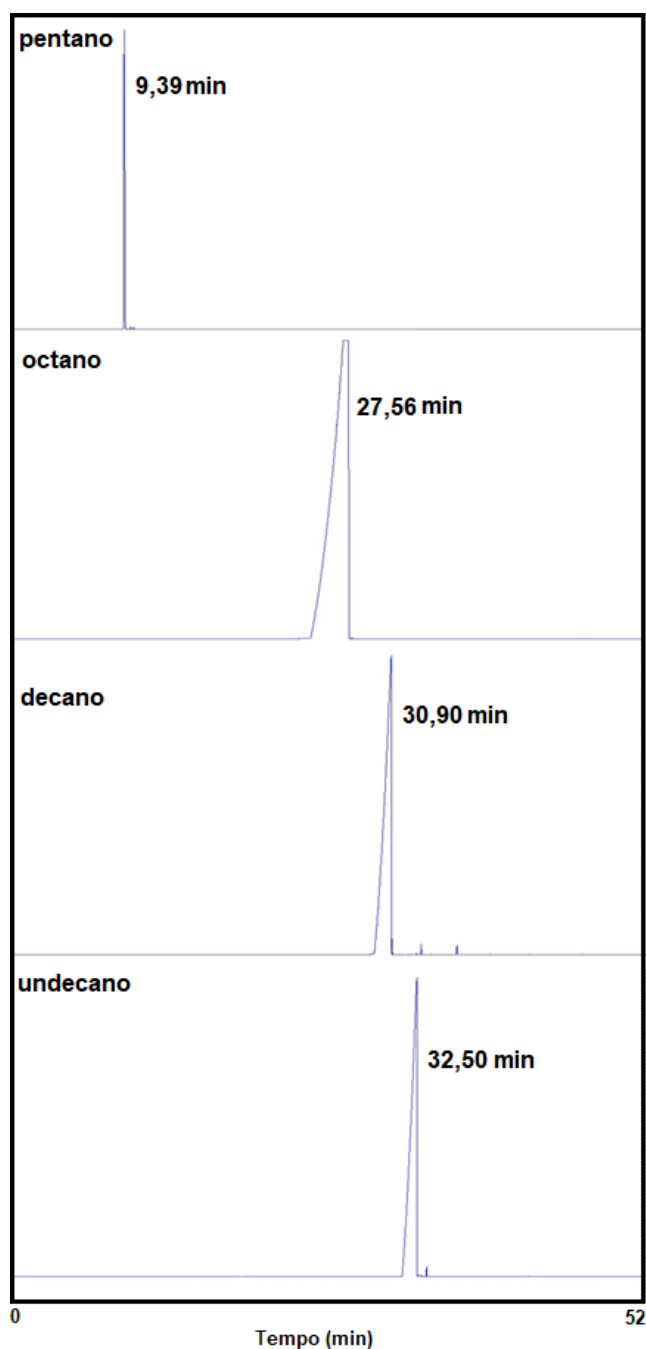


Figura 9. Exemplo de um cromatograma de um sistema de fotocatalise após a reação, com pico predominante de metano.



Neste trabalho, os produtos dessas reações são denominados de C_x , pois é difícil identificar de forma precisa quais são as espécies químicas referentes aos produtos das reações. Assim, com a injeção de hidrocarbonetos lineares como padrões externos, como mostrado na Figura 10, pode-se identificar através dos tempos de retenção, apenas a quantidade em número carbonos existentes nos produtos.

Figura 10. Exemplos de cromatogramas de padrões externos injetados no CG-FID para fins de comparação de tempo de retenção com os produtos das reações.



Na Tabela 3 é mostrado os resultados de fotoativação do metano catalisada pelo material $\text{RuPd/C}_3\text{N}_4$ ($\text{Ru}:\text{Pd}$ 1:1, 1% em massa de metal) variando as quantidades de catalisador. Para essas reações, foi padronizado um tempo de reação de 5 horas. Em todos os resultados apresentados, só há informações sobre seletividade pois ainda não foi determinado o melhor padrão interno para que se consiga determinar com precisão o rendimento reacional.

Tabela 3. Resultados de foto ativação do metano variando a quantidade de catalisador.

Reação	Massa de catalisador (mg)	Selet.	Selet.	Selet.	Selet.	Selet.
		C ₅ (%)	C ₈ (%)	C ₁₀ (%)	C ₁₁ (%)	C ₁₂ (%)
1	22	1	36	46	9	7
2	20	21	1	-	-	-
3	10	24	-	40	-	-

Para cada cromatograma obtido, os tempos de retenção dos produtos foram comparados com os tempos de retenção dos padrões externos. Os picos foram integrados a fim de se obter uma seletividade de produtos. Para determinação da melhor quantidade de catalisador para a reação, foi determinado que os principais produtos de interesse seriam de C₈ a C₁₀ em função da variedade de aplicações que esses produtos têm na indústria, pois esta faixa de carbono é observada em compostos constituintes da gasolina, por exemplo. Sendo assim, A Reação 1 (Tabela 3), com 22 mg, de acordo com a escolha do produto (C₈ e C₁₀), é a quantidade de catalisador ideal para essas reações, pois atingiu 36% de seletividade em C₈ e 46% de seletividade em C₁₀. Para os demais testes, a massa de catalisador foi fixada em 22 mg. É importante mencionar que a formação de produtos de longas cadeias carbônicas corrobora com resultados obtidos na literatura envolvendo catalisadores à base de Ru aplicados em processos de Fischer-Tropsch.²⁷

Na Tabela 4 são apresentados os resultados da variação do tempo reacional para a fotoativação do metano. Foram testados tempos reacionais entre 1 e 7 horas e entre os tempos testados, comparando com a Reação 1 de 5 horas, nenhum obteve um resultado tão expressivo em termos de produção de C₈ e C₁₀. Embora a reação de 7 horas forneceu baixa seletividade em C₈ e C₁₀, observou-se uma alta seletividade na produção de C₅. Outro fato interessante é que com aumento de 3 para 5 horas (Reações 5 e 1), houve um aumento da produção de uma maior quantidade de produtos de maior cadeia carbônica, porém essa tendência não é observada quando se aumenta o tempo até 7 horas (Reação 6). Provavelmente os produtos de cadeia carbônica maiores começam a se decompor com o tempo, originando compostos de menor cadeia.

Tabela 4. Resultados de fotoativação do metano variando o tempo reacional.

Reação	Tempo (h)	Selet. C ₅ (%)	Selet. C ₈ (%)	Selet. C ₁₀ (%)	Selet. C ₁₁ (%)	Selet. C ₁₂ (%)	Selet. C ₁₄ (%)	Selet. C ₂₀ (%)
4	1	8	-	5	1	21	12	-
5	3	20	-	44	5	-	-	-
1	5	1	36	46	9	7	-	-
6	7	81	-	8	1	-	-	4

Com base nos resultados apresentados até agora, foi estabelecida uma metodologia de reação: 22 mg de catalisador e 5 horas de tempo de reação. Para essa metodologia, foram testadas outras variações dos catalisadores. Foi testado as componentes monometálicas de Ru e Pd e também testou-se a diminuição da porcentagem de metal no suporte. Esses resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados de fotoativação do metano variando a proporção dos metais.

Reação	Metal	% de metal (mol)	% de metal (massa) no suporte de C ₃ N ₄	Selet. C ₅ (%)	Selet. C ₈ (%)	Selet. C ₁₀ (%)	Selet. C ₁₁ (%)
7	Ru	100	1	33	52	-	5
8	Pd	100	1	12	-	6	0,4
9	Ru/Pd	50/50	0,1	17	-	23	1
1	Ru/Pd	50/50	1	1	36	46	9
10	Ru/Pd	90/10	1	-	47	11	36
11	Ru/Pd	10/90	1	9	-	8	1

Os testes começaram com as componentes monometálicas dos metais utilizados até o momento. Ao utilizar as NPs de Ru suportadas em C₃N₄ (Reação 7) verifica-se a formação preferencial de C₈, enquanto que as NPs de Pd em C₃N₄ (Reação 8) promoveram a formação de compostos na faixa C₅. Entretanto, os resultados obtidos com o catalisador contendo as NPs de RuPd mostram um

sinergismo entre os dois metais na mesma partícula. De fato, as NPs de RuPd catalisaram a formação preferencial de compostos C_8 e C_{10} (Reação 1), o que é um comportamento diferenciado das NPs monometálicas. Em geral, é de grande interesse do ponto de vista industrial tornar um processo catalítico mais barato, e utilizar uma menor quantidade do material de maior custo é uma das alternativas a ser empregada. Para isso, testou-se o catalisador contendo uma menor porcentagem de metal na superfície do C_3N_4 , onde se observou a formação de produtos C_5 e C_{10} (Reação 9), indicando que mesmo com uma quantidade menor de metal o sistema continua ativo para a fotoativação de metano. Observa-se, ainda, que quando se utiliza NPs de RuPd com maior proporção de Ru (Ru:Pd 9:1) em C_3N_4 o comportamento catalítico é similar ao observado com as NPs de Ru (Reações 7 e 10). Da mesma forma, as seletividades dos produtos formados na reação com o material RuPd/ C_3N_4 contendo uma maior quantidade de Pd (Ru:Pd 1:9) assemelha-se à reação catalisada pelo sistema Pd/ C_3N_4 (Reações 8 e 11). Portanto, as seletividades dos produtos é dependente da composição das NPs depositadas no C_3N_4 .

Comparando com um estudo da literatura onde foi reportado que uma reação em condições semelhantes (reator de quartzo, 18 horas e 1 g de catalisador) produziu compostos entre C_2 e C_6 , sendo majoritariamente etano¹, o sistema desenvolvido neste trabalho apresentou resultados satisfatórios para a ativação de metano.

Ainda foram testados os ensaios em branco, ou seja, uma reação catalisada somente com o suporte C_3N_4 e outra sem adição de nenhum catalisador, no qual as seletividades foram bem abaixo comparadas com o catalisador citado acima, comprovando a necessidade de um catalisador para este tipo de reação. Dessa reação, por seletividade, foi obtido somente 3,3 % de C_5 como produto caracterizado.

É importante citar que houve também a formação de CO e CO_2 em quantidades mínimas em algumas reações. A presença de oxigênio residual para gerar estas espécies pode ser proveniente do vácuo insuficiente no início do ensaio ou mesmo alguma pequena troca com ar atmosférico. Desta forma, reações de oxidação podem estar ocorrendo pela presença de oxigênio residual, provavelmente uma reação de oxidação total, pois essa reação é de alta espontaneidade (ΔG°_{298K} para oxidação total -801 kJ.mol^{-1}).

6 CÁLCULO DE CUSTOS

Para o cálculo de custos, mostrados na Tabela 6, levou-se em consideração os valores de todos os materiais necessários para a realização deste projeto tecnológico.

Tabela 6. Cálculo de custos estimado para o projeto.

Reagente/Solvente	Preço pela quantidade vendida (R\$)	Quantidade utilizada de reagente/solvente	Preço para o método ideal de reação (R\$)
Melamina	292 (1000 g)	5 g	1,46
$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1.235 (5 g)	2 mg	0,49
K_2PdCl_4	612 (5 g)	2 mg	0,24
NaBH_4	1.742 (100 g)	0,068 g	1,18
Etanol	27,18 (1 L)	3 mL	0,08
1-Penteno	495 (25 mL)	1 μL	0,02
Hexano	25,50 (1 L)	1 μL	*
Octano	753 (100 mL)	1 μL	*
1-Decano	675 (100 mL)	1 μL	*
Undecano	233 (25 mL)	1 μL	*
TOTAL			R\$ 3,47

*As cotações para todos os reagentes e solventes foram adquiridas segundo os respectivos fabricantes dos materiais utilizados neste projeto tecnológico. * Valores abaixo de R\$ 0,01*

Inicialmente, é preciso ressaltar que essa comparação de valores não é a ideal, visto que não é levado em consideração quaisquer possíveis descontos para compras em montantes ou de qualquer outra natureza. Além disso, não está contabilizado valores de equipamentos utilizados, reatores ou qualquer valor associado à mão de obra utilizada neste trabalho. Também não foram contabilizados os valores de gás argônio e metano, visto que são de uso comum do laboratório onde o projeto foi executado, impossibilitando saber a quantidade usada para a reação. O valor final obtido na Tabela 6 é baseado somente nos reagentes e solventes utilizados na produção do catalisador e da reação, excluindo quaisquer outros testes feitos previamente.

7 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvido um sistema fotocatalítico para a ativação de metano baseado na combinação de NPs bimetálicas de RuPd com C_3N_4 , o qual apresenta as funções de suporte para as NPs e de semicondutor para a fotocatalise. O nitreto de carbono foi sintetizado pelo método térmico de decomposição da melamina, enquanto que as NPs bimetálicas de RuPd foram sintetizadas pela redução química dos respectivos sais metálicos, $RuCl_3 \cdot xH_2O$ e K_2PdCl_4 . A caracterização do C_3N_4 por FTIR indicou a formação do material, e por MET fez-se a confirmação da presença de uma estrutura lamelar. Com relação às NPs bimetálicas, as análises de MET mostraram NPs com diâmetro médio de $4,6 \pm 1,1$ nm bem dispersas no suporte.

O material RuPd/ C_3N_4 (1% em massa de metal, Ru: Pd 1:1) foi testado como catalisador no processo de fotoativação de metano sob condições ambientes. As reações foram feitas através do método de acoplamento não oxidativo de metano via fotocatalise, com o intuito de formar hidrocarbonetos de cadeia longa como produtos. Os resultados preliminares mostraram a formação de compostos C_8 e C_{10} , o que é bastante significativo tendo em vista a alta aplicabilidade industrial destes produtos. O que se pode observar como resultado dessas reações é que o efeito sinérgico dos metais rutênio e paládio em proporção estequiométrica é fundamental para que ocorra maior seletividade em compostos de cadeias longas (C_8 e C_{10}). Ao utilizar NPs de RuPd com maior porcentagem de um dos metais (Ru: Pd 9:1 ou Ru: Pd 1:9) obteve-se resultados similares aos observados para as respectivas NPs monometálicas e as seletividades dos produtos observadas nestes casos foram diferentes dos verificados para as NPs de RuPd (1:1). Assim, a seletividade dos produtos formados depende da natureza do catalisador utilizado. Neste trabalho, considerou-se que os melhores resultados foram obtidos para o material RuPd (1:1)/ C_3N_4 , pois houve a formação mais seletiva de compostos na faixa C_8 e C_{10} , os quais apresentam interesse industrial uma vez que estão na faixa de compostos existentes na gasolina. Cabe mencionar que os testes realizados apenas com C_3N_4 ou sem catalisador não apresentaram resultados significativos, evidenciando a importância da presença do semicondutor C_3N_4 e das NPs bimetálicas como cocatalisadores do processo fotocatalítico. Portanto, conclui-se que o C_3N_4 está atuando de forma efetiva como semicondutor para a reação e suporte para as NPs, enquanto que as NPs de RuPd auxiliam na captura dos elétrons fotoexcitados,

evitando o processo de recombinação do par elétron-buraco e transferindo estes elétrons para o metano.

Espera-se que os resultados deste trabalho possam contribuir para o desenvolvimento de materiais com alto potencial para serem aplicados como catalisadores em reações fotocatalíticas.

8 REFERÊNCIAS

- ¹ YULIAT, L.; YOSHIDA, H. Photocatalytic conversion of methane. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 1592-1602, 2008.
- ² AQUINO, A. S. *et al.* A new approach to CO₂ capture and conversion using imidazolium based-ionic liquids as sorbent and catalyst. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 2251-2257, 2014.
- ³ CUÉLLAR-FRANCA, R. M. *et al.* Carbon capture, storage and utilization Technologies: a critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 9, p. 82-102, 2015.
- ⁴ AQUINO, A. S. *et al.* Rationalizing the role of the anion in CO₂ capture and conversion using imidazolium-based ionic liquid modified mesoporous silica. **RSC Advances**, v. 5, p. 64220-64227, 2015.
- ⁵ VIEIRA, M. O. *et al.* Chemical conversion of CO₂: evaluation of diferente ionic liquids as catalyst in dimethyl carbonate synthesis. **Energy Procedia**, v. 114, p. 7141-7149, 2017.
- ⁶ VIEIRA, M. O. *et al.* Surface active ionic liquids as catalyst for CO₂ conversion to propylene carbonate. **Catalysis Letters**, v. 148, p. 108-118, 2018.
- ⁷ Abrelpe. Esses dados de projeção fazem parte do documento Panorama de Resíduos Sólidos 2016. Disponível e, <http://www.ihu.unisinos.br/78-notícias/575765-2018-lixoes-e-aterros-controlados-uma-realidade-ainda-gritante-no-brasil> Acesso em 13 de unho de 2019.
- ⁸ BORBA, P. F. S. *et al.* Emissão de gases do efeito estufa de um aterro sanitário no Rio de Janeiro. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 23, p. 101-111, 2018.
- ⁹ FAN, J. *et al.* Comparative exergy analysis of chemical looping combustion thermally coupled and conventional steam methane reforming for hydrogen production. **Journal of Cleaner Production**, v. 131, p. 247-258, 2016.
- ¹⁰ MONTEIRO, W. F. *et al.* Dry reforming of methane using modified sodium and protonated titanate nanotube catalysts. **FUEL**, v. 253, p. 713-721, 2019.
- ¹¹ KELLER, G. E.; BHASIN, M. M. Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 23, p. 9-19, 1982.

-
- ¹² CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. Materials science and engineering: an introduction. *Materials Science and Engineering*, v. 94, p. 679, 2007.
- ¹³ FAN, W. *et al.* Semiconductor-based nanocomposites for photocatalytic H₂ production and CO₂ conversion. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, p. 2632-2649, 2013.
- ¹⁴ HABISREUTINGER, S. N. *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 52, p. 7372-7408, 2013.
- ¹⁵ SERPONE, N. *et al.* Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: Size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor. *The Journal of Chemical Physics*, v. 99, p. 16646-16654, 1995.
- ¹⁶ ZHU, J. *et al.* Graphitic carbon nitride: synthesis, properties, and applications in catalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 6, p. 16449-16465, 2014.
- ¹⁷ CHEN, J. *et al.* In-situ reduction synthesis of nano-sized Cu₂O particles modifying g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 152, p. 335-341, 2014.
- ¹⁸ WANG, W. *et al.* g-C₃N₄ quantum dots: direct synthesis, upconversion properties and photocatalytic application. *Chemical Communications*, v. 50, p. 10148-10150, 2014.
- ¹⁹ JIN, Z. *et al.* Synthesis high specific surface area nanotube g-C₃N₄ with two-step condensation treatment of melamine to enhance photocatalysis properties. *RSC Advances*, v. 5, p. 4026-4029, 2015.
- ²⁰ ANSARI, M. S. *et al.* 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*, v. 121, p. 90-105, 2017.
- ²¹ XU, Q. *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic H₂-generation activity of carbon/g-C₃N₄ nanocomposites prepared by two-step thermal treatment. *Dalton Transactions*, v. 46, p. 10611-10619, 2017.
- ²² ZALESKA-MEDYNSKA, A. *et al.* Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 229, p. 80-107, 2016.

-
- ²³ SRINOI, P. *et al.* Bimetallic Nanoparticles: Enhanced Magnetic and Optical Properties for Emerging Biological Applications. **Applied Sciences**, v. 8, p. 1106-1138, 2018.
- ²⁴ DE SÁ, I. F. Fotofixação de nitrogênio a amônia a partir de catalisadores heterogêneos. 2019. **Dissertação de Mestrado**. Porto Alegre, Maio de 2019.
- ²⁵ ONG, W. J. *et al.* Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability? **Chemical Reviews**, v. 116, p. 7159-7329, 2016.
- ²⁶ MORENO, F. J.; SANZ, M. L. Gas chromatographic analysis of food bioactive oligosaccharides. *In*: SORIA, A. C.; RODRÍGUEZ-SANCHEZ, S.; SANZ, J.; MARTÍNEZ-CASTRO, I. **Food Oligosaccharides: Production, Analysis and Bioactivity**. First Edition. John Wiley & Sons, Ltd. 2014. 20. 3170-398.
- ²⁷ XIAO, W. J. *et al.* Aqueous-phase Fischer-Tropsch synthesis with a ruthenium nanocluster catalyst. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, p. 746-749, 2008.