

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Produção de compostos aromatizantes através
de tecnologias verdes***

Dissertação de Mestrado

de

Joana Carvalho Lopes

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado no

Laboratório de Processos de Separação e Reação - Laboratório de Catálise e Materiais



LABORATÓRIO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO E REACÇÃO
LABORATÓRIO DE CATALISE E MATERIAIS

Orientadora:

Doutora Cláudia Gomes Silva

Co-Orientadores:

Professor Joaquim Luís Faria

Doutora Maria José Sampaio



Departamento de Engenharia Química

Julho de 2018

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer à minha orientadora Doutora Cláudia Gomes Silva pela sua orientação e pela confiança depositada em mim. Obrigada por me ter dado a oportunidade de desenvolver este trabalho científico e por ter despertado em mim o gosto pela investigação.

À Doutora Maria José Sampaio pela sua disponibilidade e preocupação constante. A sua experiência e os seus conhecimentos foram uma mais valia para o meu trabalho.

Ao Professor Doutor Joaquim Luís Faria pela sua partilha de conhecimentos e pela sua orientação.

Agradeço ao laboratório associado LSRE-LCM, em especial ao diretor do LCM, Professor Doutor José Luís Figueiredo, por disponibilizar os recursos técnicos para a realização deste trabalho.

Ao diretor do CEMUP, Doutor Carlos Sá, por disponibilizar as instalações para a caracterização de materiais.

A todos os meus colegas de laboratório que sempre estiveram disponíveis para tudo, em especial à Raquel e ao André, por estarem sempre disponíveis para ajudar e por me terem dado apoio em todos os momentos.

Aos meus pais e à minha irmã por me apoiarem incondicionalmente ao longo do curso, por estarem presentes em todas as etapas da minha vida, sem eles nada disto seria possível. Ao meu namorado por estar sempre disponível para me ouvir e para me apoiar.

Este trabalho foi financiado por: Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P.

Resumo

A fotocatalise heterogénea tem sido alvo de grande interesse científico e tecnológico, destacando-se recentemente na sua aplicação na síntese seletiva de compostos orgânicos de alto valor acrescentado. Neste trabalho foi estudada a síntese fotocatalítica de aldeídos aromáticos, compostos amplamente utilizados como aromatizantes na indústria alimentar, farmacêutica e cosmética, a partir dos respetivos álcoois, utilizando como fotocatalisadores materiais estruturados à base de $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Sintetizou-se nitreto de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{CN}$) a partir da decomposição térmica da dicianodiamina, tendo-se obtido um material bastante compacto, constituído por folhas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ agregadas entre si, e com baixa área superficial. A exfoliação deste material foi realizada através de um pós-tratamento térmico ao $g\text{CN}$ ($g\text{CN}_T$), resultando na separação das folhas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e, conseqüentemente, num aumento da área superficial.

O desempenho fotocatalítico deste material foi avaliado na oxidação seletiva de diferentes álcoois aromáticos nos respetivos aldeídos, nomeadamente anisalaldeído(AAD), benzaldeído (BAD), tolualdeído (TAD), vanilina (VAD) e piperonal (PAD). Foram utilizados LEDs UV como fontes de radiação. O processo fotocatalítico de síntese de AAD demonstrou ser o mais eficiente, tendo-se atingido a sua produção com um rendimento e seletividade superiores a 99%. Simultaneamente à síntese dos aldeídos ocorre a produção de peróxido de hidrogénio.

De modo a aumentar a eficiência na síntese fotocatalítica do AAD utilizou-se ainda como fotocatalisador uma suspensão aquosa coloidal de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, obtida a partir de um tratamento por ultrassons de $g\text{CN}_T$ ($g\text{CN}_{TS}$). Verificou-se que com apenas 0,2 g/L de catalisador (contrastando com 1 g/L, no caso de $g\text{CN}_T$) é possível sintetizar AAD com seletividade elevada.

Por fim, de modo a otimizar o processo e eliminar a etapa de filtração do catalisador, foram testados dois sistemas de produção em contínuo de AAD, um deles com o catalisador $g\text{CN}_{TS}$ imobilizado em anéis de vidro e um outro num monólito de acetato de celulose (CAM).

Abstract

Heterogeneous photocatalysis has been attracting scientific and technological interest, with a special attention in its application in the selective synthesis of organic compounds with high added value. In this work, the photocatalytic synthesis of aromatic aldehydes from the respective alcohols was studied using structured materials based on g-C₃N₄ as photocatalysts. This class of chemicals are amply used as flavoring agents in food, pharmaceutical and cosmetic industries.

Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄, gCN) was synthesized by thermal decomposition of dicyandiamide. A very compact material, constituted by aggregated g-C₃N₄ sheets and a very low surface area was obtained. Exfoliation of gCN was accomplished by thermally post-treating gCN, which resulted in the separation of g-C₃N₄ layers, and therefore, to an increase in the surface area of the resulting material (gCN_T).

The photocatalytic performance of gCN_T was evaluated on the selective oxidation of different aromatic alcohols into the corresponding aldehydes: anisaldehyde (AAD), benzaldehyde (BAD), tolualdehyde (TAD), vanillin (VAD) and piperonal (PAD). UV-LEDs were used as radiation source. The photocatalytic synthesis of AAD revealed greater efficiency, with selectivity and yield reaching values higher than 99%. Simultaneous to the formation of aldehydes is observed the formation of hydrogen peroxide.

In order to increase the efficiency in photocatalytic synthesis, an aqueous colloidal suspension of g-C₃N₄ was used, which resulted from an ultrasound treatment to gCN_T (gCN_{Ts}). The synthesis of AAD with high selectivity was achieved using a catalyst load of merely 0,2 g/L (contrasting with 1 g/L in the case of gCN_T).

Finally, to optimize the process and eliminate the catalyst filtration step, two systems for the continuous production of AAD were developed, one using gCN_{Ts} immobilized on glass rings and another on a cellulose acetate monolith (CAM).

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto e FEUP, 02 de julho de 2018

Joana Carvalho Lopes

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte	3
2.1	Fotocatálise heterogénea	3
2.2	Semicondutores fotocatalíticos	4
2.3	Síntese de aldeídos	7
2.4	Sistema reacional com catalisador imobilizado	9
3	Materiais e Métodos	11
3.1	Reagentes	11
3.2	Síntese de catalisadores	11
3.3	Imobilização do catalisador	12
3.4	Caracterização do catalisador	13
3.5	Sistema reacional	14
3.6	Técnicas de análise	15
3.6.1	Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	15
3.6.2	Determinação de peróxido de hidrogénio (H ₂ O ₂)	16
4	Resultados.....	17
4.1	Caracterização do catalisador	17
4.1.1	Análise morfológica por SEM	17
4.1.2	Análise dos materiais por DRUV-Vis.....	18
4.1.3	Fotoluminescência (PL)	20
4.1.4	Isotérmicas de Adsorção- Dessorção de N ₂	21
4.1.5	Espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR)	22
4.2	Síntese fotocatalítica de aldeídos.....	23
4.2.1	Síntese de anisaldeído com diferentes catalisadores.....	23

4.2.2	Síntese de aldeídos utilizando g-C ₃ N ₄ exfoliado (gCN _T)	27
4.2.3	Síntese AAD utilizando suspensão de gCN _T exfoliado (gCN _{T5})	29
4.2.4	Síntese de anisaldeído com catalisador imobilizado em sistema contínuo	32
5	Conclusões	35
6	Avaliação do trabalho realizado.....	37
6.1	Outros Trabalhos Realizados.....	37
6.2	Trabalho Futuro	37
Anexo 1 Influência do LED na síntese do AA		43
Anexo 2-Espectros UV-Vis dos álcoois aromáticos.....		44
Anexo 3 Formação de H₂O₂		45

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Representação esquemática do mecanismo de fotocatalise.</i>	<i>4</i>
<i>Figura 2 - Estrutura do g-C₃N₄.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 3-Representação esquemática do processo de exfoliação do g-C₃N₄.</i>	<i>6</i>
<i>Figura 4-Amostra de gCN_T (a), gCN (b) e gCN_{TS} (c).</i>	<i>12</i>
<i>Figura 5-Amostra de anéis de vidro (a) e do monólito de acetato de celulose (b).</i>	<i>13</i>
<i>Figura 6 - Representação esquemática do sistema reacional em descontínuo.</i>	<i>14</i>
<i>Figura 7 - Representação esquemática do sistema reacional em contínuo preenchido com anéis de vidro.</i>	<i>15</i>
<i>Figura 8-Imagens de SEM de gCN (a), gCN_T (b) e TiO₂ (c).</i>	<i>17</i>
<i>Figura 9- Imagens de SEM dos anéis de vidro (a e b) e dos monólitos de acetato de celulose (c e d) revestidos com a suspensão de gCN_{TS}.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 10- Espectro DR UV-VIS (a) e Tauc-plot (b) de gCN, gCN_T e o TiO₂.</i>	<i>19</i>
<i>Figura 11- Espectro DR UV-Vis da CN_{TS}.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 12 - Espectro de fotoluminescência dos catalisadores preparados.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 13- Efeito de Tyndall na suspensão de gCN_{TS}.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 14- Isotérmicas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K de gCN (a) e de gCN_T (b).</i>	<i>22</i>
<i>Figura 15-Espectro FTIR-ATR do precursor (dicianodiamida), gCN e gCN_T.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 16- Efeito da presença de oxigénio na síntese do AAD utilizando como catalisador o TiO₂ ([AA]₀=0,5 mM).</i>	<i>24</i>
<i>Figura 17- Efeito da presença de oxigénio na síntese do AAD utilizando como catalisadores gCN (a) e gCN_T (b) ([AA]₀=0,5 mM).</i>	<i>25</i>
<i>Figura 18 - C, S e η quando o rendimento do anisaldeído é máximo (-●-) para os diferentes materiais na presença de argon (a). Resultados de C, S e η com diferentes catalisadores ao fim de 4 horas de reação na presença de ar (b).</i>	<i>25</i>
<i>Figura 19- Efeito do LED na síntese do anisaldeído utilizando como catalisador o gCN_T (a) e gCN (b) ([AA]₀=0,5 mM).</i>	<i>26</i>
<i>Figura 20 - Conversão dos álcoois (a) e evolução da concentração de BAD, AAD, TAD, PAD e VAD (b) em 4 horas de reação ([Álcoois]₀=1,5 mM).</i>	<i>27</i>
<i>Figura 21 - C(%), S(%), η(%) na síntese de AAD, BAD, TAD, VAD, PAD quando o rendimento é máximo (-●-)([Álcoois]₀=1,5 mM)</i>	<i>28</i>
<i>Figura 22- Formação de H₂O₂ ao longo da reação de síntese de aldeídos ([Álcoois]₀=1,5 mM).</i>	<i>29</i>

Figura 23 - Efeito da carga de catalisador na síntese de anisaldeído durante 4 horas ($[AA]_0=1,5\text{ mM}$). 30

Figura 24 - Efeito da concentração de AA na síntese de AAD. 31

Figura 25-Síntese fotocatalítica de AAD utilizando um reator com anéis de vidro (a) e com um monólito de acetato de celulose (b), revestidos com gCN_{T_s} , durante 24 horas. 32

Figura 26- C, S, η (%) na síntese de AAD utilizando anéis de vidro e CAM, durante 24 horas..... 33

Figura 27-Efeito do LED na C (%), η (%), S(%) na síntese do AAD utilizando como catalisador o gCN_T ao final de 20 min de reação..... 43

Figura 28 - Espectro UV-Vis do AA, BA, TA, VA, PA e do LED utilizado na síntese fotocatalítica. 44

Figura 29 - Reta de calibração do H_2O_2 45

Figura 30 - Formação de H_2O_2 ao longo da reação de síntese de AAD, com variação de carga de catalisador, durante 4 horas 45

Figura 31 - Formação de H_2O_2 ao longo da reação de síntese de AAD, com variação da concentração de AA, durante 4 horas..... 45

Lista de Tabelas

Tabela 1- Exemplos de trabalhos publicados da síntese fotocatalítica do BAD, AAD, VAD, PAD.8

Notação e Glossário

C	Conversão	%
S	Seletividade	%

Letras gregas

η	Rendimento
λ	Comprimento de onda

Lista de Siglas

AA	Álcool anísico
AAD	Anisaldeído
BA	Álcool benzílico
BAD	Benzaldeído
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CAM	Monólitos de acetato de celulose
E_g	Gradiente de potencial
g-C ₃ N ₄	Nitreto de carbono grafítico
gCN	Nitreto de carbono grafítico “bulk”
gCN _T	Nitreto de carbono grafítico exfoliado
gCN _{TS}	Suspensão de nitreto de carbono grafítico exfoliado
LED	Díodo emissor de luz (“ <i>Light Emitting Diode</i> ”)
PA	Álcool piperonílico
PAD	Piperonal
TA	Álcool p-toluil
TAD	Tolualdeído
TiO ₂	Dióxido de titânio
US	Ultrassons
UV	Ultravioleta
VA	Álcool vanílico
Vis	Visível

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Os aldeídos são compostos que apresentam elevado valor acrescentado e uma elevada aplicabilidade em diversas áreas, entre elas, farmacêutica, alimentar e química. No entanto, atualmente a síntese industrial convencional exige geralmente condições extremas de reação, isto é, a presença de oxidantes ou redutores fortes, a utilização de catalisadores metálicos e solventes orgânicos, aumentando os custos do processo de síntese e por consequência a produção de resíduos/efluentes tóxicos requerendo, portanto, tratamentos adicionais. Deste modo, a implementação de uma tecnologia para uma síntese “verde” de compostos orgânicos é um dos grandes desafios, tanto para a ciência como para a indústria.

A fotocatalise heterogénea é uma área de investigação muito ativa no que respeita à conversão e mineralização de uma grande variedade de poluentes orgânicos presentes em águas residuais. Adicionalmente, esta tecnologia é também bastante aplicada na redução de carbono [1-3], produção de hidrogénio [4, 5], entre outros [6]. Atualmente, a síntese seletiva de compostos orgânicos por via fotocatalítica tem vindo a apresentar resultados bastante promissores. Algumas das vantagens desta tecnologia é a sua capacidade de operar em condições moderadas de temperatura e pressão, e a utilização de água como solvente.

Os semicondutores óticos geralmente utilizados como fotocatalisadores consistem em óxidos metálicos (como TiO_2 e ZnO). Estes materiais destacam-se como fotocatalisadores de eleição uma vez que apresentam elevado poder oxidante, baixo custo, não-toxicidade e insolubilidade sob a maioria das condições. A sua maior limitação reside na necessidade de aplicação de fontes de radiação altamente energéticas na gama do ultravioleta (UV).

Por sua vez, os materiais estruturados à base de nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) têm vindo a revelar uma eficiência elevada em diversas aplicações fotocatalíticas, devido ao gradiente de potencial do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (2.7 eV) ser menor quando comparado com o dos óxidos metálicos como o TiO_2 e ZnO ($\sim 3.2 \pm 1.0$ eV). A sua preparação fácil a partir de precursores de baixo custo e, por fim, a sua estabilidade térmica e química conferem a este material propriedades bastante interessantes como fotocatalisador para a síntese de compostos aromatizantes com elevado valor acrescentado.

Este projeto de investigação centra-se no desenvolvimento de materiais estruturados à base de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e na sua aplicação para a síntese de compostos aromatizantes. A estratégia usada consiste na otimização no processo de síntese de aldeídos a partir dos álcoois correspondentes,

utilizando os fotocatalisadores desenvolvidos, sob condições moderadas de reação e usando fontes de radiação com elevada capacidade energética e de baixo custo.

1.2 Organização da Tese

A tese está dividida em 5 capítulos. No capítulo 1, a Introdução, é feito o enquadramento do tema proposto. O contexto e estado de arte constituem o capítulo 2, onde são abordados temas como a fotocatalise heterogênea, o desenvolvimento do catalisador $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e a sua aplicação na síntese de aldeídos. Adicionalmente, é feita uma comparação entre os sistemas de reação descontínuos e em contínuo. Por fim, é feita uma pequena abordagem relativamente a sistemas com imobilização de catalisador em suportes de vidro.

No terceiro capítulo são descritos os materiais e as metodologias utilizadas no decurso do trabalho.

Os resultados são apresentados e discutidos no capítulo 4 onde também são avaliados os parâmetros operacionais tais como: efeito do gás saturado durante a reação foto-assistida, carga de catalisador, influência do tipo de radiação, concentração inicial e natureza do substrato. Por fim, é avaliada a eficiência do catalisador imobilizado em diferentes suportes, operando em modo contínuo.

No último capítulo, são apresentadas as principais conclusões do trabalho desenvolvido.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Fotocatálise heterogénea

A fotocatalise heterogénea baseada no uso de semicondutores foto-ativos, tem vindo a ganhar grande interesse tanto por parte da comunidade científica como industrial, nomeadamente na área da remediação ambiental (purificação/desinfestação da água/ar), construção e arquitetura, geração de energia e síntese de compostos com elevado valor acrescentado. Esta tecnologia apresenta vantagens, como a possibilidade de se realizar a pressão atmosférica e a temperatura ambiente, com a bonificação adicional de requerer luz solar, uma fonte de energia inesgotável e limpa [7-9].

O processo fotocatalítico pode ser descrito por 5 passos distintos desde o seio da solução até à superfície do semicondutor fotossensível [10]:

1. Difusão dos reagentes da fase líquida para a superfície;
2. Adsorção de pelo menos um dos reagentes;
3. Reação na fase adsorvida;
4. Dessorção dos produtos;
5. Remoção dos produtos da região da interfase.

Em geral, o processo fotocatalítico ocorre no passo 3, sendo, portanto, a forma como o catalisador é excitado que o distingue da catálise convencional.

Nos processos fotocatalíticos em fase heterógena existe uma banda eletrónica preenchida com menor energia e a uma banda eletrónica livre de maior energia, designadas respetivamente como banda de valência (BV) e banda de condução (BC), as quais se encontram separadas por gradiente de potencial (*band-gap*).

Resumidamente, um material semicondutor após a absorção de um fóton de energia igual ou superior ao seu gradiente de potencial incorre num processo de transferência eletrónica da BV para BC, resultando a formação de um buraco na BV (h^+).

Nos semicondutores, uma parte desses eletrões excitados e dos buracos fotogerados difundem-se para a superfície do catalisador, iniciando uma sequência de reações químicas de oxidação-redução, tal como se encontra representado na Figura 1.

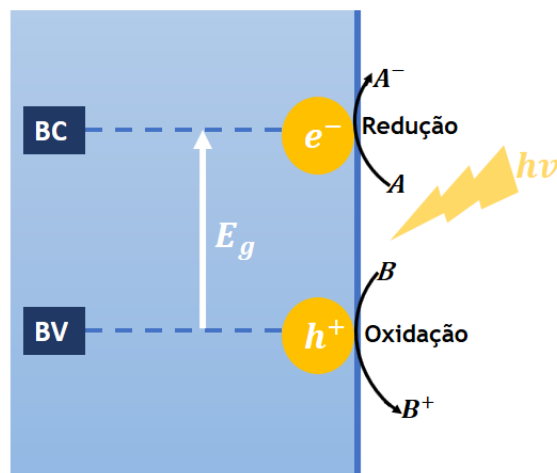


Figura 1 - Representação esquemática do mecanismo de fotocatalise.

Os buracos funcionam como agentes oxidantes gerando sobretudo radicais hidroxilo (HO^\bullet) e radicais catião (do substrato), enquanto na banda de condução o elétron excitado funciona como agente redutor gerando o radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet -}$) [11].

2.2 Semicondutores fotocatalíticos

Nas últimas décadas, foram sintetizados vários semicondutores como o TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , CdS , BiVO_4 , Ta_3N_5 , TaON , Ag_3PO_4 . As suas nanoestruturas foram amplamente estudadas e utilizadas como fotocatalisadores para aproveitar diretamente a energia solar em diferentes reações redox [12-15]. O TiO_2 é considerado o semicondutor de eleição quando se trata de aplicações fotocatalíticas [6].

Em 1972, Fujishima e Honda [16] abriram um novo rumo no campo da fotocatalise. No seu trabalho descrevem a oxidação da água na presença de TiO_2 em suspensão numa célula fotoeletroquímica formado oxigénio e hidrogénio. A partir dessa época, o TiO_2 passou a ser um foco de interesse tanto para a indústria como a nível académico, tendo vindo a crescer exponencialmente devido à sua estabilidade química, não toxicidade e baixo custo. No entanto, este semicondutor apresenta um gradiente de potencial elevado (~ 3.2 eV) limitando a sua utilização à região ultravioleta do espectro eletromagnético. Diferentes trabalhos referidos na literatura [6, 17] visam aumentar a sua performance à custa da impregnação com metais nobres, preparação de materiais compósitos contendo materiais de carbono, e dopagem com diferentes elementos (B, N e S) [17], entre outros.

O nitreto de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), apesar de ser conhecido desde o século XIX, apenas começou a ser utilizado no campo da fotocatalise recentemente. Este material, um polímero com propriedades fotocatalíticas tornou-se um material com elevado interesse para diversas aplicações científicas, nomeadamente em adsorção, síntese de compostos orgânicos, degradação fotocatalítica de poluentes, reações de redução de oxigénio, baterias de iões de lítio, entre outros [18-22]. Devido ao seu gradiente de potencial (2.7 eV) pode ser foto-excitado usando luz visível até aos 460 nm. As posições relativas da banda de valência e de condução, tornam este material apropriado para a sínteses orgânicas seletivas pela via fotocatalítica [23].

Para além disto, no $g\text{-C}_3\text{N}_4$ as camadas grafíticas mantêm-se empilhadas e juntas à custa de forças de Van der Waals, favorecendo uma resistência elevada a meios ácidos e básicos e uma insolubilidade perante um grande número de solventes comuns como o etanol, água, tolueno e éter dietílico.

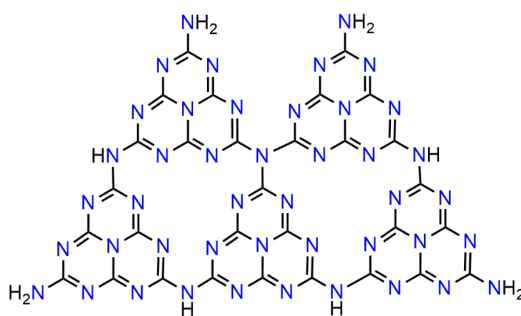


Figura 2 - Estrutura do $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Contudo, a sua eficiência fotocatalítica é muitas vezes baixa, devido à sua baixa área superficial, reduzida absorção na zona do visível, formação de defeitos no limite do grão, que resultam numa recombinação rápida de pares carregados e^-/h^+ , logo na escassa mobilidade destas quando carga comparado com outros metais e óxidos.

Por este motivo, a sua modificação através de tratamentos térmicos, mecânicos e químicos, ou através da dopagem com metais, não metais, materiais de carbono e outros semicondutores, proporciona uma melhoria das suas propriedades óticas, um aumento da área superficial e da separação de carga, levando um melhoria na cinética de reação bastante significativa [11].

As nanopartículas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ apresentam uma elevada estabilidade a condições ambientais e podem ser sintetizadas através da polimerização térmica de diferentes precursores como a ureia, tioureia, ciamida, dicianodiamina ou melamina, podendo posteriormente assumir uma estrutura com cadeias 3D, 2D e 1D.

As partículas agregadas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ têm baixa área superficial específica, cerca de $4\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, que pode ser aumentada para uma área de aproximadamente $87\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ após uma exfoliação térmica a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Após um tratamento químico com modificação ácida consegue-se um aumento para $17\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Finalmente, também é possível aumentar a área através de um tratamento mecânico [24].

Grandes esforços têm sido feitos para desenvolver folhas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ultrafinas, uma vez que estas apresentam melhor performance em aplicações catalíticas por via da sua elevada área superficial que facilita o acesso aos centros ativos do catalisador, comparativamente ao $g\text{-C}_3\text{N}_4$ agregado.

Comparativamente às estratégias usadas para outros materiais bidimensionais (2D) em camadas, como o caso do grafeno e do MoS_2 , a exfoliação térmica tem elevado potencial para a preparação do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ em folhas, principalmente a exfoliação em fase líquida. Até à data, existem vários estudos em que se utilizam solventes orgânicos, como o isopropanol [25] e o 1,3-butanediol [26]. No entanto, estes solventes orgânicos dificilmente podem ser considerados ambientalmente benignos, resultando por vezes em soluções instáveis onde as partículas acabam por se agregar e depositar [27].

Na suspensão do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ em folhas ultrafinas, em meio aquoso (solvente amigo do ambiente) obtém-se sistemas particulados estáveis às condições ambientais. Estas partículas com tamanhos compreendidos entre os 70 e os 160 nm, desagregadas em folhas ultrafinas conferem ao material melhores características fotocatalíticas, o que que normalmente é acompanhado por um aumento da fotoluminescência [28].

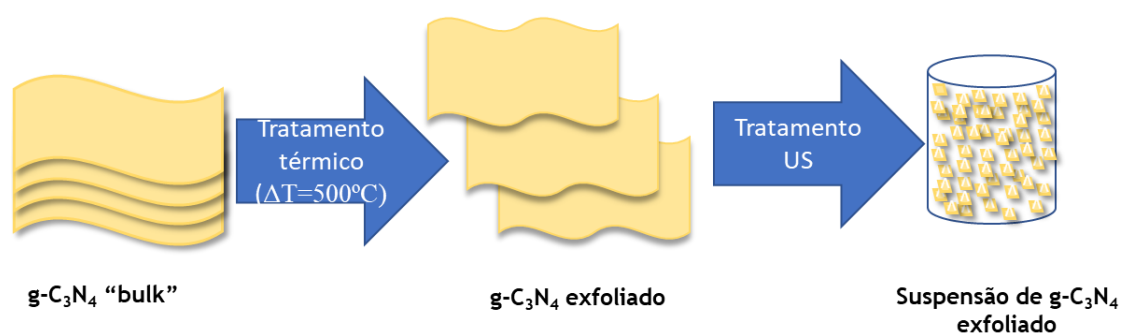


Figura 3-Representação esquemática do processo de exfoliação do $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

2.3 Síntese de aldeídos

A síntese de compostos orgânicos tem uma elevada importância para a indústria, principalmente quando se refere à produção de aldeídos, uma vez que estes compostos apresentam um elevado valor acrescentado, estando presentes em aditivos alimentares, na indústria farmacêutica e cosmética. São um elemento imprescindível na indústria química.

A foto-oxidação aeróbia de álcoois aos respetivos aldeídos é uma transformação química muito importante a nível industrial. Destaca-se a síntese de aldeídos como o benzaldeído, o anisaldeído, a vanilina, o piperonal e o tolualdeído [23]. Todos eles exibem uma fragância ou sabor distinto e característico, como por exemplo a amêndoa, o anis, ou a baunilha, não fossem eles utilizados como aromas em perfumes, produtos cosméticos ou em alimentos. Industrialmente, correspondem a compostos que são muitas vezes utilizados como precursores de outros compostos aromáticos.

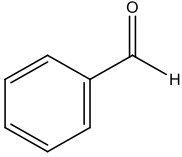
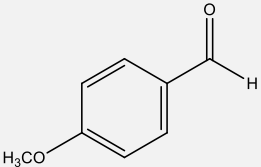
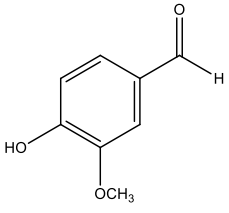
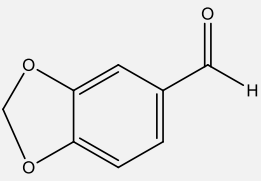
A síntese dos aldeídos aromáticos é feita essencialmente recorrendo a técnicas não amigas do ambiente, onde são utilizados compostos ricos em metais pesados ou agentes oxidantes tóxicos. Além disso os processos têm baixa seletividade. Quando utilizados em grandes quantidades, não só acresce ao preço do processo, como aumenta o custo do tratamento.

Por exemplo, no processo tradicional de síntese de anisaldeído que resulta da oxidação do metoxitolueno utiliza-se dióxido de manganês. A extração da vanilina a partir do guaiacol (de origem petroquímica) resulta num produto vendido a um preço muito superior ao do produto natural. A preparação do piperonal por oxidação do isosafrol com dicromato de potássio e ácido sulfúrico, corresponde a um processo com um grande impacto ambiental.

Muitos destes compostos podem ser extraídos da sua fonte natural, como por exemplo o óleo de anis no caso do anisaldeído, ou a partir do eugenol no caso da vanilina, mas são processos que não são economicamente viáveis. Assim, o desenvolvimento de processos com oxidantes limpos e estáveis, usando fotocatalisadores representa grandes vantagens tanto a nível ambiental como económico [29].

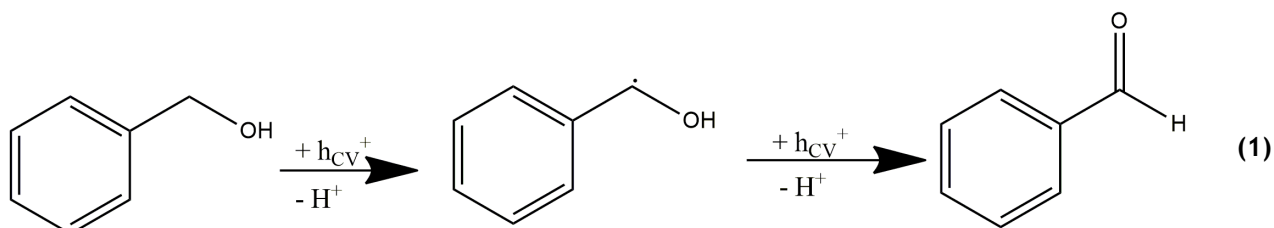
Foram desenvolvidos vários estudos ao longo do tempo para a síntese de aldeídos aromáticos, usando diferentes catalisadores e condições reacionais. Na tabela seguinte encontram-se coligidos alguns desses estudos.

Tabela 1- Exemplos de trabalhos publicados da síntese fotocatalítica do BAD, AAD, VAD, PAD.

Aldeído	Catalisador	Fase gasosa	Condições de radiação	Tempo de reação	C (%)	S(%)	Ref.
 BAD	g-C ₃ N ₄	O ₂	UV LED	9h	36.3	>99	[30]
	TiO ₂	O ₂	UV LED	4h	15	23	[23]
	Ru/ g-C ₃ N ₄	O ₂	UV LED	4h	73	72	[31]
 AAD	TiO ₂	O ₂	UV LED	3h	58	72	[32]
	C ₃ N ₄	O ₂	UV LED	4h	48	80	[23]
 VAD	TiO ₂	Ar	UV LED	30 min	17	16	[33]
	5% N-CNT/ZnO	Árgon	UV LED	20 min	15	27	[34]
 PAD	TiO ₂	O ₂	UV LED	4h	12	21	[23]
	C ₃ N ₄	O ₂	UV LED	4h	27	18	[23]

O esquema reacional da formação do benzaldeído por via fotocatalítica a partir do correspondente álcool encontra-se na reação (1). A oxidação fotocatalítica do álcool aromático em meio aquoso, ocorre pela adsorção da molécula na superfície do semicondutor, seguido pela reação com o buraco foto gerado e subsequente desprotonação para formar um radical-catião. De seguida, ocorre uma segunda transferência de eletrão do radical catião para o catalisador

com a produção do aldeído. Na presença de oxigénio pode ocorrer a formação de peróxido de hidrogénio (2); na ausência pode formar-se hidrogénio (3).



2.4 Sistema reacional com catalisador imobilizado

Hoje em dia, existe uma vasta gama de sistemas reacionais que se adaptam ao objetivo de produção. Entre eles existe o sistema descontínuo, o qual é utilizado em alguns processos industriais, uma vez que apresenta conversões elevadas para longos períodos de tempo. A desvantagem é que existe uma grande variabilidade de lote para lote de acordo com os produtos resultantes.

Normalmente esta abordagem é usada em operações de pequena escala, para testar novos processos que ainda não estão muito desenvolvidos. Para processos que envolvem produtos caros e processos em que é difícil proceder à conversão seletiva, opta-se por operações em contínuo.

Nos sistemas contínuos a reação dá-se em estado estacionário com um fluxo contínuo de reagentes e produtos. A alimentação assume uma composição uniforme ao longo do reator e a corrente de saída tem uma composição constante definida pela composição no interior do reator.

A separação e a purificação do produto final são sempre um passo importante para um processo industrial. Deste modo, o desenvolvimento de mecanismos de separação dos produtos secundários de reação e do catalisador requerem atenção, quando se pretende implementar um sistema reacional em contínuo.

Nos casos convencionais, a separação dos produtos pode ser feita através de destilação, de recristalização ou de extração por solventes. No entanto, as condições de operação destes

métodos não são compatíveis com as condições que normalmente se devem adotar num processo fotocatalítico.

A separação do catalisador pode ser feita através da sua imobilização sobre um material que pode ser alterado por processos físico-químicos. Um método de deposição consiste na impregnação em superfícies, como exemplo impregnação sobre uma estrutura polimérica cerâmica [35], nanofibras de poliacritolnitrilo (PAN) [36], anéis de vidro [37], entre outras. Outra solução, vastamente estudada e implementada é a utilização de membranas, como o caso da pervaporação [38].

3 Materiais e Métodos

3.1 Reagentes

O precursor dicianodiamina (99%, Sigma-Aldrich) foi utilizado na síntese do g-C₃N₄.

Diferentes substratos foram utilizados na síntese de aldeídos incluído, o álcool benzílico (BA, C₇H₇OH, >99%, Sigma-Aldrich), o álcool piperonílico (PA, C₈H₈O₃, 98%, Sigma-Aldrich), álcool anísico (AA, C₈H₁₀O₂, 98%, Alfa Aesar), álcool vanílico (VA, C₈H₁₀O₃, >98%, Alfa Aesar) e o álcool *p*-toluil (TA, C₈H₁₀O, 98%, Acros Organics). Para identificação e quantificação dos aldeídos foram usados os respetivos padrões: o benzaldeído (BAD, C₆H₅CHO, >99%, Sigma-Aldrich), piperonal (PAD, C₈H₆O₃, 99%, Sigma-Aldrich), *p*-anisaldeído (AAD, C₈H₈O₂, 98%, Sigma-Aldrich), vanilina (VAD, C₈H₈O₃, 99%, Alfa Aesar) e o *p*-tolualdeído (TAD, C₈H₈O, 97%, Acros Organics).

O ácido fórmico (HCO₂H, 98%, Fluka) e metanol (CH₃OH, 99,6%, VWR) foram utilizados como eluentes durante a análise por cromatografia líquida de alta eficiência. Para a medição de peróxido de hidrogénio (H₂O₂) foram utilizados oxissulfato de titânio (IV) (Ti(SO₄)₄, 98%, Aldrich) e ácido sulfúrico (H₂SO₄, 95-98%, Sigma-Aldrich).

O dióxido de titânio (TiO₂, Aeroxide® P25, Evonik) foi utilizado como referência, uma vez que é o catalisador mais utilizado em processos foto-assistidos.

Foi utilizada como solvente nas reações de síntese fotocatalítica água ultrapura obtida pelo sistema *Direct-Q Milipore*. O 2-propanol (C₃H₈O, Fluka) foi utilizado na limpeza dos anéis de vidro utilizados como suporte para imobilização de catalisador.

3.2 Síntese de catalisadores

O catalisador g-C₃N₄ foi sintetizado através do tratamento térmico de dicianodiamina. Para o efeito, introduziu-se o precursor num cadinho de porcelana fechado, posteriormente colocado numa mufla programada de acordo com os seguintes passos: i) aquecimento a 2 °C/min até aos 450 °C, temperatura esta que foi mantida durante 2 horas; ii) aquecimento a 2 °C/min até 550 °C, mantendo-se esta temperatura por um período de 4 horas; iii) arrefecimento até à temperatura ambiente. Seguiu-se uma etapa de moagem e peneiração, de modo a obter-se partículas sólidas com tamanho uniforme. O material resultante da moagem foi lavado com água ultrapura. De seguida o material foi colocado na estufa a 110 °C para secagem. O material resultante foi classificado como g-C₃N₄ *bulk* (gCN).

Na síntese do g-C₃N₄ exfoliado (gCN_T) foi pesada uma determinada quantidade de gCN para um cadinho de porcelana aberto, tendo o material sido submetido a um tratamento térmico a 550 °C.

Por fim, foi produzida uma suspensão de g-C₃N₄ exfoliado (gCN_{TS}) por ultrassons. Neste processo foi adicionada uma dada quantidade de material em água ultrapura. A suspensão resultante foi submetida a um tratamento por ultrassons (UP400S) utilizando um programa de 0,5 ciclos, com uma amplitude de 60%, durante 50 min. Durante este procedimento o recipiente contendo a suspensão foi colocado num banho de gelo para evitar a evaporação da água. No final a suspensão foi centrifugada durante 15 min, sendo a suspensão coloidal sobrenadante recuperada e designada por gCN_{TS}.

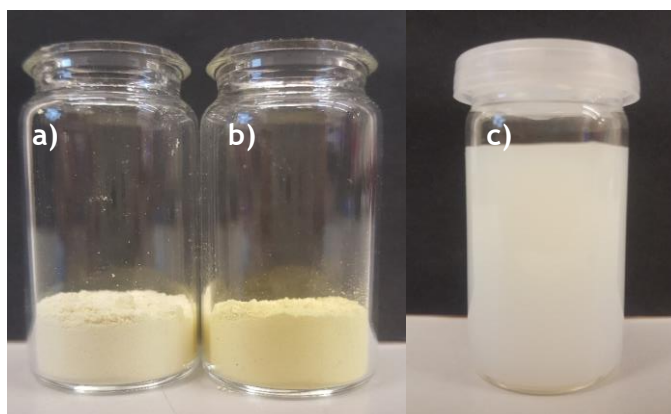


Figura 4-Amostra de gCN_T (a), gCN (b) e gCN_{TS} (c).

3.3 Imobilização do catalisador

No sistema de imobilização de catalisador foram utilizados dois tipos de suportes (Fig. 5): anéis de vidro (3 mm de diâmetro e 3 mm de comprimento) e monólitos de acetato de celulose (CAM) (70 mm de comprimento e 0,1 mm de espessura, com uma estrutura de favo de mel com 9 mm x 9 mm cada canal).

Antes de imobilização foi realizada uma lavagem aos anéis de vidro e aos monólitos. Durante este procedimento os suportes foram introduzidos em água destilada contendo um detergente aniônico (Extran) e submetidos a ultrassons durante 15 min. No caso dos anéis, este processo foi repetido utilizando acetona, e por fim 2-propanol.

Depois de secos, os suportes foram imersos numa solução de álcool polivinílico (PVA) preparada a partir de 2,0 g de álcool polivinílico em 100 mL de água ultrapura sob agitação durante 8 horas a 80 °C.

De seguida os suportes foram revestidos por uma suspensão de gCN_{TS} por *dip-coating*.

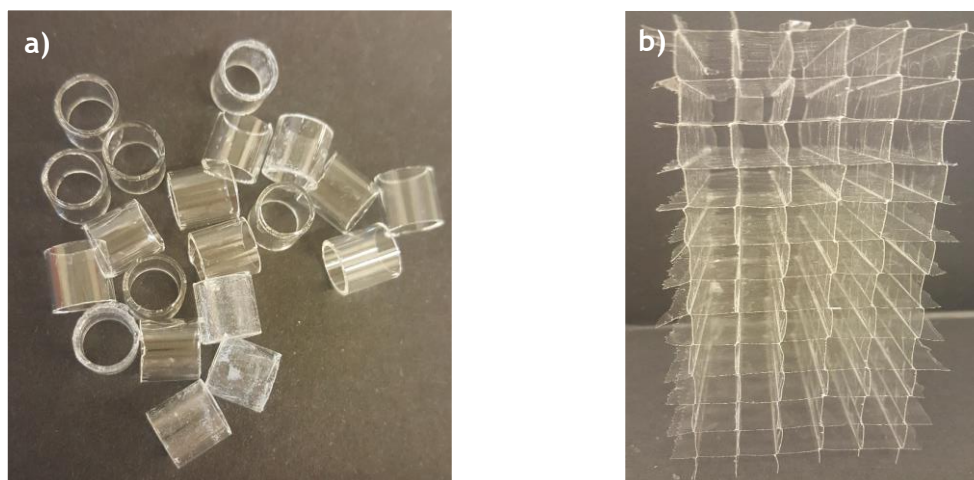


Figura 5-Amostra de anéis de vidro (a) e do monólito de acetato de celulose (b).

3.4 Caracterização do catalisador

A morfologia dos materiais foi determinada por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) utilizando um instrumento FEI Quanta 400 FEG ESEM/EDAX Genesis X4M (15 keV).

Os materiais sintetizados foram caracterizados por espectrofotometria UV-Vis no modo de reflectância difusa (DR UV-Vis) num espectrofotómetro JASCO V-560 equipado com uma esfera integradora (Jasco ISV-469). O gradiente de potencial do respetivo fotocatalisador foi determinado utilizando a absorvância, representada em unidades equivalentes de Kubelka-Munk (KM), representando $(KM \cdot h \cdot \nu)^{1/2}$ vs. E_g (*Tauc plot*).

A área superficial (S_{BET}) foi determinada através das isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K numa gama de pressão relativa entre 0,05 e 0,20, usando o equipamento Quantachrome NOVA 4200e. Os espectros de fotoluminescência (PL) foram obtidos à temperatura ambiente utilizando um espectrofluorímetro JASCO (FP 82000).

A obtenção dos espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada num espectrómetro (JASCO ISV-469) equipado com um acessório MIRacle TM Single Reflection ATR (reflectância total atenuada) equipado com um cristal de ZnSe (PIKE Technologies).

3.5 Sistema reacional

Durante a síntese fotocatalítica de aldeídos aromáticos foram utilizados dois sistemas reacionais, um em modo descontínuo e outro em modo contínuo. O estudo foi realizado sob irradiação de 2 tipos de LEDs, com emissão na zona do visível ($\lambda_{\text{max}} = 417 \text{ nm}$) ou na zona espectral do ultravioleta ($\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$).

No sistema em descontínuo (Fig.6) foi utilizado um reator cilíndrico de vidro com 50 mL de substrato, irradiado externamente por 4 LEDs localizados axialmente em relação ao reator. Foram estudados parâmetros operacionais tais como o tipo e a concentração de substrato, carga de catalisador e gás saturado (ar ou árgon). A concentração inicial dos substratos utilizados (AA, BA, TA, PA, VA) variou entre 0,5 mM ou 1,5 mM. No caso dos materiais gCN e gCN_T a carga de catalisador utilizada foi de 1 g/L. Nas reações utilizando gCN_{T5} a carga de catalisador variou entre 0,05 e 0,7 g/L. As reações foram realizadas durante 4 horas.

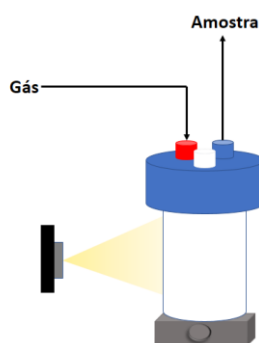


Figura 6 - Representação esquemática do sistema reacional em descontínuo.

Após o estudo dos parâmetros operacionais foi realizado um estudo em modo contínuo (Fig. 7), em que se utilizou um reator cilíndrico (diâmetro = 2,7 cm e comprimento = 7,0 cm), preenchido com 115 anéis de vidro ou com um monólito de CAM. Neste caso o substrato utilizado foi o AA com uma concentração de 0,5 mM, o qual foi bombeado com um caudal constante de 0,70 mL min⁻¹. As reações em modo contínuo foram realizadas durante 24 horas de forma a estudar a estabilidade do catalisador ao longo do tempo.

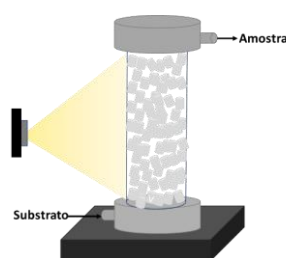


Figura 7 - Representação esquemática do sistema reacional em contínuo preenchido com anéis de vidro.

Em ambos os sistemas reacionais as amostras foram retiradas periodicamente para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC - *High Performance Liquid Chromatography*) de forma a determinar as concentrações do álcool e do respetivo aldeído. Com os valores da concentração foi possível determinar a conversão (C) do álcool, e a seletividade (S) e rendimento (η) de formação de aldeído, utilizando as seguintes equações:

$$C(\%) = \frac{[Alc\acute{o}o]_0 - [Álcool]}{[Alc\acute{o}o]_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta(\%) = \frac{[Aldeído]}{[Álcool]_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$S(\%) = \frac{[Aldeído] - [Álcool]}{[Álcool]_0} \quad (3)$$

3.6 Técnicas de análise

3.6.1 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

As concentrações de álcool e de aldeído foram determinadas utilizando um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu corporation) equipado com um detetor DAD (SPD-M20A). A coluna utilizada foi uma Kinetex™ F5 de 1,7 μm 100Å (100 mm x 2,1 mm). Os eluentes foram bombeados a um caudal de 0,15 mL min⁻¹ e a temperatura do forno mantida a 40 °C. Durante a análise usou-se um método em modo isocrático com uma mistura equilibrada de 0,1 v/v de ácido fórmico:metanol (30:70) durante 15 min. As concentrações dos diferentes álcoois e aldeídos foram determinadas nos seus respetivos comprimentos de onda de absorção máxima.

3.6.2 Determinação de peróxido de hidrogénio (H₂O₂)

Para a determinação de H₂O₂ foi utilizado um método colorimétrico [39], de acordo com o seguinte procedimento: a 300 µL de amostra previamente filtrada, foram adicionados 300 µL de H₂SO₄ e 30 µL oxissulfato de titânio (IV). Uma curva de calibração foi realizada previamente com padrões de H₂O₂ (Anexo 3, Fig. 29). Para a medição das amostras foi utilizado um espectrofotómetro de UV-Vis (JASCO V-560), sendo o valor de absorbância das amostras medida ao comprimento de onda de 405 nm.

4 Resultados

No presente capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a elaboração deste trabalho de investigação.

Na primeira parte é apresentada a caracterização dos catalisadores utilizando diferentes técnicas. A segunda parte foca-se na síntese fotocatalítica de aldeídos em sistema descontínuo e em modo contínuo, utilizando diferentes condições operacionais.

Durante o trabalho experimental os catalisadores utilizados foram, gCN, gCN_T e gCN_{T5}. Utilizou-se ainda TiO₂ comercial (Evonik P25) de forma a comparar a sua eficiência com os restantes materiais em estudo. As suas propriedades físico-químicas, texturais e morfológicas foram avaliadas de modo a entender o comportamento destes materiais na síntese de aldeídos.

4.1 Caracterização do catalisador

4.1.1 Análise morfológica por SEM

Os diferentes materiais estruturados à base de g-C₃N₄ derivam do mesmo material (gCN), no entanto dependendo do tratamento aplicado a sua morfologia é alterada.

O gCN (Fig. 8a) é composto por folhas bastante compactas, formando-se agregados. No caso do material gCN_T (Fig. 8b) o pós-tratamento a 500 °C promove a exfoliação do material, levando simultaneamente à oxidação térmica de camada a camada e a uma separação entre elas. Estas observações encontram-se bem relatadas na literatura [24], havendo estudos que mostram que a oxidação térmica de materiais à base de g-C₃N₄ favorecem a exfoliação, portanto é esperada uma progressiva dissipação e oxidação das pontes de hidrogénio entre as camadas levando à formação de placas mais finas, tal como observado na Fig. 8b. Para efeitos de comparação na Fig. 8c é apresentada a morfologia do TiO₂ comercial (Evonik P25), onde são observadas partículas esféricas na escala dos nanómetros, formando aglomerados de maiores dimensões.

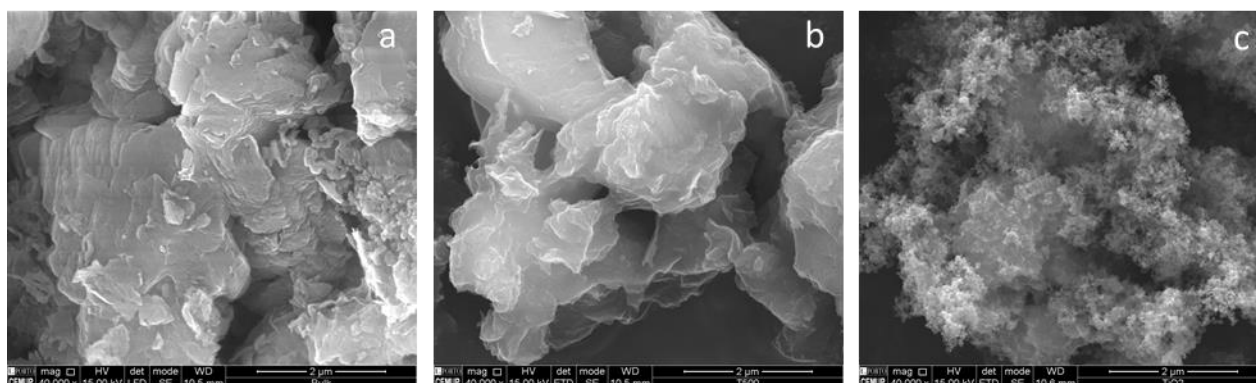


Figura 8-Imagens de SEM de gCN (a), gCN_T (b) e TiO₂ (c).

Na Fig. 9 é apresentada a morfologia do fotocatalisador (gCN_{TS}) imobilizado na superfície dos anéis de vidro e do CAM. As imagens de SEM revelam a existência de uma camada de material bastante homogênea, tanto no caso dos anéis (Fig. 9 a, b) como utilizando CAM como suporte (Fig. 9 c, d). Comparando o material gCN_T em pó com o material depositado nos suportes, pode-se observar algumas diferenças ao nível morfológico. Estas diferenças podem estar relacionadas com a presença de PVA utilizado na preparação das superfícies fotocatalíticas e com o tratamento por ultrassons que o material gCN_T sofreu.

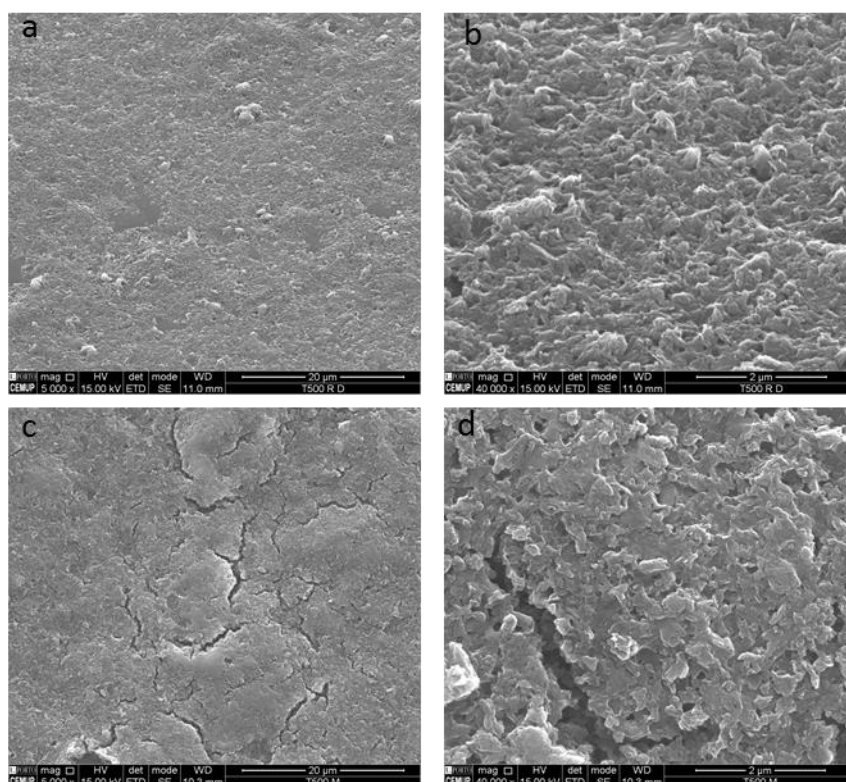


Figura 9- Imagens de SEM dos anéis de vidro (a e b) e dos monólitos de acetato de celulose (c e d) revestidos com a suspensão de gCN_{TS} .

4.1.2 Análise dos materiais por DRUV-Vis

Os espectros de DRUV-Vis dos diferentes materiais foram obtidos por forma a avaliar as suas propriedades óticas. A partir desta técnica foi também possível determinar os gradientes de potencial dos diferentes materiais através dos respetivos gráficos de $Tauc$. Esta é uma das técnicas de caracterização mais relevantes no que toca à caracterização de materiais utilizados em aplicações fotocatalíticas, pois permite avaliar a gama de absorção de radiação por parte dos fotocatalisadores bem como determinar propriedades eletrónicas.

Na Fig. 10a estão representados os espectros DRUV-Vis dos materiais à base de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, assim como o espectro de absorção do TiO_2 para comparação. No caso do TiO_2 pode-se observar a banda de absorção característica na zona do UV (até aproximadamente 400 nm). Nos materiais, $g\text{CN}$ e $g\text{CN}_{\text{T}}$, observa-se um deslocamento para a zona do vermelho, ou seja, um deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda na gama do visível. A partir dos espectros de DRUV-Vis estimou-se o gradiente de potencial dos materiais através dos gráficos de *Tauc* (Fig. 10b), utilizando as medidas de absorção dos materiais em unidades equivalentes de Kubelka-Munk (*KM*), e representando $(KM \cdot h \cdot \nu)^{1/2}$ vs E_g , onde h corresponde à constante de Planck e ν representa a frequência de um fóton. Os valores de gradiente de potencial determinados por este método foram 2,73 e 2,68 eV, para o $g\text{CN}_{\text{T}}$ e $g\text{CN}$, respetivamente.

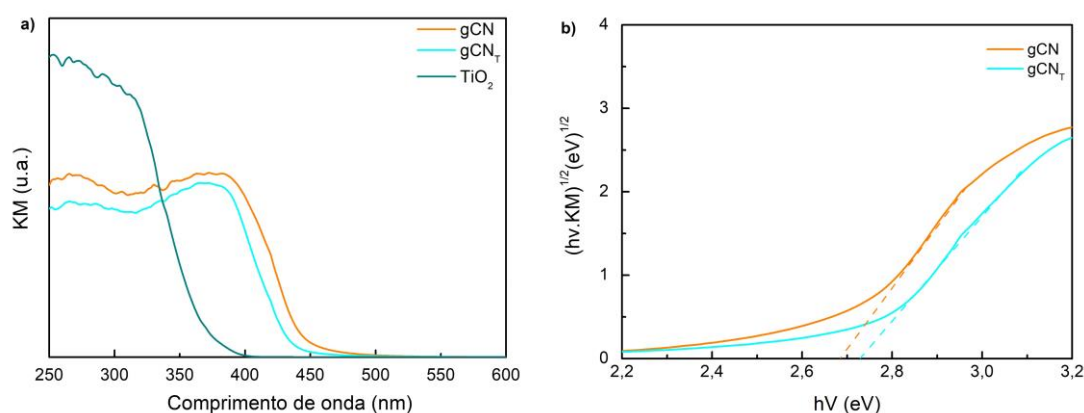


Figura 10- Espectro DR UV-Vis (a) e Tauc-plot (b) de $g\text{CN}$, $g\text{CN}_{\text{T}}$ e o TiO_2 .

Analisando os valores de gradiente de potencial obtidos para os diferentes materiais, verifica-se que o material exfoliado apresenta um E_g superior à do material *bulk*. Esta alteração pode estar relacionada com o processo de exfoliação, o qual modificou as propriedades eletrônicas do $g\text{CN}_{\text{T}}$, podendo levar ao deslocamento das BV e BC para direções opostas, aumentando desta forma o gradiente de potencial deste material [40].

Foi também realizado o espectro de absorção da suspensão contendo o material $g\text{CN}_{\text{T}}$ no qual é possível observar um pico intenso no intervalo entre os 300 e os 400 nm seguido de uma cauda na zona do visível.

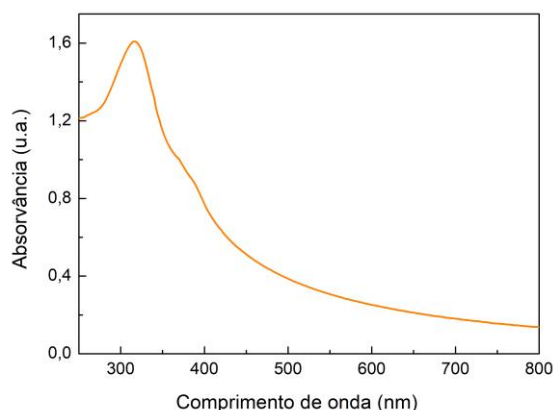


Figura 11- Espectro DR UV-Vis da gCN_{TS}.

4.1.3 Fotoluminescência (PL)

Para uma melhor caracterização das propriedades óticas do material, e de forma a complementar a informação obtida através da determinação do gradiente de potencial, foi feito um estudo de fotoluminescência dos materiais, isto é, a capacidade que têm de emitir radiação luminosa quando excitados (Fig. 12). Neste caso os materiais à base de g-C₃N₄ foram excitados a 370 nm e o TiO₂ a 280 nm.

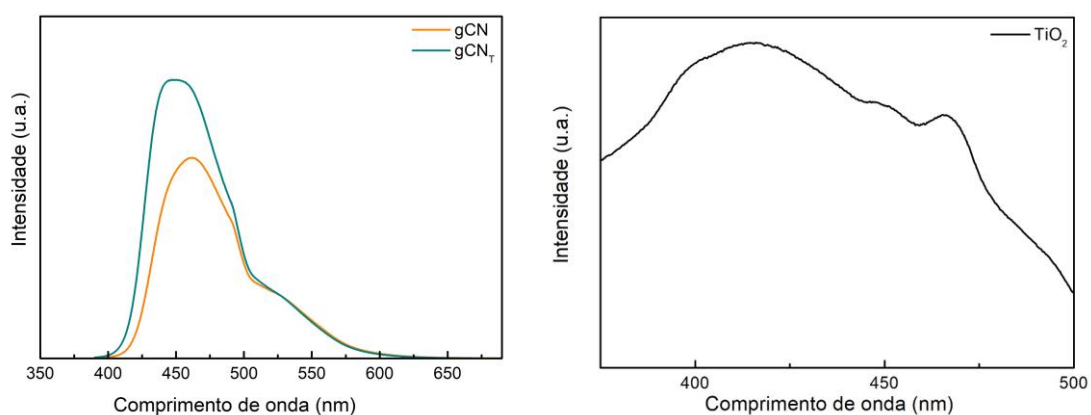


Figura 12 - Espectro de fotoluminescência dos catalisadores preparados.

Pela análise do espectro de fotoluminescência (PL, de *photoluminescence*) é possível verificar que ambos os catalisadores de g-C₃N₄ exibem um pico entre os 400 e os 500 nm, sendo o material exfoliado aquele que apresenta um pico com maior intensidade. Este aumento da intensidade de PL está relacionado com a existência de defeitos, que podem servir como captadores de elétrons, aumentando a eficiência do processo de recombinação de elétrons e de buracos.

No caso do material exfoliado, observa-se um deslocamento do espectro para o azul (comprimento de onda menor), o qual pode estar relacionado com um aumento do gradiente de potencial, justificado pela separação das camadas, comparativamente ao *bulk*.

O TiO_2 apresenta um espectro de emissão por PL já bem descrito na literatura [41], sendo observados três picos de emissão no intervalo de 400 - 475 nm.

Os espectros de emissão por fotoluminescência permitem avaliar a capacidade de recombinação entre os pares elétron-buraco, ou seja, quando a intensidade de PL diminui a recombinação entre os pares elétron-buraco é menor. Em geral, este efeito permite maiores eficiências no processo fotocatalítico.

No caso do material gCN_{TS} , para além de ser fotoluminescente, este comporta-se como uma suspensão coloidal em água, tal como confirmado por observação do efeito de *Tyndall*, que ocorre quando há a dispersão da luz pelas partículas coloidais. Neste caso, é possível visualizar o trajeto que a luz faz, pois estas partículas dispersam os raios luminosos (Fig. 13).

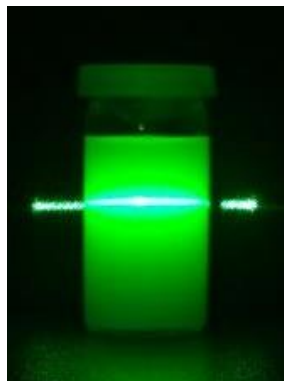


Figura 13- Efeito de Tyndall na suspensão de gCN_{TS} .

4.1.4 Isotérmicas de Adsorção- Dessorção de N_2

A área superficial dos materiais à base de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ foi determinada a partir da análise de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K. Esta técnica consiste na adsorção de um gás inerte na superfície do sólido, a uma temperatura constante. Ao longo da análise são adicionadas quantidades conhecidas de pressão de N_2 , de forma a que sejam atingidos diferentes valores de pressão de vapor. Quando se atinge a pressão de saturação não ocorre mais adsorção física, sendo possível determinar a quantidade adsorvida do gás na superfície do sólido a partir dos valores de pressão.

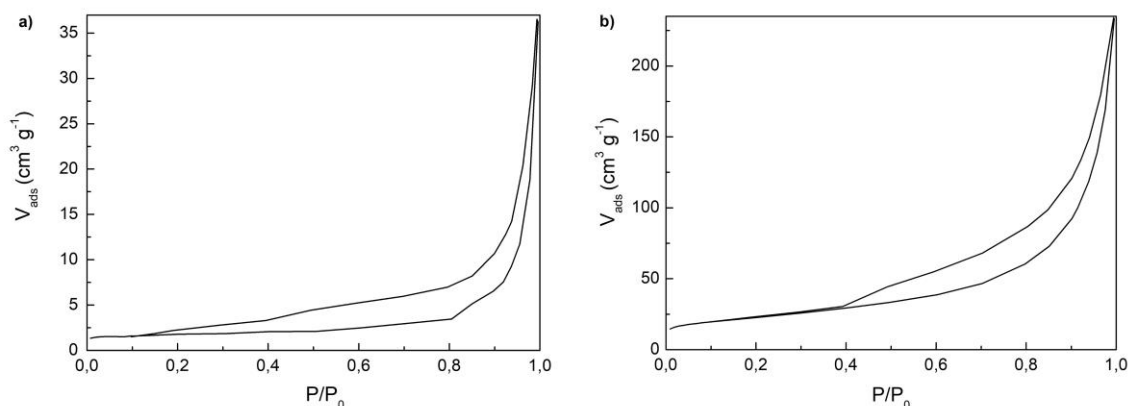


Figura 14- Isotérmicas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K de gCN (a) e de gCNT (b).

A partir da Figura 14 é possível verificar que as isotérmicas do gCN e do gCNT são do tipo II, característica de materiais não porosos, o que seria de esperar tendo em conta a sua morfologia (natureza lamelar). Os dois materiais apresentam uma histerese tipo H3, em que não é exibido um patamar no ramo de adsorção, que é causado pela existência de agregados de partículas tipo placas dando origem a poros em forma de fendas.

A área superficial, determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}), do gCN é bastante baixa ($6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), mesmo quando comparada com a S_{BET} do TiO₂ comercial ($54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [42]). No entanto, quando o gCN é sujeito ao pós-tratamento térmico a 500 °C a sua área superficial aumenta significativamente ($79 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Este resultado era espectável uma vez que o tratamento térmico promove a exfoliação do material, havendo a separação das lamelas de g-C₃N₄ [24].

4.1.5 Espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR)

Por análise FTIR e utilizando o acessório ATR (Fig. 15) é possível identificar uma banda localizada entre os 3500 cm^{-1} e os 2750 cm^{-1} que corresponde às ligações N-H de aminas primárias e secundárias em ambos os materiais (gCN e gCNT). As bandas a 1202 cm^{-1} e 1395 cm^{-1} dizem respeito às vibrações das ligações CN do anel aromático. As bandas entre 910 e 700 cm^{-1} correspondem às ligações N-H e a banda na zona dos $800\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ a derivados de *s-triazina*. No caso do espectro do precursor (diaciandiamina), pode-se observar uma banda a 2200 cm^{-1} correspondente às vibrações das ligações C≡N.

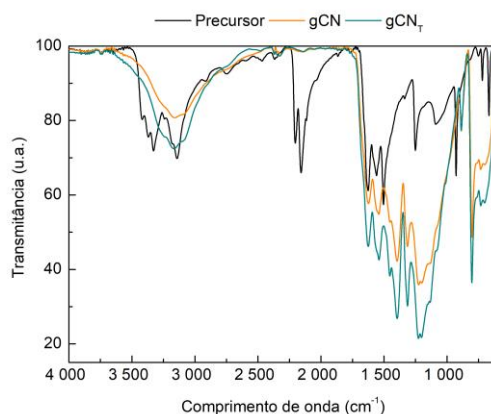


Figura 15-Espectro FTIR-ATR do precursor (dicianodiamida), gCN e gCN₇.

4.2 Síntese fotocatalítica de aldeídos

A síntese de aldeídos por via fotocatalítica foi estudada de modo a otimizar este processo. Os parâmetros operacionais estudados foram: o tipo de gás saturado, o tipo de catalisador, a carga de catalisador e o tipo de radiação (UV e visível). Por fim foi avaliada a formação de peróxido de hidrogénio que ocorre em simultâneo com a formação de aldeídos.

4.2.1 Síntese de anisaldeído com diferentes catalisadores

4.2.1.1 Influência do gás na síntese do AAD

Na primeira etapa e com o objetivo de otimizar o processo de síntese fotocatalítica de aldeídos foram avaliados diferentes fatores que podem influenciar este tipo de reação. Neste caso, foi selecionado como substrato o AA como precursor do AAD e utilizado um sistema de irradiação constituído por LEDs com máximo de emissão na gama do visível ($\lambda_{\text{max}} = 417 \text{ nm}$). Fizeram-se testes fotocatalíticos utilizando gCN e gCN₇ como catalisadores e variando o gás saturado (ar ou argón) na suspensão para avaliar o efeito da presença de oxigénio no meio reacional. O TiO₂ foi utilizado como termo de comparação (Fig. 16), uma vez que é o catalisador padrão mais utilizado em aplicações fotocatalíticas.

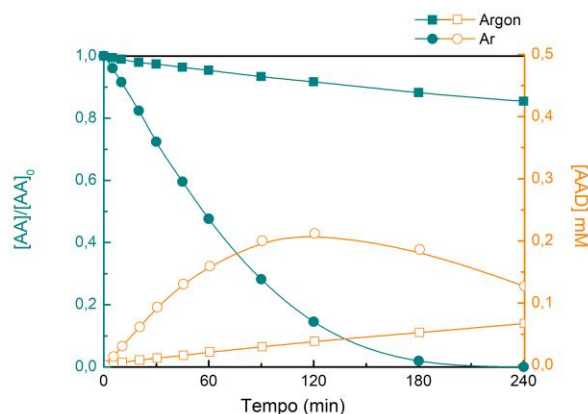


Figura 16- Efeito da presença de oxigênio na síntese do AAD utilizando como catalisador o TiO_2 ($[AA]_0=0,5$ mM).

Pelos resultados obtidos observou-se que a quantidade de AAD formada é muito baixa quando se utiliza como catalisador o TiO_2 (Fig. 16), em comparação aos resultados obtidos com os materiais à base de $g-C_3N_4$ (Fig. 17). Como se pode verificar, quando o TiO_2 é utilizado na presença de ar o máximo de formação de AAD é de 0,21 mM ao fim de 2 horas de reação, tempo a partir do qual a concentração começa a baixar devido à sua conversão no respectivo ácido carboxílico. Nestas condições, o AA é completamente convertido ao fim de 4 horas de reação. Quando se satura a suspensão com argônio, ou seja, quando todo o oxigênio é removido do meio da reação, tanto a conversão de AA como a formação de AAD são muito baixas.

Por sua vez, quando os catalisadores à base de $g-C_3N_4$ são utilizados (Fig. 17), é observada uma maior eficiência na presença de oxigênio (ar) e com o catalisador gCN_T . A quantidade de aldeído máxima produzida é de 0,37 mM, em apenas 10 min de reação, indicando a excelente eficiência deste catalisador para a síntese de AAD. No caso do gCN consegue-se obter a mesma concentração de AAD, no entanto é necessário um tempo de reação bastante mais longo (90 min).

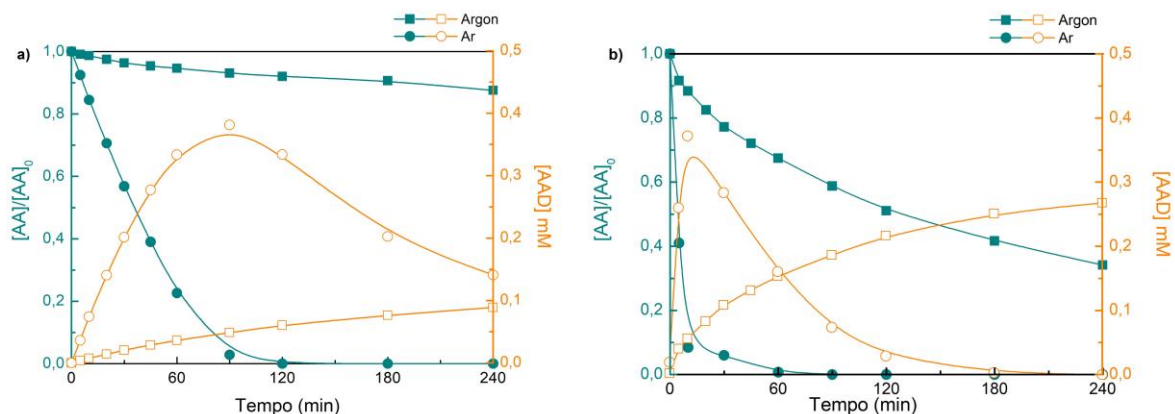


Figura 17- Efeito da presença de oxigênio na síntese do AAD utilizando como catalisadores gCN (a) e gCN_T (b) ($[AA]_0=0,5$ mM).

Na presença de árgon (Fig. 18a), a seletividade apresenta valores elevados para todos os catalisadores, no entanto as conversões e os rendimentos atingidos são baixos tanto para o TiO_2 como para o gCN . Com o catalisador gCN_T , a atividade é melhor, uma vez que é possível atingir uma conversão superior a 60% com uma seletividade superior a 80%.

Na presença de ar (Fig. 18b), quando se atinge o rendimento máximo na síntese do aldeído, o gCN_T é aquele que apresenta uma melhor atividade, isto é, é aquele que para um menor período de tempo de reação (10 min) se atinge a máxima seletividade (90,1%), com uma conversão superior a 90%.

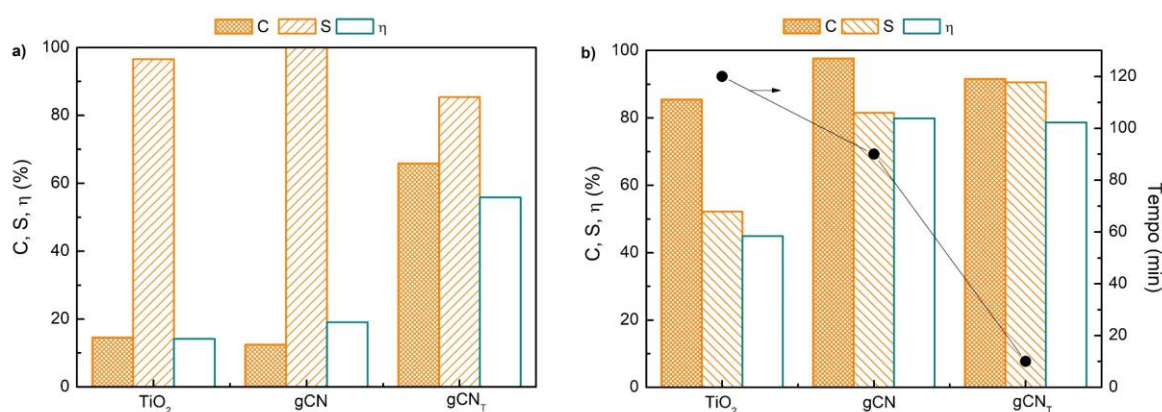


Figura 18 - C, S e η quando o rendimento do anisaldeído é máximo (-●-) para os diferentes materiais na presença de árgon (a). Resultados de C, S e η com diferentes catalisadores ao fim de 4 horas de reação na presença de ar (b).

4.2.1.2 Influência do comprimento de onda de irradiação na síntese do AAD

Como referido anteriormente o objetivo principal é a otimização dos parâmetros operacionais na síntese de aldeídos. Na secção anterior foi feito um estudo utilizando LEDs com máximo de emissão a 417 nm, com o intuito da utilização de luz apenas na gama do visível. Nesta secção é feita uma comparação entre a utilização de LEDs com máximo de emissão a 370 nm e os LEDs utilizados na secção anterior ($\lambda_{\text{max}} = 417$ nm) com os catalisadores que apresentaram melhor eficiência na síntese de AAD (gCN e gCN_T), na presença de ar.

Por análise da Fig.19a verifica-se que na presença de radiação na gama do UV, o gCN_T apresenta uma melhor eficiência, obtendo-se uma maior concentração de AAD (0,39 mM) ao final de 20 min de reação, correspondendo a uma conversão de AA de 97% e uma seletividade de 83%, superior àquela atingida quando utilizado um LED da região do visível (Anexo 1, Fig.27). Quanto ao fotocatalisador gCN (Fig. 19b), os resultados no UV e no visível mostram diferenças pouco significativas.

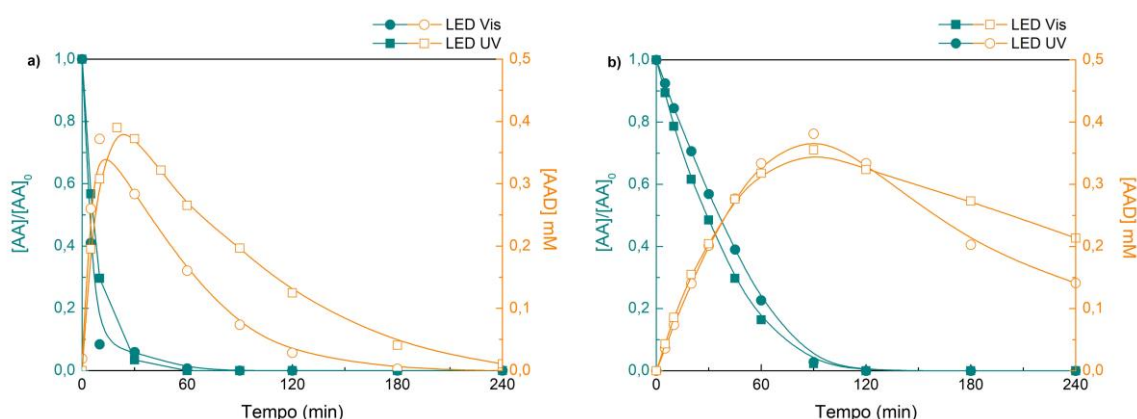


Figura 19- Efeito do LED na síntese do anisaldeído utilizando como catalisador o gCN_T (a) e gCN (b) ($[AA]_0 = 0,5$ mM).

Com este estudo é possível concluir que a síntese fotocatalítica do anisaldeído é mais eficiente na presença de ar, utilizando gCN_T como fotocatalisador e radiação UV. Deste modo, em termos de atividade fotocatalítica comparando os materiais gCN e gCN_T pode-se atribuir a melhor eficiência do gCN_T à sua maior área superficial (79 m² g⁻¹), em comparação ao gCN (6 m² g⁻¹). O gCN_T apresenta uma estrutura em camadas separadas devido ao processo de exfoliação, o que permite a presença de mais centros ativos, tornando-o mais reativo para aplicações fotocatalíticas.

4.2.2 Síntese de aldeídos utilizando g-C₃N₄ exfoliado (gCN_T)

Selecionado o melhor catalisador e condições reacionais (LED-UV e suspensão saturada com ar), foi feito um estudo com vários substratos (AA, BA, VA, TA, PA), de modo a avaliar a eficiência do gCN_T para a produção dos respectivos aldeídos (AAD, BAD, VAD, TAD, PAD).

Para avaliar a ocorrência de fotólise, foram feitos estudos de irradiação puramente fotoquímica, tendo-se verificado que não ocorre reação. Este resultado era já esperado, uma vez que nenhum dos compostos absorve na zona de emissão do LED em estudo ($\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$), como se pode verificar através dos espectros UV-Vis dos álcoois aromáticos (Anexo 2, Fig. 28). Assim, pode-se concluir que durante a reação fotocatalítica utilizando o LED-UV, apenas o fotocatalisador irá ser ativado pela luz.

Os resultados obtidos (Fig. 20) revelaram que o VAD e o PAD são os aldeídos que formam em menor quantidade durante o período de reação. De todos os aldeídos formados o AAD é aquele que apresenta uma maior velocidade de formação, e do qual se obtêm maiores concentrações (~ 1,4 mM) ao fim de 45 min de reação.

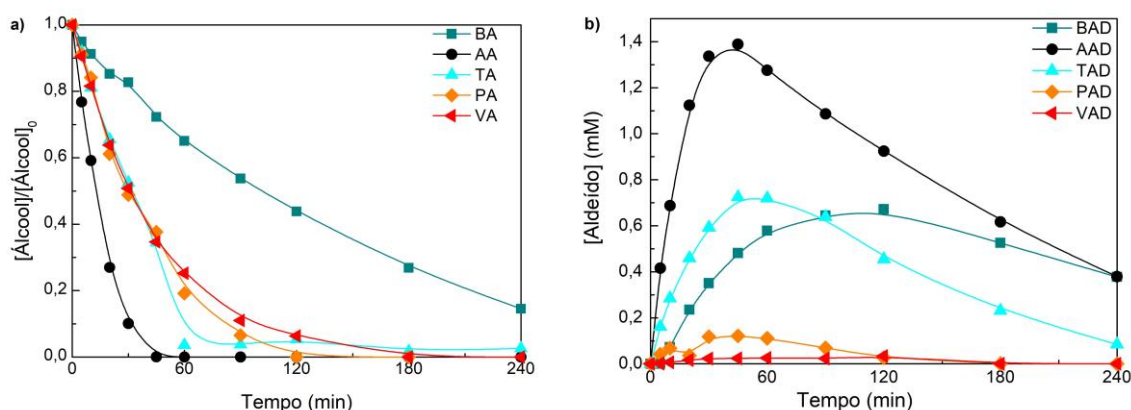


Figura 20 - Conversão dos álcoois (a) e evolução da concentração de BAD, AAD, TAD, PAD e VAD (b) em 4 horas de reação ($[\text{Álcoois}]_0 = 1,5 \text{ mM}$).

Quando se atinge o rendimento da reação máximo (Fig. 21), o AAD é aquele que apresenta uma maior conversão (>99%) e uma maior seletividade (>99%), o que acontece ao final de apenas 45 min.

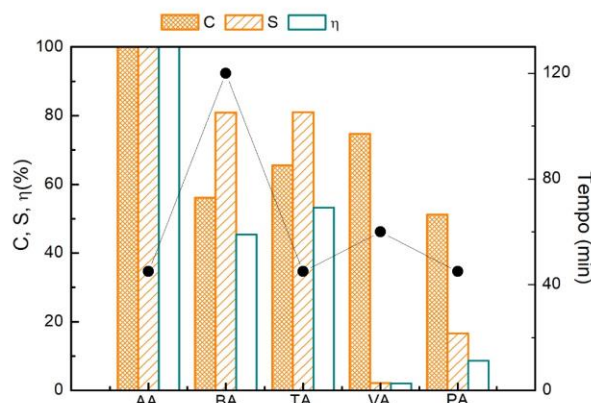


Figura 21 - C, S e η na síntese de AAD, BAD, TAD, VAD, PAD quando o rendimento é máximo (-●-)([Álcoois]₀=1,5 mM).

Este estudo mostra que os parâmetros seletividade e a velocidade de reação não estão apenas relacionadas com o tipo catalisador, mas também com a estrutura química do próprio substrato, neste caso em particular com a posição e o tipo de grupo substituinte presente no anel aromático.

A presença de um grupo metoxi (-O-CH₃) e metil (-CH₃) na posição *para* relativamente ao grupo -OH ativa o anel benzílico, tornando-o mais reativo, favorecendo a conversão do álcool em aldeído, dando a origem a valores de C e S mais elevados, tal como acontece no caso do AAD e do TAD. Assim, sendo o BA aquele que apresenta menos grupos dadores de eletrões, logo será aquele que apresenta menor conversão e seletividade.

Quanto à seletividade, verificou-se que esta diminui com a presença de 2 grupos substituintes, tal como acontece no caso dos aldeídos VAD e PAD.

A partir deste estudo verificou-se que simultaneamente à formação do aldeído existe também a formação de peróxido de hidrogénio, o qual está representada na Fig. 22.

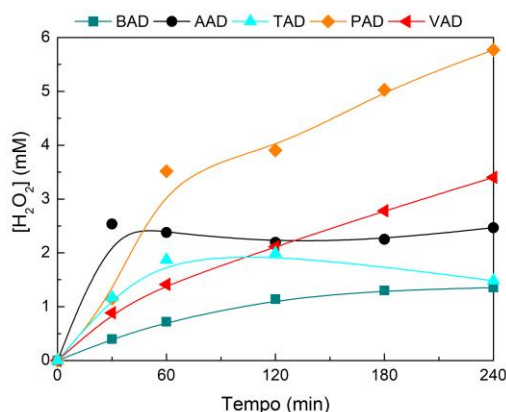


Figura 22- Formação de H_2O_2 ao longo da reação de síntese de aldeídos ($[Álcoois]_0 = 1,5 \text{ mM}$).

Ao longo das reações de síntese dos aldeídos, na presença de oxigênio, verificou-se a formação de H_2O_2 , que varia conforme o substrato utilizado. Analisando a Fig. 22 é possível observar a formação de H_2O_2 para todos os álcoois testados, no entanto no caso da formação de AAD observa-se um aumento até aos 60 min de reação, e após este tempo atinge-se um *plateau*. Este resultado pode ser justificado pela conversão total do álcool que se atinge a esse tempo de reação.

A formação H_2O_2 com elevada seletividade, utilizando materiais à base de $g-C_3N_4$ na presença de radiação e oxigênio e de álcoois foi já reportada na literatura [43]. Após fotoexcitação o $g-C_3N_4$, o álcool é oxidado pelos buracos e ao mesmo tempo funciona como dador de prótons (H^+). Por sua vez, o H_2O_2 é produzido através da redução do O_2 por 2 elétrões e reação com 2 H^+ cedidos pela molécula de álcool.

4.2.3 Síntese AAD utilizando suspensão de gCN_T (gCN_{TS})

A partir dos resultados obtidos no estudo feito anteriormente foi possível concluir que o substrato mais adequado para o sistema reacional em estudo é o AA, uma vez que é aquele que na presença de $g-C_3N_4$, ar e radiação UV apresenta melhores resultados de conversão e seletividade.

Shubin Yang et al. [25] descreveram a produção de nanoestruturas de $g-C_3N_4$ exfoliado em fase líquida a partir do tratamento por ultrassons de suspensões aquosas de $g-C_3N_4$. Com este tratamento conseguiu-se obter um material com uma maior área superficial ($384 \text{ m}^2/\text{g}$), promovendo um aumento de centros ativos com átomos de azoto, o que geralmente é favorável para a síntese fotocatalítica. Assim, nas secções que se seguem, será utilizado como catalisador

uma suspensão coloidal (gCN_{TS}) obtida através da aplicação de ultrassons a uma suspensão de gCN_T , com o objetivo de aumentar a eficiência na síntese fotocatalítica do AAD.

4.2.3.1 Variação da carga de catalisador

A otimização da carga de catalisador a utilizar na síntese fotocatalítica é um passo importante uma vez que evita a utilização de catalisador insuficiente ou em excesso, tornando o processo ineficiente.

Existem diversos estudos [44, 45] que avaliam a forma como a carga de catalisador influencia a velocidade de reação, demonstrando que quanto maior for a carga de catalisador, maior será a velocidade de reação. No entanto, existe uma massa de catalisador limite em que a carga já não tem qualquer tipo de influência na velocidade de reação. Este limite corresponde ao máximo de amostra de catalisador em que todas as partículas estão irradiadas, fator que depende da geometria e das condições do reator. Para além disso, um excesso de catalisador irá ter um efeito contrário ao desejado, havendo uma aglomeração das partículas sólidas, provocando uma diminuição da eficiência do processo.

Assim, de forma a otimizar o processo de síntese do AAD, foi feito um estudo utilizando diferentes cargas de gCN_{TS} (Fig. 23).

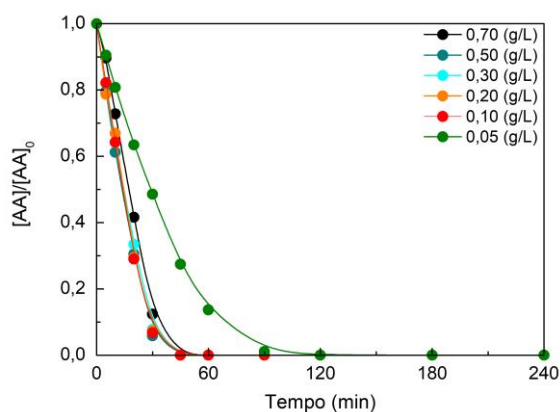


Figura 23 - Efeito da carga de catalisador na síntese de anisaldeído durante 4 horas ($[AA]_0=1,5$ mM).

Como se pode verificar através da Figura 23, quando se utilizam cargas de catalisador entre 0,70 g/L e 0,10 g/L, não existe praticamente diferença na cinética de reação, observando-se apenas uma diminuição quando a carga de catalisador é de 0,05 g/L.

A carga de gCN_{TS} selecionada para as reações de síntese do AAD nos estudos seguintes foi de 0,20 g/L, uma vez que foi nestas condições que se obteve um valor de seletividade mais elevado.

4.2.3.2 Variação da concentração inicial de AA

Após a otimização da carga de catalisador, foi feito um estudo sobre o efeito da concentração inicial de substrato na eficiência de produção de aldeído.

Para isso foi estudada qual a solubilidade do álcool anísico e do anisaldeído em água, que é respectivamente, 14,7 mM e 31,5 mM, a 25 °C. Tendo em conta estes valores, o máximo de concentração de álcool testada foi 7 mM, uma vez que as soluções são preparadas à temperatura ambiente e que a mistura da água com o AA se torna difícil a partir de uma determinada concentração. Para além disto, quanto mais concentrada for a amostra, maior será a diluição necessária para possibilitar a análise por HPLC, o que poderá implicar um maior erro na medição da concentração.

Com base nos resultados obtidos (Fig. 24 a, b), pode-se concluir que com uma concentração inicial de AA de 7 mM é possível produzir 5,56 mM de anisaldeído com uma seletividade de 82% aos 90 min de reação. À medida que se aumenta a concentração de AA, existe uma tendência para a velocidade da reação diminuir.

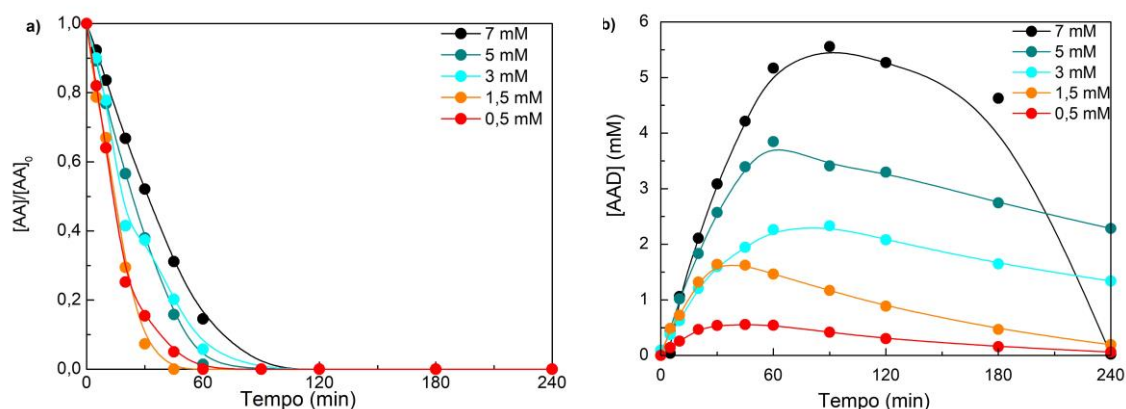


Figura 24 - Efeito da concentração de AA na síntese de AAD.

Como é explicado na secção anterior, com a formação de AAD existe a formação simultânea de H_2O_2 , e quanto maior for a concentração inicial de substrato, maior será a concentração de H_2O_2 formada (Anexo 3 Fig. 31). Assim, para a reação em que se partiu de 7 mM de AA, obteve-se um valor máximo de concentração de H_2O_2 de 11 mM ao final de 120 min de reação.

4.2.4 Síntese de anisaldeído com catalisador imobilizado em sistema contínuo

De modo a eliminar a etapa de filtração do catalisador e de possibilitar a síntese de AAD sem necessidade de parar a sua produção, foi implementado um sistema de operação em regime contínuo, através da imobilização de catalisador em anéis de vidro e num monólito de acetato de celulose (CAM).

Em ambos os estudos foi utilizado um caudal de circulação de $0,7 \text{ mL min}^{-1}$, que corresponde a um tempo de residência de 55 min ou de 75 min quando o reator se encontra preenchido com anéis de vidro ou com o CAM, respetivamente.

Ambos os sistemas revelaram ser eficientes para a produção em contínuo de AAD (Fig. 25). O máximo de produção de AAD foi obtido ao final de 240 min utilizando o catalisador imobilizado em anéis de vidro, enquanto que para o CAM, o estado estacionário foi verificado ao fim de 180 min de reação. Além disso, a atividade do material é mantida, não havendo uma alteração significativa da composição da corrente de saída ao final de 24 horas de reação. No entanto, no caso dos anéis existe maior formação de AAD e uma maior conversão do AA, comparativamente ao caso do CAM.

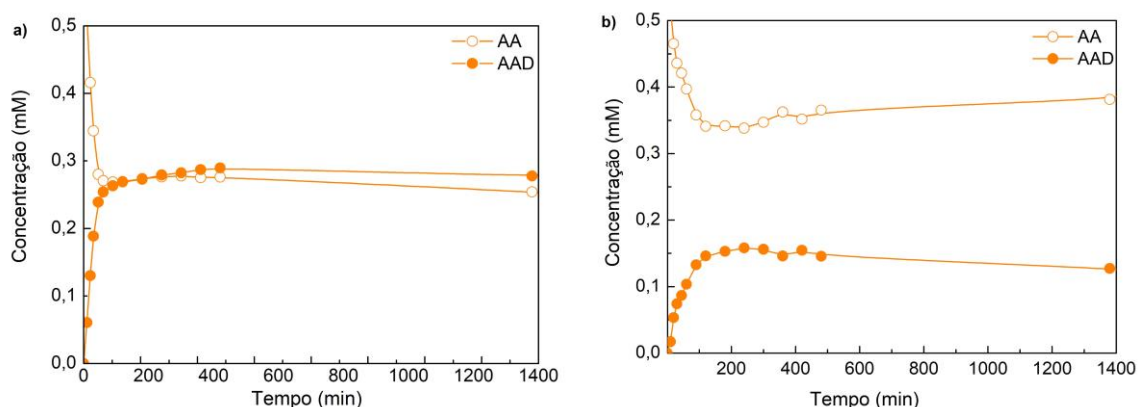


Figura 25-Síntese fotocatalítica de AAD utilizando um reator com anéis de vidro (a) e com um monólito de acetato de celulose (b), revestidos com gCN_{Ts} , durante 24 horas.

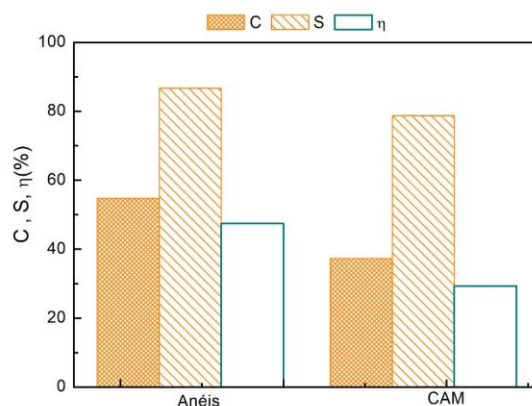


Figura 26- C, S e η na síntese de AAD utilizando anéis de vidro e CAM, durante 24 horas.

Analisando os resultados obtidos com o fotocatalisador imobilizado nos anéis de vidro (Fig. 26) verifica-se maiores valores de conversão (54,7%), seletividade (86,7%) e rendimento (47,5%). Este resultado era espectável uma vez que se espera que, devido à geometria mais intrincada do leito fixo, a mistura da solução no reator seja mais eficiente do que no caso do CAM. Além disso, a área de contacto entre o substrato e o catalisador é maior (216,8 cm²) comparada com a área do CAM (151,2 cm²), calculada pelas seguintes equações:

$$\text{Área}_{\text{contacto}} = 2 \times \text{Área}_{\text{lateral}} \times n \quad (4)$$

$$\text{Área}_{\text{lateral,anéis}} = \pi \times \text{Diâmetro} \quad (5)$$

$$\text{Área}_{\text{lateral,CAM}} = \text{Comprimento} \times \text{Largura} \quad (6)$$

em que n é igual a 115 para o caso dos anéis, o qual corresponde ao número total de anéis presentes no interior do reator; enquanto para o caso do CAM é igual a 12, número total de arestas do monólito.

Analisando os resultados anteriores, em termos tecnológicos e comparando o sistema utilizando os anéis e CAM para um possível *scale-up* seria necessário um aumentar o número de anéis, algo que seria muito trabalhoso e dispendioso, uma vez que impregnar catalisador em anéis de vidro é uma tarefa demorada e minuciosa. Assim, apesar dos valores obtidos de C, S e η serem inferiores aos obtidos com os anéis de vidro, o CAM na perspetiva industrial torna-se uma solução mais viável, sendo que seria apenas necessário impregnar catalisador apenas num monólito com maiores dimensões e maior número de canais.

5 Conclusões

Neste capítulo apresentam-se as principais conclusões resultantes do estudo da síntese fotocatalítica de aldeídos aromáticos com a utilização de g-C₃N₄ como catalisador.

Foram preparados materiais baseados em g-C₃N₄ e aplicados na síntese fotocatalítica de aldeídos aromáticos a partir dos respetivos álcoois. O gCN_T resulta de um tratamento térmico a 500 °C do gCN que promove a exfoliação do material, resultando num aumento da área superficial.

O substrato mais adequado para o sistema reacional em estudo é o anisaldeído, uma vez que é aquele que na presença de g-C₃N₄, ar e radiação UV apresenta melhores resultados de conversão e seletividade, de aproximadamente 99% ao final de 45 min de reação.

De modo a aumentar a eficiência da síntese do AAD com o gCN_T foi utilizado o gCN_{TS}, uma vez que se trata de um material mais exfoliado e com uma maior área superficial. O gCN_{TS} resulta do tratamento por ultrassons de suspensões aquosas de gCN_T, resultando uma solução coloidal estável durante longos períodos de tempo. A carga ótima de catalisador utilizada na síntese fotocatalítica do AAD é igual a 0,2 g/L. Neste sistema reacional foi possível aumentar a concentração do substrato até 7 mM, obtendo-se cerca de 5,56 mM de anisaldeído. Associada à síntese de AAD, ocorre a produção simultânea de peróxido de hidrogénio.

Foi implementado um sistema contínuo de produção de AAD através da imobilização de gCN_{TS} em anéis de vidro e num monólito de acetato de celulose (CAM).

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Outros Trabalhos Realizados

Joana C. Lopes, Raquel A. Fernandes, Maria J. Sampaio, Joaquim L. Faria, Cláudia G. Silva, “Photocatalytic synthesis of aromatic aldehydes using g-C₃N₄ under UV-LED irradiation”, 8th International Symposium on Carbon for Catalysis, CarboCat-VIII, Porto (Portugal), Junho de 2018 (comunicação em poster)

Joana C. Lopes, Raquel A. Fernandes, Maria J. Sampaio, Joaquim L. Faria, Cláudia G. Silva, “Synthesis of aromatic aldehydes using a g-C₃N₄ photocatalyst”, VI Jornadas Ibéricas da Fotoquímica 2018, 6JIF, Aveiro (Portugal), Setembro de 2018 (comunicação em poster)

Joana C. Lopes, Raquel A. Fernandes, Maria J. Sampaio, Joaquim L. Faria, Cláudia G. Silva, “Photocatalytic synthesis of aromatic aldehydes using g-C₃N₄ under UV-LED irradiation”, Escola Ibéro-Americana de Catálise, EICAT 2018, Lisboa (Portugal), Setembro de 2018 (comunicação em poster)

6.2 Trabalho Futuro

Os aldeídos aromáticos apresentam um elevado valor acrescentado e têm uma elevada aplicabilidade em diversas áreas. O desenvolvimento de um método em que não há a produção de efluentes tóxicos e que é utilizada água como solvente é uma mais valia tanto para a ciência como para a indústria.

Como trabalho futuro seria importante o desenvolvimento de técnicas de separação e purificação do aldeído, de modo a obter um processo de síntese com baixo impacto ambiental e com elevado potencial económico.

Tendo em conta os resultados obtidos no trabalho desenvolvido, seria ainda necessário desenvolver um método de separação ou de eliminação do peróxido de hidrogénio.

Finalmente, deverá ser dimensionado um novo sistema de reação em contínuo utilizando o catalisador imobilizado em CAM de modo a maximizar a produção de AAD, mantendo um elevado nível de seletividade para este composto.

Referências

- [1] X. Li, J. Wen, J. Low, Y. Fang, J. Yu, Design and fabrication of semiconductor photocatalyst for photocatalytic reduction of CO₂ to solar fuel, *Science China Materials*, 57 (2014) 70-100.
- [2] J. Low, J. Yu, W. Ho, Graphene-Based Photocatalysts for CO₂ Reduction to Solar Fuel, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6 (2015) 4244-4251.
- [3] T. Wenguang, Z. Yong, Z. Zhigang, Photocatalytic Conversion of CO₂ into Renewable Hydrocarbon Fuels: State-of-the-Art Accomplishment, Challenges, and Prospects, *Advanced Materials*, 26 (2014) 4607-4626.
- [4] R.D. Tentu, S. Basu, Photocatalytic water splitting for hydrogen production, *Current Opinion in Electrochemistry*, 5 (2017) 56-62.
- [5] F. Qiu, Z. Han, J.J. Peterson, M.Y. Odoi, K.L. Sowers, T.D. Krauss, Photocatalytic Hydrogen Generation by CdSe/CdS Nanoparticles, *Nano Letters*, 16 (2016) 5347-5352.
- [6] J. Wen, J. Xie, X. Chen, X. Li, A review on g-C₃N₄-based photocatalysts, *Applied Surface Science*, 391 (2017) 72-123.
- [7] C.G. Silva, M.J. Sampaio, S.A.C. Carabineiro, J.W.L. Oliveira, D.L. Baptista, R. Bacsa, B.F. Machado, P. Serp, J.L. Figueiredo, A.M.T. Silva, J.L. Faria, Developing highly active photocatalysts: Gold-loaded ZnO for solar phenol oxidation, *Journal of Catalysis*, 316 (2014) 182-190.
- [8] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (2008) 1-12.
- [9] C.G. Silva, R. Juárez, T. Marino, R. Molinari, H. García, Influence of excitation wavelength (UV or visible light) on the photocatalytic activity of titania containing gold nanoparticles for the generation of hydrogen or oxygen from water, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 595-602.
- [10] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53 (1999) 115-129.
- [11] G. Mamba, A.K. Mishra, Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 198 (2016) 347-377.
- [12] J. Wen, X. Li, W. Liu, Y. Fang, J. Xie, Y. Xu, Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials, *Chinese Journal of Catalysis*, 36 (2015) 2049-2070.
- [13] L. Qin, L. Xin, W. S., A.-G.A. A., Y. Jianguo, CdS/Graphene Nanocomposite Photocatalysts, *Advanced Energy Materials*, 5 (2015) 1500010.
- [14] S. Cao, J. Yu, g-C₃N₄-Based Photocatalysts for Hydrogen Generation, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5 (2014) 2101-2107.
- [15] X. Li, J. Yu, J. Low, Y. Fang, J. Xiao, X. Chen, Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 2485-2534.
- [16] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238 (1972) 37.
- [17] L. Zhang, L. Li, Z. Mou, X. Li, Study on microstructure and catalytic performance of B, C, N co-doped TiO₂, in: *Procedia Engineering*, 2012, pp. 552-556.
- [18] Y. Zheng, J. Liu, J. Liang, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Graphitic carbon nitride materials: controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 6717-6731.
- [19] J. Zhu, P. Xiao, H. Li, S.A.C. Carabineiro, Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 16449-16465.
- [20] S. Ye, R. Wang, M.-Z. Wu, Y.-P. Yuan, A review on g-C₃N₄ for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction, *Applied Surface Science*, 358 (2015) 15-27.
- [21] J. Zhang, Y. Chen, X. Wang, Two-dimensional covalent carbon nitride nanosheets: synthesis, functionalization, and applications, *Energy & Environmental Science*, 8 (2015) 3092-3108.

- [22] Z. Zhao, Y. Sun, F. Dong, Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review, *Nanoscale*, 7 (2015) 15-37.
- [23] M. Bellardita, E.I. García-López, G. Marci, I. Krivtsov, J.R. García, L. Palmisano, Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols in water by using P-doped g-C₃N₄, *Applied Catalysis B: Environmental*, 220 (2018) 222-233.
- [24] M.J. Lima, A.M.T. Silva, C.G. Silva, J.L. Faria, Graphitic carbon nitride modified by thermal, chemical and mechanical processes as metal-free photocatalyst for the selective synthesis of benzaldehyde from benzyl alcohol, *Journal of Catalysis*, 353 (2017) 44-53.
- [25] S. Yang, Y. Gong, J. Zhang, L. Zhan, L. Ma, Z. Fang, R. Vajtai, X. Wang, P.M. Ajayan, Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light, *Advanced Materials*, 25 (2013) 2452-2456.
- [26] X. She, H. Xu, Y. Xu, J. Yan, J. Xia, L. Xu, Y. Song, Y. Jiang, Q. Zhang, H. Li, Exfoliated graphene-like carbon nitride in organic solvents: enhanced photocatalytic activity and highly selective and sensitive sensor for the detection of trace amounts of Cu²⁺, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 2563-2570.
- [27] Z. Xue, F. Liu, J. Jiang, J. Wang, T. Mu, Scalable and super-stable exfoliation of graphitic carbon nitride in biomass-derived γ -valerolactone: Enhanced catalytic activity for the alcoholysis and cycloaddition of epoxides with CO₂, *Green Chemistry*, 19 (2017) 5041-5045.
- [28] X. Zhang, X. Xie, H. Wang, J. Zhang, B. Pan, Y. Xie, Enhanced Photoresponsive Ultrathin Graphitic-Phase C₃N₄ Nanosheets for Bioimaging, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 18-21.
- [29] V. Augugliaro, H. Kisch, V. Loddo, M.J. López-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, G. Palmisano, L. Palmisano, F. Parrino, S. Yurdakal, Photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in aqueous suspension of home-prepared titanium dioxide. 1. Selectivity enhancement by aliphatic alcohols, *Applied Catalysis A: General*, 349 (2008) 182-188.
- [30] J. Ding, W. Xu, H. Wan, D. Yuan, C. Chen, L. Wang, G. Guan, W.L. Dai, Nitrogen vacancy engineered graphitic C₃N₄-based polymers for photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 221 (2018) 626-634.
- [31] M.J. Lima, P.B. Tavares, A.M.T. Silva, C.G. Silva, J.L. Faria, Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by using metal-loaded g-C₃N₄ photocatalysts, *Catalysis Today*, 287 (2017) 70-77.
- [32] D. Heggo, H. Mohamed, S. Ookawara, Y. Matsushita, Process intensification of photocatalytic p-anisaldehyde synthesis by using mini batch reactor and UV-LED, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 49 (2016) 130-135.
- [33] V. Augugliaro, G. Camera-Roda, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, F. Parrino, M.A. Puma, Synthesis of vanillin in water by TiO₂ photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 111-112 (2012) 555-561.
- [34] M.J. Sampaio, A. Benyounes, P. Serp, J.L. Faria, C.G. Silva, Photocatalytic synthesis of vanillin using N-doped carbon nanotubes/ZnO catalysts under UV-LED irradiation, *Applied Catalysis A: General*, 551 (2018) 71-78.
- [35] F. Dong, Z. Wang, Y. Li, W.K. Ho, S.C. Lee, Immobilization of polymeric g-C₃N₄ on structured ceramic foam for efficient visible light photocatalytic air purification with real indoor illumination, *Environmental Science and Technology*, 48 (2014) 10345-10353.
- [36] X. Zhou, C. Shao, S. Yang, X. Li, X. Guo, X. Wang, X. Li, Y. Liu, Heterojunction of g-C₃N₄/BiOI Immobilized on Flexible Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers: Facile Preparation and Enhanced Visible Photocatalytic Activity for Floating Photocatalysis, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6 (2018) 2316-2323.
- [37] M.J. Sampaio, C.G. Silva, A.M. Silva, V.J. Vilar, R.A. Boaventura, J.L. Faria, Photocatalytic activity of TiO₂-coated glass raschig rings on the degradation of phenolic derivatives under simulated solar light irradiation, *Chemical Engineering Journal*, 224 (2013) 32-38.
- [38] G. Camera-Roda, V. Loddo, L. Palmisano, F. Parrino, F. Santarelli, Process intensification in a photocatalytic membrane reactor: Analysis of the techniques to integrate reaction and separation, *Chemical Engineering Journal*, 310 (2017) 352-359.
- [39] W.C. Ketchie, Y.L. Fang, M.S. Wong, M. Murayama, R.J. Davis, Influence of gold particle size on the aqueous-phase oxidation of carbon monoxide and glycerol, *Journal of Catalysis*, 250 (2007) 94-101.

- [40] P. Niu, L. Zhang, G. Liu, H.M. Cheng, Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities, *Advanced Functional Materials*, 22 (2012) 4763-4770.
- [41] S. Pu, D. Long, Z. Liu, F. Yang, J. Zhu, Preparation of RGO-P25 nanocomposites for the photocatalytic degradation of ammonia in livestock farms, *Catalysts*, 8 (2018).
- [42] C.G. Silva, M.J. Sampaio, R.R.N. Marques, L.A. Ferreira, P.B. Tavares, A.M.T. Silva, J.L. Faria, Photocatalytic production of hydrogen from methanol and saccharides using carbon nanotube-TiO₂ catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 178 (2015) 82-90.
- [43] Y. Shiraishi, S. Kanazawa, Y. Sugano, D. Tsukamoto, H. Sakamoto, S. Ichikawa, T. Hirai, Highly Selective Production of Hydrogen Peroxide on Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) Photocatalyst Activated by Visible Light, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 774-780.
- [44] S. Ahmed, M.G. Rasul, W.N. Martens, R. Brown, M.A. Hashib, Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments, *Desalination*, 261 (2010) 3-18.
- [45] N.N. Yunus, F. Hamzah, M.S. So'aib, J. Krishnan, Effect of Catalyst Loading on Photocatalytic Degradation of Phenol by Using N, S Co-doped TiO₂, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 206 (2017) 012092.

Anexo 1 Influência do LED na síntese do AA

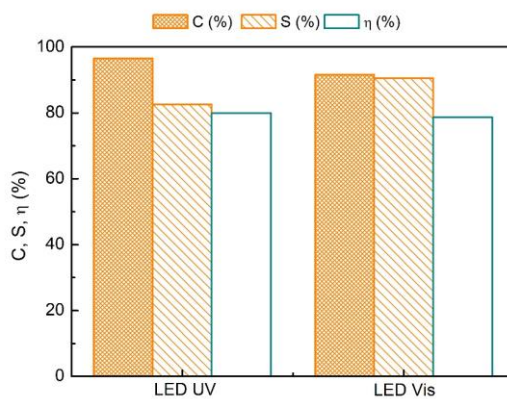


Figura 27-Efeito do LED na C, S e η na síntese do AAD utilizando como catalisador o gCN₇ ao final de 20 min de reação.

Anexo 2-Espectros UV-Vis dos álcoois aromáticos

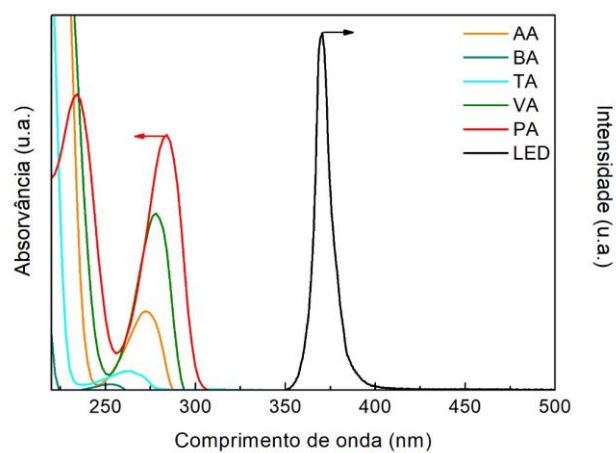


Figura 28 - Espectro UV-Vis do AA, BA, TA, VA, PA e do LED utilizado na síntese fotocatalítica.

Anexo 3 Formação de H₂O₂

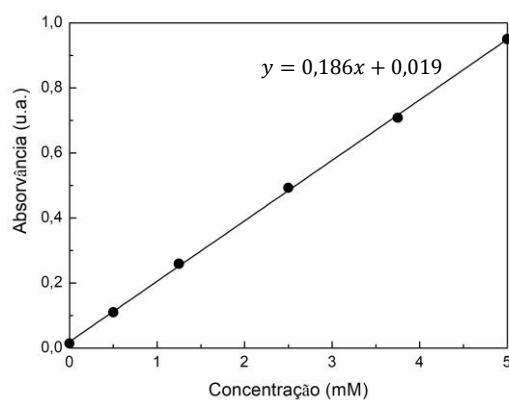


Figura 29 - Reta de calibração do H₂O₂.

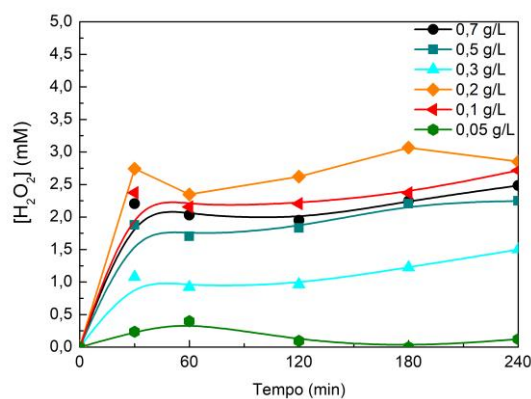


Figura 30 - Formação de H₂O₂ ao longo da reação de síntese de AAD, com variação de carga de catalisador, durante 4 horas.

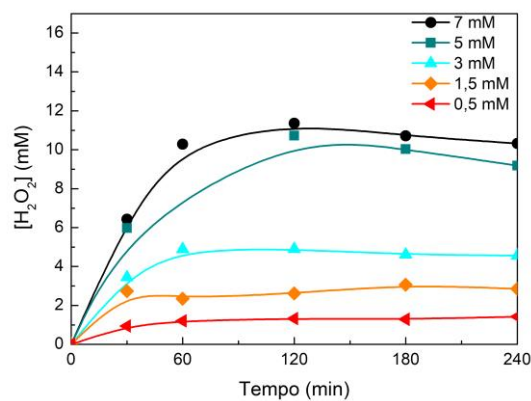


Figura 31 - Formação de H₂O₂ ao longo da reação de síntese de AAD, com variação da concentração de AA, durante 4 horas.

