



Juliana Ferreira de Brito



Sistemas Fotoeletrocatalíticos Baseados em Eletrodos de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$, $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$, $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ e $\text{GDL-Cu}_2\text{O}$ Aplicados de Forma Isolada e Concomitantemente à Oxidação da Água, Redução de CO_2 Dissolvido e Oxidação de Compostos Orgânicos da Água Residual de Petróleo

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química

Orientadora: Maria Valnice Boldrin

Araraquara

2018

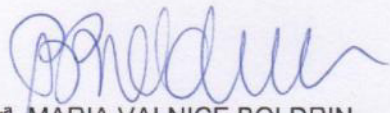
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Sistemas Fotoeletrocatalíticos Baseados em Eletrodos de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$, $\text{NiTiO}_2\text{-NiCuO}$, $\text{NiTiO}_2\text{-ZrO}_2$ e $\text{GDL-Cu}_2\text{O}$ Aplicados de Forma Isolada e Concomitantemente à Oxidação da Água, Redução de CO_2 Dissolvido e, Oxidação de Compostos Orgânicos da Água Residual de Petróleo"

AUTORA: JULIANA FERREIRA DE BRITO

ORIENTADORA: MARIA VALNICE BOLDRIN

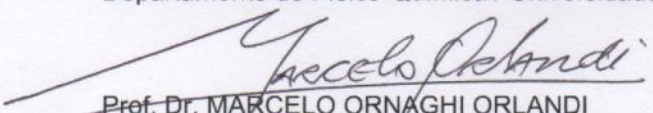
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



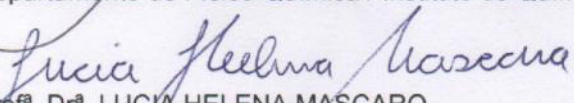
Prof.^a. Dr.^a. MARIA VALNICE BOLDRIN
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



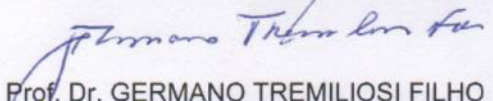
Prof.^a. Dr.^a. MICHELLE FERNANDA BRUGNERA
Departamento de Físico-Química / Universidade Federal do Mato Grosso - UFMT - Cuiabá



Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof.^a. Dr.^a. LUCIA HELENA MASCARO
Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR - São Carlos



Prof. Dr. GERMANO TREMILIOSI FILHO
Departamento de Físico-Química / Universidade de São Paulo - USP - São Carlos

Araraquara, 10 de agosto de 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

B862s Brito, Juliana Ferreira de
Sistemas fotoeletrocatalíticos baseados em eletrodos de Ti/TiO₂-CuO, NtTiO₂-NsCuO, NtTiO₂-ZrO₂ e GDL-Cu₂O aplicados de forma isolada e concomitantemente à oxidação da água, redução de CO₂ dissolvido e, oxidação de compostos orgânicos da água residual de petróleo / Juliana Ferreira de Brito. – Araraquara : [s.n.], 2018
180 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Maria Valnice Boldrin

1. Catálise heterogênea. 2. Dióxido de carbono. 3. Reação de oxidação-redução. 4. Águas-Purificação-Oxidação. 5. Água - Poluição por petróleo. I. Título.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Juliana Ferreira de Brito

Nome em citações bibliográficas: Brito, J. F. de; de Brito, J. F.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Rua Francisco Degni 55, Quitandinha, Araraquara, São Paulo, Brasil.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

Doutorado

Doutorado em Química junto ao Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” (UNESP) Araraquara-SP, sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Maria Valnice Boldrin Zanoni.

Conclusão: julho de 2018.

Projeto:

“Oxidação Simultânea de Compostos Orgânicos da Água Residual de Petróleo e Redução de CO₂ Dissolvido por Fotoeletrocatalise” de março de 2014 a agosto de 2018. Bolsa concedida pela FAPESP (Processo nº. 2013/25343-8).

Mestrado

Mestrado em Química junto ao Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” (UNESP) Araraquara-SP, sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Maria Valnice Boldrin Zanoni.

Conclusão: janeiro de 2014.

Projeto:

“Estudo da Redução Fotoeletrocatalítica de CO₂ usando Eletrodos de Nanotubos de TiO₂, TiO₂/Pt e Eletrodos de Cu/Cu₂O” de agosto de 2011 a janeiro de 2014. Bolsa concedida pela FAPESP (Processo nº. 2012/02725-0).

Graduação

Licenciada em Química junto a Universidade Federal de Lavras - MG

Conclusão: julho de 2011

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- Projeto “Redução de CO₂ em fase gasosa sob catalisadores a base de carbono GDL com diferentes metais não nobres aplicando um específico reator projetado para fotoeletrocatalise” realizado de junho a novembro de 2016 na University of Messina sob orientação da Profa. Dra. Siglinda Perathoner. Bolsa concedida pela FAPESP (Processo nº. 2016/07895-1).

- Projeto “Estudo da Redução Fotoeletrocatalítica de CO₂ Utilizando Eletrodos Híbridos de Óxidos de Cobre e Estudo dos Produtos Formados” realizado de maio a setembro de 2013 na University of Texas at Arlington sob orientação do Prof. Dr. Krishnan Rajeshwar. Bolsa concedida pela FAPESP (Processo nº. 2013/01987-3).

- Monitoria Voluntária junto ao Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, na disciplina de Analítica Qualitativa, sob orientação da Prof^a. Dra. Adelir Aparecida Saczk realizado de agosto a dezembro de 2008.

- Iniciação Científica Voluntária junto ao Laboratório de Tratamento de Resíduos do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, sob orientação da Prof^a. Dra. Adelir Aparecida Saczk.

Projeto:

1. “Gerenciamento de Resíduos Químicos” de março a junho de 2009.

- Iniciação Científica realizada junto aos Departamentos de Química e Exatas da Universidade Federal de Lavras, sob orientação do Prof. Dr. Joaquim Paulo da Silva e Coorientação do Prof. Dr. Teodorico de Castro Ramalho.

Projeto:

1. “Tratamento de efluentes, contendo soro de leite, pelo processo de eletrofloculação” de agosto de 2009 a fevereiro de 2010. Bolsa concedida pela FAPEMIG.
2. “Tratamento da Água do Biodiesel por Indução de Adsorção” de março de 2010 a fevereiro de 2011. Bolsa concedida pela FAPEMIG.

- Monitoria junto ao Departamento de Exatas da Universidade Federal de Lavras, na disciplina de Conceitos de Física, sob orientação do Prof. Dr. Joaquim Paulo da Silva, de março a julho de 2011. Bolsa Concedida pela Instituição de Ensino.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

Perini, J. A. L.; Cardoso, J. C.; Brito, J. F. de; Zanoni, M. V. B. Contribution of thin films of ZrO_2 on TiO_2 nanotubes electrodes applied in the photoelectrocatalytic CO_2 conversion. *Journal of CO_2 Utilization*, 25, 254–263, 2018.

Brito, J. F. de; Hudari, F. F.; Zanoni, M. V. B. Photoelectrocatalytic performance of nanostructured p-n junction $\text{NtTiO}_2/\text{NsCuO}$ electrode in the selective conversion of CO_2 to methanol at low bias potentials. *Journal of CO_2 Utilization*, v. 24, p. 81-88, 2018.

Cardoso, J. C.; Stulp, S.; Brito, J. F. de; Flor, J. B. S.; Frem, R. C. G.; Zanoni, M.V.B. MOFs based on ZIF-8 deposited on TiO_2 nanotubes increase the surface adsorption of CO_2 and its photoelectrocatalytic reduction to alcohols in aqueous media. *Applied Catalysis B-Environmental*, v. 225, p. 563-573, 2018.

Brito, J. F. de; Tavella, F.; Genovese, C.; Ampelli, C.; Zanoni, M. V. B.; Centi, G.; Perathoner, S. Role of CuO in the modification of the photocatalytic water splitting behavior of TiO_2 nanotube thin films. *Applied Catalysis B-Environmental*, v. 224, p. 136-145, 2018.

Stülp, S.; Cardoso, J. C.; De Brito, J. F.; Flor, J. B. S.; Frem, R. C. G.; Sayão, F. A.; Zanoni, M. V. B. An Artificial Photosynthesis System Based on Ti/TiO₂ Coated with Cu(II) Aspirinate Complex for CO₂ Reduction to Methanol. *Electrocatalysis*, v. 8, p. 279-287, 2017.

Fabrao, R. M.; Brito, J. F. De; Da Silva, J. L.; Stradiotto, N. R.; Zanoni, M. V. B. Appraisal of photoelectrocatalytic oxidation of glucose and production of high value chemicals on nanotube Ti/TiO₂ electrode. *Electrochimica Acta*, v. 222, p. 123-132, 2016.

De Brito, J. F.; Zanoni, M. V. B. On the Application of Ti/TiO₂/CuO n-p Junction Semiconductor: A case study of electrolyte, temperature and potential influence on CO₂ Reduction. *Chemical Engineering Journal* (1996), v. 318, p. 264-271, 2016.

De Brito, J. F.; Araujo, A. R.; Rajeshwar, K.; Zanoni, M. V. B. Photoelectrochemical reduction of CO₂ on Cu/Cu₂O films: Product distribution and pH effects. *Chemical Engineering Journal* (1996), v. 264, p. 302-309, 2015.

Bessegato, G. G.; Guaraldo, T. T.; De Brito, J. F.; Brugnera, M. F.; Zanoni, M. V. B. Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. *Electrocatalysis* (Print), v. 6, p. 415-441, 2015.

Guaraldo, T. T.; Brito, J. F. De; Wood, D.; Zanoni, M. V. B. A New Si/TiO₂/Pt p-n Junction Semiconductor to Demonstrate Photoelectrochemical CO₂ Conversion. *Electrochimica Acta*, v. 185, p. 117-124, 2015.

Brito, J. F.; Silva, A. A.; Cavaleiro, A. J.; Zanoni, M. V. B. Evaluation of the Parameters Affecting the Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ to CH₃OH at Cu/Cu₂O Electrode. *International Journal of Electrochemical Science* (Online), v. 9, p. 5961-5973, 2014.

Brito, J. F.; Ferreira, L. O.; Silva, J. P.; Ramalho, T. C. Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletrofloculação. *Química Nova* (Impresso), v. 35, p. 728-732, 2012.

Brito, J. F.; Ferreira, L. O.; Pereira, M. C. R.; Silva, J. P.; Ramalho, T. C. Adsorption of Aromatic Compounds Under Magnetic Field Influence. *Water, Air and Soil Pollution (Print)*, v. 223, p. 3545-3551, 2012.

Capítulos de livros publicados

Cardoso, J. C.; Bessegato, G. G.; Brito, J. F. De; Souza, B. C. A.; Zaroni, M. V. B. Electrochemistry: a powerful tool for preparing semiconductor materials useful in decontamination of organic and inorganic pollutants, disinfection and CO₂ reduction. In: Elson Longo; Felipe de Almeida La Porta. (Org.). *Recent Advances in Complex Functional Materials: From Design to Application*. 1ed. Gewerbestrasse: Springer International Publishing AG, 2017, v. 1, p. 450-470.

Brito, J. F.; Pedroso, M. M.; Zaroni, M. V. B.; Yamanaka, H. Detecção de Corantes por Métodos Óticos. In: Maria Valnice Boldrin Zaroni; Hideko Yamanaka. (Org.). *Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento*. 1ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016, v. 1, p. 1-.

Trabalhos Apresentados em Congressos

Brito, J. F.; Cardoso, J. C.; Stülp, S.; Zaroni, M. V. B.; Frem, R. C. G. TiO₂ nanotubes modified with ZIF-8 (Zeolites Imidazole Frameworks) used for capturing and photoelectroreduction of CO₂. 68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Providence, USA, 2017.

Brito, J. F.; Zaroni, M. V. B.; Tavella, F.; Genovese, C.; Ampelli, C.; Perathoner, S. Water Splitting and Simultaneous Photocatalytic CO₂ Reduction using Coupling of NtTiO₂/CuO and GDL/Cu₂O Semiconductors Electrodes. 46th World Chemistry Congress, 40^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, e IUPAC 49th General Assembly, São Paulo, Brasil, 2017.

Fabrão, R. M.; Brito, J. F. De; Da Silva, J. L.; Stradiotto, N. R.; Zaroni, M. V. B. Ti/TiO₂ nanotubes photoanodes applied on photoelectrocatalytic glucose oxidation. 251st ACS National Meeting, 2016.

Brito, J. F. De; Zanoni, M. V. B. Influence of electrode materials in the photoelectrocatalytic CO₂ reduction. 251st ACS National Meeting, 2016.

Brito, J. F.; Guaraldo, T. T.; Wood, D.; Zanoni, M. V. B. CO₂ reduction by photoelectrocatalysis applying the Si/TiO₂/Pt semiconductor for p-n heterojunction. XX SIBEE 2015.

Brito, J. F. de; Zanoni, M. V. B. Evaluation of photoelectrocatalytic CO₂ reduction applying Ti/TiO₂/CuO p-n junction semiconductor. ESECS_2 2015.

Brito, J. F. de; Zanoni, M. V. B. Assessment of Supporting Electrolytes on CO₂ Reduction by Photoelectrocatalysis at Ti/TiO₂/CuO n-p Heterojunction Semiconductor. EAAOP – 4 2015.

Brito, J. F. de; Zanoni, M. V. B. . Seletiva geração de formaldeído a partir da redução fotoeletrocatalítica de CO₂ sobre eletrodos de Cu/Cu₂O. 37^a SBQ 2014.

Zanoni, M. V. B.; Brito, J. F.; Almeida, L. C. Photoelectrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methanol on Photocathode Cu/Cu₂O. In: 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2013.

Brito, J., F.; Zanoni, M. V. B. Análise dos Produtos Formados a partir da Redução Fotoeletrocatalítica do CO₂ utilizando eletrodo de Cu/Cu₂O. In: XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013.

Brito, J. F.; Nunez, L.; Zanoni, M. V. B. Estudo do Efeito do Potencial na Redução do Dióxido de Carbono sobre Eletrodo de Cu/Cu₂O por Fotoeletroquímica. In: 5 Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 2012, Montevideo. 5 Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 2012.

Santos, T. C.; Brito, J. F.; Zanoni, M. V. B. Avaliação da Degradação do Corante Tartrazina Através do Processo Fotoquímico. In: 5 Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 2012, Montevideo. 5 Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 2012.

Brito, J. F.; Ferreira, L. O.; Silva, J. P.; Ramalho, T. C. Processo para o Tratamento da Água de Purificação do Biodiesel. In: XXV Encontro Regional da SBQ-MG, 2010, Lavras. XXV ERSBQ-Lavras, MG, 2011.

Brito, J. F.; Ferreira, L. O.; Silva, J. P.; Ramalho, T. C. Comparação da Ação do Campo Magnético na Adsorção de fenol e azul de metileno. In: Reunião Regional da SBPC, 2010, Lavras. Reunião Regional da SBPC - Ciência, Tecnologia, Inovação e Município, 2010.

Ferreira, L. O.; Brito, J. F.; Silva, J. P.; Maciel, D. T.; Ramalho, T. C. Estudo das Isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de fenol em carvão ativado sob influência de campo magnético. In: 33 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. 33 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.

Ferreira, L. O.; Tirelli, A.; Brito, J. F.; Pereira, M. C. R.; Silva, J. P.; Ramalho, T. C.; Maciel, D. T. Síntese da Quitosana - Ferro (III) e Caracterização a partir de Técnicas de Infravermelho, Difração de Raios X e Análise Termogravimétrica. In: XXIV Encontro Regional da SBQ-MG, 2010, Viçosa. XXIV ERSBQ-Viçosa, MG, 2010.

Marciano, T.; Brito, J. F.; Ferreira, L. O.; Souza, S. M.; Silva, J. P.; Oliveira, A. M. Modelagem Matemática da Isoterma de Adsorção sob a Influência do Campo Magnético. In: Reunião Regional da SBPC, 2010, Lavras. XXIII CIUFLA, 2010.

Brito, J. F.; Ferreira, L. O.; Pereira, M. C. R.; Silva, J. P.; Ramalho, T. C.; Maciel, D. T. Adsorção do Carbono Presente na Água de Biodiesel Utilizando Campo Magnético. In: XXIV Encontro Regional da SBQ-MG, 2010, Viçosa. XXIV ERSBQ-Viçosa, MG, 2010.

Marciano, T.; Ferreira, L. O.; Brito, J. F.; Souza, S. M.; Silva, J. P.; Oliveira, A. M. Modelagem Matemática da Cinética de Adsorção sob a Influência do Campo Magnético. In: Reunião Regional da SBPC, 2010, Lavras. XXIII CIUFLA, 2010.

Brito, J. F.; Ferreira, L. O.; Silva, J. P.; Ramalho, T. C. Adsorção da Água de Biodiesel Utilizando Dispositivo Indutor de Adsorção. In: Reunião Regional da SBPC, 2010, Lavras. XIX Congresso de Pós-Graduação da UFLA, 2010.

Ferreira, L. O.; Marciano, T.; Brito, J. F.; Maciel, D. T.; Silva, J. P.; Ramalho, T. C. Estudos dos Modelos Cinéticos para a Adsorção do Zinco em Carvão Ativado sob Influência de Campo Magnético. In: Reunião Regional da SBPC, 2010, Lavras. XIX Congresso de Pós-Graduação da UFLA, 2010.

Ferreira, L. O.; Brito, J. F.; Marciano, T.; Silva, J. P.; Ramalho, T. C.; Maciel, D. T. Avaliação dos Modelos Cinéticos de Pseudo 1º Ordem e Pseudo 2º Ordem na Adsorção de Zinco em Carvão Ativado. XXIV Encontro Regional da SBQ-MG, 2010.

Brito, J. F.; Ferreira, L. O.; Silva, J. P.; Marciano, T.; Ramalho, T. C.; Maciel, D. T. Adsorção de fenol com carvão ativado utilizando campo magnético uniforme. In: 23º Encontro Regional da SBQ, 2009, Juiz de Fora. 23 Encontro Regional da SBQ, 2009.

Ferreira, L. O.; Brito, J. F.; Maciel, D. T.; Silva, J. P.; Ramalho, T. C. Cinética de Adsorção do Fenol com Carvão Ativado Utilizando Campo Magnético. In: 23º Encontro Regional da SBQ, 2009, Juiz de Fora. 23 Encontro Regional da SBQ, 2009.

Patentes

Brito, J. F.; Ferreira, L. O.; Silva, J. P.; Ramalho, T. C. Tratamento Da Água Residual Do Biodiesel Utilizando Eletrofloculação. 2011, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI1102560-3, data de depósito: 13/05/2011, título: "TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUAL DO BIODIESEL UTILIZANDO ELETROFLOCULAÇÃO". Instituição financiadora: FAPEMIG.

Ferreira, L. O.; Silva, J. P.; Brito, J. F.; Ramalho, T. C. Síntese e Caracterização da Quitosana. 2011, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI1100030-9, data de depósito:

04/01/2011, título: "PROCESSO DE SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA".
Instituição financiadora: FAPEMIG.

Dedico esta tese as minhas avós (*in memoriam*) Eleusa, a qual muito se orgulhava das minhas escolhas e, Terezinha, de quem eu ouvi um dia: “um mestrado sem um doutorado é o mesmo que um noivado sem casamento”; pronto vó, me casei!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, meu marido Miguel, meus pais Edna e Tarcísio e meu irmão Gustavo, pelo apoio, suporte, compreensão e incentivo nestes anos de doutorado, sem esquecer que meus pais são os maiores responsáveis pela pessoa que tornei.

Aos grandes amigos que fiz em Araraquara, Foguel, Glauco, Naira, Carol Rocha, Josiel, Carol Rabal, Vinicius, Higor, Elaine e Nathalie, que são hoje para mim como uma segunda família, e sem os quais, teria sido muito mais difícil desenvolver este doutorado. A todos os amigos e colegas que passaram pelo grupo de eletroanalítica durante estes anos, não apenas pelas parcerias desenvolvidas, mas pela convivência prazerosa e pela troca de experiências, em especial, agradeço a Mariele, Rafael, Antônio, Daniela, Luciana, Guilherme, Thais, Jefferson, Eduardo, Mayara e Alysso. Ao meu aluno de iniciação Pedro, o qual contribui com esta tese e com quem aprendi a ser uma pessoa melhor.

Agradeço ao meu orientador de iniciação científica, Joaquim Paulo da Silva, por ter me apresentado à pesquisa, me ensinado o quão prazeroso ela é, e por todo o incentivo que ele tem me dado desde então. Agradeço também ao meu coorientador de IC, Teodorico de Castro Ramalho, que foi meu maior influenciador na escolha da pós-graduação. Agradeço aos professores do grupo Nelson, Hideko, Pilar e Fabíola por terem contribuído para a minha formação desde o mestrado até aqui. A todo o instituto de Química e ao LMA pelas análises de microscopia eletrônica.

Agradeço a minha orientadora Maria Valnice Boldrin, pela amizade, por ser uma pessoa tão humana, por acreditar sempre na minha capacidade, por todos os ensinamentos, todo o incentivo e principalmente por todas as oportunidades durante estes 7 anos de orientação.

Agradeço a minha supervisora de doutorado no exterior, Siglinda Perathoner, e a todo o grupo da Università Degli Studi de Messina, que me receberam bem e colaboraram para que meu projeto de pesquisa lá fosse desenvolvido com êxito. Em especial, agradeço ao Francesco e a Chiara que trabalharam comigo todos os dias. Agradeço aos amigos que me fizeram companhia naqueles meses fora do meu país, Andrés, Fatima, Chala, Roberto e Chen.

Agradeço a Fapesp pela bolsa de doutorado concedida (2013/25343-8) e pela bolsa de estágio no exterior (2016/07895-1), sem as quais não seria possível concluir este objetivo.

E por último, agradeço a Deus por ter me colocado no lugar certo, junto das melhores pessoas, e por ter me protegido sempre.

"A vida é assim: esquenta e esfria, aperta e daí afrouxa, sossega e depois desinquieta. O que ela quer da gente é coragem." (Guimarães Rosa)

"You cannot hope to build a better world without improving the individuals. To that end, each of us must work for our own improvement and, at the same time, share a general responsibility for all humanity, our particular duty being to aid those to whom we think can be most useful. I was taught that the way of progress was neither swift nor easy." (Mary Curie)

RESUMO

O presente trabalho investigou materiais semicondutores aplicados em sistema fotocatalítico, eletrocatalítico e fotoeletrocatalítico com vistas a produzir a redução de CO_2 , oxidação da água, oxidação de compostos orgânicos da água residual de petróleo e redução de CO_2 concomitante a oxidação de compostos orgânicos. Na primeira parte deste trabalho foi avaliado o desempenho dos eletrodos de heterojunção de dióxido de titânio e óxido de cobre II, na forma não nanoestruturada, $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$, e em uma configuração de nanoestruturas, $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$, para promover a redução fotoeletrocatalítica de CO_2 com vistas a formação dos álcoois metanol e etanol. Empregando o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$ em baixas temperaturas foi possível obter uma reação com 91% de seletividade a metanol, atingindo $0,30 \text{ mmol L}^{-1}$ de formação após 2 h de reação. Em temperatura ambiente foi possível atingir a geração de $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$, mesmo valor obtido para o eletrodo completamente nanoestruturado de $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$. Estudos com trapeadores de lacunas fotogeradas (eficientes oxidantes) mostraram que no sistema nanoestruturado competem com a concomitante oxidação de metanol, sendo necessário a separação destas lacunas no sistema. Na segunda parte deste trabalho estudou-se o reator híbrido fotoeletroquímico/eletroquímico empregando eletrodos de difusão de gás decorados com óxido de cobre I ($\text{GDL-Cu}_2\text{O}$) e nanotubos de TiO_2 decorados com óxido de cobre II ($\text{NtTiO}_2\text{-CuO}$) para a redução eletroquímica de CO_2 e a oxidação da água, respectivamente. O arranjo deste reator permitiu realizar ambas as reações simultaneamente em compartimentos separados por membrana trocadora de prótons, obtendo $0,027 \text{ mmol L}^{-1}$ de formiato, $0,020 \text{ mmol L}^{-1}$ de acetato e $0,050 \text{ } \mu\text{mol min}^{-1}$ de hidrogênio após 24 h de reação. 98% de eficiência faradáica foi obtido para sistema irradiado com luz UV-Vis, mostrando ser possível promover a oxidação de compostos orgânicos concomitante à redução de CO_2 . Na terceira parte do trabalho investigou-se a eficiência de eletrodos de nanotubos de TiO_2 em sistemas fotocatalíticos, ozonização, fotoeletrocatalise e ozonização acoplada a fotoeletrocatalise quando aplicados na oxidação da água residual de petróleo. A comparação entre as técnicas mostrou que com a ozonização fotoeletrocatalítica atingiu-se 97,6% de redução de cor, 99,9% na redução da turbidez, 99,2% de remoção de carbono inorgânico, 73,5% de redução da DQO, 35,3% de redução na concentração de cloreto e 96% na redução da concentração de fluoreto após 2h de reação. Os compostos remanescentes no processo foram: benzaldeído, álcool benzílico, octa-decano e ácido hexadecanóico detectados por CG-MS.

Na quarta etapa deste trabalho estudou-se o sistema fotoeletrocatalítico composto por fotoânodo de $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ e o cátodo GDL- Cu_2O para promover a oxidação de álcool benzílico no compartimento anódico, escolhido como composto modelo, visto que foi este um dos compostos mais resistente à oxidação fotoeletrocatalítica da água de petróleo, concomitante à redução de CO_2 no compartimento catódico. Após 3 h de reação a oxidação do álcool benzílico atingiu 68%, concomitante a geração simultânea de $3,75 \text{ mmol L}^{-1}$ de metanol e $0,96 \text{ mmol L}^{-1}$ de etanol. Estes resultados são pioneiros e trazem uma nova perspectiva para os estudos de oxidação de poluentes concomitante a redução de CO_2 em sistemas de amostras complexas por fotocatalise ou fotoeletrocatalise.

Palavras-chave: Materiais para fotoeletrocatalise. Heterojunção p-n. Fotoânodo direcionador de elétrons. Redução de CO_2 . Oxidação de composto orgânico. Água produzida de petróleo.

ABSTRACT

The present work investigated semiconductor materials applied in photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic system with the target to produce CO₂ reduction, water oxidation, oxidation of organic compounds presents in petroleum wastewater and CO₂ reduction concomitant to an oxidation of organic compounds. In the first part of this work was evaluated the performance of the heterojunction electrodes titanium dioxide and copper oxide II, in the non-nanostructured form, Ti/TiO₂-CuO and, in the nanostructured configuration, NtTiO₂-NsCuO, to promote the photoelectrocatalytic reduction of CO₂ intending methanol and ethanol formation. Employing the Ti/TiO₂-CuO in low temperature was possible to obtain 91% of selectivity to methanol, reaching 0.30 mmol L⁻¹ after 2h of reaction. Under room temperature was possible to reach the formation of 0.10 mol L⁻¹, the same value obtained for the completely nanostructured NtTiO₂-CuO. The study with trappers of the holes photogenerated (efficient oxidants) show that the nanostructured system competes with the concomitant oxidation of the methanol formed, been necessary to separate the holes in this system. In the second part of this work was studied the hybrid reacto photoelectrochemistry/electrochemistry employing electrodes of gas diffusion layer decorated with copper oxide I (GDL-Cu₂O) and TiO₂ nanotubes decorated with copper oxide II (NtTiO₂-CuO) for electrochemistry reduction of CO₂ and water oxidation, respectively. The arrangement of this reactor allowed to perform both reactions simultaneously in compartments separated by protons exchange membrane, obtain 0.027 mmol L⁻¹ of formate, 0.020 mmol L⁻¹ of acetate and 0.050 μ mol min⁻¹ of hydrogen after 24 h of reaction. 98% of faradaic efficiency was obtained for the system irradiated with UV-Vis light, showing be possible to promote the oxidation of organic compounds concomitant to CO₂ reduction. In third part of the work investigated the efficiency of TiO₂ nanotubes electrodes in systems of photocatalysis, ozonation, photoelectrocatalysis and ozonation coupled to photoelectrocatalysis, when applied in the oxidation of petroleum wastewater. The comparison between the technics showed that the photoelectrocatalytic ozonation reached reduction of 97.6% in color, 99.9% in turbidity, 99.2% in inorganic carbon, 73.5% in COD, 35.3% in the concentration of chloride and 96.0% in the concentration of fluoride after 2h of reaction. The remaining compounds in the process were benzaldehyde, benzyl alcohol, octadecane and hexadecane acid detected by GC-MS. In the fourth

stage of this work was studied the photoelectrocatalytic system compound by photoanodes of $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ and the cathode GDL- Cu_2O to promote the oxidation of benzyl alcohol in the anodic compartment, showed as model molecule, once it was one of the compounds more resistant to the photoelectrocatalytic oxidation of the petroleum wastewater, concomitant to the CO_2 reduction in the cathodic compartment. After 3h of reaction the oxidation of benzyl alcohol reach 68.0% concomitant to the simultaneous generation of 3.75 mmol L^{-1} of methanol and 0.96 mmol L^{-1} of ethanol. These results are pioneers and bring a new perspective to the study of oxidation of pollutants concomitant to the reduction of CO_2 in systems with complex samples by photocatalysis or photoelectrocatalysis.

Key-words: Materials for photoelectrocatalysis. p-n heterojunction. Photoanode-driven electrode. CO_2 reduction. Oxidation of organic compounds. Petroleum wastewater.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação da junção de semicondutores do tipo n-p com transferência eletrônica a partir do a) esquema Z e b) da transferência lateral de cargas. 35
- Figura 2.** Esboço das células eletroquímicas de redução de CO₂ sendo a) a célula utilizada nos experimentos com o eletrodo Ti/TiO₂-CuO composto por eletrodo de referência Ag/AgCl (1), eletrodo de trabalho (2), contra eletrodo de fio de Pt (3), tubo de quartzo (4) para suporte da lâmpada UV-Vis (5) e entrada (6) e saída (7) de água para resfriamento do sistema e b) a célula utilizada nos experimentos com o eletrodo de NtTiO₂-NsCuO composto por eletrodo de trabalho (1), eletrodo de referência Ag/AgCl (2), sistema para borbulhamento de CO₂ (3) e N₂ (5) e contra eletrodo de fio de Pt (4). 44
- Figura 3.** Imagem de FEG-SEM do a) eletrodo de nanopartículas de Ti/TiO₂ e b) eletrodo bicomponente de Ti/TiO₂-CuO, ambos preparados por *dip-coating*. 47
- Figura 4.** Difração de Raios-X do eletrodo bicomponente de nanopartículas de Ti/TiO₂-CuO preparado por *dip-coating*, onde R representa a fase rutila e A a fase anatase do TiO₂, T representa o titânio metálico usado como substrato e C representa o CuO. 48
- Figura 5.** Espectro de EDX do eletrodo de nanopartículas de Ti/TiO₂-CuO preparado por *dip-coating* das chapas de titânio em uma solução contendo 3:1 das soluções precursoras de TiO₂ e CuO, respectivamente, calcinados a 450°C. 49
- Figura 6.** a) Curva de Reflectância Difusa na região do UV-Vis obtida para o semicondutor de nanopartículas de Ti/TiO₂-CuO preparado por *dip-coating* e b) Relação de Kubelka-Munk. 50
- Figura 7.** Curvas de fotocorrente vs. potencial do eletrodo de Ti/TiO₂/CuO em NaHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ no escuro (curva I), com a incidência de luz UV-Vis (curva II) e com a incidência de luz UV-Vis e CO₂ dissolvido (curva III). 51
- Figura 8.** Produção de metanol, etanol e acetona após 2h de redução de CO₂ dissolvido via fotoeletrocatalise sobre eletrodo de Ti/TiO₂-CuO a 20°C empregando diferentes potenciais: +0,2 V; 0,0 V; -0,2 V e -0,6 V (vs Ag/AgCl), em NaHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ pH 8 e luz UV-Vis. 52
- Figura 9.** Produção de metanol, etanol e acetona durante 120 min de redução fotoeletrocatalítica de CO₂ dissolvido em NaHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ pH 8 utilizando eletrodo de Ti/TiO₂-CuO a 20 °C empregando diferentes potenciais: a) +0,2 V; b) 0,0 V; c) -0,2 V e d) -0,6 V (vs Ag/AgCl). 54

Figura 10. Efeito da concentração de metanol, etanol e acetona gerados a partir da redução de CO_2 dissolvido em NaHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8 via fotoeletrocatalise utilizando o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$ realizada a $+0,2 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) em diferentes temperaturas: a) 5°C ; b) 20°C ; c) 35°C . 56

Figura 11. Produção de metanol, etanol e acetona a partir da redução de CO_2 dissolvido em a) NaHCO_3 , b) KHCO_3 , c) NaCl , d) KCl , e) Na_2SO_4 e f) Na_2SO_4 todos a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8 via fotoeletrocatalise utilizando o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$ realizada a 5°C e $+0,2 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl). 57

Figura 12. Geração de metanol, etanol e acetona após 2 h de redução fotoeletrocatalítica de CO_2 dissolvido em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 5°C e $+0,2 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) sob diferentes valores de pH do eletrólito de suporte: pH 7; pH 8; pH 9; pH 10 e pH 11 empregando o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$. 59

Figura 13. Geração de metanol, etanol e acetona ao longo do tempo de redução de CO_2 dissolvido em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 8 (a) e pH 9 (b) a 5°C e $+0,2 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) empregando fotoeletrocatalise e eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$. 60

Figura 14. Metanol, etanol e acetona obtidos a partir da redução fotoeletrocatalítica de CO_2 sob diferentes concentrações de K_2SO_4 : a) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e c) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 8 a 5°C e $+0,2 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) empregando o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$. 61

Figura 15. Produtos formados a partir da redução de CO_2 via fotoeletrocatalise utilizando o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$ realizada a $-0,6 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) em NaHCO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8 com CO_2 dissolvido em diferentes temperaturas: a) 5°C ; b) 20°C ; c) 35°C . 62

Figura 16. Metanol, etanol e acetona obtidos a partir da redução fotoeletrocatalítica de CO_2 dissolvido em a) NaHCO_3 ; b) KHCO_3 ; c) NaCl ; d) KCl ; e) Na_2SO_4 e f) K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8 a 5°C utilizando o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$ e potencial de $-0,6 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl). 64

Figura 17. Metanol, etanol e acetona obtidos a partir da redução fotoeletrocatalítica de CO_2 dissolvido em NaHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 5°C e $-0,6 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) sob diferentes valores de pH do eletrólito de suporte: a) pH 7; b) pH 8; c) pH 9; d) pH 10 e e) pH 12 empregando o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$. 66

Figura 18. Metanol, etanol e acetona obtidos a partir da redução fotoeletrocatalítica de CO_2 dissolvido em NaHCO_3 a) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, b) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e c) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8 a 5°C e $-0,6 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) empregando o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$. 67

Figura 19. Imagem de FEG-SEM dos eletrodos A) NtTiO₂-NsCuO I, B) NtTiO₂-NsCuO II, C) NtTiO₂-NsCuO III, D) NtTiO₂-NsCuO IV, E) NtTiO₂-NsCuO V, F) NtTiO₂-NsCuO VI, G) NtTiO₂-NsCuO VII, H) NtTiO₂-NsCuO VIII, I) NtTiO₂-NsCuO IX..... 72

Figura 20. EDS do eletrodo de NtTiO₂/NsCuO VII calcinado em todas as etapas de deposição durante 2 h a 450°C..... 73

Figura 21. Difração de raios-X dos eletrodos NtTiO₂-NsCuO VII, NtTiO₂-NsCuO VIII, NtTiO₂-NsCuO IX, onde R representa a fase rutila e A a fase anatase do TiO₂, T representa o titânio metálico usado como substrato e C representa o CuO..... 74

Figura 22. Curvas de fotocorrente vs potencial obtidas para o eletrodo de NtTiO₂-NsCuO VII em NaHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ sem a incidência de luz (curva I), com incidência de luz UV-Vis de 125W (curva II) e com incidência de luz UV-Vis de 125W e CO₂ dissolvido (curva III)..... 76

Figura 23. Curvas de fotocorrente vs potencial obtidas para os eletrodos de NtTiO₂-NsCuO em NaHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ sem (curva I) e com a incidência de luz UV-Vis de 125 W (curva III) e do eletrodo de Ti/TiO₂-CuO em NaHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ com incidência de luz UV-Vis de 125 W (curva II), todos com CO₂ dissolvido..... 77

Figura 24. a) Curva de Reflectância Difusa na região do UV-Vis obtida para o semicondutor de NtTiO₂ (curva I) e NtTiO₂/NsCuO (curva II) e b) determinação do *band gap* (E_g) por meio da função de Kubelka-Munk para os mesmos semicondutores..... 78

Figura 25. a) Espectroscopia de impedância eletroquímica dos eletrodos NtTiO₂/NsCuO (curva I), Ti/TiO₂-CuO (curva II) e NtTiO₂ (curva III) realizada com frequência variando de 10 kHz a 0,03 Hz, modulação senoidal de 5 mV rms e sob E = 0,22 V e, b) medidas de capacitância dependente de potencial em frequência de 10 Hz em solução de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ em pH 7 para o eletrodo NtTiO₂/NsCuO (curva I) e NtTiO₂ (curva II). 80

Figura 26. Formação de metanol em 3 h de fotoeletrocatalise sobre eletrodo de NtTiO₂ (■) e eletrodo NtTiO₂/NsCuO (●) em meio de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ pH 8 e aplicando irradiação UV-Vis e potencial de +0,20 V..... 82

Figura 28. Conversão de CO₂ a metanol durante 180 min de fotoeletrocatalise sob E = +0,2 V e luz UV-Vis em K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ pH 8 (curva I), K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e RNO 0,05 mmol L⁻¹ pH 8 (curva II), K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e glicose 10,0 mmol L⁻¹ pH 8 (curva III). 85

Figura 29. Representação do reator de dois compartimentos utilizado nos experimentos de oxidação da água e geração de H₂, onde 1 representa o contato do contra eletrodo, 2 o contato do

eletrodo de trabalho, 3 e 4 representam os sistemas de circulação externa que passam pelos dois compartimentos separadamente e, 5 representa a janela de quartzo do compartimento do eletrodo de trabalho..... 95

Figura 30. Representação do reator de dois compartimentos utilizado nos experimentos de redução de CO_2 , onde 1 representa o eletrodo de trabalho, 2 o eletrodo de referência de Ag/AgCl , 3 o contra eletrodo de Pt e 4 representa a membrana que separa os dois compartimentos. 96

Figura 31. Imagens de MEV-FEG da vista superior a) do eletrodo de NtTiO_2 antes da modificação e do eletrodo de NtTiO_2 modificado com uma camada de CuO depositada por dip-coating com aproximação de a) 50000 x e c) 130000 x e d) análise de XPS do eletrodo mostrando os picos $\text{Cu}2p_{3/2}$ e $\text{Cu}2p_{1/2}$ 99

Figura 32. Análise de a) DRX do eletrodo $\text{NtTiO}_2\text{-CuO}$ onde A representa a fase anatase do TiO_2 , T representa o titânio metálico usado como substrato e C representa os picos de CuO , e o b) espectro de EDS do material..... 100

Figura 33. Imagens de MET do eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-CuO}$ mostrando a) os nanotubos de TiO_2 com as paredes internas decoradas com as nanopartículas de CuO (evidenciado pela seta) e b) os planos cristalográficos de TiO_2 e de CuO 101

Figura 34. a) Medida de fotocorrente vs tempo do eletrodo de NtTiO_2 e $\text{NtTiO}_2/\text{CuO}$ usando luz UV-Vis e filtro de luz AM 1,5G e b) espectro de absorbância da região UV-Vis dos eletrodos NtTiO_2 (linha preta) e $\text{NtTiO}_2/\text{CuO}$ (linha vermelha) com insert do cálculo de Kubelka-Munk para a energia de *band gap* dos NtTiO_2 (linha em preto) e do $\text{NtTiO}_2/\text{CuO}$ (linha vermelha). 102

Figura 35. a) Formação de H_2 acumulativa ao longo do tempo no contra eletrodo comercial de GDL-Pt usando os eletrodos de NtTiO_2 (em preto) e de $\text{NtTiO}_2/\text{CuO}$ (em vermelho) como fotoânodos e luz UV-Vis do simulador solar usado como fonte de energia e b) as correntes obtidas em ambos os casos. 104

Figura 36. a) Formação de H_2 acumulativa ao longo do tempo no contra eletrodo comercial de GDL-Pt usando os eletrodos de NtTiO_2 (em preto) e de $\text{NtTiO}_2/\text{CuO}$ (em vermelho) como fotoânodos e filtro de luz AM 1,5G no simulador solar usado como fonte de energia e b) as correntes obtidas em ambos os casos..... 105

Figura 37. Imagens de MEV-FEG da vista superior do eletrodo de GDL dopado com Cu_2O após a) 30 s, b) 60 s e c) 90 s de eletrodeposição e d) do eletrodo de GDL dopado com Cu após 60 s de eletrodeposição. 106

- Figura 38.** a) Difratoograma de DRX com as respectivas faces de cada pico e b) espectro de EDX do eletrodo de GDL-Cu₂O preparado com 60 s de eletrodeposição. 108
- Figura 39.** Espectro de XPS de cobre (2p_{3/2} and 2p_{1/2}) do eletrodo de GDL-Cu₂O preparado com 60 s de eletrodeposição. 109
- Figura 40.** Voltamograma cíclico do eletrodo de GDL-Cu₂O preparado por 60 s de eletrodeposição com velocidade de 10 mV s⁻¹ em KHCO₃ 0,5 mol L⁻¹ sem CO₂ em solução (curva I), com CO₂ dissolvido durante 15 min (curva II) e com CO₂ dissolvido durante 30 min (curva III). 110
- Figura 41.** a) Difratoograma de DRX do eletrodo de GDL-Cu₂O preparado com 60 s de eletrodeposição antes (I) e depois (II) da redução eletrocatalítica de CO₂ em KHCO₃ 0,5 mol L⁻¹ aplicando -1,5 V and b) MEV-FEG do eletrodo de GDL-Cu₂O preparado com 90 s de eletrodeposição após 4 h de redução de CO₂. 113
- Figura 42.** Formação de formiato (a), acetato (b) e hidrogênio (c) durante 18 h de eletroredução de CO₂ em KHCO₃ 0,5 mol L⁻¹ sobre eletrodo de GDL-Cu₂O preparado por 60 s de eletrodeposição. 115
- Figura 43.** a) Concentração de formiato (I), acetato (II) e hidrogênio (III) produzidos a partir da oxidação da água concomitante a redução de CO₂ sob ação de fotocatalise e b) a corrente gerada no processo. 117
- Figura 44.** Esboço da célula eletroquímica de um compartimento e dois eletrodos, utilizada para o tratamento da água residual de petróleo, onde 1 representa o eletrodo de trabalho, 2 contra eletrodo, 3 o cilindro para inserção da lâmpada, 4 o sistema de borbulhamento de O₃ ou O₂ e 5 a fonte externa de energia. 123
- Figura 45.** Imagem de FEG-MEV da vista superior do eletrodo de nanotubos de TiO₂ preparado por anodização de placas de Ti metálico. 125
- Figura 46.** Eletrodo de nanotubos de TiO₂ preparado por anodização e caracterizado por a) EDS e b) Difratoograma de DRX onde A e R representam as fases anatase e rutila do TiO₂, respectivamente, e T representa o titânio substrato. 126
- Figura 47.** a) Curva de Reflectância Difusa na região do UV-Vis e b) determinação do *band gap* (E_g) por meio da função de Kubelka-Munk para o semicondutor de NtTiO₂. 127

- Figura 48.** Curva de fotocorrente vs potencial realizadas por voltametria linear utilizando o eletrodo de NtTiO_2 em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no escuro (curva I) e sob incidência de luz UV-Vis (curva II). 128
- Figura 49.** Análise dos parâmetros físicos a) cor b) turbidez e c) condutividade da água residual de petróleo pré-tratamento (resíduo) e após tratamento com as técnicas fotocatalise (FC), fotoeletrocatalise (FEC), ozonização (O_3) e ozonização fotoeletrocatalítica ($\text{FEC}+\text{O}_3$). 130
- Figura 50.** Efeito dos tratamentos na a) DQO e b) teor de carbono obtidos na análise da água residual pré-tratamento (resíduo) e após tratamento fotocatalítico (FC), fotoeletrocatalítico (FEC), ozonização (O_3) e ozonização fotoeletrocatalítica ($\text{FEC}+\text{O}_3$). 132
- Figura 51.** Redução na a) concentração de fluoreto e de b) cloreto obtidos na análise da água residual pré-tratamento (resíduo) submetidas a 2h de tratamento com as técnicas fotocatalise (FC), fotoeletrocatalise (FEC), ozonização (O_3) e ozonização fotoeletrocatalítica ($\text{FEC}+\text{O}_3$). 134
- Figura 52.** MEV-FEG imagens do eletrodo de nanotubo de TiO_2 a) antes e b) depois da impregnação química úmida das nanopartículas de ZrO_2 144
- Figura 53.** Espectro de XPS a) do eletrodo de nanotubos de TiO_2 decorado com nanopartículas de ZrO_2 e b) da região de Zr ($3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$). 145
- Figura 54.** a) Imagem de MET de alta resolução do eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ e b) difratogramas de DRX do eletrodo de do eletrodo de NtTiO_2 (I) e do eletrodo $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ (II) 145
- Figura 55.** a) Curva de fotocorrente vs. potencial para o eletrodo de de NtTiO_2 com (II) e sem (I) a incidência de luz e para o eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ sob a aplicação de luz (III) em meio de sulfato de sódio e b) espectro de absorbância da região UV-Vis dos semicondutores ZrO_2 (III), NtTiO_2 (I) e $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ (II) com insert do cálculo de Kubelka-Munk para a energia de *band gap* do NtTiO_2 (I) e do $\text{NtTiO}_2/\text{ZrO}_2$ (II). 146
- Figura 56.** Representação das energias da banda de valência e a banda de condução dos semicondutores NtTiO_2 e ZrO_2 148
- Figura 57.** Concentração de metanol e etanol formados sobre a superfície do cátodo GDL- Cu_2O durante 180 min de fotoeletrocatalise concomitantemente a degradação do álcool benzílico $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ empregando o fotoânodo NtTiO_2 aplicando o potencial de $1,5 \text{ V}$, luz UV-Vis e com ambos os eletrólitos de suporte em pH 7. 151
- Figura 58.** Concentração de metanol e etanol formados sobre a superfície do cátodo GDL- Cu_2O durante 180 min de fotoeletrocatalise concomitantemente a degradação do álcool benzílico $1,0$

mmol L⁻¹ empregando o fotoânodo NtTiO₂-ZrO₂, aplicando o potencial de 1,5 V, luz UV-Vis e com ambos os eletrólitos de suporte em pH 7. 153

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Designação dada aos eletrodos de $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ preparados com diferentes quantidades de camadas de CuO depositadas por <i>dip-coating</i> e calcinadas de modos distintos..	70
Tabela 2. Produtos formados a partir da redução eletrocatalítica de CO_2 sobre eletrodos de GDL, GDL decorado com Cu_2O preparados com eletrodeposição de 30, 60 e 90 s e, eletrodo de GDL/ Cu	111
Tabela 3. Compostos orgânicos com as suas respectivas abundâncias do íon molecular obtidos para a água residual de petróleo antes e após os tratamentos com as técnicas fotocatalise (FC), fotoeletrocatalise (FEC), ozonização (O_3) e ozonização fotoeletrocatalítica ($\text{FEC}+\text{O}_3$).	136
Tabela 4. Dados do efluente bruto e após o tratamento com ozonização fotoeletrocatalítica e as porcentagens de redução obtidas para cada um dos parâmetros avaliados.	137
Tabela 5. Metanol e etanol gerados por redução de CO_2 em GDL- Cu_2O concomitante a degradação de álcool benzílico empregando o fotoânodo NtTiO_2 em diferentes condições experimentais utilizando a técnica de fotoeletrocatalise.....	149

SÚMARIO

1 INTRODUÇÃO	31
2 OBJETIVO	36
3 Capítulo I	37
3.1 Introdução	37
3.2 Objetivos	41
3.3 Parte Experimental.....	41
3.3.1 Confeção dos eletrodos	41
3.3.1.1 Preparação do eletrodo bicomponente de dióxido de titânio e óxido de cobre (Ti/TiO ₂ -CuO).....	41
3.3.1.2 Eletrodos de nanotubos de TiO ₂ (NtTiO ₂)	42
3.3.1.3 Preparação do eletrodo bicomponente de nanotubos de TiO ₂ com nanoesferas de CuO (NtTiO ₂ -NsCuO).....	42
3.3.2 Caracterização dos semicondutores	43
3.3.3 Redução do dióxido de carbono por fotoeletrocatalise.....	43
3.3.4 Análise dos produtos gerados por redução de CO ₂	45
3.4 Resultados	46
3.4.1 Redução Fotoeletrocatalítica de CO ₂ sobre o eletrodo de Ti/TiO ₂ -CuO	46
3.4.1.1 Caracterização morfológica	47
3.4.1.2 Caracterização da atividade fotocatalítica do material	49
3.4.1.3 Conversão Fotoeletrocatalítica de CO ₂ empregando o eletrodo de Ti/TiO ₂ -CuO	51
3.4.1.4 Otimização da redução fotoeletrocatalítica de CO ₂ sob potencial de +0,2 V	55
3.4.1.4.1 Efeito da temperatura.....	55
3.4.1.4.2 Efeito do eletrólito de suporte.....	56
3.4.1.4.3 Efeito do pH.....	59

3.4.1.4.4 Efeito da concentração do eletrólito de suporte	60
3.4.1.5 Otimização da redução fotoeletrocatalítica de CO ₂ sob potencial de -0,6 V	61
3.4.1.5.2 Efeito do Eletrólito de Suporte	62
3.4.1.5.3 Efeito do pH e da Concentração do Eletrólito de Suporte	65
3.4.1.6 Mecanismo de redução de CO ₂ sobre o semiconductor Ti/TiO ₂ -CuO	67
3.4.2 Redução fotoeletrocatalítica de CO ₂ sobre eletrodo nanoestruturado de NtTiO ₂ /NsCuO... ..	69
3.4.2.1 Características morfológicas do eletrodo de NtTiO ₂ /NsCuO	71
3.4.2.2 Características fotocatalíticas do eletrodo de NtTiO ₂ -NsCuO.....	75
3.4.2.3 Redução fotoeletrocatalítica de CO ₂ empregando o eletrodo de NtTiO ₂ -NsCuO	81
3.5 Considerações Finais	88
4 Capítulo II	90
4.1 Introdução	90
4.2 Objetivo.....	92
4.3 Parte Experimental.....	92
4.3.1 Confeccção dos semicondutores empregados	92
4.3.1.1 Confeccção do Eletrodo de nanotubos de TiO ₂ (NtTiO ₂).....	92
4.3.1.2 Deposição das nanopartículas de CuO sob o eletrodo de nanotubos de TiO ₂ (NtTiO ₂ -CuO)	92
4.3.1.3 Confeccção do eletrodo de GDL decorado com nanopartículas de Cu ₂ O (GDL-Cu ₂ O)....	93
4.3.2 Caracterização dos eletrodos confeccionados.....	93
4.3.3 Oxidação da água (<i>water splitting</i>) utilizando NtTiO ₂ -CuO	94
4.3.4 Identificação dos produtos gerados a partir da oxidação da água (<i>water splitting</i>).....	95
4.3.5 Redução de CO ₂ utilizando o eletrodo GDL-Cu ₂ O	96
4.3.6 Identificação dos produtos gerados a partir da redução de CO ₂	96

4.3.7 Oxidação da água concomitante a redução de CO ₂ utilizando os eletrodos NtTiO ₂ -CuO e GDL-Cu ₂ O na célula de fotoeletrocatalise completa.....	97
4.3.8 Identificação dos produtos gerados a partir da oxidação da água simultânea a redução de CO ₂	98
4.4 Resultados e Discussão	98
4.4.1 Eletrodo de NtTiO ₂ -CuO aplicado na Oxidação da Água	98
4.4.1.1 Caracterização do eletrodo de NtTiO ₂ -CuO	98
4.4.1.2 Oxidação da água por fotocatalise sobre eletrodo de NtTiO ₂ -CuO	103
4.4.2 Eletrodo de GDL-Cu ₂ O aplicado na redução de CO ₂	105
4.4.2.1 Caracterização do eletrodo de GDL-Cu ₂ O	105
4.4.3 Redução eletrocatalítica de CO ₂ sobre eletrodo de GDL/Cu ₂ O.....	110
4.4.4 Oxidação da água por fotocatalise simultaneamente à redução de CO ₂	116
4.5 Considerações Finais	118
5 Capítulo III.....	120
5.1 Introdução	120
5.2 Objetivo.....	122
5.3 Parte Experimental.....	122
5.3.1 Preparação do eletrodo de nanotubos de TiO ₂	122
5.3.2 Tratamento da água produzida de petróleo aplicando o eletrodo NtTiO ₂	122
5.3.3 Analise das propriedades químicas e físicas do efluente bruto e após os tratamentos	123
5.3.4 Analise da composição química do efluente bruto e após os tratamentos	124
5.4 Resultados e Discussão	125
5.4.1 Caracterização do eletrodo de NtTiO ₂	125
5.4.2 Tratamento da água residual de petróleo	129
5.4.2.1Análise dos parâmetros físicos da água produzida antes e após os tratamentos.....	129

5.4.2.2 Análise de parâmetros químicos da água produzida antes e após os tratamentos	131
5.5 Considerações Finais	138
6 Capítulo IV	139
6.1 Introdução	139
6.2 Objetivo.....	141
6.3 Parte Experimental.....	141
6.3.1. Confecção dos semicondutores empregados	141
6.3.1.1 Confecção do eletrodo de NtTiO ₂	141
6.3.1.2 Confecção do eletrodo de NtTiO ₂ decorado com ZrO ₂	141
6.3.1.3 Confecção do eletrodo de GDL decorado com Cu ₂ O.....	141
6.3.2 Caracterização dos eletrodos confeccionados.....	142
6.3.3 Redução de CO ₂ simultaneamente à oxidação de álcool benzílico	142
6.3.4 Quantificação dos produtos formados por redução de CO ₂ e degradação de álcool benzílico	143
6.4 Resultados e Discussão	143
6.4.1 Caracterização do eletrodo de NtTiO ₂ -ZrO ₂	143
6.4.2 Oxidação de álcool benzílico e redução de CO ₂ utilizando eletrodo de NtTiO ₂ -ZrO ₂ e GDL-Cu ₂ O.....	148
6.5 Considerações Finais	156
7 CONCLUSÕES	157
REFERÊNCIAS.....	160
APÊNDICE – Curvas de Calibração	174

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de águas subterrâneas e superficiais resultante extração de petróleo é um problema grave para o meio ambiente, e tem recebido grande atenção em todo o mundo (1,2). Segundo Ahmadun *et al.* (1), para cada barril de petróleo produzido gera-se pelo menos 3 barris de água residual de petróleo. Além disso, evitar a contaminação da água ao redor do local perfurado para retirada do petróleo, ou ainda no momento da extração, é outro desafio extremamente complexo (3).

Existem diversos poluentes que podem ser encontrados na água residual de petróleo, poluentes estes que variam de acordo com a composição do petróleo em questão (2), que está intimamente ligado ao local onde este petróleo foi extraído, pois sua composição depende de fatores geológicos e da idade de formação dos poços de petróleo (1). Mas é possível citar alguns poluentes que geram preocupação. Os principais poluentes orgânicos da água residual do petróleo que inspiram maior preocupação são: benzeno, tolueno, fenol, xileno e compostos aromáticos halogenados. Por outro lado, ainda há ocorrência em altas concentrações de íons como: Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Cl^- , SO_4^{-2} , CO_3^{-2} e HCO_3^- , além de gases dissolvidos como CO_2 . Traços de metais pesados como Cd, Cr, Cu e Hg também podem ser encontrados (1,4).

Paralelo ao problema da água residual de petróleo há ainda neste campo de atuação grande preocupação com o CO_2 liberado devido a extração de petróleo. De forma geral, durante a perfuração dos poços para retirada do petróleo há liberação de grande volume de dióxido de carbono ao ambiente (5). Segundo Gavenas e colaboradores (5), a média de emissão de CO_2 mundial a cada tonelada equivalente de petróleo extraído (tep - unidade de energia definida como o calor libertado na combustão de uma tonelada de petróleo cru) é de 130 Kg de CO_2 . O CO_2 liberado pode alterar os ciclos naturais do entorno, diminuindo o pH do meio e agravando a situação dos poluentes já citados oriundos da extração do petróleo. Em especial, a liberação de CO_2 , dentre outros gases como metano (CH_4), dióxido de nitrogênio (NO_2) e os clorofluorocarbonetos (CFCs) podem contribuir para o aumento do efeito estufa. Efeito este que embora essencial para a vida na terra, em altas concentrações acarreta o aquecimento do planeta e mudanças extremas nas condições de sobrevivência de muitas espécies (6,7).

Deste modo, em virtude dos problemas ambientais e tecnológicos envolvendo a água residual do petróleo, devido ao excesso de CO_2 e contaminantes orgânicos, novas tecnologias capazes de absorver, modificar ou reduzir estes resíduos são hoje de suma importância. Existe

ainda, uma busca permanente de métodos alternativos que evitem ao cúmulo de CO₂ no ambiente, incluindo a remoção, sequestro, utilização e transformação em outros compostos. A conversão e a reciclagem do CO₂ para hidrocarbonetos funcionais são assunto de grande interesse desde o início da década de 1990 e vários métodos são descritos na literatura neste sentido, como o uso da biocatálise, termoquímica, eletroquímica e fotocatalise (8–15). Sendo assim, neste trabalho busca-se novas alternativas para promover a redução de CO₂ a produtos de maior valor agregado e a oxidação de contaminantes recalcitrantes presentes na água residual de petróleo.

1.1 Tratamento de contaminantes orgânicos em águas residuais de petróleo por métodos eletroquímicos e fotocatalíticos

Os métodos normalmente utilizados para o tratamento da água residual do petróleo são filtração, flotação e membrana de separação (16) que envolvem apenas transferência de fase e não eliminação dos produtos propriamente ditos. Entretanto, alguns autores têm investigado o tratamento eletroquímico de compostos orgânicos em águas residuais de petróleo de forma direta e indireta.

Santos *et al.* (17) descreveram o emprego da técnica de eletrocatalise para tratamento dos contaminantes orgânicos em água residual de petróleo usando anodo de Ti/RuO₂. De acordo com os autores há uma redução de 96% nos valores de Demanda Química de Oxigênio (DQO) após 120 min de tratamento aplicando corrente de 10 mA cm⁻². Ramalho e colaboradores obtiveram resultados promissores para oxidação eletrocatalítica de alguns poluentes orgânicos tais como fenol, benzeno, tolueno, e xileno usualmente presentes como contaminantes em águas residuais de petróleo usando eletrodos compósitos de RuO₂–TiO₂–SnO₂. Os autores conseguiram promover até 98% de remoção da maioria dos compostos, exceto para alguns compostos fenólicos e etilbenzeno depois de 2,3 h (3). O uso de eletrodo de diamante dopado com boro (BDD) foi também empregado na degradação de alguns compostos orgânicos presentes na água residual de petróleo utilizando corrente de 40 mA cm⁻² durante 8 h a uma temperatura de 60 °C. Os resultados mostraram 98,7% de remoção de DQO, mostrando maior desempenho do que o eletrodo de Pt metálico, que atingiu 94,7 % de redução de DQO (18).

O emprego da técnica de fotocatalise heterogênea também tem sido investigada para tratamento de compostos orgânicos em águas residuais de petróleo. Adams *et al.* (19) demonstraram que a degradação de compostos orgânicos presentes em águas contaminadas pelas

indústrias de óleo e gás pode ser tratada pela utilização de titânio metálico e polimetilmetacrilato irradiado com luz UV. Fujishima e Honda (20) utilizaram catalizadores de TiO_2 para a decomposição fotocatalítica dos poluentes orgânicos da água residual do petróleo pré-tratada, usando lâmpada de mercúrio a 250W. A grande contribuição da técnica é o uso de semicondutores do tipo n, que quando irradiados com luz de comprimento de onda maior ou igual a energia da sua banda proibida promove elétrons para a banda de condução e gera lacunas na banda de valência. Estas lacunas podem gerar radicais hidroxilas, potencialmente oxidantes e consequentemente promover degradação dos poluentes orgânicos (21).

O acoplamento de irradiação UV-Vis a polarização de alguns semicondutores tem sido bastante explorada no tratamento de compostos orgânicos desde o início da década de 90 (21–24). A técnica de fotoeletrocatalise promove uma diminuição da recombinação do par elétron – lacuna fotogerados e aumento da taxa de transferência de elétrons e lacunas aos seus respectivos aceptores (21,25,26), aumentando a eficiência dos processos de fotocatalise e eletrocatalise.

Embora seja uma técnica promissora apenas dois trabalhos são encontrados na literatura para a degradação de águas residuais reais de petróleo por fotoeletrocatalise. O trabalho de Li e colaboradores (27) utilizou um semicondutor de nanopartículas de TiO_2 em solução preparadas pelo método de sol-gel. Os resultados experimentais mostraram que o processo foi eficiente para a descontaminação da água produzida aplicando potencial de 30 V e luz UV após 120 min, atingindo 87% de redução de DQO, este valor é atingido mais rapidamente com a adição de H_2O_2 e a geração de cloro ativo a partir da oxidação dos cloretos em alta concentração nas águas residuais. Os pesquisadores avaliaram também a oxidação da água residual empregando as técnicas de fotocatalise e eletrocatalise, e concluíram que com o emprego da fotoeletrocatalise é possível atingir remoções de DQO muito maiores.

Jaramillo-Gutiérrez e colaboradores (28) estudaram um efluente simulado: NaCl (0,0768 g/L), KCl (0,0082 g/L), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0024 g/L), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,0191 g/L), fenol (0,0500 g/L) e Na_2SO_4 (29,21 g/L) e utilizaram um eletrodo de TiO_2 preparado por sol-gel como anodo, um eletrodo de níquel como cátodo e um reator fotoeletroquímico de dois compartimentos com filtro de pressão, desenvolvido pelos pesquisadores para o estudo de degradação. A fonte de irradiação usada foi uma lâmpada de mercúrio de 370W. Os pesquisadores realizaram a oxidação da água sintética no compartimento anódico empregando um potencial de 1,24 V e conseguiram a remoção de 80% de fenol, e a geração simultânea de 12,36 $\mu\text{mol/h}$ de hidrogênio (H_2) no compartimento

catódico sob potencial de -2,00 V. Entretanto, o processo é reduzido após 2 h de reação devido a passivação do eletrodo por eletropolimerização.

Deste modo, embora a técnica fotoeletrocatalítica seja muito explorada para a oxidação de compostos orgânicos, os trabalhos reportados na literatura sobre o tratamento da água residual de petróleo são poucos e merecem nossa investigação utilizando principalmente métodos combinados como a ozonização fotoeletrocatalítica (29,30), que tem mostrado alta eficiência no tratamento de sistemas complexos.

1.2 Redução de CO₂ dissolvido em meio aquoso por métodos eletroquímicos

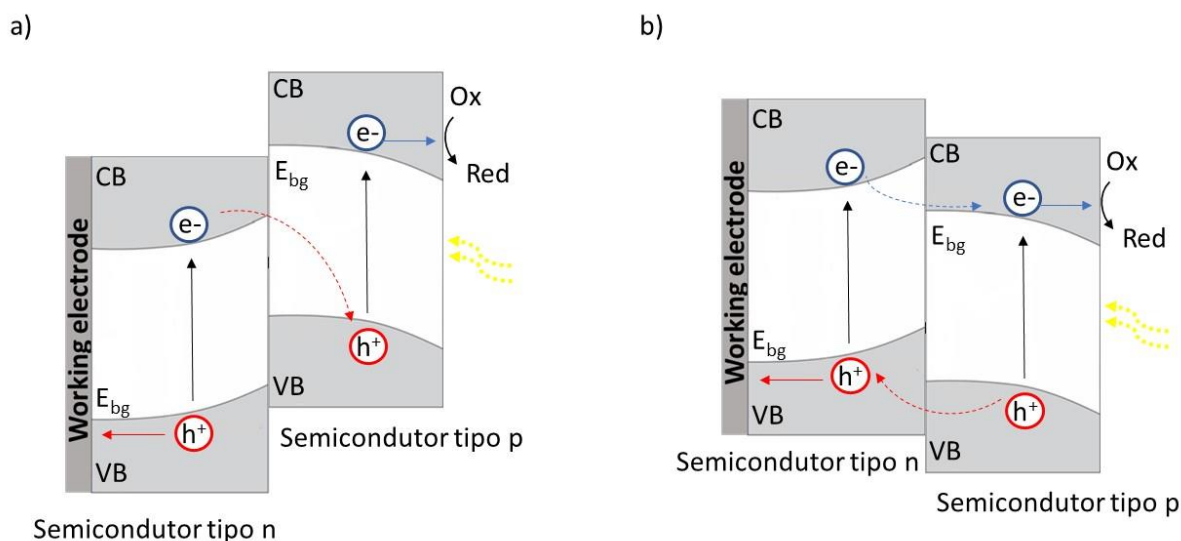
A aplicação de métodos eletroquímicos para a conversão de CO₂ a hidrocarbonetos puros ou oxigenados com elevado teor energético, tem sido investigada desde longa data (31). Esta conversão depende fortemente do material empregado, do pH da solução, da concentração de CO₂ dissolvido, da natureza do eletrólito suporte, (32–34). Dentre os diversos tipos de eletrodos, aqueles a base de cobre e/ou seus óxidos têm demonstrado grande sucesso na redução eletroquímica de CO₂. Terunuma *et al.* (35) descreveram a produção de metano (CH₄) e etano (C₂H₄) após redução de CO₂ sobre eletrodo de cobre. Ohya *et al.* (36) demonstraram que a redução de CO₂ pode produzir H₂, CO, e ácido fórmico durante eletrólises conduzidas sobre eletrodo prensado composto por Zn, CuO e Cu₂O. No entanto, a redução eletroquímica de CO₂ apresenta como limitação a necessidade de altos potenciais tornando outras reações mais competitivas, tal como a evolução de hidrogênio, ocasionando assim a perda de seletividade da reação.

Por outro lado, a utilização do processo de fotocatalise tem também sido explorada como um novo método capaz de fotoconverter CO₂ em CO, O₂ e hidrocarbonetos quando realizada usando TiO₂ dopado com N, Pt, e Cu (26). Recentemente muitos artigos reportaram a junção de semicondutores do tipo n a semicondutores do tipo p para estudar a redução de CO₂ (37–42). A grande maioria destes trabalhos usa a combinação do óxido de cobre ao dióxido de titânio na forma de catalisador em pó. Segundo estes trabalhos, a junção dos dois tipos de semicondutores (tipo p e tipo n) promove a separação das cargas fotogeradas (e⁻ e h⁺) de modo mais eficiente, minimizando a recombinação, maximizando a geração de produtos e garantindo uma maior vida útil do eletrodo (43–45).

Há um consenso na literatura de que a eficiência de separação dos pares e⁻ e h⁺ pode ser uma boa alternativa em sistemas usando heterojunções, formadas pela junção entre dois

semicondutores com diferentes valores de energia de banda proibida. Neste tipo de heterojunção o acoplamento de semicondutores do tipo p-n, após incidência de irradiação apropriada, permite melhor separação do par e^- e h^+ fotogerados, resultando em elétrons e lacunas mais disponíveis (39), como pode ser mostrado na Figura 1.

Figura 1. Representação da junção de semicondutores do tipo n-p com transferência eletrônica a partir do a) esquema Z e b) da transferência lateral de cargas.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A fotoeletrocatalise aplicada a sistemas de heterojunção com o acoplamento de semicondutores de TiO_2 , do tipo n, com diversos tipos de semicondutores do tipo p já foram apresentados na literatura. Li e colaboradores (46), demonstraram que eletrodos de nanotubos de TiO_2 do tipo n modificado com InP do tipo p são uma boa alternativa para a conversão de CO_2 a metanol, sendo que o material de heterojunção apresentou energia de *band gap* de 1,52 eV. Zeng et al. (47), decoraram o eletrodo de filme fino de TiO_2 do tipo n com GaP, do tipo p, para realizar a redução fotoeletrocatalítica de CO_2 com geração de metanol. Com esta heterojunção os autores evitaram a fotocorrosão do GaP, que limitava a eficiência catalítica do material. Li et al. (48) avaliaram a junção de nanotubos de TiO_2 a nanoesferas de CdSeTe para a produção de metanol a partir da redução fotoeletrocatalítica do CO_2 .

Deste modo, a possibilidade de combinação de materiais para formar semicondutores de heterojunção pode ser de grande valia no estudo de conversão de CO_2 a álcoois. Considerando a grande aplicabilidade de CuO como semicondutor do tipo p sua união com semicondutores de TiO_2 poderia ser uma boa alternativa para a redução de CO_2 por fotoeletrocatalise, uma vez que a junção de materiais do tipo p a materiais do tipo n pode contribuir para a menor fotocorrosão do semicondutor.

2 OBJETIVO

Em função do exposto, o objetivo geral deste trabalho é desenvolver novos materiais semicondutores para promover a redução de CO_2 e a oxidação de compostos orgânicos selecionados presentes na água residual de petróleo, bem como propor novos reatores fotoeletroquímicos capazes de realizar ambas as reações de forma simultânea e sem perda energética ao longo do processo.

Para cumprir este objetivo o presente trabalho foi dividido em quatro capítulos designados:

- I – Redução de CO_2 por fotoeletrocatalise utilizando eletrodos de TiO_2 modificados com CuO;
- II – Reator fotoeletrocatalítico/eletroquímico híbrido para a oxidação da água e a redução de CO_2 ;
- III – Oxidação Fotoeletrocatalítica da água residual de petróleo;
- IV – Concomitante oxidação do álcool benzílico e redução de CO_2 utilizando reator fotoeletrocatalítico/eletroquímico híbrido.

O objetivo do primeiro capítulo foi estudar os semicondutores, as condições de reação a serem utilizadas na redução de CO_2 e os produtos formados. No segundo capítulo o objetivo foi investigar a otimização de um reator híbrido a ser utilizado na reação concomitante de oxidação de compostos orgânicos e redução de CO_2 , no intuito de evitar a oxidação das espécies geradas a partir da redução, bem como garantir a eficiência de ambas as reações. No terceiro capítulo o objetivo foi investigar a oxidação da água residual de petróleo, assim como a sua composição e o comportamento do eletrodo de nanotubos de TiO_2 na reação. No quarto capítulo objetivou-se investigar a possibilidade de promover ambas as reações simultaneamente no reator otimizado com a produção de metanol a partir da redução de CO_2 e a oxidação de álcool benzílico, composto recalcitrante da água residual de petróleo.

3 CAPÍTULO I

REDUÇÃO DE CO₂ POR FOTOELETROCATÁLISE UTILIZANDO ELETRODOS DE TiO₂ MODIFICADOS COM CuO

3.1 Introdução

A crescente emissão de dióxido de carbono (CO₂) e as suas consequências para o clima na Terra tem requerido atenção em função das mudanças climática (38,39,49). O aumento nos níveis de emissão desse gás é preocupante pois, apesar de não ser o único, o CO₂ é o principal responsável pelo aquecimento global. O CO₂ é essencial para a vida na terra, pois faz parte da produção de O₂ a partir da fotossíntese (36,50) e da manutenção da temperatura a partir do efeito estufa. Porém, as atividades antropogênicas tem contribuído para a elevação das concentrações de CO₂ comprometendo o equilíbrio e a sobrevivência dos seres vivos (6,36). Em função do exposto, observa-se nos últimos anos a busca por métodos alternativos capazes de evitar o acúmulo de CO₂ no ambiente, a partir da remoção, sequestro, utilização e transformação deste em outros compostos. Como consequência, o desenvolvimento de métodos capazes de converter CO₂ em compostos com maior valor agregado ou em combustíveis com alto teor de energia tem recebido grande atenção (51,52).

A conversão e reciclagem do CO₂ para hidrocarbonetos funcionais é um assunto que vem sendo estudado a mais de meio século. Meshitsuka et al. (53) (década de 1970) estudaram a redução de CO₂ por eletrocatalise utilizando complexos metálicos como semicondutores. Porém, esta temática despertou maior interesse no início da década de 1990, quando a reciclagem e conversão do CO₂ ganhou destaque. Os métodos mais divulgados neste contexto são aqueles que empregam biomassa, termoquímica, eletroquímica, fotocatalise e fotoeletrocatalise (8–11,54–56).

Dentre todos os métodos citados acima, há um grande consenso sobre o emprego dos métodos eletroquímicos para redução e conversão do CO₂, pois estes métodos podem produzir hidrocarbonetos puros ou oxigenados com elevado teor energético, visto que o CO₂ é uma molécula estável e não pode ser convertida em outros produtos sem a absorção de energia (57). Entretanto, esta produção é fortemente dependente de variáveis como o pH do meio, a concentração de CO₂ dissolvido, a natureza do eletrólito suporte, e, principalmente, a atividade

eletrocatalítica do material do eletrodo (32,33). Inoue e colaboradores (58) investigaram o uso dos semicondutores TiO_2 , ZnO , CdS , SiC e WO_3 na redução de CO_2 em meio aquoso e obtiveram ácido fórmico (HCOOH), formaldeído (HCOH), metanol (CH_3OH) e metano (CH_4) como produtos. Bockris e Wass (59) aplicaram eletrodos de CdTe modificados com metais e complexos orgânicos na redução do CO_2 e foi gerado monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2) e HCOOH . Hara et al. (1995) observaram a influência de diversos metais como Sn, Fe, Cu, Ni, Pd, Ag, Au, Zn, Pb e Pt na redução eletrocatalítica de CO_2 obtendo HCOOH , H_2 e CO . Kaneco et al. (60) doparam o semicondutor InP com metais como Pb, Au, Cu, Ag, Pd e Ni gerando H_2 , CO , CH_4 , etano (C_2H_6) e HCOOH como principais produtos. Wang et al. (61) reportam o uso de nanotubos TiO_2 modificados com sensibilizadores supramoleculares funcionalizados com complexos piridínicos de zinco (II)/cobre (II)/cobalto (II)/porfirina de rutênio (II) para a redução de CO_2 e formação de CH_3OH , H_2 e CH_4 .

Dentre os mais diversos tipos de eletrodos relatados na literatura para converter o CO_2 , os eletrodos a base de cobre e/ou seus óxidos vem ganhando destaque quando se trata da redução empregando a técnica eletroquímica. Terunuma *et al.* (35), Momose et al. (10) e Kuhl et al. (62) estudaram a aplicação de eletrodos de cobre metálico empregando diferentes metodologias para a redução eletroquímica de CO_2 . No entanto, enquanto os dois primeiros pesquisadores descreveram a conversão de CO_2 em H_2 , CO , CH_4 e eteno (C_2H_4), Kuhl et al. (62) reportaram a formação de uma gama de 16 diferentes produtos com até 3 carbonos, após identificação pela técnica de RMN (Ressonância Magnética Nuclear). Este último trouxe uma nova perspectiva para a redução do CO_2 , visto que os produtos obtidos até então eram compostos com até 2 carbonos.

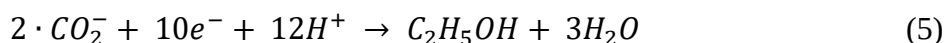
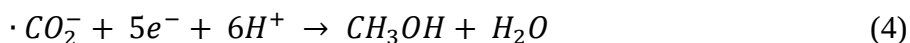
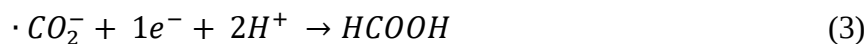
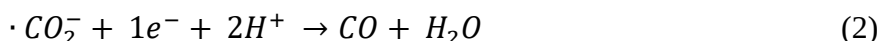
A redução de CO_2 por eletrocatálise também foi investigada usando semicondutores de óxidos de cobre. Ohya et al. (36) analisaram a redução eletroquímica de CO_2 sobre eletrodos de CuO e Cu_2O suportados em pó de zinco, em meio de metanol e KOH . Segundo os autores, houve produção de H_2 , CO e HCOOH a partir da redução do CO_2 . Li e Kanan (63) avaliaram a aplicação de eletrodos de cobre com filmes espessos de Cu_2O para a redução de CO_2 em baixo sobrepotencial, e formação de CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 e HCOOH como produtos.

De acordo com o exposto, a redução eletroquímica de CO_2 é bastante relevante, porém, o processo eletrocatalítico apresenta como limitação a necessidade de altos sobrepotenciais que competem com outras reações, tal como a evolução de hidrogênio, ocasionando a perda de seletividade e de rendimento da reação.

Uma outra técnica de destaque é a fotocatalise que tem demonstrado sucesso na redução de CO₂ a CO e hidrocarbonetos (26). Dentre os vários trabalhos empregando a técnica destaca-se aqueles com catalisadores baseados em materiais com junção de semicondutores do tipo n e do tipo p (37–40,61). Dentre estes, a maioria dos trabalhos usa a combinação do óxido de cobre e dióxido de titânio na forma de catalisador em pó, com vistas a melhorar a estabilidade do Cu₂O quando acoplado ao TiO₂ (64,65). Segundo estes trabalhos, a junção dos dois tipos de semicondutores (tipo p e tipo n) faz com que a separação dos elétrons (e⁻) e lacunas (h⁺) seja mais eficiente, aumentando a eficiência da reação e envolvendo reações entre Cu (I)/Cu (II), aumentando a estabilidade do material.

Outra técnica que recentemente vem ganhando notoriedade na redução de CO₂ é a fotoeletrocatalise. Nesta técnica o catalisador imobilizado em substrato metálico é submetido a um gradiente de potencial e simultaneamente irradiado por luz UV-Vis. Além do maior entortamento de bandas que controlam as cargas na superfície do material (21) há uma efetiva separação de cargas culminando na menor recombinação do par e⁻/h⁺ fotogerados. Isto aumenta a taxa de transferência de e e h⁺ aos seus respectivos aceptores melhorando a efetividade do processo (21).

No entanto, o mecanismo envolvido na formação dos produtos a partir da redução de CO₂ usando a fotoeletrocatalise não é conclusivo. Porém, diversos pesquisadores que atuam na área de redução de CO₂ como, Dimitrijevic, et al. (66), Wang, et al. (61), Wu, et al. (67), Rajeshwar, et al. (55), dentre outros, concordam que o principal intermediário para geração de novos produtos é o CO₂^{•-} gerado de acordo com a reação 1 a partir da transferência de 1 elétron. Os hidrocarbonetos puros ou oxigenados formados a seguir ocorre por meio de consecutivas adições de elétrons e prótons a esse intermediário (13), como pode ser observado por exemplo nas reações de 2 a 5 (68,69).



A eficiência do processo de redução de CO₂ avaliado em função da quantidade e seletividade da reação ainda apresenta grandes desafios.

Ghadimkhani et al. e Rajeshwar et al. (55,70) descreve o uso da fotoeletrocatalise para a redução do CO_2 em meio aquoso, utilizando para tanto um eletrodo hibrido de nanobastões de CuO recoberto com Cu_2O obtendo metanol como produto da redução. Em nosso trabalho de mestrado (33,34) investigamos a preparação e aplicação de eletrodos de Cu/ Cu_2O por deposição eletroquímica para redução fotoeletrocatalítica de CO_2 dissolvido em meio aquoso. O efeito de diversos parâmetros foi investigado, assim como os produtos formados, monitorando-se CH_3OH , etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), CH_2O , acetaldeído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) e acetona (CH_3COCH_3). Os resultados da redução por fotoeletrocatalise de CO_2 dissolvido em $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 pH 8 sob radiação UV e potencial aplicado de 0,2 V vs Ag|AgCl mostraram-se excelentes, atingindo 80% de conversão de CO_2 para metanol. No entanto, este tipo de eletrodo mostrou baixa estabilidade fotoquímica, assim como já observado em estudos baseados na técnica de fotocatalise.

Por este motivo, a crescente procura dos pesquisadores por materiais mais estáveis frente a luz para a redução do CO_2 é observada nos últimos anos. Yang et al. (71) buscaram a conversão fotoeletrocatalítica de CO_2 a CH_3OH utilizando um eletrodo de nanotubos de Fe_2O_3 com fitas de ftalocianina de cobalto (CoPc-Rs/ Fe_2O_3 NTs). Li et al. (48) por sua vez construiu eletrodos de nanotubos de TiO_2 com nanofolhas de CdSeTe para a redução fotoeletrocatalítica de CO_2 a CH_3OH , apostando na estabilidade fotoelétrica assim como na possibilidade de excitação do semicondutor por luz em diferentes comprimentos de onda. Li e colaboradores (46) utilizaram eletrodos de nanotubos de TiO_2 modificados com InP para reduzir o CO_2 a metanol. Com esta modificação os pesquisadores obtiveram um material com band gap em torno de 1,52 eV, podendo então ser excitado com irradiação visível. Zeng et al. (47) foram capazes de estabilizar o semicondutor GaP do tipo p após a sua união com o semicondutor de filme fino de TiO_2 conseguindo então gerar metanol a partir da redução fotoeletrocatalítica do CO_2 .

Apesar desta recente busca por combinação de diferentes materiais para a redução fotoeletrocatalítica de CO_2 , existe uma alta limitação dos materiais que ofereçam seletividade na formação de produtos de interesse comercial. Assim, é altamente relevante investigar novos materiais bicomponentes baseados na junção de semicondutores do tipo p e do tipo n, assim como novos multicomponentes que possam ser aplicados como fotoeletrodos em uma célula eletroquímica com vistas a investigar a possibilidade de reduzir fotoeletroquimicamente o CO_2 para compostos de maior valor agregado.

3.2 Objetivos

Nesta primeira parte do trabalho o objetivo foi preparar, caracterizar e aplicar os semicondutores de junção p-n tais como $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ com superfícies nanoestruturadas ($\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$) e não-nanoestruturadas ($\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$) na redução fotoeletrocatalítica de CO_2 dissolvido em meio aquoso. Após otimização dos processos, os principais produtos gerados foram quantificados por métodos cromatográficos e comparados com os processos fotocatalíticos e eletrocatalíticos.

3.3 Parte Experimental

3.3.1 Confeção dos eletrodos

3.3.1.1 Preparação do eletrodo bicomponente de dióxido de titânio e óxido de cobre ($\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$)

O eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$ foi preparado por *dip-coating*, de acordo com metodologia descrita previamente por Perazolli e colaboradores (72). Para a produção do eletrodo foram preparadas inicialmente soluções precursoras dos metais titânio e cobre, separadamente, utilizando em cada uma delas a razão molar metal, ácido cítrico e etilenoglicol de 1:4:16.

A solução precursora de cobre foi preparada pela adição de 9,30 g de carbonato dibásico de cobre (Sigma-Aldrich) a 32,28 g de ácido cítrico (Sigma-Aldrich) diluído em 100 mL de água. Esta solução foi aquecida a 60°C sob agitação magnética. A esta solução foi adicionada 10 mL de ácido nítrico para evolução de CO_2 ($\text{CuCO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), seguida da adição de 10 mL de etanol absoluto para a liberação de óxido de nitrogênio ($6\text{Cu(NO}_3)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 6\text{CuO} + 12\text{NO}_2 + 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$). As reações de poliesterificação foram propiciadas pela adição 37,60 mL de etilenoglicol (Synth) diluído em 100 mL de água. O volume da solução obtida foi completado para 500 mL sob agitação e aquecimento a 90°C durante 1 hora. Após o resfriamento da solução foi adicionado 1 mL de surfactante Extran®.

A solução precursora de titânio foi preparada pela adição de 11,94 g de isopropóxido de titânio (Hulls AG) a 37,60 mL de Etilenoglicol anidro (Synth) diluído em seguida em 100 mL de água sob aquecimento a 60°C . A solução foi mantida sob agitação até tornar-se límpida. À esta solução foi adicionada 32,28 g de ácido cítrico (Sigma-Aldrich) diluído em 100 mL de água destilada. O volume desta solução foi completado para 500 mL e a temperatura mantida a 90°C durante 90 minutos. Após resfriamento foi adicionado 1 mL de surfactante Extran®. Dessa forma,

as soluções para deposição foram preparadas contendo concentração final de $8,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de metal cada uma.

Os eletrodos de filme fino foram preparados utilizando chapas de Ti metálico de 0,8 mm de espessura e área de $6,25 \text{ cm}^2$ como substrato. Estas chapas foram inicialmente lixadas com lixas de diferentes granulometrias e posteriormente foram lavadas com acetona, álcool isopropílico, ambos em banho de ultra-som, durante 20 minutos cada um. As placas foram finalmente lavadas com água milli-Q e secas em fluxo de nitrogênio gasoso. A deposição dos filmes foi realizada por *dip-coating* das chapas de titânio em uma solução contendo 3:1 das soluções precursoras de TiO_2 e CuO , respectivamente. Foram realizadas deposições de 6 deposições de filme, seguido de calcinação a 450°C durante 90 minutos, com razão de aquecimento de 1°C/min .

3.3.1.2 Eletrodos de nanotubos de TiO_2 (Nt TiO_2)

Os eletrodos de nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2) foram produzidos por oxidação anódica de placas de titânio (Sigma Aldrich, pureza de 99,7%). As placas de titânio foram limpas em meio de acetona; álcool isopropílico e água por 20 minutos em cada um deles. Após este procedimento, estas placas foram secas pela passagem de gás nitrogênio. Estas chapas foram transferidas a um reator eletroquímico, onde agiu como ânodo, sob potencial de 20 V durante 2 h, e uma placa de DSA foi utilizada como cátodo. Neste sistema utilizou-se de um eletrólito de suporte contendo íons fluoreto (solução de NaH_2PO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + 0,3% HF). Após o término da anodização, as placas foram lavadas com água deionizada, secas em gás nitrogênio e calcinadas em mufla a 450°C por um período de 2 h (73).

3.3.1.3 Preparação do eletrodo bicomponente de nanotubos de TiO_2 com nanoesferas de CuO (Nt TiO_2 -Ns CuO)

O eletrodo de Nt TiO_2 - CuO foi preparado utilizando o eletrodo de nanotubos de TiO_2 já calcinado, preparado com descrito no item 3.3.1.2. A seguir foi depositado as nanopartículas de CuO por *dip-coating* usando a solução precursora de cobre também descrita no item 3.3.1.1. O depósito foi realizado utilizando um motor de passo da marca Protemp modelo Micro1000 com velocidade de descida e subida de 1 cm s^{-1} e tempo de imersão de 30 s. Foram estudadas a deposição de 2, 4, 6 deposições do óxido de cobre sobre o eletrodo de nanotubos de TiO_2 . As

calcinações realizadas para estes eletrodos foram estudadas sob temperatura de 450 °C por um período de 2 h com rampa de aquecimento de 2 °C min⁻¹.

3.3.2 Caracterização dos semicondutores

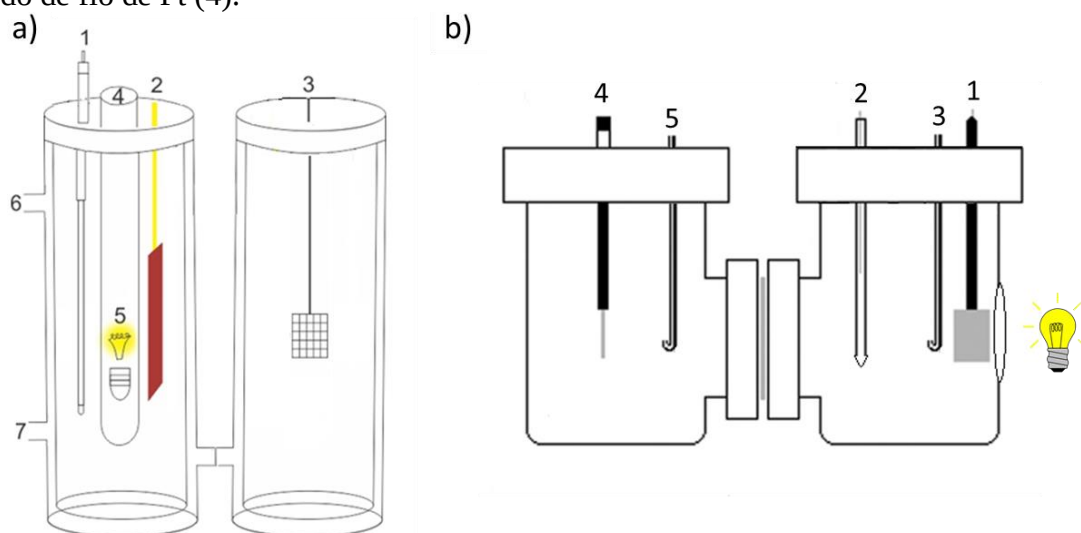
A superfície dos eletrodos Ti/TiO₂-CuO e NtTiO₂-NsCuO foi analisada em função da sua estrutura física por meio da análise de difratometria de Raios-X (DRX) no equipamento de marca Siemens, modelo D5000, equipado com anodo rotatório, de 4° a 100°, com passo de 0,050°/1s, as análises dos difratogramas foram realizadas de acordo com as bases de dados PDF (powder diffraction file) da ICDD (international centre for diffraction data) e Crystmet. A morfologia foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução com fonte de elétrons com emissão por campo (MEV-FEG), da marca Zeiss, modelo Supra 35, acoplado a medida de energia dispersiva de Raios-x (EDX). Espectros de Reflectância Difusa na região do UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer Lambda 1050 com módulo de esfera integradora. Os valores de banda proibida ou *band gap* (E_g) foram estimados por gráficos da função de Kubelka – Munk vs energia do fóton. Medidas de voltametria de varredura linear sob velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹ foram realizadas para averiguar a fotoatividade do eletrodo excitados em comprimento de onda na faixa de UV e visível, utilizando um potenciostato/galvanostato da marca Autolab modelo PGSTAT 302 em meio de sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ e de bicarbonato de sódio 0,1 mol L⁻¹ com e sem dióxido de carbono dissolvido.

3.3.3 Redução do dióxido de carbono por fotoeletrocatalise

A redução fotoeletrocatalítica do dióxido de carbono foi realizada em dois tipos diferentes de reatores. Os experimentos com o eletrodo Ti/TiO₂-CuO foram realizados em um reator de dois compartimentos com sistema de resfriamento e capacidade total de 400 mL, como representado na Figura 2a, composto por eletrodo de referência Ag/AgCl (1), eletrodo de trabalho (2), contra eletrodo de fio de Pt (3), tubo de quartzo (4) para suporte da lâmpada UV-Vis de 125 W e intensidade de 21 mW cm⁻² (5) e entrada (6) e saída (7) de água para resfriamento do sistema que foi mantido a 19°C em todos os estudos. Os experimentos realizados com o eletrodo NtTiO₂-NsCuO foram realizados em reator de dois compartimentos, com capacidade de 250 mL cada um, separados com uma membrana de Nafion®, como representado na Figura 2b. O compartimento do eletrodo de trabalho foi constituído do eletrodo NtTiO₂/NsCuO (1), eletrodo de referência

Ag/AgCl (2) e um sistema para borbulhamento de CO_2 (3). O compartimento do contra eletrodo foi composto de um eletrodo de rede de platina (4) e um sistema para borbulhamento de N_2 (5).

Figura 2. Esboço das células eletroquímicas de redução de CO_2 sendo a) a célula utilizada nos experimentos com o eletrodo $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$ composto por eletrodo de referência Ag/AgCl (1), eletrodo de trabalho (2), contra eletrodo de fio de Pt (3), tubo de quartzo (4) para suporte da lâmpada UV-Vis (5) e entrada (6) e saída (7) de água para resfriamento do sistema e b) a célula utilizada nos experimentos com o eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ composto por eletrodo de trabalho (1), eletrodo de referência Ag/AgCl (2), sistema para borbulhamento de CO_2 (3) e N_2 (5) e contra eletrodo de fio de Pt (4).



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

As reações de redução foram realizadas sob eletrólise a potencial controlado usando um potenciostato/galvanostato da marca Autolab modelo PGSTAT 302. A solução de eletrólito de suporte foi saturada por borbulhamento de CO_2 gasoso por até a saturação antes de iniciar a redução (aproximadamente 1 h) e o borbulhamento do gás foi mantido durante todo o experimento. Os estudos de redução de CO_2 foram realizados sob agitação. A quantidade de carga elétrica cedida pelo potenciostato/galvanostato para a redução do CO_2 assim como a carga elétrica da lâmpada utilizada foram empregadas para o cálculo de eficiência faradaica do processo. Para o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$ foi realizada com estudo da influência do potencial, temperatura de reação empregando um banho HAAKE K20 e a influência do tipo do eletrólito suporte, assim como da concentração e pH do mesmo. Para o eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ foi estudada a influência das lacunas e hidroxilas geradas durante a redução de CO_2 realizada na melhor condição obtida para o

eletrodo de Ti/TiO₂-CuO. Para isto, as reações foram realizadas em eletrólito de suporte K₂SO₄ em pH 8 e concentração 0,1 mol L⁻¹ sem e com a adição de uma solução de p-nitrosodimetilanilina 0,05 mmol L⁻¹ (conhecida como RNO) e de glicose 10,0 mmol L⁻¹.

3.3.4 Análise dos produtos gerados por redução de CO₂.

Metanol, etanol, propanol e acetona foram analisados por meio de um cromatógrafo gasoso com detector de chamas (CG-FID) modelo CG-2010 Shimadzu empregando a técnica de micro extração em fase sólida (SPME). O preparo da amostra consistiu no aquecimento de uma alíquota de 0,5 mL da solução a ser analisada em um recipiente de 1,5 mL devidamente fechado em um banho da marca Solab modelo SL150 durante 7 min. Em seguida a fibra (75 µm Carboxen/PDMS, marca SUPELCO) foi exposta aos vapores presentes no vial por 5 min. Após o tempo de adsorção, a fibra foi recolhida e injetada no cromatógrafo gasoso. A coluna utilizada foi uma Stabilvax da marca Restec, com 30 m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 25 µm de espessura de filme, o gás de arraste foi nitrogênio e o fluxo de 1,0 mL min⁻¹. A rampa de aquecimento para a análise inicia em 40 °C, com aquecimento de 2 °C min⁻¹ até 46 °C, seguido do aquecimento de 45 °C até 170 °C e mantendo esta temperatura por 4 min.

Os produtos gasosos hidrogênio, metano, etano e monóxido de carbono foram analisados por GC-FID/TCD Thermo Trace GC Ultra. Para a análise dos gases a reação foi realizada em célula vedada e os gases foram coletados após 2h de reação usando uma seringa gas-tight com trava (marca Hamilton de 1 mL). Foram utilizadas duas colunas analíticas uma Carboxen 1006 plot 30 m x 0,53 mm e uma Rt-MSieve 5A 30 m x 0,53 mm. As melhores condições otimizadas para a análise foram: injetor e detector TCD a 150 °C e detector FID a 250 °C, forno em temperatura inicial de 50 °C, mantido durante 4,5 min, seguido de aquecimento a 40°C/min até 180 °C e mantendo-se nesta temperatura por 1,5 min, seguido de resfriamento a 50 °C/min até 50 °C durante 3,15 min. O gás de arraste utilizado foi argônio a uma taxa de 1,5 mL/min e fluxo de 60 mL/min.

Formaldeído e acetaldeído foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD) utilizando metodologia descrita na literatura (74). A derivação das soluções após os experimentos de fotoeletrocatalise foi realizado de acordo com a metodologia adaptada de Shriner e colaboradores (75). Para isso uma solução de 2,4-DNPH foi preparada a partir de 1,6 g de 2,4-DNPH, seguido da adição de 8 mL de ácido sulfúrico concentrado

e 12 mL de água deionizada, sob agitação até total solubilização do sal. Em seguida foi adicionado 20 mL de etanol 95%. Alíquotas de 5 mL desta solução são adicionados sob agitação a alíquotas de 2,5 mL dos experimentos de redução de CO₂. Após repouso de 10 minutos sob temperatura ambiente, caso haja presença de aldeídos, observa-se completa precipitação do composto derivado. Em seguida a mistura é filtrada e seca e os correspondentes derivados carbonílicos da 2,4-DNPH formados são submetidos a etapa de recristalização do material. A recristalização é realizada por adição de 15 mL de etanol absoluto ao pó formado e a mistura é aquecida até completa solubilização. Após repouso sob temperatura ambiente, durante cerca de 20 minutos observa-se completa precipitação dos cristais, que são separados por filtração e recristalizados novamente, sob este mesmo procedimento. O produto purificado é então diluído em acetonitrila e analisado por CLAE-DAD da marca Shimadzu modelo 10AVP, em coluna C18 (3 µm, de dimensões 250 mm x 4,6 mm), da marca Phenomenex, com fase móvel de composição 80% metanol e 20% perclorato de lítio $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ (74), em fluxo 0,7 mL min⁻¹ e eluição isocrática. O volume de injeção foi de 10 µL e os produtos analisados em 360 nm. Todas as soluções passaram por filtração em membrana 0,45 µm (Millipore) antes da injeção cromatográfica.

Os produtos ácido fórmico e ácido acético foram analisados por (CLAE-DAD) usando um equipamento da marca Shimadzu modelo 10AVP e uma coluna Rezex ROA-Organic Acid H⁺ (8%). A fase móvel empregada para análise dos produtos foi uma solução de H₂SO₄ 0,0025 mol L⁻¹ com vazão de 0,5 mL min⁻¹ à temperatura ambiente. O volume de injeção foi de 10 µL e os produtos foram analisados em comprimento de onda de 210 nm.

A formação dos radicais hidroxila (OH[•]) foi monitorado usando a reação de branqueamento da solução de RNO 0.05 mmol L⁻¹ (Sigma-Aldrich, 97%). O decaimento da absorbância de RNO foi monitorado por espectroscopia de UV-Vis (Agilent, Cary 60) acompanhando o comprimento de onda de 440 nm.

3.4 Resultados

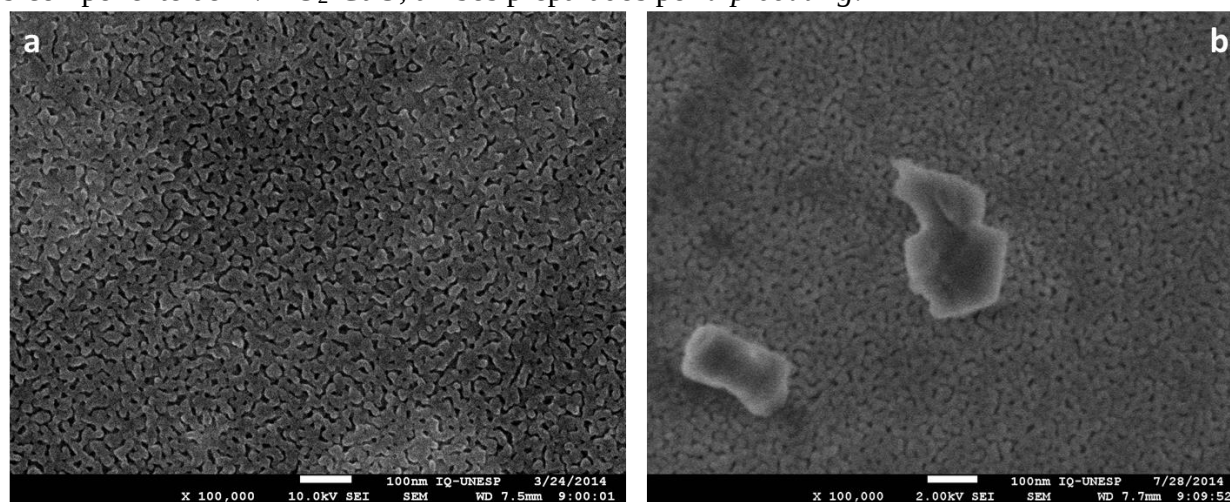
3.4.1 Redução Fotoeletrocatalítica de CO₂ sobre o eletrodo de Ti/TiO₂-CuO

O eletrodo bicomponente de nanopartículas de dióxido de titânio com óxido de cobre (II) (Ti/TiO₂-CuO) preparado por *dip-coating* a partir de chapas de titânio em uma solução contendo 3:1 dos precursores de TiO₂ e CuO, respectivamente, foi caracterizado de acordo com sua estrutura cristalina e suas propriedades fotocatalíticas.

3.4.1.1 Caracterização morfológica

A morfologia da superfície do semiconductor de Ti/TiO₂-CuO pode ser observada na imagem de FEG-SEM apresentada na Figura 3b. Para fins de comparação, é apresentado na Figura 3a a imagem de FEG-SEM para o eletrodo de Ti/TiO₂ sem modificação. Em ambas as imagens de FEG-SEM observa-se um total recobrimento da superfície do Ti por nanopartículas de TiO₂, que apresentam diâmetros variando de 13 a 25 nm. A Figura 3b apresenta sobre as nanopartículas de TiO₂ partículas da ordem de 300 nm que parecem emergir do filme, estas partículas são atribuídas ao CuO.

Figura 3. Imagem de FEG-SEM do a) eletrodo de nanopartículas de Ti/TiO₂ e b) eletrodo bicomponente de Ti/TiO₂-CuO, ambos preparados por *dip-coating*.

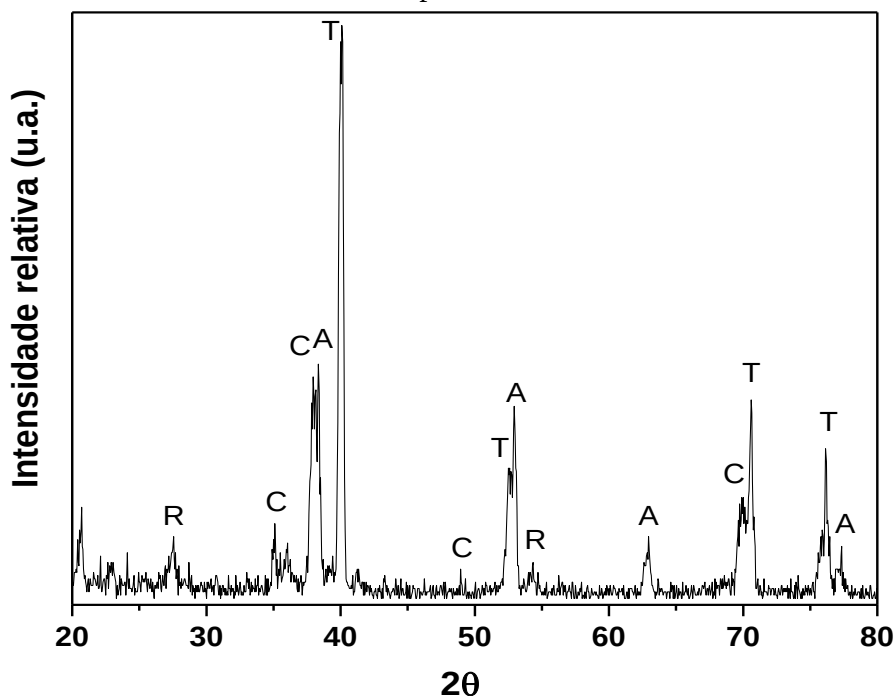


Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A fim de confirmar a formação dos dois óxidos foi realizado a análise de difração de raios-X (DRX) (Figura 4). Para a atribuição do Ti metálico foi utilizada a ficha cristalográfica 00-044-1294, para o TiO₂ na fase anatase a ficha 00-021-1272, para TiO₂ na fase rutilo a ficha 00-021-1276 e para o CuO a ficha 549761. Os picos de difração atribuídos ao Ti metálico, proveniente da chapa de titânio utilizada como substrato, são: $2\theta = 40, 52, 70$ e 76 . Os picos de difração em $2\theta = 27,5$ e $54,4$ evidenciaram a presença da fase rutilo do TiO₂. A fase anatase de TiO₂ foi identificada pela presença dos picos de difração em $2\theta = 38,2; 54,2$ e 63 . A presença de óxido de cobre (II) foi identificada pela presença dos picos de difração em $2\theta = 35,4; 38,7; 82,6$ e $86,8$. Os picos bem definidos obtidos no difratograma da Figura 4 denotam a cristalinidade do eletrodo. Além disso, o

fato dos picos de óxido de cobre e de dióxido de titânio se manterem na mesma posição 2θ das fichas do material puro mostra que os dois compostos foram formados separadamente, como foi observado na imagem de FEG-SEM.

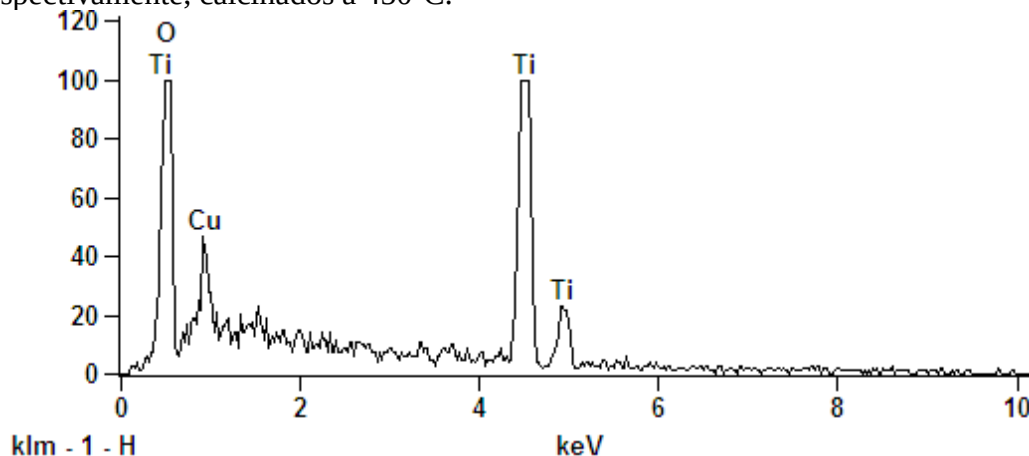
Figura 4. Difração de Raios-X do eletrodo bicomponente de nanopartículas de Ti/TiO₂-CuO preparado por *dip-coating*, onde R representa a fase rutila e A a fase anatase do TiO₂, T representa o titânio metálico usado como substrato e C representa o CuO.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A seguir o eletrodo de Ti/TiO₂-CuO foi submetido a análise por energia dispersiva de Raios-X (EDX) cujos resultados estão apresentados na Figura 5. A análise do espectro evidencia a ocorrência de picos atribuídos apenas ao titânio, cobre e oxigênio, como era esperado, confirmando que não há outros interferentes presentes na superfície do eletrodo.

Figura 5. Espectro de EDX do eletrodo de nanopartículas de Ti/TiO₂-CuO preparado por *dip-coating* das chapas de titânio em uma solução contendo 3:1 das soluções precursoras de TiO₂ e CuO, respectivamente, calcinados a 450°C.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

3.4.1.2 Caracterização da atividade fotocatalítica do material

Análise de Reflectância Difusa na região do UV-Vis foi realizada com o intuito de verificar as propriedades óticas do material e estimar os valores de energia de banda proibida (E_g) e o resultado está apresentado na Figura 6a. Esta mostra que o semicondutor apresenta absorção óptica tanto na região do ultravioleta (200 a 400 nm) quanto na região do visível (400 a 800 nm). É sabido que o semicondutor TiO₂ apresenta absorção óptica prevalecente na região do ultravioleta (22), enquanto que o semicondutor CuO apresenta absorção óptica na região do visível (39). Uma vez que o material foi formado sem que houve sobreposição da rede cristalina dos materiais, como observado a partir do difratograma de raios-X (Figura 4), as propriedades óticas de cada um deles também foram mantidas. Sendo assim, a união do semicondutor TiO₂ ao semicondutor CuO propiciou uma mais ampla utilização do material, podendo emprega-lo tanto na região ultravioleta quanto na visível.

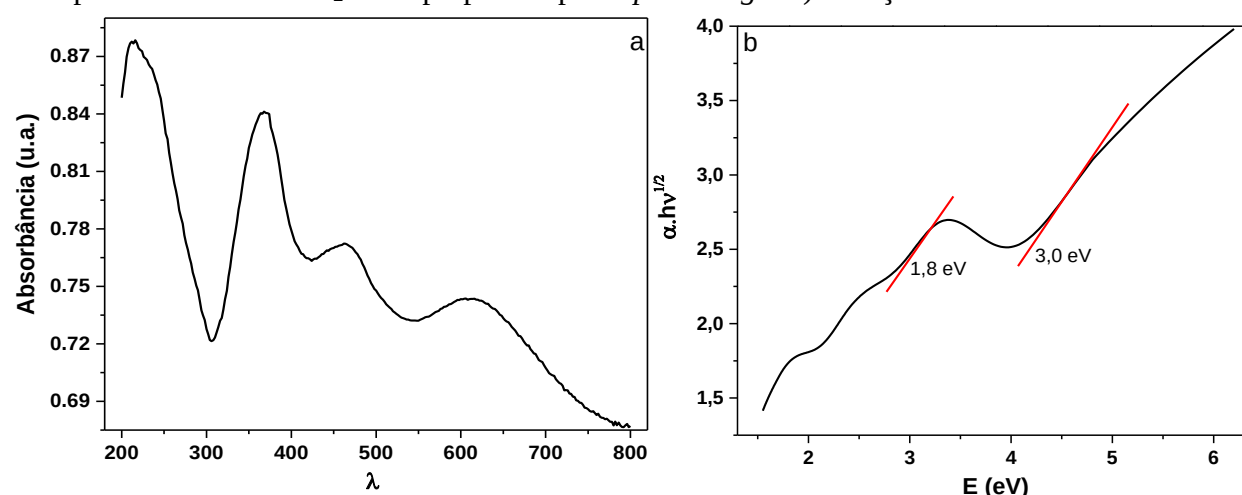
A determinação da E_g foi realizada aplicando a função de Kubelka-Munk, de acordo com a equação a seguir:

$$\alpha = (1 - R)^{1/\gamma} / 2R \quad (1)$$

Onde α é a absortividade do material e R a reflectância. De acordo com López e Gomez (76), a transição eletrônica indireta permitida é a transição eletrônica que oferece resultados mais consistentes para o eletrodo de TiO₂ além de ser o mesmo método empregado na literatura para o

cálculo de band gap do CuO (77). O valor de E_g indireto foi obtido plotando o gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. E (eV) e extrapolando a inclinação da curva para $\alpha = 0$ (76). O semicondutor Ti/TiO₂-CuO apresentou dois valores de E_g , sendo eles 3,0 eV e 1,8 eV (Figura 6b). O valor de E_g de 3,0 eV é relativo ao TiO₂ (78) enquanto o valor de 1,8 eV é relativo a contribuição do CuO (77). O fato de dois valores de E_g terem sido obtidos para o semicondutor reforça a afirmação de que o material preparado é um bicomponente, existe uma contribuição na resposta do material frente à luz proveniente do TiO₂ e outra contribuição do CuO.

Figura 6. a) Curva de Reflectância Difusa na região do UV-Vis obtida para o semicondutor de nanopartículas de Ti/TiO₂-CuO preparado por *dip-coating* e b) Relação de Kubelka-Munk.



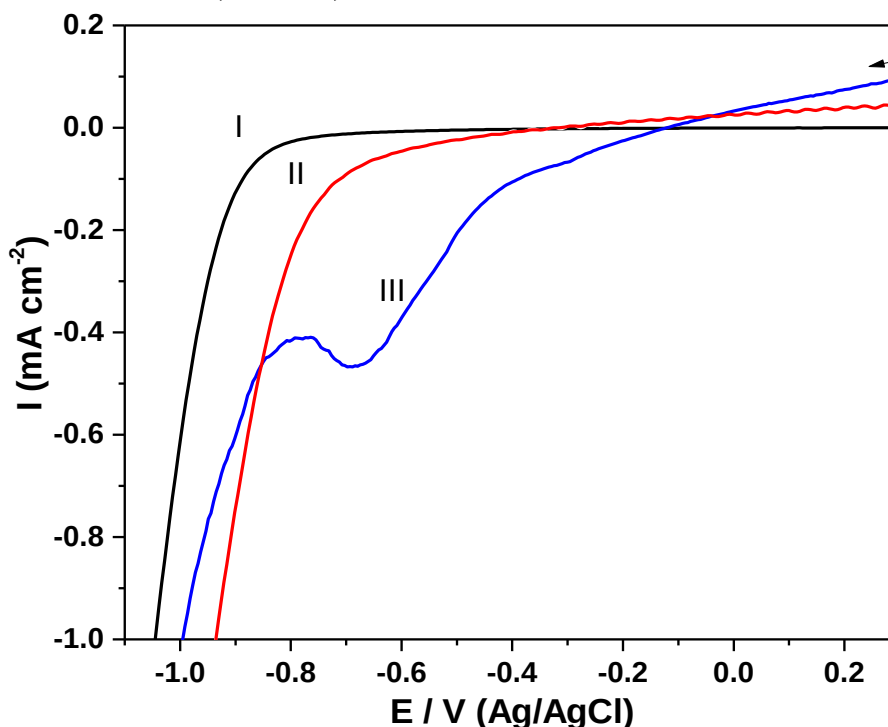
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A seguir curvas de fotocorrente vs. potencial para o eletrodo de Ti/TiO₂-CuO foram realizadas sob irradiação UV-Vis com lâmpada de mercúrio de 125W usando voltametria de varredura linear sob velocidade de 10mV s⁻¹. As respectivas as curvas de voltametria linear na região catódica obtidas em bicarbonato de sódio (NaHCO₃) 0,1 mol L⁻¹ no escuro (curva I) e sob irradiação UV-Vis sem (curva II) e com CO₂ dissolvido (curva III) estão apresentadas na Figura 7.

Curvas de evolução de hidrogênio foram observadas no escuro (curva I) a partir de -0,9 V. Este valor foi reduzido a -0,8 V quando fotoativado devido a maior separação dos pares e^-/h^+ gerado na superfície do semicondutor sob ação de luz UV e polarização. No entanto, as curvas obtidas na presença de CO₂ apresentaram um aumento de corrente negativa na região de -0,6 V

indicando possivelmente que ocorre neste sistema a redução preferencial de CO_2 nesta região com o auxílio possivelmente do processo faradáico. Na região em torno de +0,2 V também é possível observar ligeiro um aumento de fotocorrente em presença de CO_2 , o que sugere uma maior separação dos pares e^-/h^+ neste potencial. Sendo assim, escolheu-se ambas as regiões de potencial para avaliar a redução de CO_2 empregando o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$.

Figura 7. Curvas de fotocorrente vs. potencial do eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$ em NaHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no escuro (curva I), com a incidência de luz UV-Vis (curva II) e com a incidência de luz UV-Vis e CO_2 dissolvido (curva III).



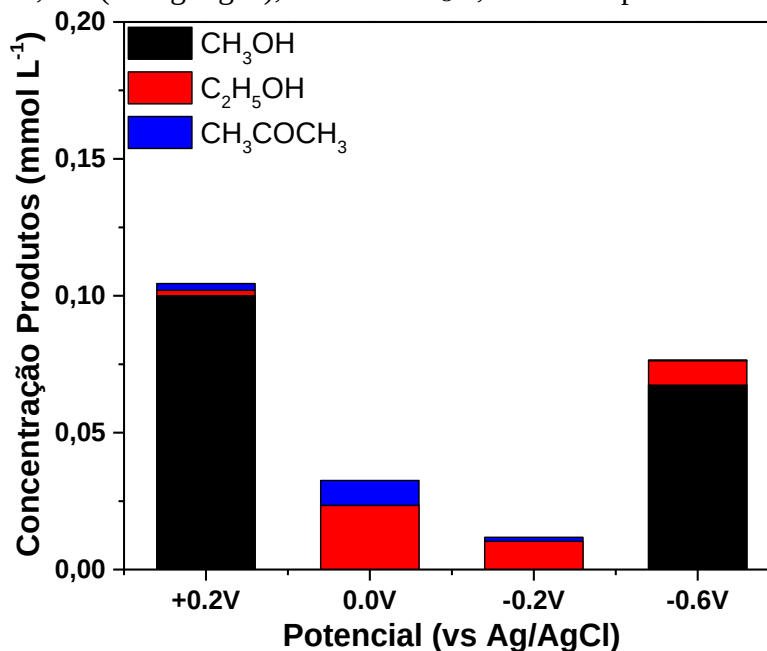
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

3.4.1.3 Conversão Fotoeletrocatalítica de CO_2 empregando o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$

A Figura 8 mostra os produtos detectados após 2 h de redução fotoeletrocatalítica do CO_2 em meio de NaHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8 e eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$ sob influência de luz UV-Vis e dos potenciais entre +0,2 e -0,6 V vs Ag/AgCl. Estes potenciais foram escolhidos a partir das curvas de fotocorrente vs. potencial mostradas previamente.

A quantificação e classificação dos álcoois formados, assim como a quantificação de cetonas foi realizado por cromatografia gasosa, utilizando o método de SPME, como descrito na parte experimental. Os produtos obtidos em todos os potenciais estudados sob temperatura controlada de 20°C indicam que metanol e etanol são os principais produtos de redução de CO₂.

Figura 8. Produção de metanol, etanol e acetona após 2h de redução de CO₂ dissolvido via fotoeletrocatalise sobre eletrodo de Ti/TiO₂-CuO a 20°C empregando diferentes potenciais: +0,2 V; 0,0 V; -0,2 V e -0,6 V (vs Ag/AgCl), em NaHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ pH 8 e luz UV-Vis.



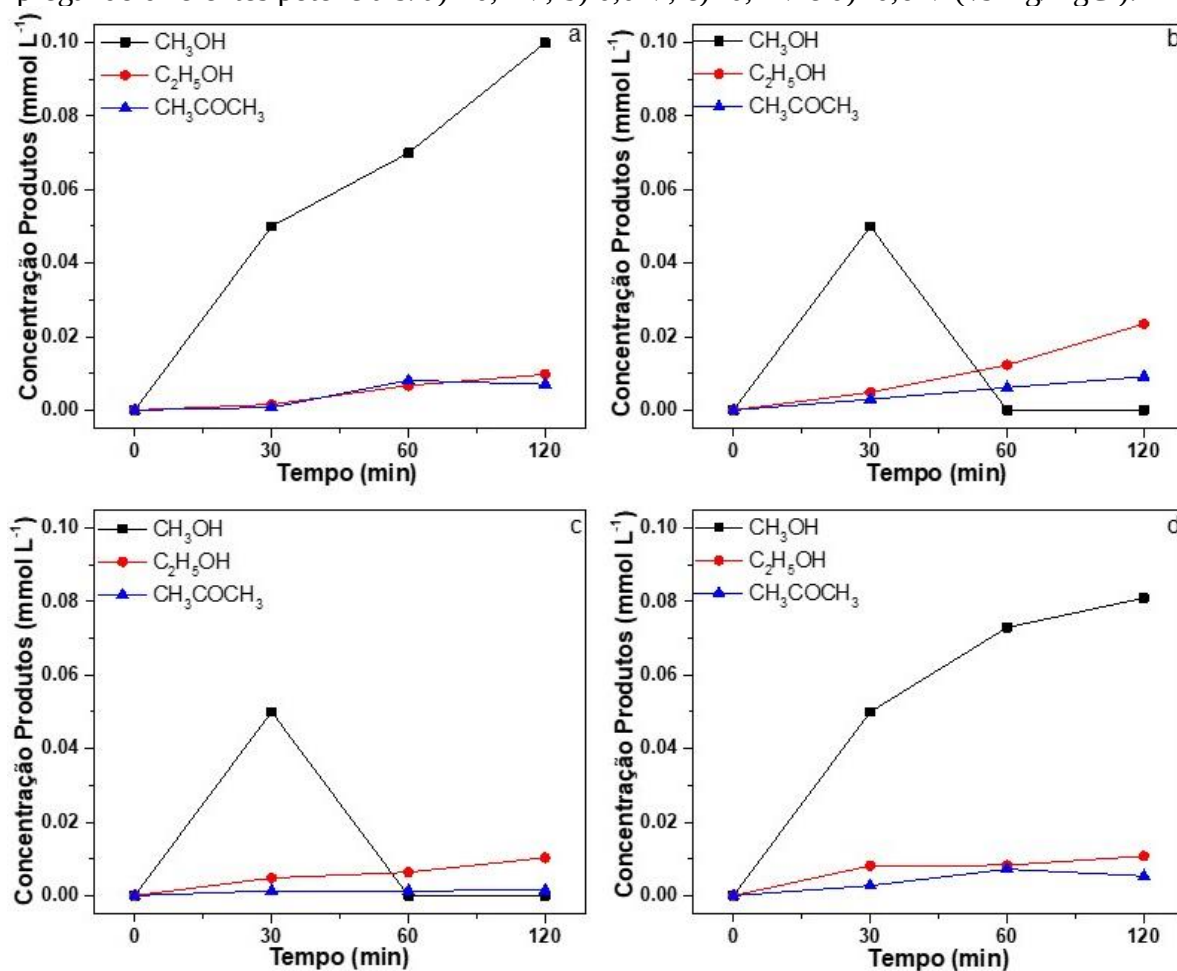
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A maior formação de metanol foi obtida sob potenciais de +0,2 V e -0,6 V, produto este que não é observado nos potenciais de 0,0 V e -0,2 V. De acordo com a literatura (34,68), a formação de etanol e de acetona ocorrem subsequentemente à redução de metanol, estes são produtos formados a partir da metila, proveniente do metanol, este é precursor dos produtos com dois ou mais carbonos, de acordo com o Mecanismo 1. Estes resultados são indicativos de que sob potenciais de 0,0 V e -0,2 V o metanol possivelmente formado está sendo consumido para a formação de novos produtos.

Considerando que a formação de outros produtos gasosos poderia estar ocorrendo competitivamente com os produtos quantificados, análises de cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica foram realizadas para hidrogênio (2,4 min de retenção), metano (13,2 min de retenção), etano (7,4 min de retenção) e monóxido de carbono (13,8 min de retenção). No entanto, todas as alíquotas submetidas a esta análise não mostraram concentrações consideráveis de nenhum desses gases.

A Figura 9 (a a d) apresenta o efeito do tempo de fotoeletrocatalise na formação de metanol, etanol e acetona gerados durante 30, 60 e 120 min de redução de CO_2 empregando o eletrodo de Ti/TiO₂-CuO sob potenciais de +0,2, 0,0, -0,2 e -0,6 V, respectivamente.

Figura 9. Produção de metanol, etanol e acetona durante 120 min de redução fotoeletrocatalítica de CO_2 dissolvido em NaHCO_3 0,1 mol L⁻¹ pH 8 utilizando eletrodo de Ti/TiO₂-CuO a 20 °C empregando diferentes potenciais: a) +0,2 V; b) 0,0 V; c) -0,2 V e d) -0,6 V (vs Ag/AgCl).



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Os resultados apresentados na Figura 8 mostram que sob potenciais de +0,2 V e -0,6 V há uma maior produção de metanol durante a redução fotoeletrocatalítica de CO₂, enquanto sob potenciais de 0,0 V e -0,2 V há formação de metanol apenas nos primeiros 30 min de fotoeletrocatalise. Estes resultados corroboram com o discutido anteriormente, a formação de metanol é preponderante apenas em tempos curtos de fotoeletrocatalise, possivelmente devido a posterior conversão de metanol a produtos com mais de um carbono. Sob potenciais de +0,2 V e -0,6 V a conversão de CO₂ a metanol é preferencial e aumenta ao longo do tempo, por este motivo, estes potenciais foram escolhidos para estudos posteriores.

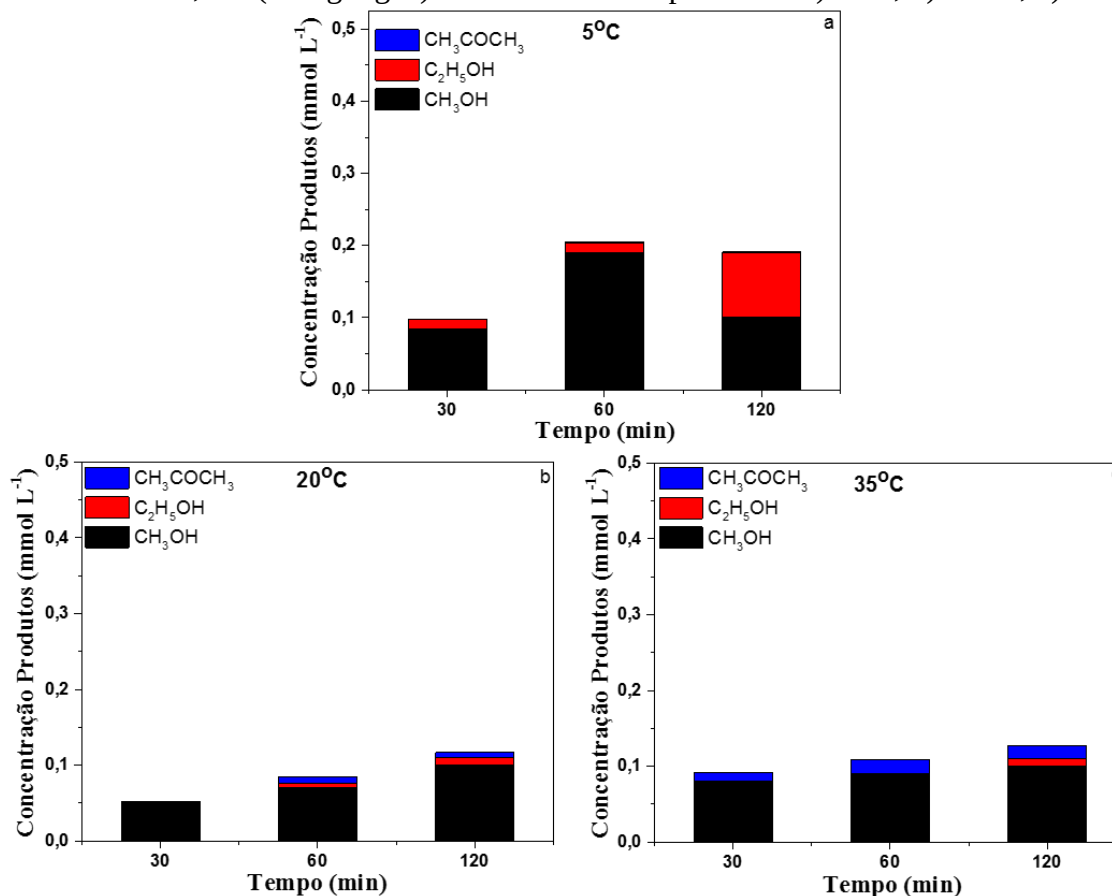
A seguir outros parâmetros foram estudados para a redução de CO₂ usando o eletrodo Ti/TiO₂-CuO de junção p-n sob potenciais de +0,2V e -0,6 V, tais como: temperatura da reação, tipo de eletrólito de suporte, pH da solução e concentração do eletrólito.

3.4.1.4 Otimização da redução fotoeletrocatalítica de CO₂ sob potencial de +0,2 V

3.4.1.4.1 Efeito da temperatura

O estudo do efeito da temperatura na conversão de CO₂ e na concentração dos produtos gerados foi investigado nas fotoeletrocatalises conduzidas em NaHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ pH 8 sob luz UV-Vis e potencial de +0,2 V. A Figura 10 apresenta a concentração de metanol, etanol e acetona gerados sob as temperaturas de 5 °C (Figura 10a), 20 °C (Figura 10b) e 35 °C (Figura 10c). Tanto em 20°C quanto em 35°C metanol é produzido como produto principal, com concentração aumentando com o tempo de reação, atingindo após 2 h concentrações ao redor de 0,1 mmol L⁻¹. Entretanto, quando a redução de CO₂ é realizada sob temperatura de 5 °C (Figura 10a) os produtos gerados apresentam concentrações aproximadamente duas vezes maiores após 60 min. Estes valores diminuem após 2h de fotoeletrocatalise e a conversão a etanol atinge 0,09 mmol L⁻¹. É sabido que quanto menor a temperatura da solução, maior é a solubilidade do CO₂ no meio, o que pode explicar a maior formação de produtos nas fotoeletrolises conduzidas sob menor temperatura.

Figura 10. Efeito da concentração de metanol, etanol e acetona gerados a partir da redução de CO_2 dissolvido em NaHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8 via fotoeletrocatalise utilizando o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$ realizada a $+0,2 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) em diferentes temperaturas: a) 5°C ; b) 20°C ; c) 35°C .

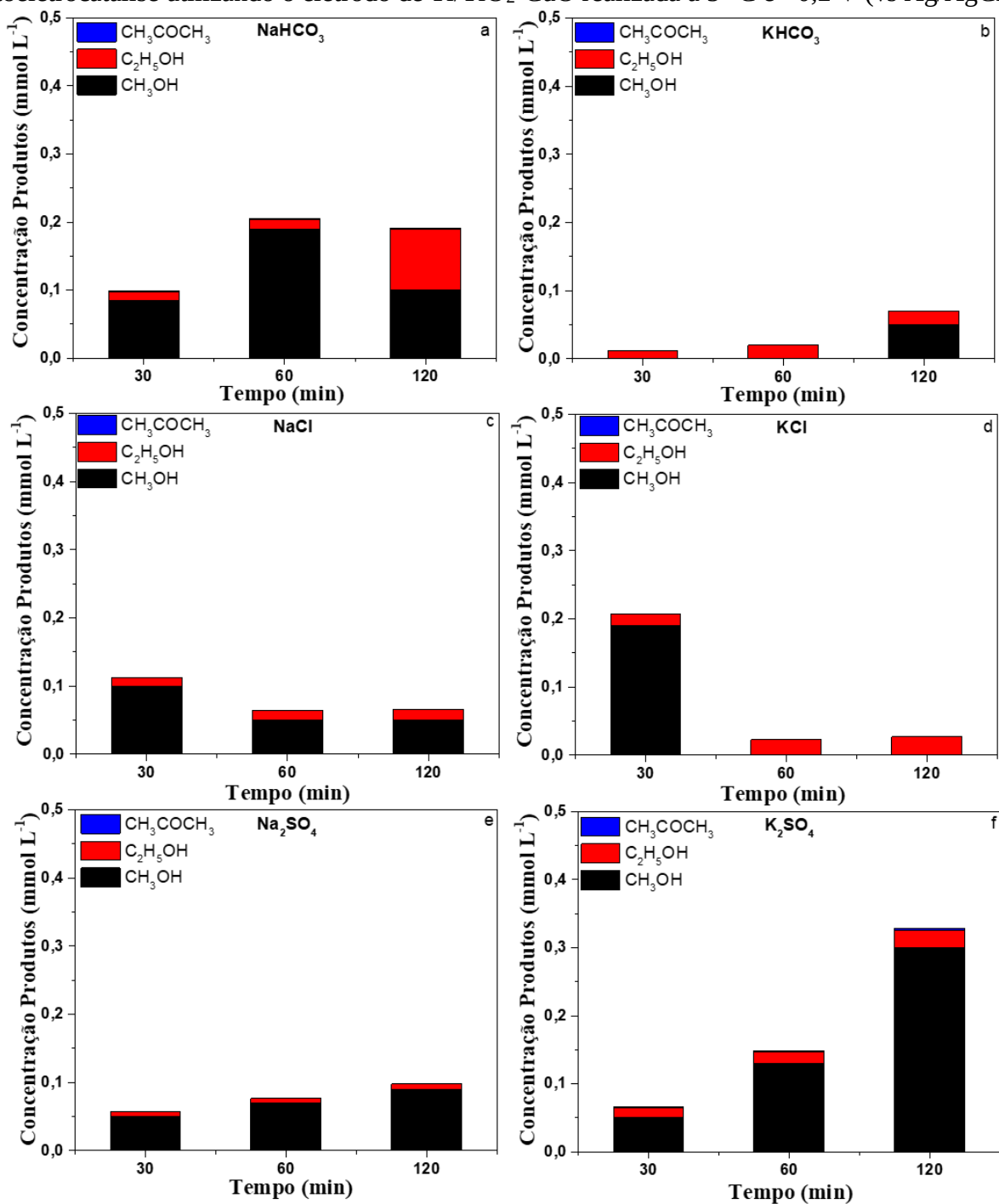


Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

3.4.1.4.2 Efeito do eletrólito de suporte

O estudo de eletrólito de suporte empregado na fotoeletroredução de CO_2 foi realizado comparando-se o desempenho fotoeletrocatalítico do material em diferentes cátions e ânions nos seguintes eletrólitos: NaHCO_3 , KHCO_3 , NaCl , KCl , Na_2SO_4 e K_2SO_4 , todos em concentrações de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 8. As fotoeletrólises foram conduzidas sob potencial de $+0,2 \text{ V}$, luz UV-Vis e temperatura de 5°C e a produção de metanol, etanol e acetona estão apresentados na Figura 11 (a a f).

Figura 11. Produção de metanol, etanol e acetona a partir da redução de CO_2 dissolvido em a) NaHCO_3 , b) KHCO_3 , c) NaCl , d) KCl , e) Na_2SO_4 e f) K_2SO_4 todos a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8 via fotoeletrocatalise utilizando o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$ realizada a 5°C e $+0,2 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl).



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

De modo geral, metanol foi o principal produto obtido para todos os eletrólitos utilizados após 30 min de reação. Analisando primeiramente as Figura 11a, Figura 11c e Figura 11e, onde foram empregados eletrólitos a base de Na^+ , é possível perceber que os três casos apresentam produtos em concentrações diferentes em todos os tempos analisados. Em NaHCO_3 após 2 h de fotoeletroredução houve a formação de etanol e metanol em concentrações similares (aproximadamente $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) enquanto que a formação de acetona foi negligenciável. No caso do eletrólito NaCl a concentração de metanol diminui ao longo do tempo de reação ao mesmo tempo que há um pequeno aumento na concentração de etanol, porém ambos em baixas concentrações. Utilizando Na_2SO_4 houve um aumento na concentração tanto de metanol quanto de etanol. Entretanto observa-se que a conversão de CO_2 a metanol é favorecida em meio de NaHCO_3 .

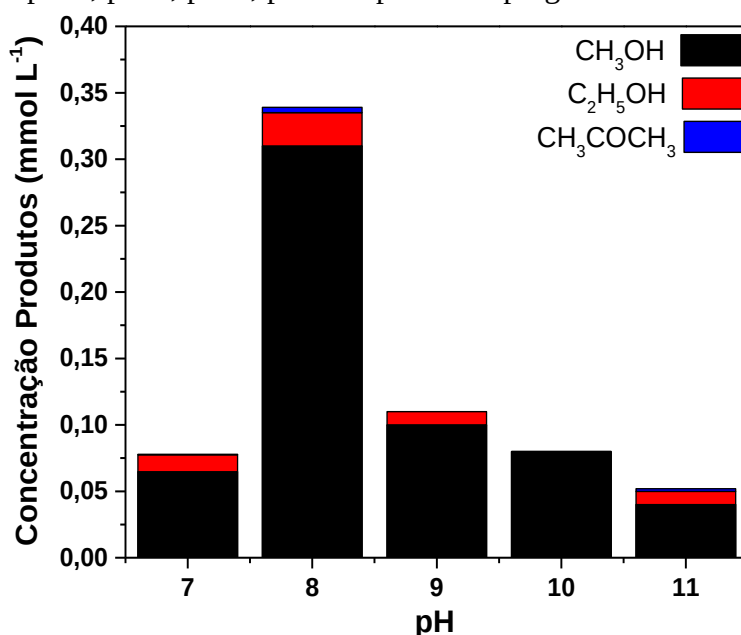
Os resultados obtidos em eletrólito a base de potássio indicam que em KHCO_3 (Figura 11b) nos primeiros 30 e 60 min de fotoeletroredução a formação de etanol é seletiva, sendo possível quantificar metanol apenas após 2 h de reação. No caso de KCl (Figura 11d) há formação de metanol apenas nos primeiros 30 min de reação, após este tempo a geração passa a ser apenas de etanol. Entretanto, em K_2SO_4 (Figura 11f) houve maior formação metanol atingindo uma seletividade de 91% após 2 h de fotoeletroredução de CO_2 .

De acordo com a literatura, este efeito pode estar relacionado a solubilidade do CO_2 , assim como a adsorção deste na superfície do eletrodo, ou ainda a velocidade de transferência de cargas em solução pode ser alterada de eletrólito para eletrólito (79). De acordo com Sato e colaboradores (54) os eletrólitos de suporte a base de carbonatos e bicarbonatos, tanto de sódio quanto de potássio, podem favorecer o equilíbrio das espécies no meio reacional, não adsorvem na superfície dos semicondutores e são capazes de promover altas solubilizações de CO_2 . Entretanto, nós observamos que, neste caso, existe uma grande diferença no tipo de produto formado e na quantidade destes dependendo do cátion utilizado. Dentre todos os ânions analisados, o SO_4^{2-} ($160,0 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) é o que possui a maior condutividade molar, enquanto que o K^+ ($73,5 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) apresenta maior condutividade que o Na^+ ($50,1 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) (80).

3.4.1.4.3 Efeito do pH

A influência do pH do eletrólito de suporte na fotoeletroredução de CO_2 foi estudado em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7, 8, 9, 10 e 11 sob temperatura de 5°C . Valores de pH menores que 7 não foram avaliados devido ao equilíbrio de formação de CO_2 gasoso em meios ácidos. Os produtos obtidos a partir da redução de CO_2 em cada uma destas condições após 2 h de fotoeletrólise estão apresentados na Figura 12.

Figura 12. Geração de metanol, etanol e acetona após 2 h de redução fotoeletrocatalítica de CO_2 dissolvido em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 5°C e $+0,2 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) sob diferentes valores de pH do eletrólito de suporte: pH 7; pH 8; pH 9; pH 10 e pH 11 empregando o eletrodo de Ti/TiO₂-CuO.



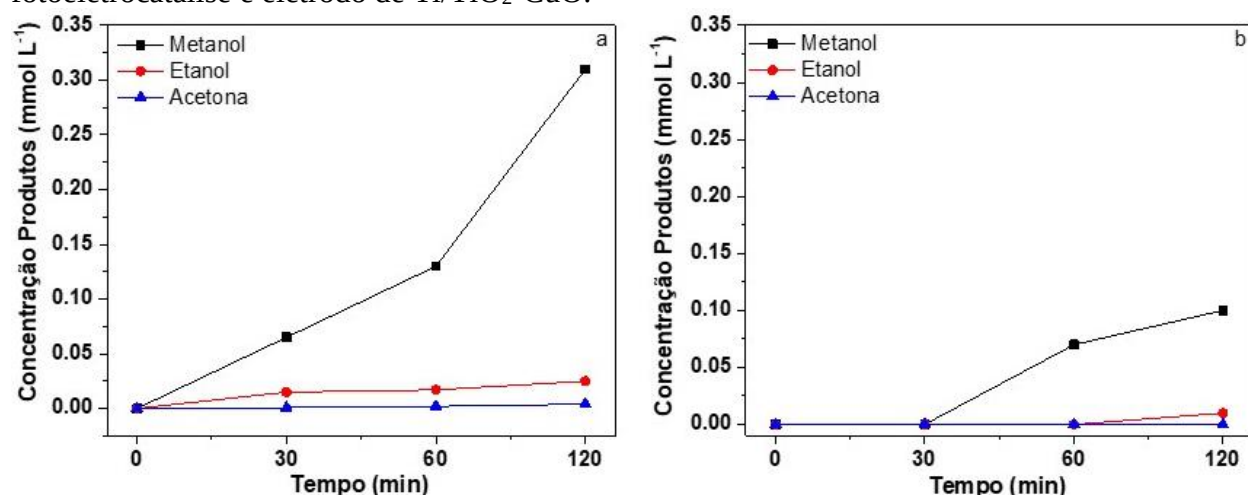
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Os resultados obtidos indicam que a conversão de CO_2 a álcoois é preponderante em pH 8. Isto pode ser indicativo de que a formação do radical hidrogênio em solução muito alcalina é suprimida, mas este radical continua sendo formado em pH 8, e sua formação é necessária para geração do metanol (34). Em contrapartida, em valores de pH ligeiramente menos alcalinos a solubilidade do CO_2 é menor, o que explica o menor rendimento da reação quando esta é realizada em pH 7. Além disso o pH da solução interfere no equilíbrio de dissolução do CO_2 (81). Em pH 8 o CO_2 encontra-se na forma de HCO_3^- (82) ($\text{pK}_a = 6,1$) espécies estas responsáveis pela maior seletividade da redução (34). Em pH 11 há a menor geração de produtos, possivelmente devido ao

maior consumo dos prótons gerados em solução, uma vez que neste pH o equilíbrio de CO_2 em solução gera espécies CO_3^{2-} ($\text{pK}_a = 10,4$).

A Figura 13 (a e b) mostra o efeito do tempo de fotoeletrocatalise para a geração de produtos obtidos a partir da redução de CO_2 em solução K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 8 e 9, respectivamente. Em ambos valores de pH a concentração tanto de metanol quanto de etanol aumentou com o tempo de fotoeletrocatalise. Entretanto, as concentrações de metanol obtidas em pH 8 foram significativamente maiores do que em pH 9 em todos os tempos estudados. Este fato pode ser indicativo de que em pH 9 há menor formação de radicais hidrogênio, o que contribui para uma menor efetividade na formação de metanol. Sendo assim, concluiu-se que o pH 8 é o mais indicado para a geração de álcoois.

Figura 13. Geração de metanol, etanol e acetona ao longo do tempo de redução de CO_2 dissolvido em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 8 (a) e pH 9 (b) a 5°C e $+0,2 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) empregando fotoeletrocatalise e eletrodo de Ti/TiO₂-CuO.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

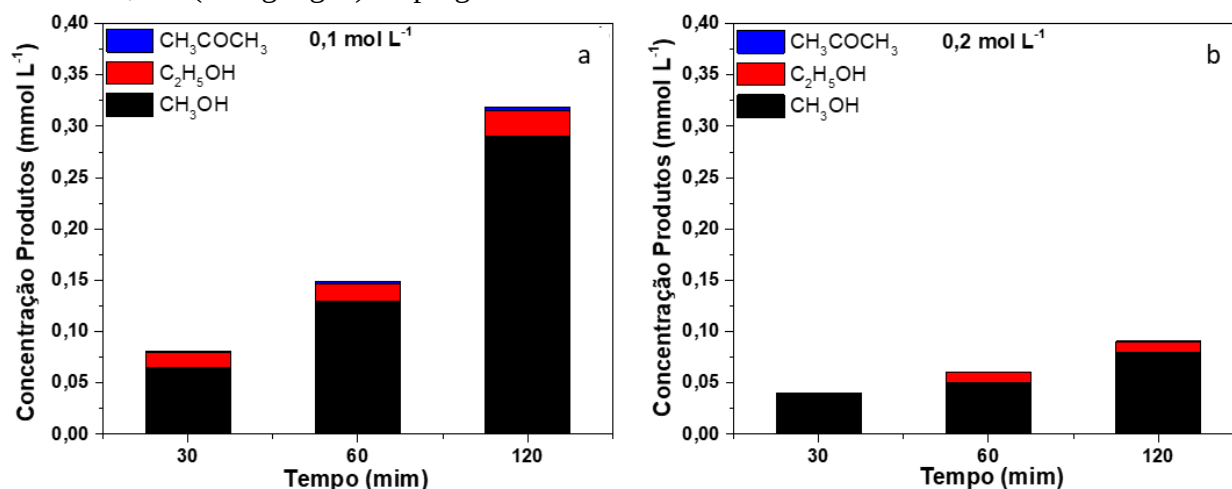
3.4.1.4.4 Efeito da concentração do eletrólito de suporte

O efeito da concentração de K_2SO_4 na redução de CO_2 por fotoeletrocatalise empregando o potencial de $+0,2 \text{ V}$ foi realizados em K_2SO_4 pH 8 a 5°C com concentrações de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 14a) e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 14b) para 30, 60 e 120 min de fotoeletrocatalise.

Em meio de K_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ não foi possível quantificar nenhum dos três produtos após 30, 60 ou 120 min de fotoeletrocatalise. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de

que quanto maior a concentração do eletrólito de suporte, maior é a solubilidade de CO_2 no meio (83), e provavelmente maior também é a separação dos pares e^-/h^+ na interface semicondutor/eletrólito de suporte. Em K_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ observou-se a maior produção de metanol, atingindo $0,30 \text{ mmol L}^{-1}$ após 2 h de reação. No entanto, sob concentração de K_2SO_4 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ há uma grande diminuição do rendimento dos produtos. Isto pode ocorrer devido à alta adsorção do eletrólito na superfície do eletrodo, e/ou devido a formação de intermediários que podem estar reagindo com o eletrólito de suporte, ou devido a uma diminuição da difusão do CO_2 em altas concentrações de eletrólito. Neste caso, a concentração de eletrólito mais indicada para a redução de CO_2 foi de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 14. Metanol, etanol e acetona obtidos a partir da redução fotoeletrocatalítica de CO_2 sob diferentes concentrações de K_2SO_4 : a) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e c) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 8 a 5°C e $+0,2 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) empregando o eletrodo de $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-CuO}$.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

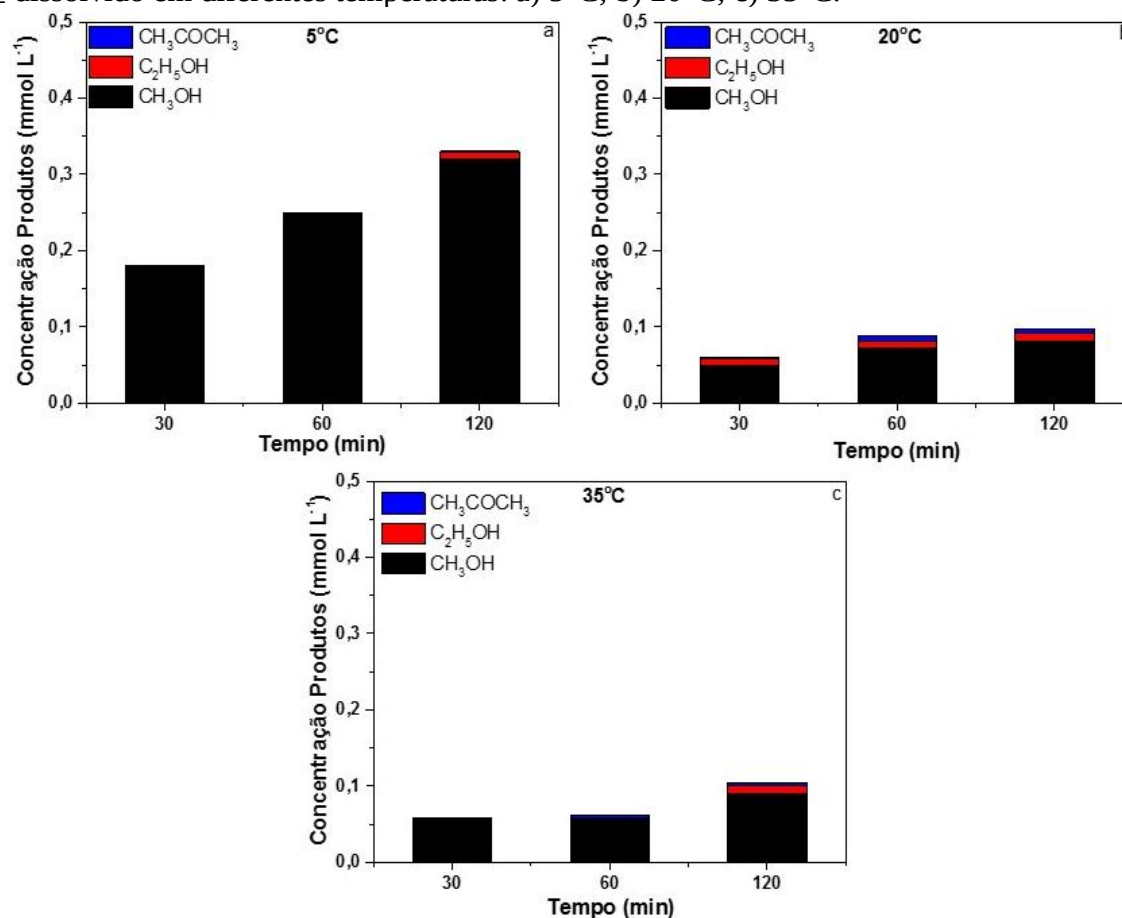
3.4.1.5 Otimização da redução fotoeletrocatalítica de CO_2 sob potencial de $-0,6 \text{ V}$

3.4.1.5.1 Efeito da Temperatura

Em virtude da redução de CO_2 em $-0,6 \text{ V}$ apresentar concentrações de metanol tão altos quanto em $+0,2 \text{ V}$, investigou-se a seguir, para efeitos de comparação, o efeito da temperatura nos produtos formados a partir da redução de CO_2 sob potencial de $-0,6 \text{ V}$.

A Figura 15 mostra os produtos obtidos para a fotoeletrocatalise conduzida sob as temperaturas de 5, 20 e 35 °C. Observa-se alta conversão de CO₂ a metanol em baixas temperaturas, assim como foi também observado na redução sob potencial de +0,2 V. Neste caso, sob potencial de -0,6 V e temperatura de 5 °C atingiu-se a concentração de 0,32 mmol L⁻¹ de metanol após 120 min, significando uma alta seletividade a metanol (97%).

Figura 15. Produtos formados a partir da redução de CO₂ via fotoeletrocatalise utilizando o eletrodo de Ti/TiO₂-CuO realizada a -0,6V (vs Ag/AgCl) em NaHCO₃ 0,10 mol L⁻¹ pH 8 com CO₂ dissolvido em diferentes temperaturas: a) 5°C; b) 20°C; c) 35°C.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

3.4.1.5.2 Efeito do Eletrólito de Suporte

A Figura 16 mostra a influência da fotoredução conduzida em NaHCO₃, KHCO₃, NaCl, KCl, Na₂SO₄ e K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ pH 8 sob temperatura de 5 °C, luz UV-Vis e potencial de -0,6 V. Nesta condição os melhores resultados foram obtidos com eletrólito de suporte NaHCO₃.

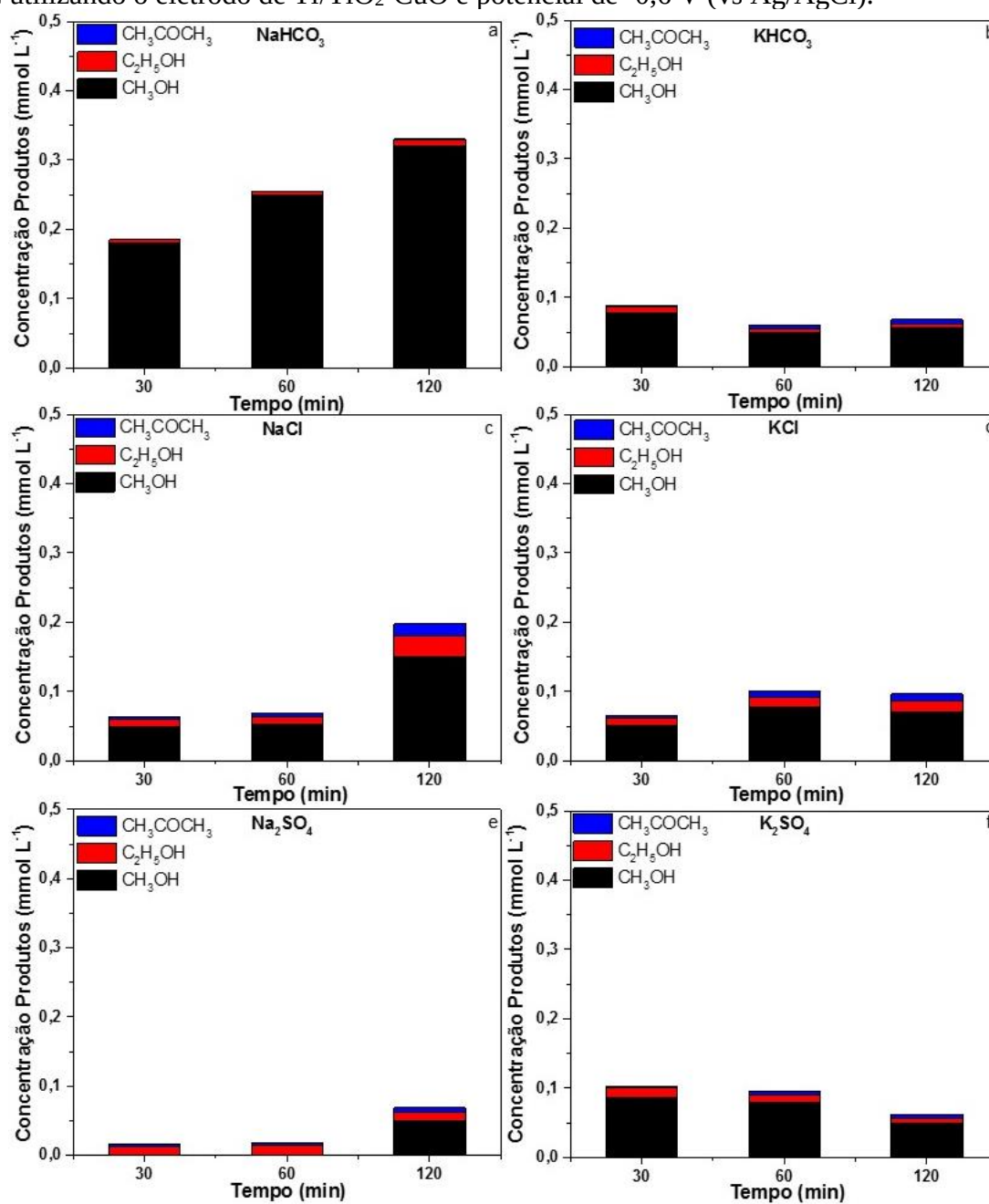
Este comportamento difere daquele observado em potencial de +0,2 V demonstrando que o mecanismo de redução em ambos os potenciais pode ser diferente. Com o intuito de buscar maiores informações a fotoredução sob potencial de -0,6 V foi investigada para todos os eletrólitos nos tempos de 30, 60 e 120 min.

A análise dos resultados apresentados nas Figura 16a a 16f apontam que após 2 h de reação os eletrólitos de suporte com cátions Na^+ apresentaram maior conversão a produtos do que os eletrólitos a base de K^+ , comparando-se os mesmo ânions empregados. Este padrão não foi observado na redução aplicando potencial de +0,2 V. Isto pode ser um indicativo de que a polarização do eletrodo tenha tanta ou mais influência do que a condutividade do eletrólito de suporte.

No caso dos ânions, entretanto, observa-se menor influência destes nos produtos gerados. Neste caso o eletrólito de suporte com ânion SO_4^{2-} apresentou os piores resultados de redução, enquanto que o eletrólito de suporte de NaHCO_3 apresentou a maior formação de produtos, atingindo uma concentração similar de metanol do que foi obtido com o eletrólito de suporte K_2SO_4 e o potencial de +0,2 V, mas neste caso a seletividade foi ainda maior, chegando a 97%. Entretanto, não foi observado formação de produtos consideráveis quando o cátion Na^+ foi substituído por K^+ .

Analisando os resultados apresentados na Figura 16 onde a fotoeletroredução foi realizada em potencial de -0,6 V com os resultados apresentados na Figura 11 onde a fotoeletroredução foi realizada em potencial de +0,2 V pode-se observar que em nenhum dos 6 eletrólitos estudados os produtos obtidos foram similares. Este comportamento comprova a hipótese de que o mecanismo de reação de fotoeletrocatalise para redução do CO_2 é complexo e deve acontecer por vias diferentes em cada um dos potenciais aplicados.

Figura 16. Metanol, etanol e acetona obtidos a partir da redução fotoeletrocatalítica de CO_2 dissolvido em a) NaHCO_3 ; b) KHCO_3 ; c) NaCl ; d) KCl ; e) Na_2SO_4 e f) K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} pH 8 a 5°C utilizando o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$ e potencial de -0,6 V (vs Ag/AgCl).



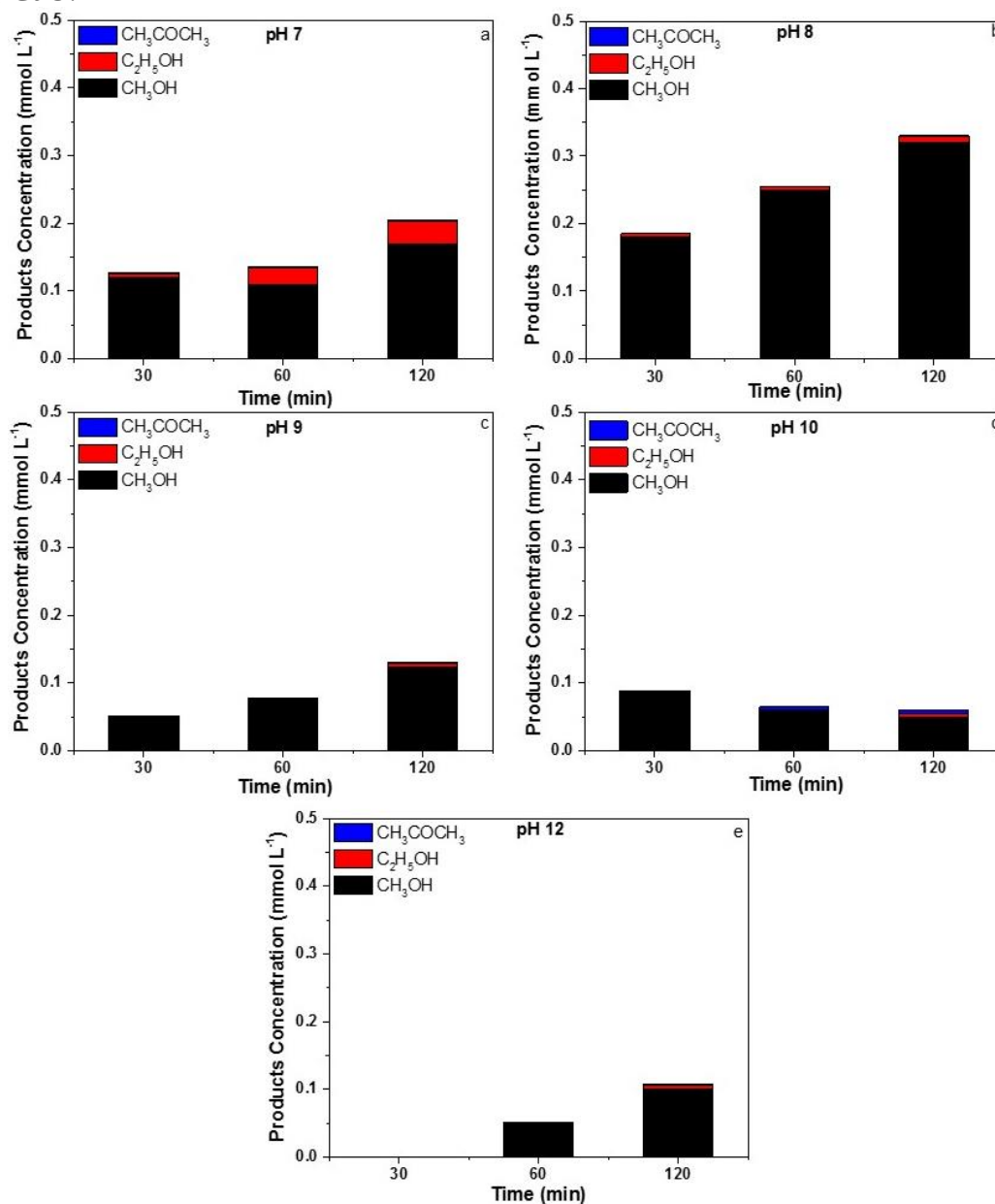
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

3.4.1.5.3 Efeito do pH e da Concentração do Eletrólito de Suporte

Os estudos de influência do pH (de 7 a 11) e da concentração (0,05 a 0,2 mol L⁻¹) do eletrólito de suporte foi investigado empregando o eletrólito NaHCO₃, já que este foi o que apresentou melhores resultados para a formação de produtos a partir da redução de CO₂ usando o potencial de -0,6 V. Os resultados para o estudo de pH e de concentração do eletrólito suporte estão apresentados nas Figura 17 e Figura 18, respectivamente.

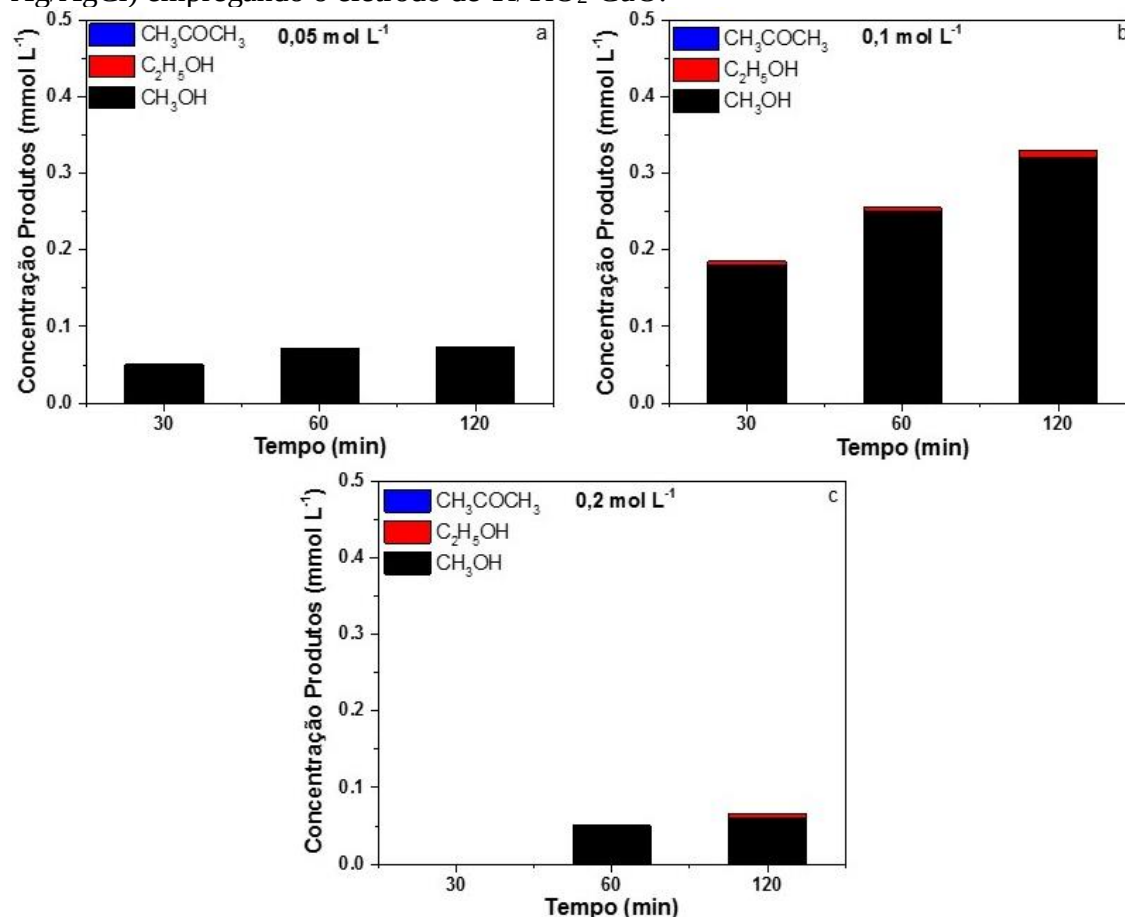
A comparação dos resultados mostra que neste caso também o melhor pH para a formação de álcoois é o pH 8. Este mesmo valor de pH foi observado como o mais eficiente também em outros trabalhos publicados na literatura (34,45,68). Do mesmo modo, observou-se novamente maior formação de metanol para fotoeletroreduções conduzidas em eletrólito de suporte com concentração de 0,1 mol L⁻¹, independentemente do tipo de eletrólito empregado.

Figura 17. Metanol, etanol e acetona obtidos a partir da redução fotoeletrocatalítica de CO_2 dissolvido em NaHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 5°C e $-0,6 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) sob diferentes valores de pH do eletrólito de suporte: a) pH 7; b) pH 8; c) pH 9; d) pH 10 e e) pH 12 empregando o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Figura 18. Metanol, etanol e acetona obtidos a partir da redução fotoeletrocatalítica de CO_2 dissolvido em NaHCO_3 a) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, b) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e c) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8 a 5°C e $-0,6 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) empregando o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

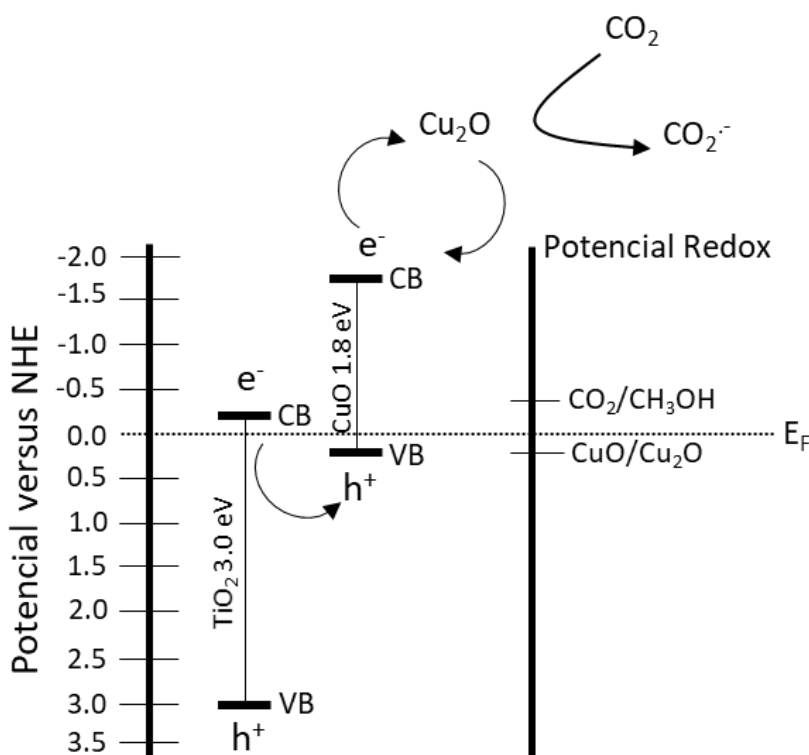
3.4.1.6 Mecanismo de redução de CO_2 sobre o semicondutor $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$

O Esquema 1 apresenta uma representação esquemática da transferência eletrônica para a redução de CO_2 sobre o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$. De acordo com Chiang, Amal e Tran (84) o CuO possui orbital 3d não ocupados e por isso a sua redução é termodinamicamente favorável, tornando o material um ótimo trapeador de elétrons. Ainda segundo os autores, a transferência desses elétrons trapeados tem que ser feita rapidamente, caso contrário ocorrerá um acúmulo de cargas na superfície do eletrodo. Sendo assim, os elétrons gerados na banda de condução do TiO_2 são trapeados pelas lacunas presentes no CuO , definido como esquema Z e representado no Esquema 1. Segundo Slamet et al. (38) as espécies Cu(I) são os principais sítios de adsorção do CO_2 . Consequentemente, a redução ocorre nos sítios Cu(I) reoxidando estas espécies a espécies

Cu (II) novamente, como mostram as reações 6 e 7. Tseng e colaboradores (85) apresentaram estudos de fluorescência que mostram a transferência de elétrons da superfície do TiO_2 ao CuO .



Esquema 1. Representação do mecanismo proposto para a redução de CO_2 sobre eletrodo de $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-CuO}$.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

O mesmo processo deve ocorrer na fotoeletroredução de CO_2 sob potencial de +0,2 V, já que neste potencial a redução de CuO a Cu_2O é favorecida (55,84). Este processo garante uma maior estabilidade ao semicondutor, tornando possível que 30 experimentos de redução fotoeletrocatalítica de CO_2 fossem realizados utilizando o mesmo eletrodo sem perda de eficiência.

A diferença entre as melhores condições e as concentrações dos produtos obtidos para a redução do CO_2 nos potenciais de +0,2 V e -0,6 V pode ser explicada baseada na polarização do semicondutor. No caso da redução a +0,2 V o semicondutor está polarizado positivamente, o que

contribui para que o intermediário gerado após a redução do CO_2 ($\text{CO}_2^{\cdot-}$) mantenha-se adsorvido na superfície do eletrodo, graças as interações eletrostáticas. Consequentemente, as etapas seguintes para geração dos produtos, possivelmente, ocorreriam na superfície do material. Enquanto na fotoeletroredução conduzida a $-0,6\text{ V}$ o semiconductor está polarizado negativamente, tendo então carga oposta à do intermediário $\text{CO}_2^{\cdot-}$ e dificultando a adsorção deste na superfície do eletrodo. Neste caso então, as reações entre o intermediário radicalar e as espécies reativas presentes no meio ($\text{H}^{\cdot}$, por exemplo) que são responsáveis pela geração dos produtos (45,86) ocorreriam no meio de reação, e não na superfície do eletrodo, justificando assim as diferenças obtidas em cada um dos estudos.

3.4.2 Redução fotoeletrocatalítica de CO_2 sobre eletrodo nanoestruturado de $\text{NtTiO}_2/\text{NsCuO}$

Devido ao aumento da área superficial, ao provável aumento na velocidade de transferência de carga e a alta fotoatividade e robustez apresentada pelos nanotubos de TiO_2 modificados com nanoesferas de CuO , foi estudado a seguir o efeito da forma nanoestruturada do eletrodo $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-CuO}$ a fim de aumentar a eficiência na redução de CO_2 . Para isto, foram confeccionados eletrodos de heterojunção p-n de nanotubos de TiO_2 com nanoesferas de óxido de cobre (II). Os nanotubos de TiO_2 foram preparados por anodização das placas de Ti , enquanto o CuO foi depositado sobre os nanotubos de TiO_2 por *dip-coating*. Foram estudadas três formas de calcinação para estes eletrodos, todas a temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Além disso, nas três diferentes formas de calcinação foram estudadas ainda, diferentes camadas de deposição do CuO , variando entre 2, 4, 6 e 8 deposições.

A Tabela 1 apresenta a designação dada a cada um dos eletrodos, assim como a quantidade de camada depositadas por *dip-coating* de CuO e a forma de calcinação empregada para cada um deles, sendo: eletrodo $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ I preparado com 4 camadas de CuO e calcinado apenas após a deposição de todas as camadas sobre os nanotubos de TiO_2 sem prévia calcinação, eletrodo $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ II preparado com 6 camadas de CuO e calcinado apenas após a deposição de todas as camadas sobre os nanotubos de TiO_2 sem prévia calcinação, eletrodo $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ III preparado com 8 camadas de CuO e calcinado apenas após a deposição de todas as camadas sobre os nanotubos de TiO_2 sem prévia calcinação, eletrodo $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ IV preparado com 4 camadas de CuO e calcinado após a deposição de todas as camadas sobre os nanotubos de TiO_2 já calcinado previamente, eletrodo $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ V preparado com 6 camadas de CuO e calcinado

após a deposição de todas as camadas sobre os nanotubos de TiO_2 já calcinado previamente, eletrodo $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ VI preparado com 8 camadas de CuO e calcinado após a deposição de todas as camadas sobre os nanotubos de TiO_2 já calcinado previamente, eletrodo $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ VII preparado com 2 camadas de CuO e calcinado após a deposição de cada uma das camadas sobre os nanotubos de TiO_2 já calcinado previamente, eletrodo $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ VIII preparado com 4 camadas de CuO e calcinado após a deposição de cada uma das camadas sobre os nanotubos de TiO_2 já calcinado previamente e, eletrodo $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ IX preparado com 6 camadas de CuO e calcinado após a deposição de cada uma das camadas sobre os nanotubos de TiO_2 já calcinado previamente.

Tabela 1. Designação dada aos eletrodos de $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ preparados com diferentes quantidades de camadas de CuO depositadas por *dip-coating* e calcinadas de modos distintos.

Eletrodo	Quantidade de camadas	Modo de Calcinação CuO	Calcinação NtTiO_2
$\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ I	4 camadas	1 calcinação	sem calcinação
$\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ II	6 camadas	1 calcinação	sem calcinação
$\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ III	8 camadas	1 calcinação	sem calcinação
$\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ IV	4 camadas	1 calcinação	calcinado
$\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ V	6 camadas	1 calcinação	calcinado
$\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ VI	8 camadas	1 calcinação	calcinado
$\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ VII	2 camadas	1 calcinação por camada	calcinado
$\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ VIII	4 camadas	1 calcinação por camada	calcinado
$\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ IX	6 camadas	1 calcinação por camada	calcinado

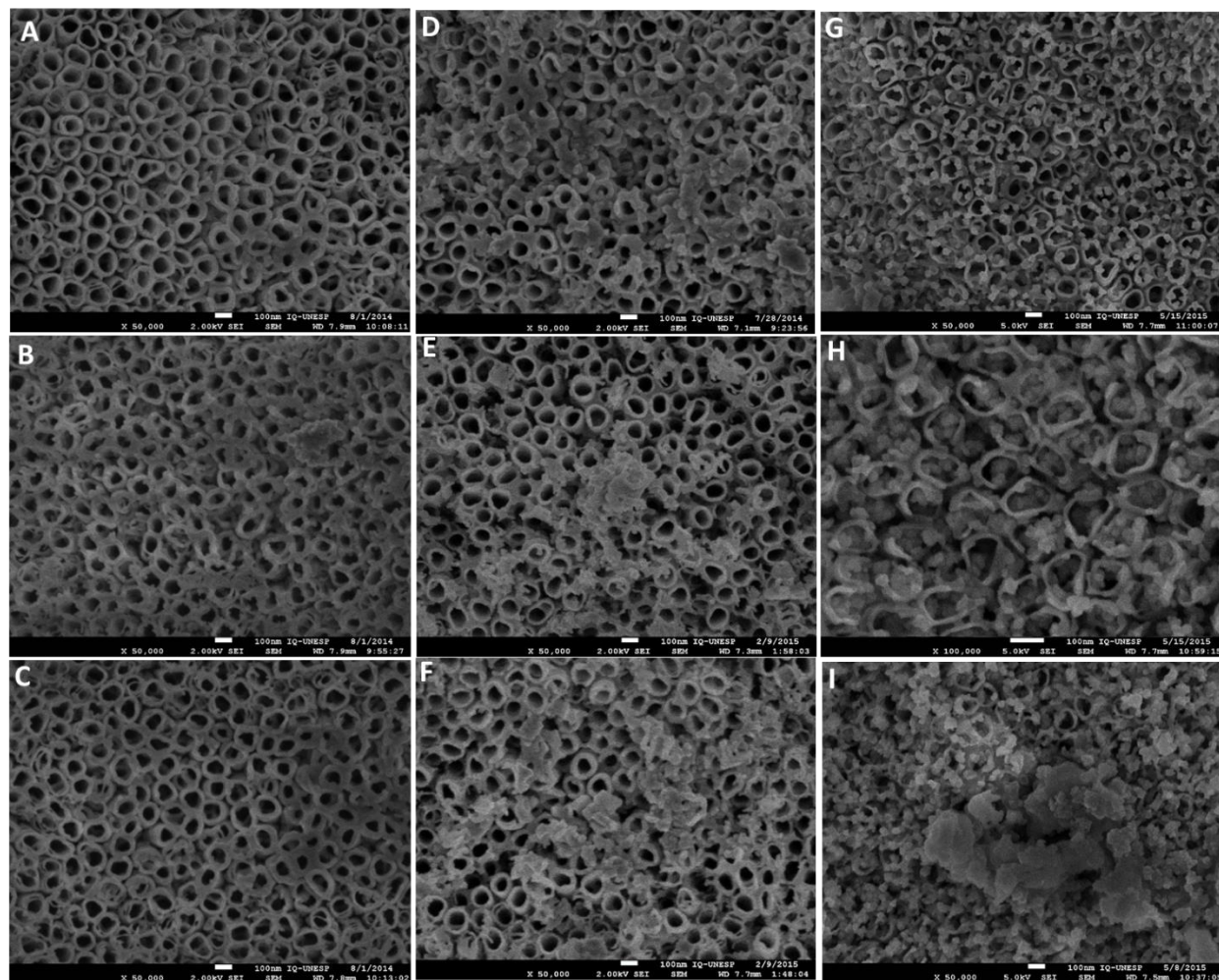
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

3.4.2.1 Características morfológicas do eletrodo de NtTiO₂/NsCuO

A Figura 19 mostra as imagens de FEG-SEM dos nove semicondutores preparados de acordo com o discutido na Tabela 1. Os eletrodos calcinados em apenas uma etapa (NtTiO₂-NsCuO I, NtTiO₂-NsCuO II e NtTiO₂-NsCuO III) não foram capazes de formar nanopartículas de CuO dispersas sobre os nanotubos, aparentemente foram obtidos filmes finos de CuO sob os nanotubos nos três casos. No caso do eletrodo calcinado em duas etapas (NtTiO₂-NsCuO IV, NtTiO₂-NsCuO V e NtTiO₂-NsCuO VI) foram formados aglomerados de partículas que não apresentavam tamanhos nanométricos em nenhuma das quantidades de camadas estudadas. Já a última metodologia estudada apresentou melhora na dispersão do depósito das nanoesferas de CuO, como pode ser facilmente observado, principalmente no caso do eletrodo NtTiO₂-NsCuO VII. Já os eletrodos NtTiO₂-NsCuO VII e NtTiO₂-NsCuO VIII apresentaram um maior recobrimento dos nanotubos de TiO₂, o que não é indicado para aplicação na fotoeletrocatalise, pois dificulta a ativação do material e sua transferência eletrônica. Sendo assim, possivelmente o eletrodo mais indicado para ser aplicado na redução de CO₂ por fotoeletrocatalise é o eletrodo NtTiO₂-NsCuO VII. Este eletrodo apresentou nanopartículas de CuO com tamanhos de 30 a 50 nm, com uma melhor dispersão do que comparado aos outros modos de calcinação estudados.

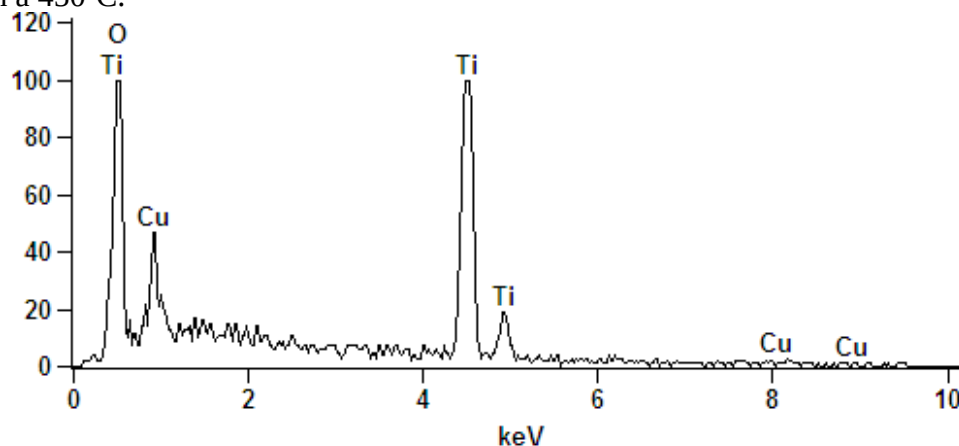
Espectros de EDS foram obtidos para todos os 9 diferentes eletrodos preparados e os resultados foram todos semelhantes ao obtido para o eletrodo NtTiO₂-NsCuO VII, apresentado na Figura 20. Nesta figura observa-se a presença de O, Ti e Cu, como esperado. Estes dados confirmam que as nanopartículas depositadas sobre os NtTiO₂ são nanopartículas de óxido de cobre, que no caso onde foi realizada apenas uma deposição houve a formação de um filme fino de CuO e que os semicondutores foram preparados sem outros interferentes.

Figura 19. Imagem de FEG-SEM dos eletrodos A) $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ I, B) $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ II, C) $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ III, D) $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ IV, E) $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ V, F) $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ VI, G) $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ VII, H) $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ VIII, I) $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ IX.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

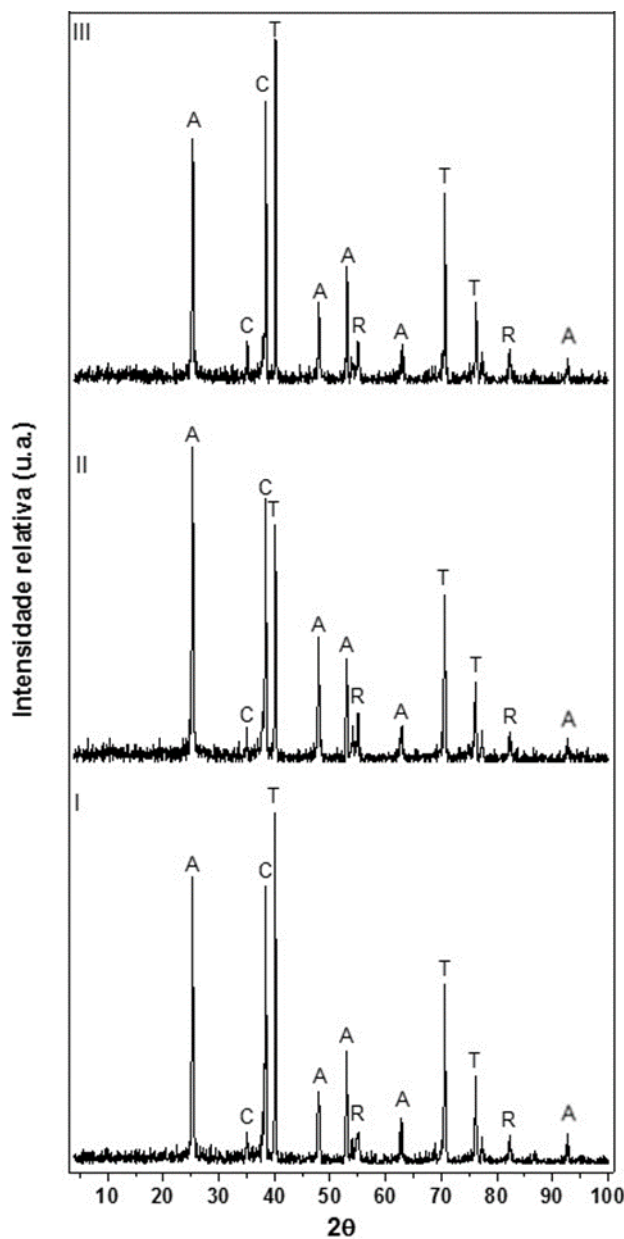
Figura 20. EDS do eletrodo de $\text{NtTiO}_2/\text{NsCuO}$ VII calcinado em todas as etapas de deposição durante 2 h a 450°C .



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Visto que apenas os eletrodos $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ VII, $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ VIII, $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ IX obtidos pelo método de calcinação a cada deposição de CuO obteve a morfologia desejada para os eletrodos de $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$, a seguir foram estudadas as características morfológicas e fotocatalíticas apenas destes três eletrodos. A composição e cristalinidade do novo material foi avaliada por DRX. A Figura 21 mostra o DRX do eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ VII, $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ VIII, $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ IX. As análises dos difratogramas foram realizadas de acordo com as bases de dados PDF (*Powder Diffraction File*) da ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) e *Crystmet*, assim como realizado para o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$, sendo usadas as mesmas fichas cristalográficas como parâmetro.

Figura 21. Difração de raios-X dos eletrodos NtTiO₂-NsCuO VII, NtTiO₂-NsCuO VIII, NtTiO₂-NsCuO IX, onde R representa a fase rutila e A a fase anatase do TiO₂, T representa o titânio metálico usado como substrato e C representa o CuO.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Os DRX dos eletrodos NtTiO₂-NsCuO VII, NtTiO₂-NsCuO VIII, NtTiO₂-NsCuO IX contendo quantidades diferentes de CuO (Figura 21) não apresentaram diferenças significativas entre si. Todos os 3 difratogramas mostram picos bem definidos, determinando a cristalinidade do

material. Observa-se ainda que a fase anatase do TiO_2 foi preponderante em relação a fase rutilo, sendo os picos $2\theta = 25, 48, 54, 63$ e 92 referentes a fase anatase, $2\theta = 55$ e 82 relativos a fase rutilo. Houve maior formação de TiO_2 na fase anatase para o eletrodo de nanotubos de TiO_2 com nanopartículas de CuO do que quando comparado ao eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$. Pode-se observar ainda picos relativos ao titânio metálico, usado como substrato ($2\theta = 40, 70$, e 76), e ao CuO ($2\theta = 35,7$ e $38,2$).

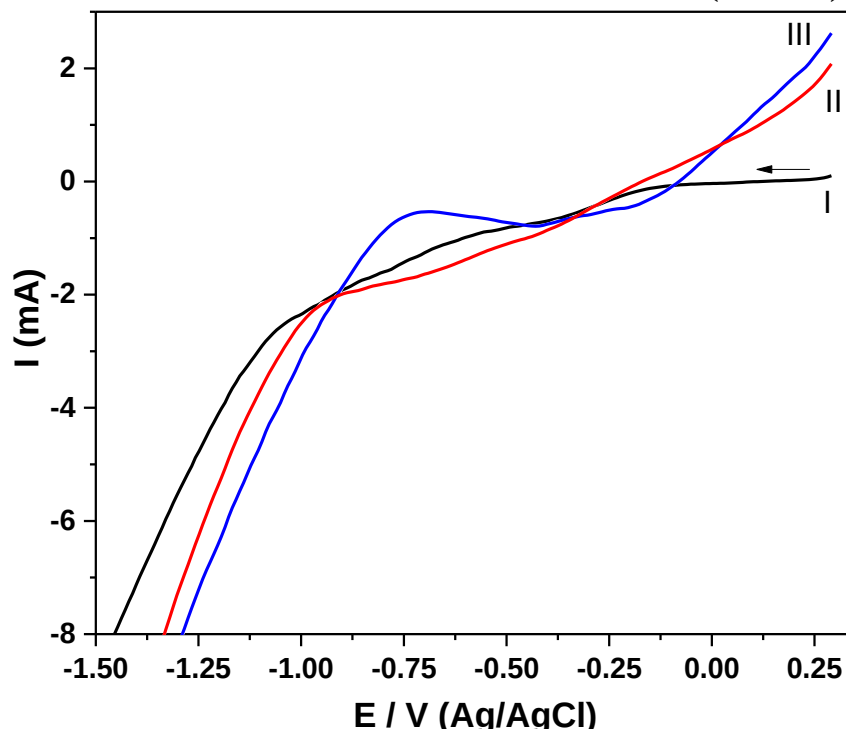
3.4.2.2 Características fotocatalíticas do eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$

No intuito de verificar as características fotoativas do material em meio aquoso, foram registradas curvas de fotocorrente vs. potencial para os eletrodos $\text{NtTiO}_2/\text{NsCuO}$ calcinados a cada deposição com 2 camadas de CuO , que foi o semiconductor que apresentou a melhor distribuição de partículas sobre os nanotubos sem que houve-se recobrimento dos mesmos (Figura 19G). A análise foi realizada registrando-se curvas de voltametria de varredura linear a 10mV s^{-1} em NaHCO_3 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ pH 8 e luz UV-Vis de 125W. A Figura 22 apresenta as curvas de voltametria linear na região catódica obtidas sem a ação de luz – escuro (curva I), com a incidência de luz UV-Vis de 125W (curva II) e com a incidência de luz UV-Vis de 125W e CO_2 dissolvido (curva III).

As curvas de redução sem e com irradiação UV-Vis (curvas I e II, respectivamente) são causadas pela redução da água e evolução de hidrogênio ao redor de $-1,2\text{ V}$. Há um melhor performance do eletrodo sob a ação conjunta da aplicação de luz e potencial, visto que ocorre um deslocamento da curva II (com a ação de luz) para potenciais menos negativos quando comparado a curva I (sem luz). Isto ocorre graças a separação dos pares elétron (e^-) e lacuna (h^+) devido a ativação do semiconductor quando irradiado por luz com energia maior do que a energia de banda proibida (ou *band gap*) do material.

No entanto, na curva III a redução desloca-se para potenciais ainda menos negativos em presença de CO_2 , causando um pico mal definido de corrente ao redor de $-0,75\text{ V}$. Esta resposta nos leva a crer que existe uma captura preferencial dos elétrons pelo CO_2 presente no meio reacional, diminuindo o potencial necessário para a redução do mesmo e causando um aumento na fotocorrente. Este efeito de aumento na fotocorrente na região catódica em presença de CO_2 também foi observado por Hasan et al. (87) e Li et al. (48) e ambos os autores atribuíram este aumento a transferência de multi-elétrons necessários para que a redução de CO_2 ocorra.

Figura 22. Curvas de fotocorrente vs potencial obtidas para o eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO VII}$ em NaHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sem a incidência de luz (curva I), com incidência de luz UV-Vis de 125W (curva II) e com incidência de luz UV-Vis de 125W e CO_2 dissolvido (curva III).

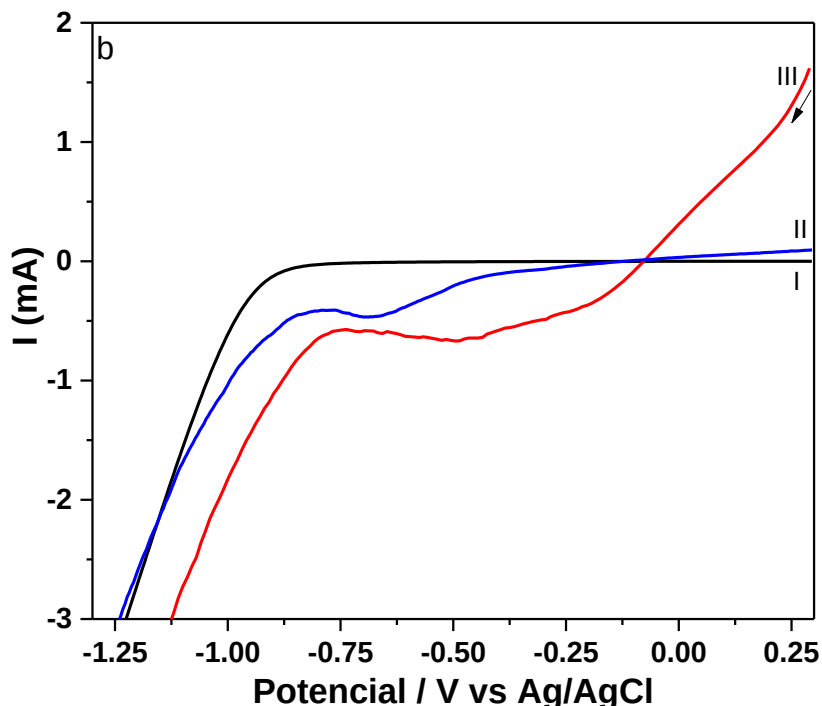


Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Na região de potencial mais positivo que $-0,35 \text{ V}$ há um aumento de corrente quando o semicondutor é ativado por luz UV-Vis. Este aumento é mais pronunciado em torno de $+0,2 \text{ V}$. A geração de corrente tanto anódica quanto catódica é comportamento característicos de semicondutores de junção p-n (45,88), onde há um deslocamento da curva para regiões menos negativas de potencial na área catódica e um aumento de corrente em um mesmo potencial na área anódica. Este aumento de corrente é ainda maior quando há CO_2 dissolvido em solução. De forma semelhante ao observado para o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$. Este comportamento pode ser indicativo de que mesmo em potenciais tão baixos quanto $+0,2 \text{ V}$, os elétrons fotogerados podem estar sendo utilizados na redução de CO_2 e causem um aumento de corrente mesmo em região anódica.

A Figura 23 compara as curvas de fotocorrente vs. potencial para os eletrodos $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$ e $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ em presença de luz UV-Vis de 125W (curvas II e III, respectivamente) registradas em NaHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8 com CO_2 dissolvido, assim como na ausência de luz (curva I).

Figura 23. Curvas de fotocorrente vs potencial obtidas para os eletrodos de NtTiO₂-NsCuO em NaHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ sem (curva I) e com a incidência de luz UV-Vis de 125 W (curva III) e do eletrodo de Ti/TiO₂-CuO em NaHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ com incidência de luz UV-Vis de 125 W (curva II), todos com CO₂ dissolvido.



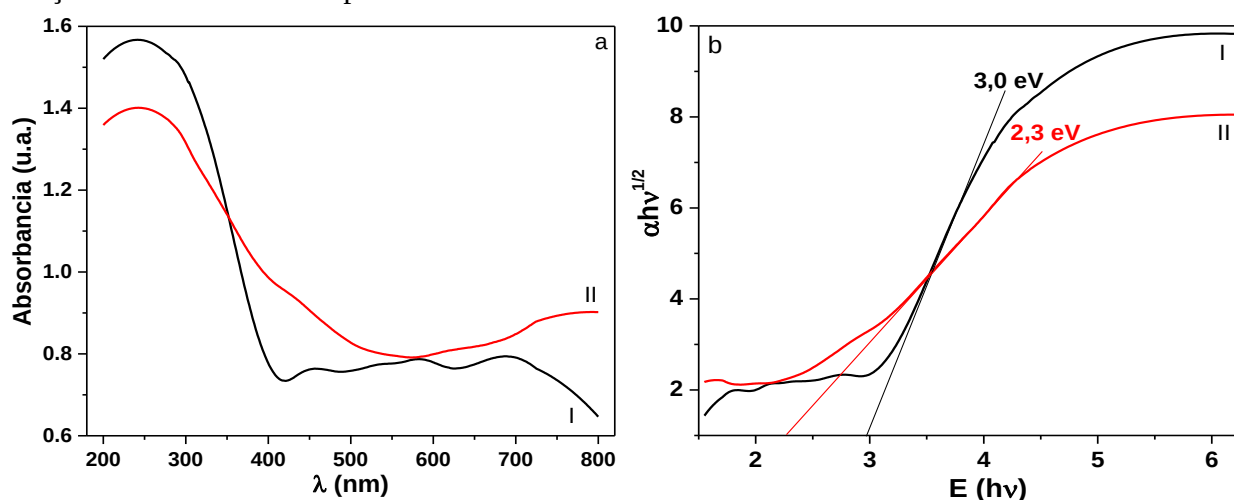
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

O comportamento das curvas de fotocorrente vs potencial dos dois eletrodos é semelhante, porém, uma maior fotocorrente é observada na região anódica, entorno de +0,2 V, para o eletrodo nanoestruturado NtTiO₂/NsCuO (curva III), bem como, um deslocamento na região catódica para regiões de potenciais de redução menos negativos. Este comportamento mostra que o eletrodo de NtTiO₂-NsCuO apresenta uma melhor separação dos pares de e^-/h^+ , ou seja, uma transferência eletrônica mais eficiente e uma menor recombinação desses pares formados. Além disso, a redução de CO₂, caracterizada por este abaixamento da curva (45), passa a ser realizada em potenciais menos negativos, em torno de -0,5 V.

A Figura 24 apresenta os resultados de absorção da análise de Reflectância Difusa na região do UV-Vis obtidas para o eletrodo de NtTiO₂ sem modificação (curva I) e para o eletrodo NtTiO₂-NsCuO (curva II). O semiconductor de NtTiO₂-NsCuO apresentou um aumento na absorção óptica na região do visível (400 a 800 nm), sendo um aumento mais pronunciado na região de 400 a 500 nm. Como já discutido anteriormente, o semiconductor de TiO₂ apresenta absorção óptica

preponderante na região do ultravioleta (22), enquanto que o semicondutor CuO apresenta absorção óptica na região do visível (39). Os dados obtidos confirmam que para o semicondutor NtTiO₂ decorado com nanopartículas de CuO há maior absorção na região visível, e ainda uma alta absorção na região ultravioleta, ampliando assim a sua empregabilidade (Figura 24a). Deste modo há maior aproveitamento da radiação da lâmpada de mercúrio de 125 W que emite tanto radiação na região do UV quanto do visível.

Figura 24. a) Curva de Reflectância Difusa na região do UV-Vis obtida para o semicondutor de NtTiO₂ (curva I) e NtTiO₂/NsCuO (curva II) e b) determinação do *band gap* (E_g) por meio da função de Kubelka-Munk para os mesmos semicondutores.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Os espectros de Reflectância Difusa foram tratados aplicando a função de Kubelka-Munk, de acordo com a equação 1, para a determinação da energia de banda proibida (E_g) dos semicondutores (Figura 24b). Assim como realizado para o semicondutor de Ti/TiO₂-CuO a transição eletrônica indireta permitida foi a transição eletrônica empregada por ser mais consistente para o eletrodo de TiO₂ e de CuO (77). Sendo assim, o valor de E_g indireto foi obtido plotando o gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. E (eV) e extrapolando a inclinação da curva para $\alpha = 0$ (76). O valor de *band gap* do semicondutor NtTiO₂/CuO foi de 2,3 eV. Estes valores mostram que depósitos de CuO sobre TiO₂ promovem deslocamento do *band gap* para menores valores de energia uma vez que em eletrodos de NtTiO₂, o valor de E_g é 3,2 eV (22,45,76). O mesmo comportamento foi observado por Wang et al. (61), que atribui o comportamento a introdução de

um nível de energia *intragap*, dentro do *band gap* do TiO_2 , contribuindo para um limiar de absorção do infravermelho para o visível, além de uma diminuição do *band gap* do material.

A fim de avaliar como as nanopartículas interferem na resistência a transferência de carga (R_{CT}) foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ 5,0 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} para o eletrodo de nanotubos de TiO_2 decorados com nanoesferas de CuO (Nt TiO_2 -NsCuO) frente ao eletrodo de nanopartículas de TiO_2 com partículas de CuO (Ti/ TiO_2 /CuO) (as partículas de CuO neste último caso apresentavam tamanho da ordem de 300nm). Os resultados de EIS obtidos para os dois eletrodos foram também comparados ao eletrodo de Nt TiO_2 sem deposição de CuO na Figura 25a.

O diâmetro do semicírculo obtido por meio do gráfico de Nyquist corresponde à resistência a transferência de elétrons, assim como, à eficiência de separação dos pares elétrons/lacuna gerados na superfície do eletrodo (89,90). O insert da Figura 25a mostra a redução no tamanho do arco formado para o eletrodo de Nt TiO_2 -NsCuO, mostrando que a transferência eletrônica neste material é mais eficiente do que quando comparado ao eletrodo Ti/ TiO_2 -CuO, composto pelos mesmos óxidos, porém não nanoestruturado; e ainda, melhor do que o eletrodo de Nt TiO_2 sem modificação, o qual apresentou a maior resistência.

Os valores de R_{CT} obtido para o eletrodo nanoestruturado Nt TiO_2 -NsCuO foi de 1,34 K Ω , enquanto que para o eletrodo não nanoestruturado Ti/ TiO_2 -CuO a resistência atingiu 905 K Ω e, para o eletrodo de nanotubos de TiO_2 o valor da resistência foi de 11,3 M Ω . Isso mostra que a inserção do óxido de cobre colabora com a transferência eletrônica do dióxido de titânio. Em adição, auxilia na separação dos pares elétron/lacuna e na transferência desses elétrons obtidos quando o eletrodo foi construído na forma nanoestruturada (Nt TiO_2 -NsCuO).

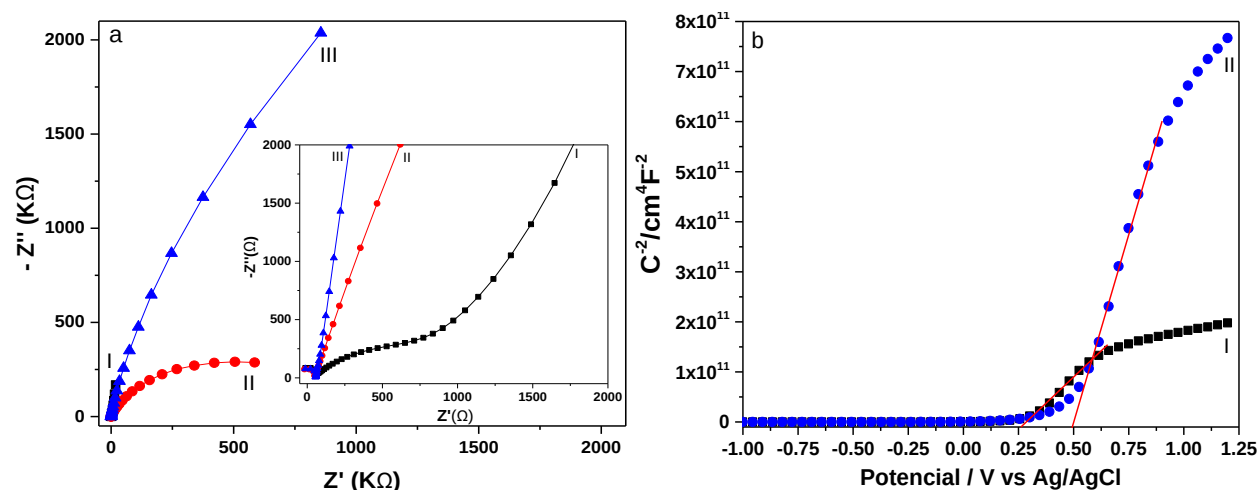
Medidas de capacitância dependente de potencial (Figura 25b) foram realizadas em frequência de 10 kHz em solução de tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} em pH 7 no intuito de estimar os valores de potencial de banda plana (U_{fb}) e o número de transportadores de carga (N_D) dos semicondutores Nt TiO_2 -NsCuO e Nt TiO_2 . Estes dados foram obtidos por meio do gráfico de Mott-Schottky usando a equação 2:

$$C_{SC}^{-2} = \left(\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \right) (U - U_{fb} - kT/e) \quad (2)$$

Onde C_{SC} é a capacitância diferencial da camada de carga espacial; ϵ é a constante dielétrica, que no caso da fase anatase do TiO_2 o valor aplicado é 48; ϵ_0 é a permissividade no vácuo ($8,86 \times 10^{-14}$

$F \text{ cm}^{-1}$); e é a carga elementar do elétron ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$), U é o potencial aplicado, K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin (91,92).

Figura 25. a) Espectroscopia de impedância eletroquímica dos eletrodos $\text{NtTiO}_2/\text{NsCuO}$ (curva I), $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$ (curva II) e NtTiO_2 (curva III) realizada com frequência variando de 10 kHz a 0,03 Hz, modulação senoidal de 5 mV rms e sob $E = 0,22 \text{ V}$ e, b) medidas de capacitância dependente de potencial em frequência de 10 Hz em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7 para o eletrodo $\text{NtTiO}_2/\text{NsCuO}$ (curva I) e NtTiO_2 (curva II).



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

O potencial de banda plana (U_{fb}) para os dois eletrodos foi obtido por meio do intercepto do eixo V do gráfico de C^{-2} vs. V (relativo a relação $U_{fb} = U - kT/e$) (Figura 25b). O U_{fb} do eletrodo de NtTiO_2 foi de 0,46 V enquanto que com a inserção de nanopartículas de CuO na superfície do eletrodo de nanotubos de TiO_2 houve uma diminuição de 200 mV. Estes resultados indicam que no eletrodo de heterojunção provavelmente o esquema Z seja preponderante e os elétrons fotogerados sob irradiação na superfície do eletrodo de NtTiO_2 podem ser dirigidos ao eletrodo de CuO, resultando em um efeito sinérgico significativo (12,93).

O número dos carregadores de carga (N_D) foi calculado usando a inclinação da região linear do gráfico de Mott-Schottky ($N_D = 2/\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot e \cdot \text{slope}$) (92). O N_D obtido para o eletrodo de NtTiO_2 foi $2,08 \times 10^{18}$ enquanto que para o eletrodo $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ o valor de N_D foi $7,12 \times 10^{18}$, em outras palavras, o número de carregadores de carga é três vezes maior no eletrodo $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ do que no eletrodo NtTiO_2 . Por estes resultados é possível afirmar que a modificação dos NtTiO_2 com nanoesferas de CuO reduziu a resistência do material e melhorou a transferência de carga na

superfície do eletrodo, sendo então este eletrodo um bom candidato para ser aplicado na redução de CO₂.

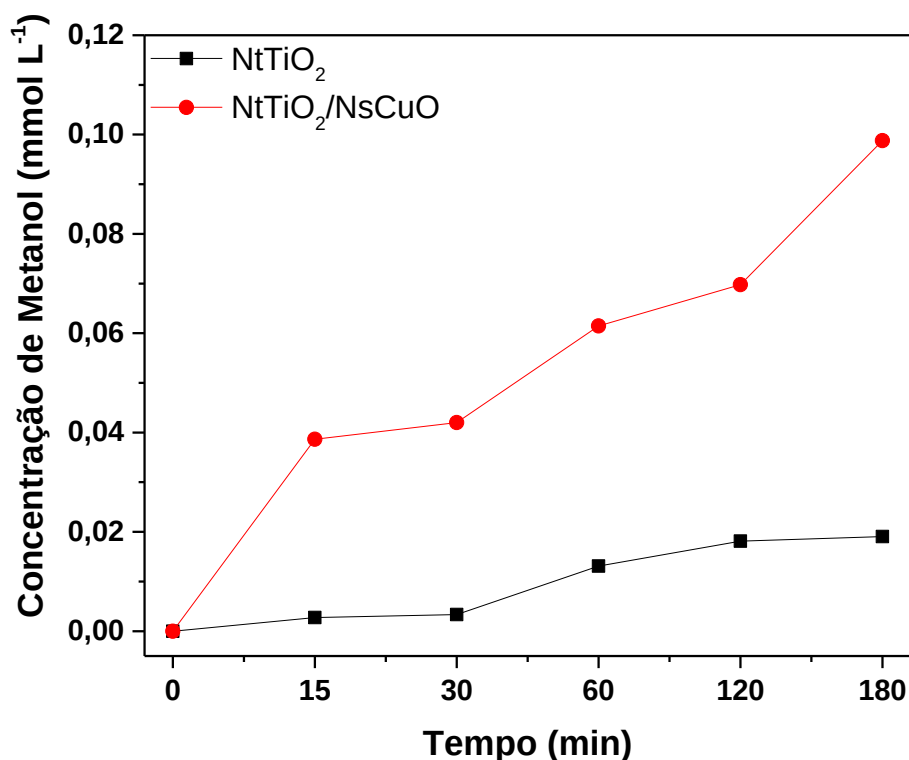
3.4.2.3 Redução fotoeletrocatalítica de CO₂ empregando o eletrodo de NtTiO₂-NsCuO

Levando em consideração que: (i) nosso último estudo de redução de CO₂ usando o eletrodo de Ti/TiO₂-CuO apresentou uma formação seletiva a metanol e uma alta estabilidade do material sob a incidência de luz e dos potenciais tanto -0,6 V quanto +0,2 V (45), (ii) que materiais nanoestruturados apresentam alta área superficial e bom transporte eletrônico (94) e (iii) que o material nanoestruturado NtTiO₂-NsCuO apresentou uma grande diminuição na resistência à transferência eletrônica quando comparado aos eletrodos Ti/TiO₂/CuO e NtTiO₂ (Figura 25), realizou-se medidas de redução de CO₂ sobre o eletrodo nanoestruturado NtTiO₂-NsCuO com o intuito de melhorar a eficiência na conversão de CO₂ a metanol comparado ao eletrodo de Ti/TiO₂-CuO.

A redução de CO₂ foi realizada em uma célula de dois compartimentos separados por uma membrana trocadora de prótons (Figura 2b). O desempenho do eletrodo de NtTiO₂-NsCuO foi comparado ao do eletrodo de nanotubos de dióxido de titânio (NtTiO₂) e do eletrodo de Ti/TiO₂-CuO sobre irradiação luz UV-Vis de 125 W e potencial de +0,2 V. Os produtos metanol, etanol, acetona, propanol, ácido fórmico e ácido acético foram avaliados em todos os estudos realizados ao longo de 180 min de reação.

A Figura 26 apresenta a formação progressiva de metanol ao longo de 180 min de fotoeletrocatalise. O sistema atingiu 0,1 mmol L⁻¹ de metanol, com eficiência faradáica de 57,2%, depois de 180 min de reação sob o eletrodo de NtTiO₂-NsCuO. A formação de metanol empregando o eletrodo de nanotubos de TiO₂ atingiu apenas 0,02 mmol L⁻¹, ilustrando assim a importância da deposição de CuO sob o eletrodo de NtTiO₂ para a redução de CO₂. Nenhum dos demais produtos analisados neste trabalho foram identificados em concentrações identificáveis neste caso. Além disso, a mesma reação foi realizada empregando apenas a técnica de fotocatalise porém, não foi possível identificar a formação de nenhum destes produtos. Este resultado mostra a contribuição do potencial aplicado à técnica de fotocatalise, como já foi observado por outros autores (48,95,96).

Figura 26. Formação de metanol em 3 h de fotoeletrocatalise sobre eletrodo de NtTiO₂ (■) e eletrodo NtTiO₂/NsCuO (●) em meio de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ pH 8 e aplicando irradiação UV-Vis e potencial de +0,20 V.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Estes resultados evidenciam a relevância do uso de CuO ou Cu metálico na superfície do TiO₂ como centros de redução de CO₂ (37–39). Apesar da melhora na redução de CO₂ utilizando o eletrodo NtTiO₂-NsCuO quando comparada a redução realizada sob o eletrodo de nanotubos de TiO₂, não houve um aumento significativo da concentração do metanol formado quando comparado ao resultado obtido com o semiconductor Ti/TiO₂-CuO, que foi também em torno de 0,1 mmol L⁻¹, ou seja, o semiconductor na forma nanoestruturada não apresentou a melhora esperada do processo fotoeletrocatalítico.

Considerando que no processo fotoeletrocatalítico há fotogeração de carreadores de carga (e⁻/h⁺) e que o eletrodo de NtTiO₂-NsCuO apresenta menor resistência a transferência destes portadores, a baixa formação de metanol no sistema nanoestruturado poderia ser atribuído ao processo competitivo de oxidação do metanol gerado a partir das lacunas presentes na superfície dos nanotubos de TiO₂.

A fotoeletrocatalise é comprovadamente uma técnica que propicia baixa recombinação dos pares elétron/lacuna, e que promove uma rápida transferência dos elétrons ao CO_2 adsorvido (43,95,97), sem deixar de mencionar que os NtTiO_2 apresentam lacunas de longa vida (da ordem de ms a s) sob condições onde ocorre a oxidação da água (98). Por isso, a hipótese de que a heterojunção dos nanotubos de TiO_2 às nanoesferas de CuO tenha promovido não apenas uma transferência mais eficiente de elétrons para o CO_2 , mas também, uma lacuna com longa vida que pode estar oxidando os produtos gerados se mostra mais apropriada.

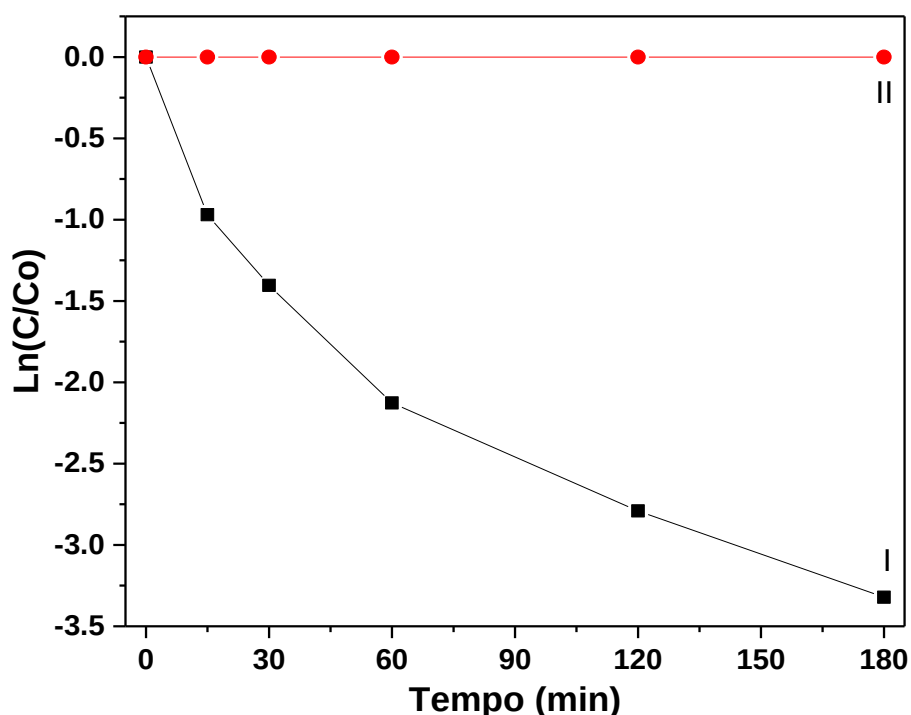
Sendo assim, as espécies de $\text{OH}^\bullet$ formadas pela oxidação da água a partir das lacunas fotogeradas foram monitoradas concomitante à redução de CO_2 durante o processo de fotoeletrocatalise. Para isto, uma solução de RNO $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ foi adicionada ao eletrólito de suporte K_2SO_4 e a reação de redução do CO_2 foi realizada sob as mesmas condições da reação anterior. O RNO é um reagente conhecido por ser um bom consumidor de radicais hidroxila (99–101), o que no caso da redução de CO_2 , colaboraria para que os produtos não fossem oxidados pelas hidroxilas geradas no meio reacional. Sendo assim, o uso de RNO poderia ajudar a evitar a oxidação dos produtos gerados, aumentando então a eficiência na redução do CO_2 .

A Figura 27 apresenta os resultados de descoloração do RNO durante o experimento de redução de CO_2 . A descoloração deste é proporcional ao consumo das hidroxilas geradas no meio (99–101). Os resultados de coloração obtidos indicam que os radicais são formados no compartimento do eletrodo de trabalho (curva I), já que a descoloração neste caso acontece a uma taxa de $-0,016 \text{ min}^{-1}$. A análise do eletrólito de suporte do compartimento do contra eletrodo (curva II) sem nenhuma descoloração aparente mostra que não houve geração ou migração de radicais hidroxila no compartimento do contra eletrodo. Sendo assim, é possível concluir que assim como os elétrons, as lacunas também estão concentradas na superfície do semicondutor $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$, onde ocorrem as reações de redução de CO_2 e de oxidação da água com consequente geração de radicais hidroxila.

A mesma reação de descoloração de RNO, nas mesmas condições experimentais, foi também realizada com o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$. Após 180 min de reação, a taxa de descoloração do RNO foi de $-0,005 \text{ min}^{-1}$, que é três vezes mais lenta do que o obtido para o eletrodo totalmente nanoestruturado ($\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$). Uma vez que a descoloração é proporcional a quantidade de radicais $\text{OH}^\bullet$ gerados na reação, é possível afirmar que no eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$ a concentração

de radicais hidroxila gerados é três vezes menor do que no eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$. A descoloração de RNO também não foi observado no compartimento do contra eletrodo neste caso.

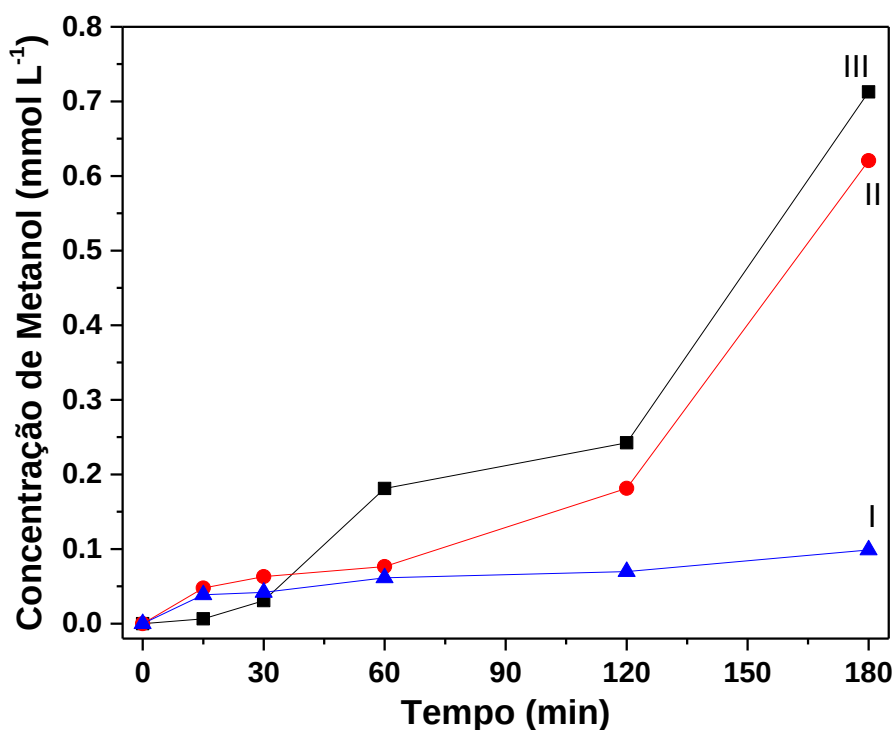
Figura 27. Taxa de produção do radical hidroxila em estado estacionário (medido pelo método de RNO) durante a redução de CO_2 por fotoeletrocatalise usando eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ em meio de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8 e sob potencial de $+0,2 \text{ V}$ e irradiação UV-Vis, contendo solução de RNO $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ nos compartimentos do eletrodo de trabalho (curva I) e do contra eletrodo (curva II).



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Com o objetivo de entender melhor o mecanismo de redução de CO_2 a reação foi investigada adicionando-se ao meio de K_2SO_4 $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de glicose, visto que a glicose é um bom capturador de lacunas (102). Sendo assim, a Figura 28 ilustra a conversão de CO_2 em metanol usando o eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ em eletrólito de suporte K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob aplicação de $+0,2 \text{ V}$ e irradiação UV-Vis (curva I), o mesmo experimento realizado em presença de RNO $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ (curva II) e, a redução de CO_2 com a contribuição de glicose $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (curva III).

Figura 28. Conversão de CO_2 a metanol durante 180 min de fotoeletrocatalise sob $E = +0,2 \text{ V}$ e luz UV-Vis em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8 (curva I), K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e RNO $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ pH 8 (curva II), K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ pH 8 (curva III).



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A formação do metanol foi drasticamente ampliada quando RNO e/ou glicose é adicionada ao eletrólito de suporte K_2SO_4 . Depois da adição de RNO ao eletrólito de suporte, a concentração de metanol formado foi em torno de cinco vezes maior do que o obtido quando não foi empregado o trapeador de hidroxilas ($\text{OH}^\bullet$) na redução. Estes resultados são indicativos de que parte dos produtos gerados a partir da redução de CO_2 podem ser reoxidados a CO_2 e água se estiverem em contato com as espécies $\text{OH}^\bullet$ geradas por meio da oxidação da água a partir das lacunas geradas na superfície do semiconductor. Isto se faz possível em um eletrodo de junção p-n, onde os elétrons e as lacunas se encontram espacialmente separados, mas ainda disponíveis nos eletrodos de NtTiO_2 (tipo n) e NsCuO (tipo p).

Estes resultados mostram que possivelmente o metanol está sendo oxidado não apenas indiretamente por meio das espécies $\text{OH}^\bullet$ geradas, mas também diretamente pelas lacunas presentes na superfície do NtTiO_2 , visto que estas apresentam um longo tempo de vida (98), como

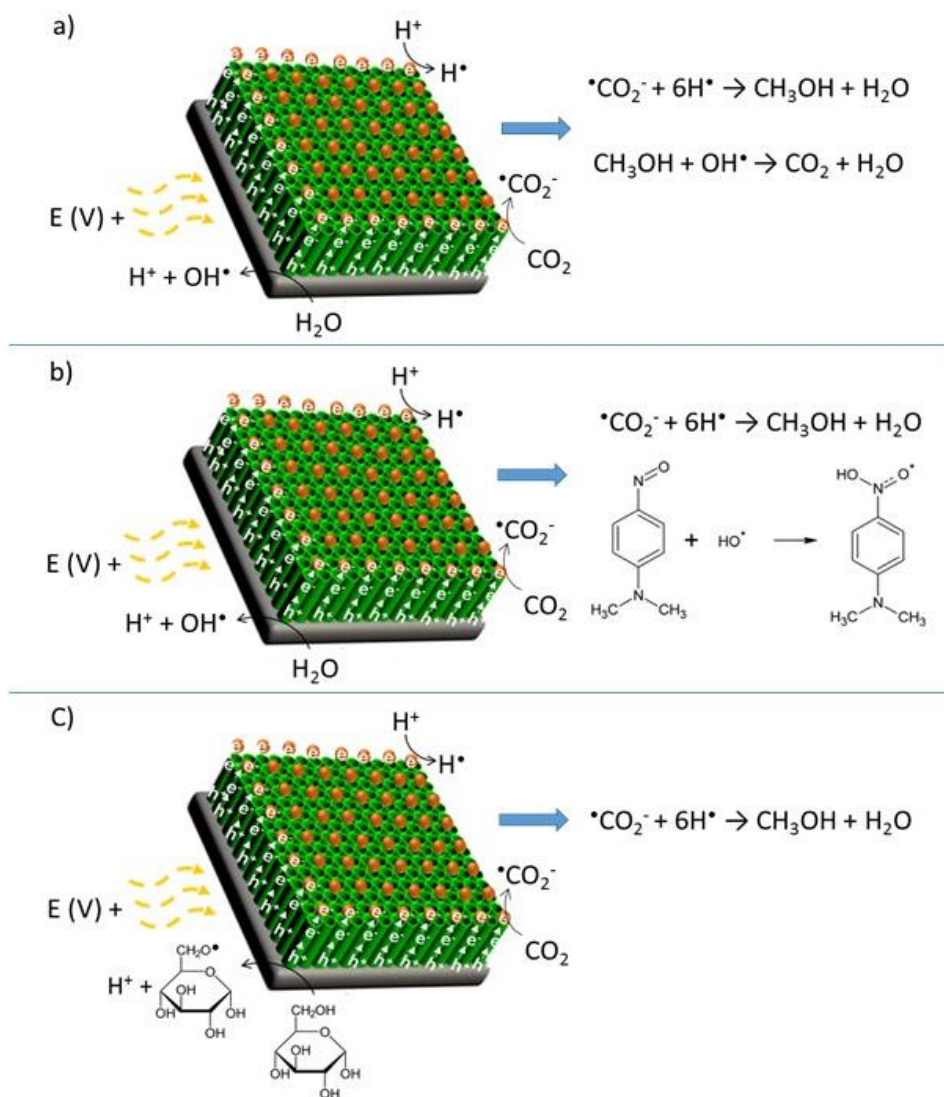
já discutido anteriormente. Deste modo, uma concentração de metanol ainda maior foi obtida na redução fotoeletrocatalítica do CO_2 em presença de glicose, atingindo $0,71 \text{ mmol L}^{-1}$ de metanol depois de 3 h de reação. Isto indica que a glicose age como capturador de lacunas, diminuindo a possibilidade de oxidação do produto gerado e aumentando o tempo de vida dos elétrons na superfície do eletrodo, garantindo assim, 13% de aumento na produção de metanol quando comparado ao uso do RNO, devido à abstração de espécies $\text{OH}^\bullet$. As espécies $\text{H}^\bullet$ necessárias para a formação do metanol são, no entanto, fornecidas por meio da oxidação da glicose e/ou ainda pela redução dos prótons presentes no eletrólito de suporte.

O Esquema 2 ilustra as principais conclusões obtidas neste estudo. O Esquema 2a mostra que sob fotoativação o semiconductor $\text{NtTiO}_2/\text{NsCuO}$ gera pares e^-/h^+ com subsequente redução do CO_2 a metanol (CH_3OH) a partir do consumo de seis prótons (H^+) e seis elétrons (e^-). A formação do metanol concorre com a oxidação de parte desse produto formado pelos radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) que são gerados a partir da oxidação da água, causando assim uma diminuição da eficiência de formação de metanol. No Esquema 2b a formação de metanol é semelhante, mas neste caso há a reação entre os radicais hidroxila presentes no meio reacional com o RNO adicionado ao eletrólito de suporte, formado e aumentando em 5x a concentração obtida deste produto, pois o processo competitivo de oxidação do metanol é suprimido. Finalmente, o Esquema 2c explicita o mesmo processo inicial para a formação metanol, entretanto, a glicose presente no eletrólito de suporte reage diretamente com as lacunas (h^+) formadas na superfície do semiconductor, ocasionando a oxidação preferencial de glicose e não da água. Como consequência, há menor formação de $\text{OH}^\bullet$ em solução, promovendo um aumento de 13% na formação de metanol ($0,71 \text{ mmol L}^{-1}$) quando comparado à concentração gerada em presença de RNO.

De acordo com estes resultados, a redução de CO_2 ocorre preferencialmente na superfície do óxido de cobre e não na superfície do TiO_2 . Bhattacharrya e colaboradores (103) em seu estudo sobre adsorção de CO_2 em sítios ativos de nanotubos de TiO_2 afirmam que no caso de nanotubos de TiO_2 calcinados a mais de 350°C , como é o caso do semiconductor empregado neste estudo, não há adsorção significativa de CO_2 na superfície do eletrodo, o que explica a baixa concentração de produtos formados quando emprega-se apenas TiO_2 na redução de CO_2 . Além disso, óxidos de cobre possuem a habilidade de agir como trapeadores de elétrons (84). Os íons Cu^{2+} possuem o nível 3d incompleto, tornando a sua redução termodinamicamente favorável. Por isso, CuO pode abstrair os elétrons formados na superfície do TiO_2 , fazendo com que a recombinação dos pares e^-

/h⁺ seja reduzida (45,84). Após a redução do CO₂ o óxido de cobre retorna ao seu estado de oxidação inicial, como pode ser observado nas reações 6 e 7 no item 3.4.1.6.

Esquema 2. Mecanismo de redução de CO₂ por fotoeletrocatalise usando o semiconductor NtTiO₂/NsCuO em meio de eletrólitos de suporte a) K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ pH 8, b) solução de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e RNO 0,05 mmol L⁻¹ pH 8 e c) solução de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e glicose 10,0 mmol L⁻¹ pH 8.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Sendo assim, é possível afirmar que o mecanismo básico da ativação do semiconductor ocorre a partir da incidência da luz com a contribuição sinérgica da aplicação do potencial,

promovendo a transferência dos elétrons da banda de valência para a banda de condução dos nanotubos de TiO_2 , e ao mesmo tempo, gerando lacunas na banda de valência. O mesmo processo ocorre também na superfície do CuO . Como o CuO possui a capacidade de trapear os elétrons presentes na banda de condução do TiO_2 , a superfície do semiconductor se torna carregada, onde o CO_2 irá se adsorver e sofrer redução formando o $\text{CO}_2^{\cdot-}$ (45). Esta etapa de redução com um elétron é a etapa termodinamicamente limitante para a redução do CO_2 , depois desta etapa, as reduções subsequentes ocorrem facilmente, uma vez que estas demandam uma menor energia (52).

3.5 Considerações Finais

Eletrodos de $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$ foram obtidos por *dip-coating* a partir das chapas de titânio em uma solução contendo 3:1 das soluções precursoras de TiO_2 e CuO , respectivamente. Este eletrodo após calcinação a 450°C , apresentou características de um eletrodo bicomposto e bom comportamento fotoativo frente a luz UV-Vis e potencialidade para redução de CO_2 dissolvido em meio aquoso. A aplicação do mesmo na redução fotoeletrocatalítica de CO_2 foi realizada em potenciais de $+0,2\text{ V}$ e $-0,6\text{ V}$ vs. Ag/AgCl . Sob potencial de $-0,6\text{ V}$ observou-se que o CO_2 é reduzido a metanol ($0,32\text{ mmol L}^{-1}$) com boa seletividade (97%) sob temperatura de 5°C em NaHCO_3 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ pH 8. Enquanto que, sob potencial de $+0,2\text{ V}$ a seletividade a metanol foi de 91% em K_2SO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ pH 8 com geração de $0,30\text{ mmol L}^{-1}$. As reações de fotoeletrocatalise conduzidas em pH 8 mostraram maior desempenho na formação de álcoois, assim como a concentração dos eletrólitos de suporte em $0,1\text{ mol L}^{-1}$.

O eletrodo nanoestruturado $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ obtido por deposição de duas camadas CuO por *dip-coating* sobre o eletrodo de NtTiO_2 seguido de calcinação a cada camada durante 2 h a 450°C foi investigado na redução de CO_2 seletiva a metanol, sob potencial de $+0,2\text{ V}$ em K_2SO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ pH 8 saturado com CO_2 , promovendo a geração de $0,1\text{ mmol L}^{-1}$ de metanol após 3 h de fotoeletrocatalise. A reação fotoeletrocatalítica nos eletrodos de heterojunção mostrou-se complexa e dependente da oxidação do metanol gerado por meio das lacunas formadas simultaneamente no eletrodo de NtTiO_2 . A ocorrência de buracos livres e/ou radicais hidroxilas formados concomitantemente na superfície dos NtTiO_2 (tipo n) do eletrodo de heterojunção p-n, é comprovada pela formação de metanol 5 vezes maior após adição de p-nitrosodimetilanilina (RNO) e 7 vezes maior após a adição de glicose ao eletrólito de suporte. Ambos agem como capturadores de radicais hidroxilas e lacunas geradas durante a reação, respectivamente, o que

mostra que as lacunas formadas na superfície do eletrodo nanoestruturado são mais eficientes, e capazes de oxidar os produtos formados caso não haja outro reagente em solução que reaja de forma preferencial com estas lacunas.

4 CAPÍTULO II

REATORES HÍBRIDOS FOTOELETROCATALÍTICO/ELETROCATALÍTICO PARA OXIDAÇÃO DA ÁGUA E REDUÇÃO DE CO₂ SIMULTÂNEAS

4.1 Introdução

O aumento da poluição causada pela queima de grandes quantidades de combustíveis fósseis tem gerado uma grande procura por novas formas de redução do CO₂ produzido (21,39), bem como, novas formas de produzir energia limpa. Neste contexto, a produção de H₂ a partir da oxidação da água como fonte de energia tem recebido uma crescente atenção devido a sua capacidade de estocagem de energia de uma forma limpa e segura (104). Além disto, H₂ é um importante reagente para a indústria de produção de amônia, no refinamento de combustíveis fósseis por hidrocrackeamento catalítico e na produção de outros reagentes químicos (105).

A produção de H₂ por meio de técnicas empregando energia solar é uma rota renovável promissora (106). De acordo com Cowan e Durrant (98) o maior desafio para um futuro com energia sustentável é o acoplamento da oxidação da água com a redução de CO₂ no intuito de produzir combustíveis a base de carbono. Para isto, é necessário desenvolver reatores adequados onde a perda de eficiência no processo seja minimizada e melhorada a possibilidade de conversão de energia e de armazenamento desta seja melhorado (107–109). Ampelli e colaboradores (110) desenvolveram um foto-reator de dois compartimentos separados para a produção de H₂ onde é possível preparar e aplicar ambos os catalisadores para a reação redox. Neste reator é possível desenvolver estudos anódicos e cátodos ao mesmo tempo, utilizando para isso fotoânodos, como por exemplo, nanotubos de TiO₂ e cátodos como o eletrodo de difusão de gás (GDL).

Tão importante quanto desenvolver um bom reator, é ter conhecimento das características necessárias aos catalisadores empregados nestes reatores. Por exemplo, no caso do reator desenvolvido por Ampelli e colaboradores (110), o fotoânodo precisa ser um filme fino com nanoestruturas ordenadas para transportar as cargas (elétrons, e⁻, e prótons, H⁺) fotogeradas durante a oxidação da água ao outro lado da célula, onde eles são combinados para gerar o H₂ ou para reduzir outros compostos que estejam presentes no compartimento catódico, como o CO₂

(111,112). Por isso, o emprego de eletrodos baseados em nanotubos de TiO_2 alinhados e ordenados verticalmente ainda representam um importante desafio no desenvolvimento de dispositivos fotoeletrocatalíticos (113).

Os nanotubos de TiO_2 são conhecidos por sua diversidade de aplicações e, dentre elas, destaca-se por ser um bom catalisador para a oxidação da água (109,114), para a oxidação de compostos orgânicos (22,115,116), para aplicação em sensores (117) e em células solares (118). O semicondutor de TiO_2 é fotoativo na região do ultravioleta ($\lambda \leq 380 \text{ nm}$) (22), apresenta uma combinação de boas propriedades elétricas com boa atividade catalítica, além de estabilidade em muitos solventes com diferentes faixas de pH (119).

Em contrapartida, o cátodo no referido reator deve ser um condutor, capaz de receber os elétrons gerados no fotoânodo. Além de apresentar a porosidade necessária para que os prótons (H^+) gerados no compartimento anódico possam ser transferidos ao compartimento catódico sem limitações, gerando o H_2 proveniente do *water splitting* ou compostos orgânicos provenientes da redução do CO_2 (110). O eletrodo de camada de difusão de gás a base de carbono (GDL) se encaixa nestes requisitos pois apresenta alta porosidade (80%), espessura de $235 \mu\text{m}$, resistência elétrica menor que $12 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ e pode ser usada para suportar diferentes óxidos e metais (56).

No caso específico do reator desenvolvido por Ampelli e colaboradores (110), o ânodo é um semicondutor que é ativado sob a ação da luz (ou a partir da ação conjunta luz e potencial) e o cátodo é um condutor capaz de receber os elétrons fotogerados. Neste sentido, há um esforço para que o fotoânodo seja fotoativo em comprimentos de onda próximos ao visível para que possa ser ativado com luz solar (120–122). Para que o fotoânodo de nanotubos de TiO_2 atinja estas características é necessário que este seja modificado com materiais que absorvam luz na região do visível.

De acordo com os resultados prévios e os relatos da literatura, é sabido que o óxido de cobre I (Cu_2O) é um bom semicondutor para a redução de CO_2 , com diversos exemplos do emprego deste material de forma isolada (33,34,36,123,124), e em sistemas de heterojunções p-n para redução de CO_2 (125–128). No entanto, a maioria dos trabalhos reporta que este material sem modificações apresenta problemas de fotocorrosão quando empregado em reações de fotocatalise e fotoeletrocatalise (33,34,37,38). Mas, quando suportado sobre o GDL, este material poderia ser usado como cátodo para a redução de prótons e geração de H_2 , ou para a redução de CO_2 e geração

de hidrocarbonetos com valor energético, uma vez que o cátodo não receberia neste arranjo de reator a ação direta da luz.

4.2 Objetivo

Sendo assim, o objetivo desta etapa do trabalho foi otimizar o reator híbrido fotoeletrocatalítico/eletrocatalítico para promover simultaneamente a oxidação da água no compartimento anódico e redução do CO_2 no lado catódico sem contaminação ou perda de eficiência de corrente. Para isto foi avaliada a redução de CO_2 , utilizando eletrodo de GDL decorado com Cu_2O , e a oxidação da água, utilizando eletrodo de TiO_2 decorado com CuO , primeiramente em sistemas isolados e em seguida em um único reator.

4.3 Parte Experimental

4.3.1 Confecção dos semicondutores empregados

4.3.1.1 Confecção do Eletrodo de nanotubos de TiO_2 (Nt TiO_2)

Os eletrodos de nanotubos de TiO_2 foram preparados de acordo com a metodologia de Ampelli e colaboradores (109). As placas de titânio (Alfa Aesar, com espessura de 0,025 mm e diâmetro de 3,5 cm) foram lavadas em isopropanol durante 30 min em ultrassom a temperatura de 40°C seguida da limpeza com água destilada. A anodização eletroquímica desta placa limpa foi realizada em uma célula de dois eletrodos usando um fio de platina como contra eletrodo e uma solução de etilenoglicol com 0,3% de fluoreto de amônia e 2,3% de água como eletrólito de suporte. Aplicou-se o potencial de 50V durante 1 h a esse sistema. Depois da anodização o eletrodo foi limpo em banho de ultrassom com uma solução de HCl 37% durante 1 min e em seguida calcinado a 450°C durante uma hora em mufla.

4.3.1.2 Deposição das nanopartículas de CuO sob o eletrodo de nanotubos de TiO_2 (Nt TiO_2 - CuO)

Os eletrodos de nanotubos de TiO_2 preparados de acordo com o descrito no item 4.3.1.1 foram decorados com nanopartículas de CuO utilizando a técnica de dip coating a partir da metodologia adaptada de Perazolli e colaboradores (72). Após otimização da concentração e do número de camadas a serem utilizadas para decorar o eletrodo de nanotubos de TiO_2 , este foi imerso apenas uma vez em solução contendo nitrato de cobre hidratado ($8,4 \text{ mmol L}^{-1}$ de metal),

utilizado como precursor de cobre, ácido cítrico e etilenoglicol, todos na razão molar de 1:4:16, respectivamente. Depois de ser mergulhado em solução o eletrodo foi calcinado durante 3 h a 450 °C.

4.3.1.3 Confeção do eletrodo de GDL decorado com nanopartículas de Cu₂O (GDL-Cu₂O)

As nanopartículas de Cu₂O foram depositadas sobre eletrodos de difusão de gás a base de carbono (Sigracet® GDL 25 BC) de acordo com metodologia adaptada de Golden et al. (129). A eletrodeposição foi realizada em uma célula de dois compartimentos usando a folha de GDL como eletrodo de trabalho, fio de platina como contra eletrodo e eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência. O pH da solução de eletrodeposição de sulfato de cobre 0,4 mol L⁻¹ foi ajustado para 12 com solução de NaOH 12,0 mol L⁻¹ baseado nos estudos de Sower e Fillinger (130) e o potencial aplicado para a deposição de Cu₂O foi de -0,40 V utilizando um Potentiostat/Galvanostat (AMEL 2049). O tempo de deposição foi avaliado em 30, 60 e 90 s. Depois da eletrodeposição o material foi lavado com água destilada e seco em atmosfera de N₂. O eletrodo de GDL decorado com nanopartículas de cobre metálico utilizado para comparação foi preparado nas mesmas condições, porém o pH da solução foi ajustado para 7 (131) e o potencial aplicado foi de -1,0 V (132) durante 60 s. 5.3.1.3 e 5.3.2

4.3.2 Caracterização dos eletrodos confeccionados

Os semicondutores NtTiO₂-CuO e GDL-Cu₂O foram caracterizados de acordo com a morfologia e características técnicas estruturais, além disso, o eletrodo de NtTiO₂-CuO foi avaliado em relação ao seu comportamento sob a luz e o eletrodo de GDL-Cu₂O foi avaliado em relação ao seu comportamento eletroquímicos em presença de CO₂ dissolvido. Imagens de MEV-FEG foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura de alta resolução com fonte de elétrons por emissão de campo, da marca Zeiss, modelo Supra 35, acoplado a medida de espectrometria de energia dispersiva de Raios-x (EDX). Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET) foram realizadas em um equipamento CM Super Twin 200 (Philips/FEI, Eindhoven, The Netherlands) operando a 200kV. Para o MET os eletrodos foram superficialmente raspados, o pó foi disperso em álcool isopropílico em ultrassom e então, suportados em uma grade de cobre. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi realizada utilizando um analisador PHI VersaProbe II. As energias de ligações (BE) Cu2p3

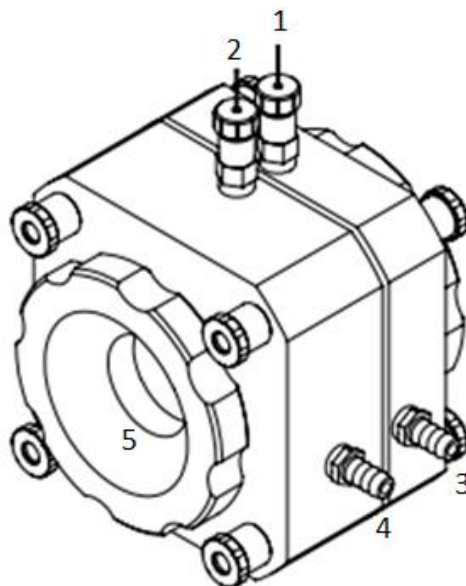
foram registradas usando $\text{AlK}\alpha$ (1486.6 eV) como fonte de excitação com energia de 23,5 eV. O XPS foi realizado com configuração de 100 μ 100W20kv_HP. As posições de pico do espectro de XPS espectros são referenciadas ao C1s a 284,80 eV. Difrátogramas de raios-X foram registrados em um Bruker Model D2 Phaser variando de 10 a 80° com velocidade de 0,5° s⁻¹. As medidas de reflectância difusa utilizadas para os cálculos de *band gap* foram realizadas em um espectrômetro UV/Vis/NIR (Jasco V-570 PerkinElmer Lambda 1050). As medidas de fotocorrente *vs.* potencial para o eletrodo de NtTiO₂-CuO foram realizadas por voltametria linear in solução de Na₂SO₃ 1,0 mol L⁻¹ usando velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ em um potenciostato/galvanostato (AMEL 2049) irradiado com lâmpada de xenônio de 300 W (ORIEL). Voltametrias cíclicas com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ foram realizadas para o eletrodo de GDL-Cu₂O em meio de KHCO₃ 0,5 mol L⁻¹ com dissolução gradual de CO₂ também em um potenciostato/galvanostato (AMEL 2049).

4.3.3 Oxidação da água (*water splitting*) utilizando NtTiO₂-CuO

A oxidação da água por fotocatalise foi realizada usando um reator de dois compartimentos e dois eletrodos equipado com uma janela de quartzo, como representado na Figura 29. O reator foi desenvolvido para que a geração de H₂ e O₂ ocorressem em compartimentos separados (114). O fotoânodo transferidor de elétrons empregado foi o eletrodo de nanotubos de TiO₂ decorados com nanopartículas de CuO, preparado como descrito nos itens 4.3.1.1 e 4.3.1.2. O cátodo (que recebe os elétrons gerados no fotoânodo) empregado foi um eletrodo comercial de difusão de gás (GDL) decorado com nanopartículas de Pt (0,5 mg de Pt cm⁻², GDE S10BC SIGRACET®, fornecido por Ion Power). Ambos os eletrodos foram unidos com uma membrana de Nafion® entre eles e posicionados no centro do reator de forma a separar os dois compartimentos. Soluções de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ foram utilizadas como eletrólito de suporte no compartimento anódico e catódico, respectivamente. Cada um dos eletrólitos circulou continuamente entre o reator e um reservatório externo onde mantinha-se borbulhando lentamente N₂. Um potenciostato/galvanostato (AMEL 2049) foi utilizado para medir a fotocorrente gerada ao longo da reação. O iluminador solar utilizado como fonte de iluminação foi uma lâmpada de Xe (ORIEL, 300 W) equipada com um conjunto de lentes para a seleção de luz e foco além de um filtro de água para eliminar a radiação infravermelha. Além disso, diferentes filtros foram utilizados para avaliar as fotorespostas do semiconductor em diferentes regiões de absorção de luz.

Foram retiradas alíquotas de gás de ambos os compartimentos após 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 min de reação.

Figura 29. Representação do reator de dois compartimentos utilizado nos experimentos de oxidação da água e geração de H_2 , onde 1 representa o contato do contra eletrodo, 2 o contato do eletrodo de trabalho, 3 e 4 representam os sistemas de circulação externa que passam pelos dois compartimentos separadamente e, 5 representa a janela de quartzo do compartimento do eletrodo de trabalho.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

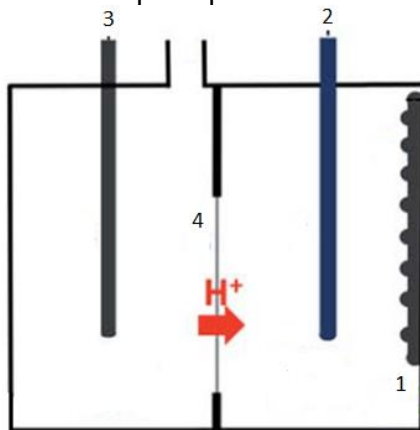
4.3.4 Identificação dos produtos gerados a partir da oxidação da água (*water splitting*)

Os possíveis produtos gasosos H_2 (tempo de retenção = 4,20 min), O_2 (tempo de retenção = 4,80 min), CH_4 (tempo de retenção = 6,10 min) e CO (tempo de retenção = 7,30 min) foram analisados *on-line* por cromatógrafo gasoso com detector de condutividade térmica (GC-TCD) (Agilent Technologies 7890A) usando uma coluna 5A Plot de gases permanentes da marca Restec®. Gás hélio foi utilizado como gás de arraste a um fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. A rampa de aquecimento foi iniciada em $120 \text{ }^\circ\text{C}$ e esta temperatura foi mantida durante 12 min e em seguida aquecida a $50 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.5 Redução de CO₂ utilizando o eletrodo GDL-Cu₂O

A redução de CO₂ foi realizada em fase aquosa a temperatura ambiente aplicando a técnica de eletrocatalise em um reator de dois compartimentos e recirculação externa do eletrólito no compartimento do eletrodo de trabalho por meio de uma bomba peristáltica, como representado na Figura 30. Esta célula simula o lado catódico da célula completa de fotoeletrocatalise. A célula possui o sistema de três eletrodos, sendo o contra eletrodo um fio de Pt, o eletrodo de Ag-AgCl saturado foi utilizado como eletrodo de referência e o eletrodo GDL-Cu₂O de 3 cm de diâmetro, preparado como descrito no item 4.3.1.3, empregado como eletrodo de trabalho. Em ambos os lados da célula foi utilizado o eletrólito de suporte KHCO₃ 0,5 mol L⁻¹, sendo o lado catódico saturado com CO₂ antes de iniciar a reação e ao longo de todo o processo (vazão de gás de 12 mL min⁻¹). Um potenciostato/galvanostato (Amel modelo 2049A) foi utilizado para aplicar o potencial constante de -1,5 V para a reação. As alíquotas líquidas foram analisadas depois de 1h e 4h de reação, enquanto que os produtos gasosos foram analisados depois de 0,5; 1,5 e 4h de reação.

Figura 30. Representação do reator de dois compartimentos utilizado nos experimentos de redução de CO₂, onde 1 representa o eletrodo de trabalho, 2 o eletrodo de referência de Ag/AgCl, 3 o contra eletrodo de Pt e 4 representa a membrana que separa os dois compartimentos.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

4.3.6 Identificação dos produtos gerados a partir da redução de CO₂

Por meio da técnica de cromatografia gasosa (TSQ 8000 Evo Thermo Scientific) acoplado a espectroscopia de massas (CG-MS) foi possível analisar a formação dos produtos metanoato de metila (formiato de metila) (tempo de retenção = 1,79 min), acetona (tempo de retenção = 2,05

min), metanol (tempo de retenção = 2,71 min), isopropanol (tempo de retenção = 3,02 min) e etanol (tempo de retenção = 3,22 min). A coluna cromatográfica utilizada neste caso foi uma Stabilvax da marca RESTEC com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura. Gás N_2 foi utilizado como gás de arraste a um fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. O injetor foi mantido a 250°C e o detector a 260°C em modo split de 20. A rampa de aquecimento empregada foi iniciada a 40°C com aquecimento de 2°C min^{-1} até 46°C , mantida nesta temperatura por 1 min^{-1} e aquecida novamente a $45^\circ\text{C min}^{-1}$ até 200°C .

Empregando a técnica de cromatografia iônica (940 Professional IC Vario, Metrohm) foi possível analisar a formação de formiato (tempo de retenção = 11,72 min) e acetato (tempo de retenção = 13,50 min). Para tanto foi utilizado uma coluna de ácidos orgânicos (Metrosep Organic Acids – 250/7.8) de 250 mm de comprimento e 7,8 mm de diâmetro interno. A análise cromatográfica foi realizada com vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ do eluente H_2SO_4 $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ a temperatura ambiente. As amostras foram previamente filtradas em um filtro de $45 \mu\text{m}$ de poro (Millipore) e $20 \mu\text{L}$ foram utilizados para a análise.

A formação dos produtos gasosos H_2 , O_2 , CH_4 e CO no compartimento do contra eletrodo foram analisados utilizando a mesma metodologia descrita no item 4.3.4.

4.3.7 Oxidação da água concomitante a redução de CO_2 utilizando os eletrodos $\text{NtTiO}_2\text{-CuO}$ e $\text{GDL-Cu}_2\text{O}$ na célula de fotoeletrocatalise completa

A oxidação da água simultânea a redução de CO_2 foi realizada no mesmo reator onde realizou-se a oxidação da água (item 4.3.3). O fotoânodo transferidor de elétrons empregado foi o $\text{NtTiO}_2\text{-CuO}$, o mesmo utilizado na oxidação da água, o cátodo empregado foi o $\text{GDL-Cu}_2\text{O}$ preparado com 60 s de deposição, o qual apresentou melhor desempenho na redução eletroquímica de CO_2 . Os dois eletrodos foram também unidos com uma membrana de Nafion® entre eles. Uma solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com N_2 foi utilizada como eletrólito do lado anódico do reator, enquanto que uma solução de KHCO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com CO_2 foi empregada como eletrólito de suporte do lado catódico do reator. Cada uma das soluções foi mantida em circulação entre a célula de fotocatalise e um sistema de reservatório externo por meio de uma bomba peristáltica. Um potenciostato/galvanostato (AMEL 2049) foi utilizado para medir a fotocorrente gerada ao longo da reação. O iluminador solar utilizado como fonte de iluminação foi uma lâmpada de Xe (ORIEL, 300 W) equipada com um conjunto de lentes para a seleção de luz e foco além de

um filtro de água para eliminar a radiação infravermelha. Assim como nos experimentos apenas de oxidação da água, diferentes filtros foram utilizados para avaliar as fotorespostas do semicondutor em diferentes regiões de absorção de luz. Alíquotas líquidas e gasosas foram retiradas de ambos compartimentos após 1, 4, 8 e 24 h de reação.

4.3.8 Identificação dos produtos gerados a partir da oxidação da água simultânea a redução de CO₂

Os produtos formados na reação de oxidação da água simultaneamente a redução de CO₂ foram analisados utilizando as mesmas metodologias utilizadas para a análise dos produtos formados a partir da redução de CO₂ e da oxidação da água realizados separadamente e que foram descritas nos itens 4.3.4 e 4.3.6 deste trabalho.

4.4 Resultados e Discussão

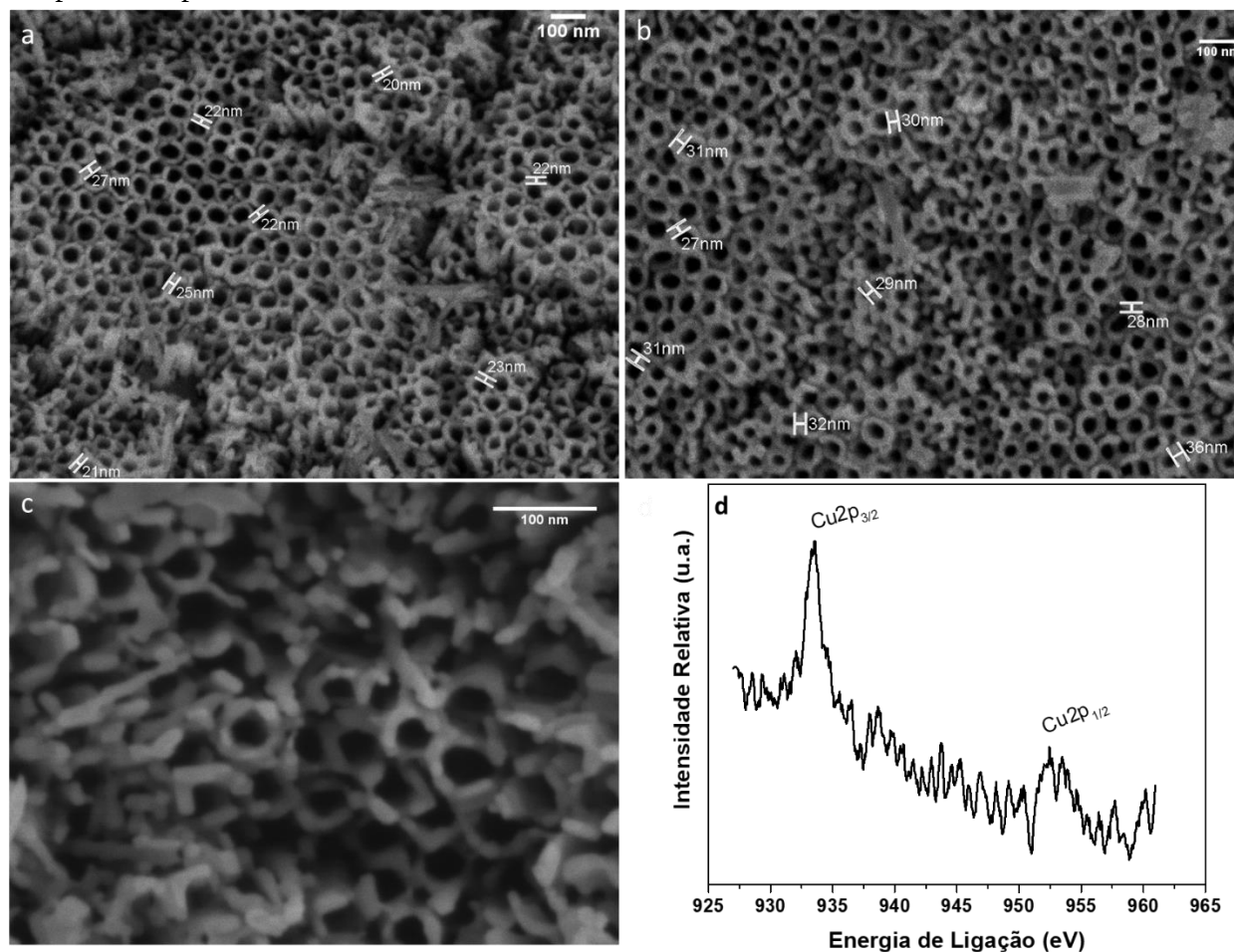
4.4.1 Eletrodo de NtTiO₂-CuO aplicado na Oxidação da Água

4.4.1.1 Caracterização do eletrodo de NtTiO₂-CuO

A morfologia do eletrodo de NtTiO₂-CuO antes e depois da modificação foi analisada por imagens de MEV-FEG com diferentes magnificações (Figura 31). A vista superior do eletrodo de nanotubos de TiO₂ é apresentado na Figura 31a e apresenta os nanotubos bem ordenados com espessura de parede variando de 20 a 27 nm e diâmetro interno do tubo variando de 40 a 55 nm. A Figura 31b mostra a vista superior do eletrodo de nanotubos de TiO₂ após a modificação com CuO, que foi depositado ao redor da parede dos nanotubos, o que pode ser observado a partir do aumento na espessura das paredes dos nanotubos, que passaram a variar de 27 a 36 nm depois da deposição do óxido de cobre I. É possível observar a formação de algumas nanopartículas de CuO na imagem com 130000x de aproximação (Figura 31c) com tamanhos variando de 18 a 33 nm.

A deposição de óxido de cobre I na superfície dos nanotubos de TiO₂ foi confirmada por espectroscopia de XPS, apresentado na Figura 31d, onde é possível observar os picos de Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{1/2} em 933,5 eV e 952,2 eV, respectivamente, picos estes característicos de CuO (133,134), confirmando que o óxido foi devidamente depositado sobre os nanotubos.

Figura 31. Imagens de MEV-FEG da vista superior a) do eletrodo de NtTiO_2 antes da modificação e do eletrodo de NtTiO_2 modificado com uma camada de CuO depositada por dip-coating com aproximação de a) 50000 x e c) 130000 x e d) análise de XPS do eletrodo mostrando os picos $\text{Cu}2p_{3/2}$ e $\text{Cu}2p_{1/2}$.

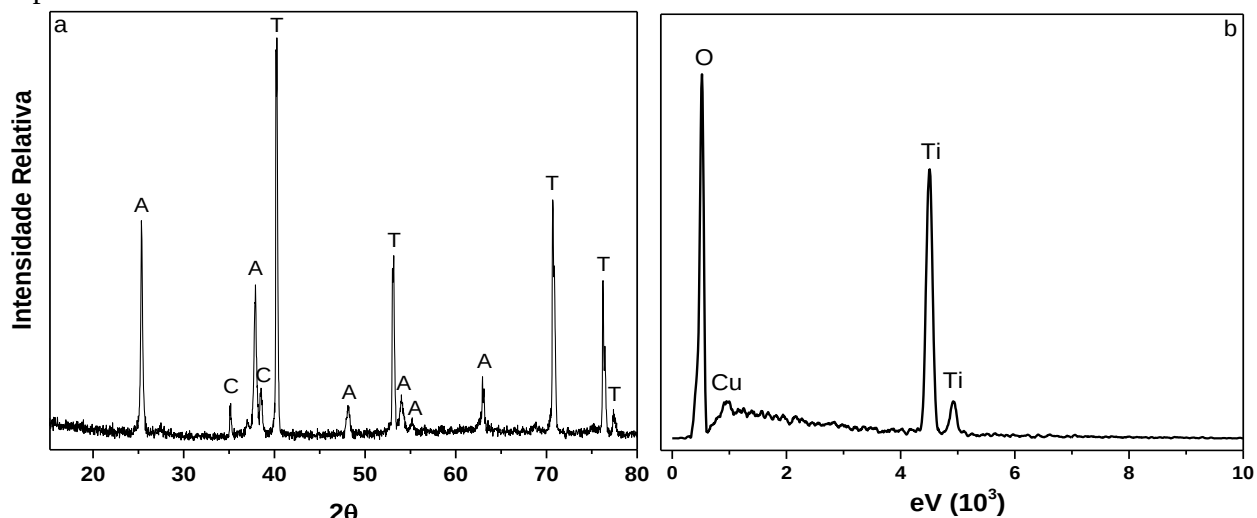


Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A cristalinidade do material preparado foi analisada por DRX e a sua composição foi avaliado por EDS, ambos apresentados na Figura 32. A Figura 32a mostra os picos de DRX confirmando a presença de TiO_2 na fase cristalina anatase, representada por A e, de CuO cristalino, representado por C, além de mostrar a presença de Ti metálico referente ao substrato onde foram formados os nanotubos de TiO_2 , representado por T. Assim como descrito no Capítulo I, as análises do difratograma foram realizadas de acordo com as bases de dados PDF (*Powder Diffraction File*) da ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) e Crystmet. Para a atribuição do Ti metálico foi utilizada a ficha cristalográfica 00-044-1294, para o TiO_2 na fase anatase a ficha 00-021-1272,

e para o CuO a ficha 549761. A presença apenas dos elementos O, Ti e Cu foi confirmada por análise de EDS (Figura 32b) mostrando a boa dispersão do CuO sobre os nanotubos de TiO₂.

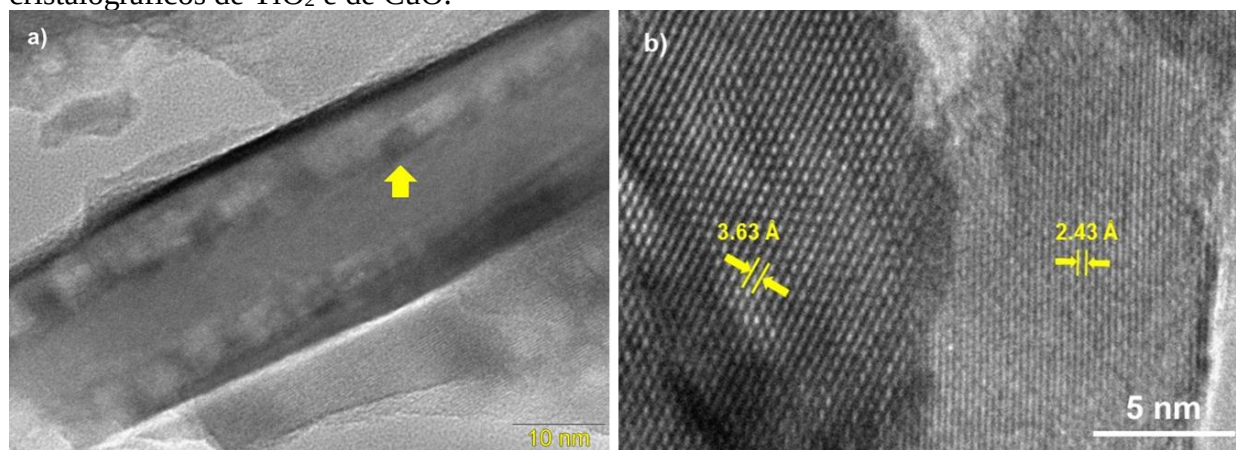
Figura 32. Análise de a) DRX do eletrodo NtTiO₂-CuO onde A representa a fase anatase do TiO₂, T representa o titânio metálico usado como substrato e C representa os picos de CuO, e o b) espectro de EDS do material.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A análise de MET de alta resolução foi também realizada a fim de confirmar o depósito de CuO sobre os nanotubos de TiO₂, e os resultados estão apresentados na Figura 33. A Figura 33a mostra os nanotubos de TiO₂ bem definidos com pequenas nanopartículas aparentemente dispostas na parede interna do nanotubo, sendo estas provavelmente nanopartículas de CuO da ordem de 2 nm (uma delas indicada por uma seta). Na Figura 33b é possível identificar o plano (101) do TiO₂, com distância de 3,6 Å. Este plano foi também identificado na análise de DRX (Figura 32) em $2\theta = 25.4$, o pico da fase anatase mais intenso observado no espectro. Ainda na Figura 33b foi possível observar a distância de 2,4 Å do plano (111) do CuO, também identificado na análise de DRX (Figura 32) em $2\theta = 38,7$.

Figura 33. Imagens de MET do eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-CuO}$ mostrando a) os nanotubos de TiO_2 com as paredes internas decoradas com as nanopartículas de CuO (evidenciado pela seta) e b) os planos cristalográficos de TiO_2 e de CuO .



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

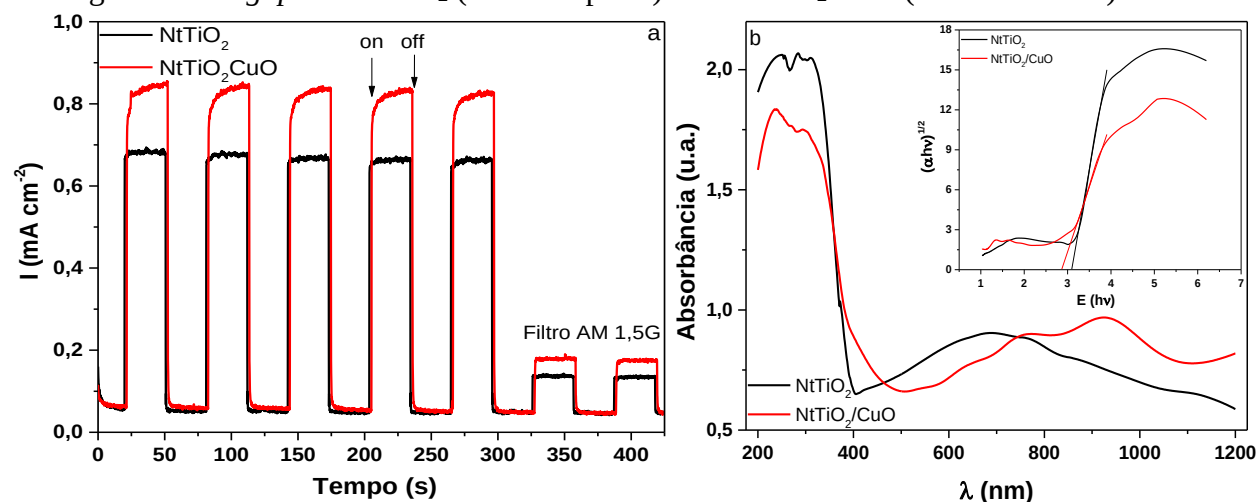
O comportamento do material frente a luz foi analisado a partir da comparação entre as medidas de fotocorrente vs tempo do eletrodo de NtTiO_2 e do eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-CuO}$ (Figura 34a). A absorção de radiação na região UV-Vis para ambos os materiais também foi avaliada e utilizada para o cálculo de energia de *band gap* para ambos (Figura 34b).

A fotocorrente ao longo do tempo foi registrada em circuito aberto para os eletrodos NtTiO_2 e $\text{NtTiO}_2\text{-CuO}$ utilizando um sistema que bloqueia a passagem de luz de tempos em tempos, além de empregar incidência de luz com e sem filtro AM 1,5 G que simula a distribuição de irradiação solar na terra. Avaliando a Figura 34a é possível perceber uma boa estabilidade e reprodutibilidade entre as fotocorrentes de ambos os materiais ao longo tempo. O eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-CuO}$ apresentou um aumento de 27% na densidade de corrente em relação ao obtido com o eletrodo de NtTiO_2 em espectro aberto e, 42% de aumento quando utilizou-se o filtro AM 1,5 G (simulador do espectro de luz terrestre).

A comparação entre as curvas de fotocorrente dos dois eletrodos é possível observar uma curvatura na fotocorrente do eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-CuO}$ nos primeiros segundos em que este eletrodo é irradiado, e este comportamento é reprodutível ao longo de todos os ciclos. O mesmo não ocorre no eletrodo de NtTiO_2 , que exibe corrente menor e constante. Este fato pode ser interpretado como um demora parcial devido a transferência de elétrons que ocorre entre o eletrodo de NtTiO_2 e o

CuO na superfície (na heterojunção), fazendo com que haja um atraso para atingir a fotocorrente máxima em relação ao eletrodo de NtTiO₂ sem modificação (104).

Figura 34. a) Medida de fotocorrente vs tempo do eletrodo de NtTiO₂ e NtTiO₂/CuO usando luz UV-Vis e filtro de luz AM 1,5G e b) espectro de absorbância da região UV-Vis dos eletrodos NtTiO₂ (linha preta) e NtTiO₂/CuO (linha vermelha) com insert do cálculo de Kubelka-Munk para a energia de *band gap* dos NtTiO₂ (linha em preto) e do NtTiO₂/CuO (linha vermelha).



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A Figura 34b mostra a forte absorção de luz em $\lambda < 400$ nm, comportamento típico do eletrodo de NtTiO₂, seguida de uma absorção moderada entre 500 e 1200 nm, com máximo em 700 nm. Esta última região de absorção está ligada a um efeito de espalhamento físico de luz e a padrões de interferência que surgem a partir de comprimento de ondas dependentes de interferência construtivas e destrutivas parcialmente refletida nos filmes finos (135). Após a modificação com CuO a absorção em $\lambda < 400$ nm manteve-se forte, porém com início em $\lambda < 500$ nm, seguido de um deslocamento também na região de $600 < \lambda < 1100$ nm, com máximo em torno de 900 nm.

O *insert* da Figura 34b apresenta a energia de *band gap* do eletrodo de NtTiO₂ com e sem modificação obtido aplicando a função de Kubelka-Munk, de acordo com a equação 1. Os resultados indicam que a transição eletrônica indireta permitida foi a utilizada para o cálculo de *band gap* de ambos os materiais. Sendo assim, o valor de E_g indireto foi obtido plotando o gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. E (eV) e extrapolando a inclinação da curva para $\alpha = 0$ (76). O valor obtido de E_g

para o semicondutor NtTiO_2 foi de 3,2 eV, correspondendo ao valor típico relatado na literatura, enquanto que após a modificação com CuO esse valor passou a ser de 2,8 eV, sugerindo ligeira diminuição na energia de banda proibida do material

4.4.1.2 Oxidação da água por fotocatalise sobre eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-CuO}$

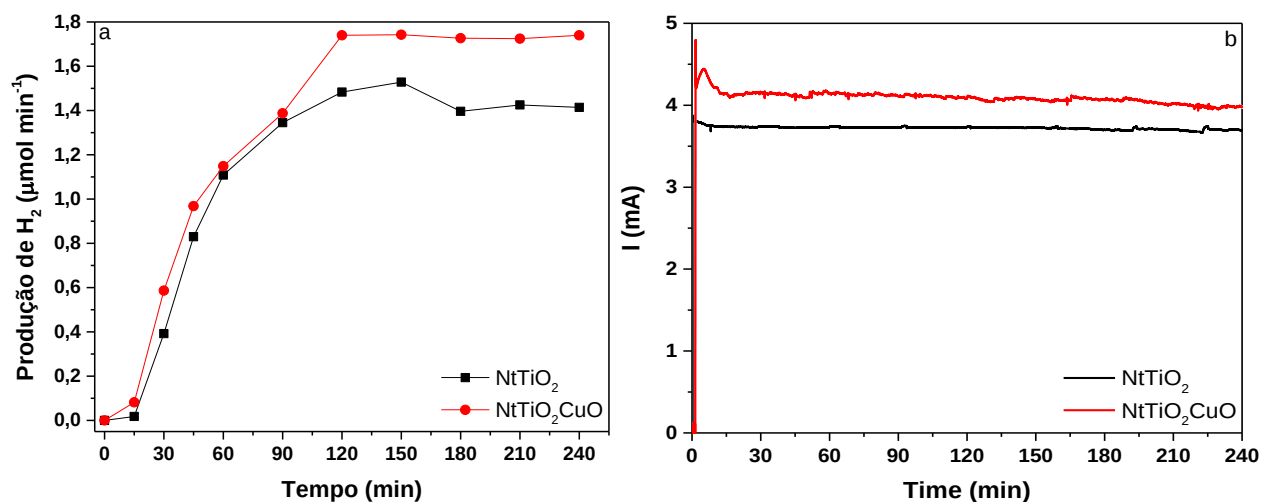
O comportamento dos eletrodos de NtTiO_2 sem modificação e $\text{NtTiO}_2\text{-CuO}$ como fotoânodos na oxidação da água foi avaliado utilizando uma célula de dois eletrodos como descrito no item 4.3.3, onde um eletrodo comercial de GDL decorado com nanopartículas de Pt foi utilizado como contra eletrodo. Neste tipo de reator o fotoânodo gera pares de elétrons e lacunas quando iluminados, os elétrons são transportados a partir do contato elétrico até o cátodo, enquanto que as lacunas oxidam a água. Os prótons gerados a partir da oxidação da água atravessam o fotoânodo micro perfurado, atravessam a membrana trocadora de prótons (membrana de Nafion[®]) e, por último, atravessam o eletrodo de difusão de gás (GDL) atingindo a superfície deste último, onde é reduzido pelos elétrons que atingiram este eletrodo via circuito externo, gerando o gás hidrogênio (H_2). O fotoânodo neste processo é um doador (ou transferidor) de elétrons. Neste caso, nenhuma energia externa foi utilizada a não ser a incidência de irradiação.

A Figura 35 apresenta a produção acumulada de H_2 e a fotocorrente gerada ao longo de 240 min de fotocatalise empregando os eletrodos NtTiO_2 e $\text{NtTiO}_2\text{-CuO}$ com irradiação em espectro aberto, sem aplicação de potencial. A Figura 35a mostra que em ambos os casos há um aumento constante na produção de H_2 , até atingir o equilíbrio após 2 h reação, sem que haja decaimento da produção nas 2 h subsequentes. Embora a diferença na taxa de produção de H_2 nos primeiros 90 min de reação quando os dois eletrodos são comparados seja pequena, a partir deste ponto a produção de H_2 empregando o eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-CuO}$ atinge uma formação 21 % maior do que empregando o eletrodo de NtTiO_2 . A evolução de O_2 no lado anódico da reação também ocorre, como era esperado a partir da estequiometria da reação.

A Figura 35b mostra a estabilidade de ambas as correntes ao longo de toda a reação, onde observa-se que não há decaimento significativo de corrente ao longo do tempo. Este resultado corrobora com os resultados de produção de H_2 , assim como com os resultados de fotocorrente (Figura 34a), uma vez que a produção de H_2 foi maior empregando o eletrodo que gerou mais

corrente sob a ação de irradiação UV-Vis. A mudança inicial brusca de corrente nos primeiros segundos se deve a estabilização do sistema de transferência de cargas.

Figura 35. a) Formação de H_2 acumulativa ao longo do tempo no contra eletrodo comercial de GDL-Pt usando os eletrodos de $NtTiO_2$ (em preto) e de $NtTiO_2/CuO$ (em vermelho) como fotoânodos e luz UV-Vis do simulador solar usado como fonte de energia e b) as correntes obtidas em ambos os casos.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

O trabalho de Ampelli e colaboradores (106) mostra a oxidação da água para geração de H_2 empregando o mesmo reator, porém com eletrodos de $NtTiO_2$ decorados com nanopartículas de cobre metálico e de ouro metálico. A formação de H_2 empregando o eletrodo de $NtTiO_2$ decorado com Cu foi de $0,87 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ enquanto que com o eletrodo decorado com Au foi de $0,98 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$. A produção de H_2 apresentada aqui com o eletrodo de $NtTiO_2\text{-CuO}$ foi de $1,78 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$, um aumento de 105% de produção de H_2 quando comparado ao eletrodo decorado com nanopartículas de Cu.

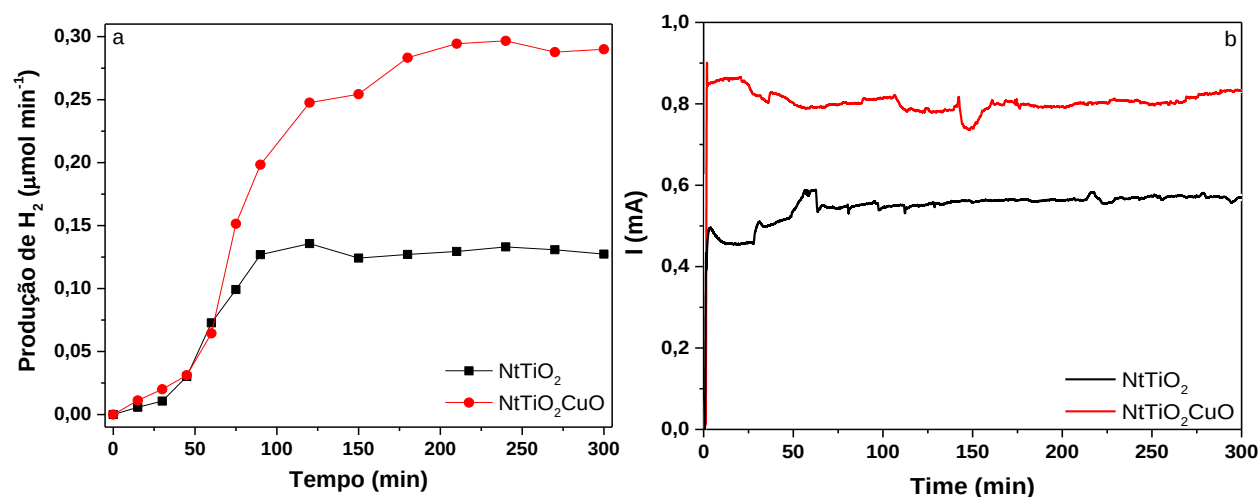
A Figura 36 mostra os resultados de produção acumulada de H_2 ao longo do tempo e a corrente gerada durante o experimento nas mesmas condições que foram empregadas nos resultados apresentados na Figura 35, porém neste caso foi empregado filtro de luz AM 1,5G, simulando o espectro de irradiação solar. Neste caso a diferença de formação de H_2 nos primeiros 90 min de reação não são observados, possivelmente devido a menor taxa de geração dos pares

elétron e lacuna. No entanto, após 75 min a geração acumulada de H_2 passa a ser maior utilizando o eletrodo de $NtTiO_2$ -CuO quando comparado ao eletrodo de $NtTiO_2$.

Este resultado é relevante pois indica que o eletrodo de $NtTiO_2$ -CuO promove um incremento de corrente em torno de 50% quando irradiado com luz solar em relação ao eletrodo de $NtTiO_2$ sem modificação (Figura 36b). Entretanto, a formação de H_2 utilizando o filtro AM 1,5G representa em torno de 25% do gerado aplicando o espectro aberto, o que concorda com a diferença de corrente obtida nos dois casos. Assim como observado empregando a luz UV-Vis, não houve decaimento de corrente durante os experimentos empregando o filtro AM 1,5G.

Foi possível realizar quatro experimentos de quatro horas cada um com o mesmo eletrodo de $NtTiO_2$ -CuO sem perda de eficiência ou decaimento de corrente, ou seja, o eletrodo pôde ser empregado durante 16 h de reação sem variação significativa de corrente.

Figura 36. a) Formação de H_2 acumulativa ao longo do tempo no contra eletrodo comercial de GDL-Pt usando os eletrodos de $NtTiO_2$ (em preto) e de $NtTiO_2$ /CuO (em vermelho) como fotoânodos e filtro de luz AM 1,5G no simulador solar usado como fonte de energia e b) as correntes obtidas em ambos os casos.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

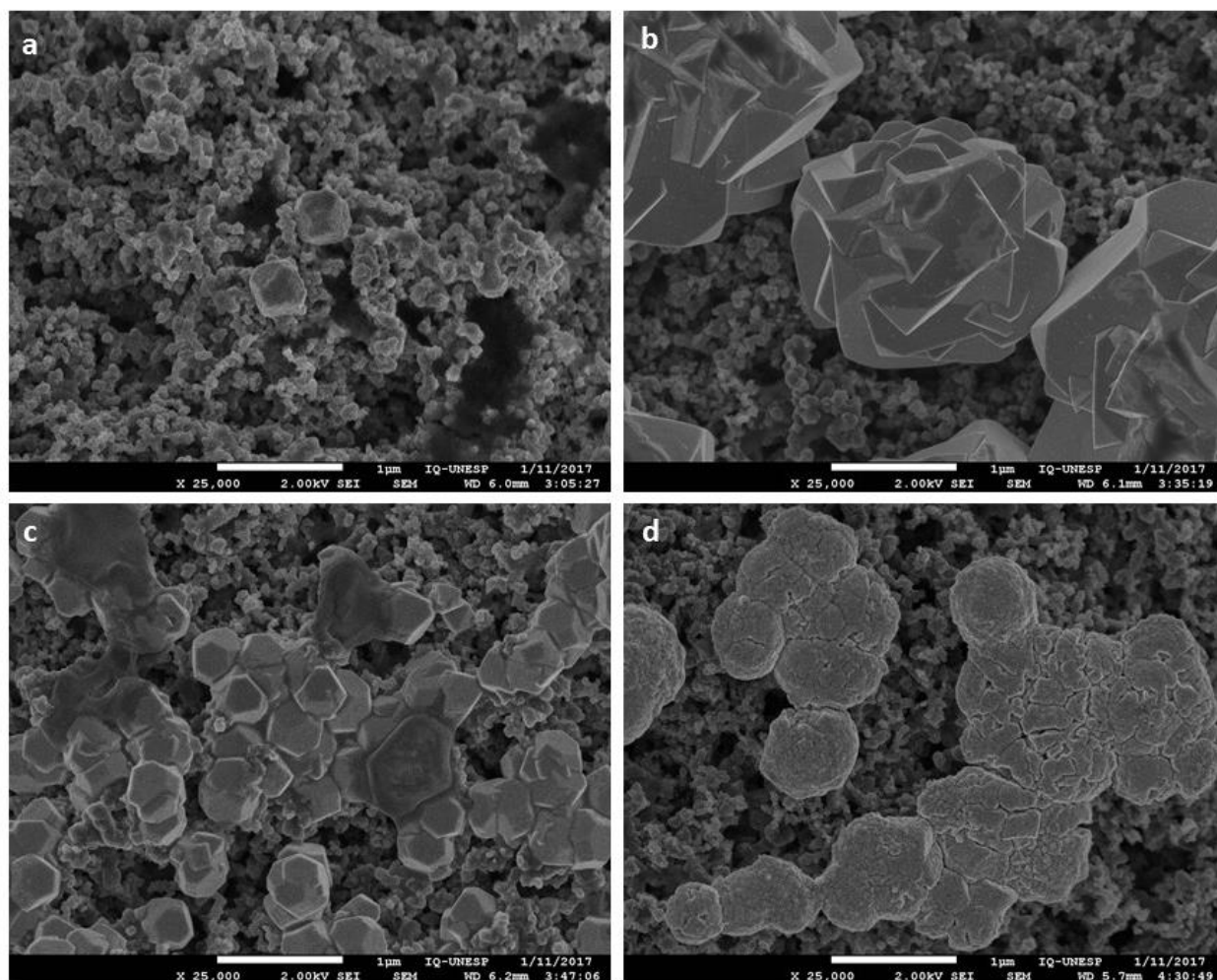
4.4.2 Eletrodo de GDL- Cu_2O aplicado na redução de CO_2

4.4.2.1 Caracterização do eletrodo de GDL- Cu_2O

A deposição de óxido de cobre sobre o substrato GDL foi realizada sob diferentes tempos com o intuito de estabelecer a melhor condição de preparo do eletrodo para a redução de CO_2 . A

Figura 37 mostra as imagens de MEV-FEG dos eletrodos de GDL-Cu₂O obtidas com depósitos eletroquímico sob potencial de -0,4 V durante: a) 30 s, b) 60 s e c) 90 s, além do eletrodo GDL-Cu preparado para comparação sob 60 s de eletrodeposição usando o mesmo precursor dos eletrodos de Cu₂O mas depositado sob potencial de -1,0 V (d).

Figura 37. Imagens de MEV-FEG da vista superior do eletrodo de GDL dopado com Cu₂O após a) 30 s, b) 60 s e c) 90 s de eletrodeposição e d) do eletrodo de GDL dopado com Cu após 60 s de eletrodeposição.



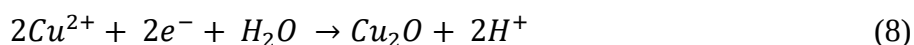
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

O eletrodo obtido com 30 s de eletrodeposição (Figura 37a) apresentou a superfície decorada com apenas algumas partículas de Cu₂O com tamanhos menores que 450 nm. O aumento no tempo de eletrodeposição aumentou também a quantidade e o tamanho das partículas de cobre

depositadas, como pode ser observado no eletrodo com 60 s de eletrodeposição (Figura 37b), no qual as partículas passaram a ter diâmetros entre 800 nm a 1,2 μm . Com 60 s de eletrodeposição as partículas formadas apresentaram mais defeitos, ou seja, as estruturas geradas que remetem a flores apresentam uma grande área superficial que pode induzir a redução de CO_2 de forma mais efetiva. No entanto, o eletrodo obtido após 90 s de eletrodeposição (Figura 37c) apresentou uma estrutura com partículas maiores e mais aglomeradas do que nos outros casos, gerando áreas praticamente cobertas por Cu_2O . A aglomeração de partículas promove a diminuição da área superficial do eletrodo. Ainda assim, a morfologia das partículas continua as mesmas, apresentando a face triangular como a preferencial. A Figura 37d apresenta a imagem do eletrodo preparado com cobre metálico. Observa-se partículas com morfologia esférica e, com tendência de aglomeração das partículas formadas, comportamento comum para partículas de cobre metálico (136). Devido a aglomeração, algumas partículas chegaram ao tamanho de 4,0 μm .

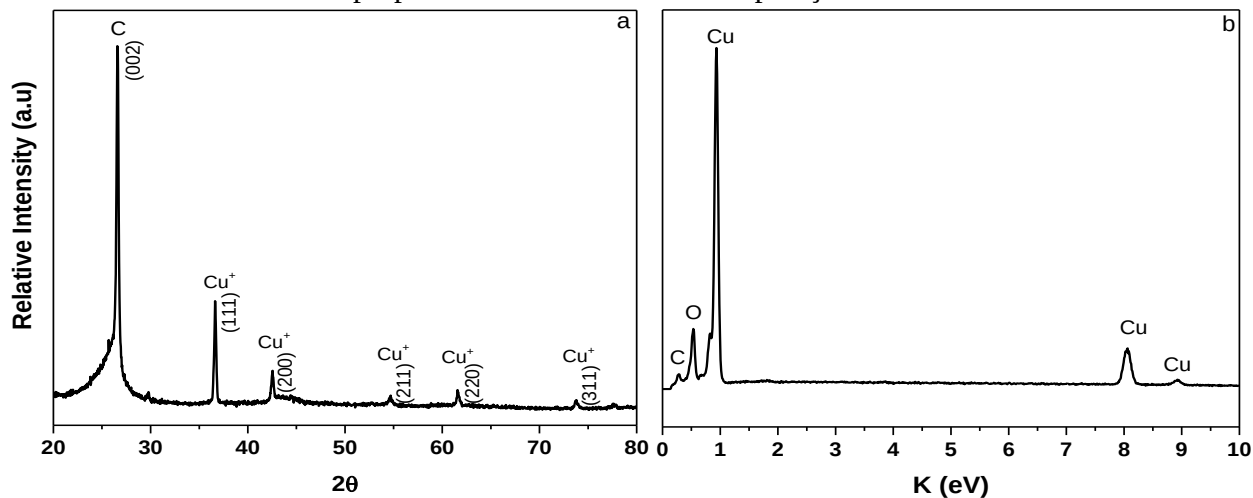
A Figura 38 apresenta o DRX (Figura 38a) e o EDX (Figura 38b) do eletrodo de GDL/ Cu_2O preparado após 60 s de eletrodeposição. Todos os três semicondutores apresentaram XRD e EDX com as mesmas características, por isso, optou-se por apresentar apenas este eletrodo. O XRD dos eletrodos evidencia a formação de Cu_2O (Cu_2O cúbico, $a = 4,2696\text{\AA}$ e grupo espacial Pn-3m) com picos em $2\theta = 36,5; 42,4; 54,5; 61,6$ e $73,7$, além do pico em $2\theta = 26,7$; relativo ao carbono do substrato. Os picos bem definidos comprovam a cristalinidade dos eletrodos preparados por eletrodeposição. A Figura 38b mostra que todos os semicondutores preparados apresentam a presença de oxigênio e cobre, presumivelmente relativos ao Cu_2O e de carbono, relativo ao substrato.

De acordo com Zhou and Switzer (129), uma possível reação para a eletrodeposição de Cu_2O a partir de sulfato de cobre seria:



Esta reação é extremamente dependente do pH da solução. Se a solução percussora possui $\text{pH} < 7$ é possível obter uma deposição de cobre metálico, enquanto que em solução com $\text{pH} > 9$ é obtido Cu_2O (129). Wang e colaboradores (137) realizaram o estudo da influência do pH do sulfato de cobre nesta reação, e observaram que com valores de pH acima de 10,2 a formação da orientação (111) dos cristais de Cu_2O se torna dominante, como foi observado nos resultados aqui apresentados.

Figura 38. a) Difratoograma de DRX com as respectivas faces de cada pico e b) espectro de EDX do eletrodo de GDL-Cu₂O preparado com 60 s de eletrodeposição.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

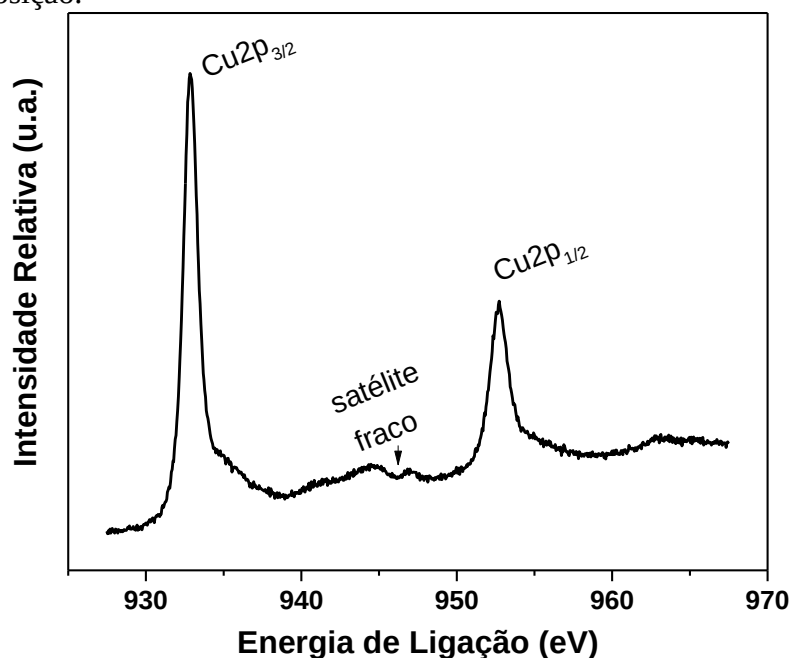
A formação das partículas de Cu₂O foi também confirmada por medidas de XPS e os resultados estão apresentados na Figura 39. Os picos Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{1/2} apresentaram energia de ligação de 932,8 eV e 952,7 eV, respectivamente. Estas posições são relativas ao óxido de cobre I e ao cobre metálico, uma vez que ambos os estados de oxidação do cobre não podem ser distinguidos pela técnica de XPS (134,138–140). Entretanto, é possível distinguir o Cu⁺ a partir dos satélites fracos presentes ao redor de 945 eV (141). Além disso, a presença de Cu₂O já foi confirmada com o auxílio da técnica de DRX (Figura 38a).

Os diferentes estágios de oxidação do cobre de acordo com o potencial aplicado sob o semicondutor podem ser observados por meio da curva em preto de voltametria cíclica do eletrodo de GDL-Cu₂O apresentado na Figura 40. A voltametria cíclica permite prever a conversão de Cu (I) a Cu (II) na região anódica, seguida da passagem de Cu (II) a Cu (I) no potencial em torno de -0,2 V e a conversão de Cu (I) a Cu (0) a redor de -0,8 V (curva em preto) (142,143).

A Figura 40 compara voltamogramas cíclicos obtidos sob velocidade de 10 mV s⁻¹ para o eletrodo de GDL-Cu₂O em KHCO₃ 0,5 mol L⁻¹ sem CO₂ dissolvido (curva I) e com CO₂ dissolvido durante 15 min (curva II) e 30 min (curva III). O voltamograma sem CO₂ dissolvido (curva I) apresenta a redução de Cu₂O a Cu metálico em -0,9 V, um pico referente ao Cu metálico em 1,5 V e a oxidação de Cu⁰ a Cu₂O seguida da oxidação de Cu₂O a CuO nos potenciais de -0,1 V e +0,2 V, respectivamente (142). O segundo ciclo (II) foi realizado em presença de CO₂ dissolvido,

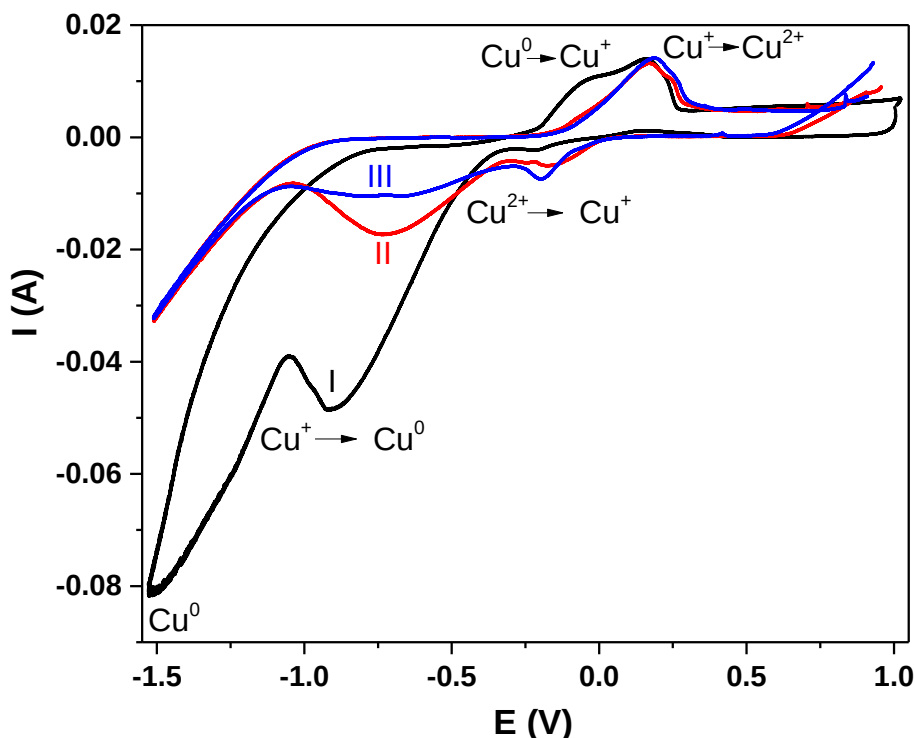
condição onde observa-se uma redução na corrente observada nas regiões ao redor de -1,5 V, região característica do Cu^0 (142), e de -0,9 V, região que corresponde a conversão de Cu^+ a Cu^0 (144), além da diminuição do pico em -0,1 V responsável pela oxidação de Cu^0 a Cu^+ (142). Este comportamento indica que o CO_2 é adsorvido preferencialmente em sítios de Cu^0 , causando a diminuição na corrente nos potenciais -1,5 V e -0,9 V, além de reduzir a conversão de Cu^0 a Cu^+ na região de -0,1 V. No terceiro ciclo (curva III) o CO_2 foi solubilizado durante 30 min, e a redução do pico em -0,9 V foi ainda maior, reforçando a ideia de que o CO_2 esteja adsorvendo no sítio metálico formado. Neste ciclo observa-se ainda um no pico em -0,2 V, relativo a redução do CuO a Cu_2O (142). O CuO foi formado nos outros dois ciclos antecedentes. Deste modo, a redução de CO_2 parece ocorrer mais eficientemente na superfície do cobre metálico formado sobre o substrato de GDL por meio da redução de Cu_2O a Cu quando o potencial aplicado é suficientemente negativo. Por isto, os experimentos de redução de CO_2 foram realizados em potencial de -1,5 V, onde tem-se as partículas de cobre já reduzidas.

Figura 39. Espectro de XPS de cobre ($2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$) do eletrodo de GDL- Cu_2O preparado com 60 s de eletrodeposição.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Figura 40. Voltamograma cíclico do eletrodo de GDL-Cu₂O preparado por 60 s de eletrodeposição com velocidade de 10 mV s⁻¹ em KHCO₃ 0,5 mol L⁻¹ sem CO₂ em solução (curva I), com CO₂ dissolvido durante 15 min (curva II) e com CO₂ dissolvido durante 30 min (curva III).



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

4.4.3 Redução eletrocatalítica de CO₂ sobre eletrodo de GDL/Cu₂O

Os eletrodos de GDL/Cu₂O preparados após eletrodeposição de Cu₂O nos tempos: 30, 60 e 90 s, o eletrodo de GDL sem modificação e o eletrodo de GDL modificado com Cu metálico com 60 s de eletrodeposição (GDL-Cu) foram aplicados na redução eletrocatalítica de CO₂ dissolvido em KHCO₃ 0,5 mol L⁻¹ h sob potencial de -1,5 V durante 4 h. Os possíveis produtos formados durante a redução de CO₂, tais como: formiato de metila, acetona, metanol, etanol, isopropanol, formiato e acetato, foram analisados nas alíquotas retiradas após 60 e 240 min de eletrocatalise. Os possíveis produtos gasosos gerados, tais como: monóxido de carbono e hidrogênio foram também analisados após 30, 90 e 240 min de reação. Os produtos obtidos em todas as amostras analisadas estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Produtos formados a partir da redução eletrocatalítica de CO₂ sobre eletrodos de GDL, GDL decorado com Cu₂O preparados com eletrodeposição de 30, 60 e 90 s e, eletrodo de GDL/Cu.

Eletrodos	Tempo (min)	Formiato (mmol L ⁻¹)	Acetato (mmol L ⁻¹)	Tempo (min)	Hidrogênio (μmol min ⁻¹)
GDL	60	0,06	0,01	30	4,51
	240	0,21	0,03	90	5,35
				240	1,75
GDL/Cu ₂ O 30 s	60	0,88	0,04	30	4,10
	240	3,13	0,23	90	1,07
				240	0,25
GDL/Cu ₂ O 60 s	60	1,20	0,02	30	4,47
	240	3,84	0,03	90	5,57
				240	1,24
GDL/Cu ₂ O 90 s	60	0,43	0,01	30	17,4
	240	1,40	0,03	90	11,6
				240	2,38
GDL/Cu 60 s	60	0,76	0,01	30	1,72
	240	1,29	0,05	90	5,44
				240	5,53

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Todos os eletrodos testados apresentaram a formação quantificável apenas dos produtos formiato, acetato e hidrogênio, não sendo possível quantificar a formação dos outros produtos formiato de metila, acetona, metanol, etanol, isopropanol e monóxido de carbono. A redução de CO₂ utilizando GDL-Cu₂O preparado com 60 s de eletrodeposição de Cu₂O apresentou a maior formação de formiato em relação aos outros materiais estudados. Este produto foi gerado de forma praticamente seletiva neste caso. A reação realizada sob o eletrodo de GDL sem modificação apresentou também formação de formiato e acetato, porém em baixas concentrações, atingindo apenas 1/15 do que foi formado utilizando o eletrodo de GDL-Cu₂O preparado com 60 s de eletrodeposição. Este resultado mostra a contribuição do Cu₂O sobre a superfície de GDL para a redução de CO₂.

Considerando que em potencial mais negativo de -0,8 V pode estar ocorrendo a redução de Cu₂O a cobre metálico, como observado a partir dos dados voltamétricos (Figura 40), realizou-se a redução do CO₂ nas mesmas condições sobre GDL-Cu para efeito de comparação. Embora o eletrodo de GDL-Cu tenha apresentado formação de todos os produtos encontrados nos eletrodos

de GDL-Cu₂O, e tenha atingido concentração de formiato semelhante a concentração obtida utilizando o eletrodo de GDL-Cu₂O preparado com 90 s de eletrodeposição, a concentração de formiato formado empregando o eletrodo GDL-Cu₂O preparado com o mesmo tempo de eletrodeposição (60 s) foi três vezes maior. Este resultado é um indicativo de que mesmo que a eletroredução de CO₂ ocorra na superfície do cobre metálico, o mecanismo envolvido na redução de Cu₂O a Cu na superfície do GDL contribui para o aumento do rendimento da reação.

Slamet e colaboradores (38) apresentaram em seu trabalho uma análise de infravermelho *in situ* onde foi possível identificar espécies de formiato adsorvidas na superfície de cobre metálico. Este comportamento pode explicar a formação praticamente seletiva de formiato obtida neste trabalho. A formação de formiato é de grande interesse, uma vez que este é um produto com demanda crescente e obtido a partir de um processo que não é simples ou ambientalmente amigável (79). A redução de CO₂ com formação seletiva a formiato poderia ser uma alternativa simples e “limpa” para este processo. Além disso, Olah, Prakash e Goeppert (7) afirmam que o estoque de energia líquida é, na maioria das vezes, preferível em relação a energia na forma de hidrogênio por exemplo, porque pode ser mais facilmente estocada, pode ser transportada de forma mais segura e, pode ser mais facilmente manipulada.

Com o intuito de confirmar a formação de cobre metálico durante a redução de CO₂ foi realizada uma análise de DRX do eletrodo de GDL-Cu₂O preparado com 60 s de eletrodeposição antes e depois de 4 h de redução de CO₂ (Figura 41a). Comparando ambos os difratogramas é possível observar que o DRX apresenta a presença de um novo pico referente ao cobre metálico ($2\theta = 43.6$) depois da redução de CO₂ (Figura 41a - II) quando comparado com o DRX realizado para o eletrodo antes da redução (Figura 41a - I), assim como, é possível também observar a diminuição na intensidade dos picos relativos a Cu₂O ($2\theta = 36.5, 42.4$ and 61.6). Estes resultados confirmam que o Cu₂O sofre redução na superfície do GDL, formando uma mistura de cobre metálico e óxido de cobre I durante a redução de CO₂ sob potencial de -1,5 V.

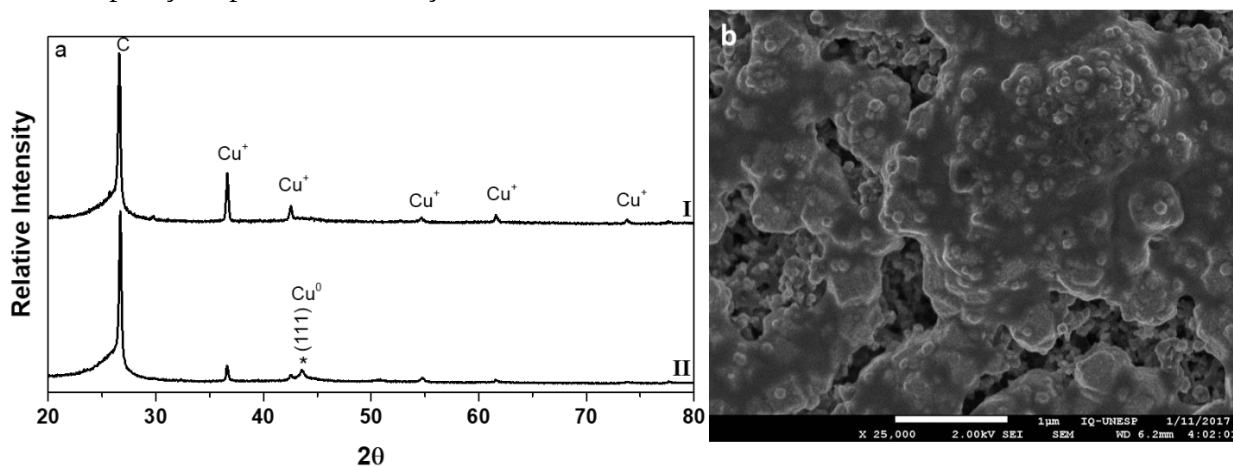
A redução dos óxidos de cobre a cobre metálico já foi relatada na literatura. Rajeshwar e colaboradores (55) relataram a redução de seu catalisador híbrido de óxido de cobre I e óxido de cobre II a cobre metálico depois de 30 min de redução fotoeletrocatalítica de CO₂ aplicando potencial de -0,2 V em meio aquoso. Os autores atribuíram este comportamento a fotocorrosão do material. Jongh, Vanmaekelbergh e Kelly (144) reportaram a redução de Cu₂O a Cu sob potencial mais negativo que -0,6 V vs. SCE em meio aquoso, mesmo sem a incidência de luz. Os autores

também discutem que a redução de Cu_2O a Cu em meio alcalino por meio dos elétrons gerados é termodinamicamente possível de acordo com a reação:



Le *et al.* (145) também realizaram a redução de CO_2 aplicando -1,5 V e compararam a performance de eletrodos de Cu^+ e Cu^0 para a redução de metanol. De acordo com os autores, espécies de Cu (I) são as principais responsáveis na redução de CO_2 . Entretanto, após 10 min de reação os autores já observavam a formação de cobre metálico, indicando que o eletrodo de óxido de cobre I era parcialmente reduzido. Os autores afirmam que o comportamento da redução de Cu_2O a Cu depende do método de preparação do eletrodo. Sendo assim, os relatos da literatura e os resultados aqui apresentados nos levam a crer que a redução de CO_2 ocorre no cobre metálico formado na superfície do GDL a partir da redução de Cu_2O , gerando um eletrodo híbrido de GDL- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$.

Figura 41. a) Difratoograma de DRX do eletrodo de GDL- Cu_2O preparado com 60 s de eletrodeposição antes (I) e depois (II) da redução electrocatalítica de CO_2 em KHCO_3 0,5 mol L^{-1} aplicando -1,5 V and b) MEV-FEG do eletrodo de GDL- Cu_2O preparado com 90 s de eletrodeposição após 4 h de redução de CO_2 .



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A atividade catalítica dos sítios de cobre metálico é bem conhecida (146,147), assim como, desativação destes sítios por agregação das pequenas partículas de cobre metálico (133,146,147). O fato do eletrodo de GDL- Cu_2O preparado com 90 s de eletrodeposição de óxido de cobre ter apresentado um menor rendimento do que o eletrodo preparado com 60 s de eletrodeposição e,

além disso, ter apresentado uma produção similar ao eletrodo de GDL-Cu, é provavelmente devido ao fato de agregação do cobre metálico formado, que neste caso, é formado em maior quantidade do que nos outros eletrodos. A aglomeração das partículas de cobre formadas pode ser observada na Figura 41b.

O estudo de estabilidade e eficiência do eletrodo na redução de CO₂ sobre o eletrodo de GDL-Cu₂O preparado com 60 s de eletrodeposição foi realizado sob potencial de -1,5 V. A Figura 42 mostra os produtos obtidos durante 18 h de eletroredução de CO₂. Após as 18 h de eletroredução formiato manteve-se como produto preferencial de redução de CO₂. A produção de formiato aumentou rapidamente durante as primeiras 4 h e manteve uma taxa de crescimento durante as outras 14 h de reação. A formação de formiato atingiu 4,30 mmol L⁻¹ depois de 18 h. A produção de acetato é relativamente pequena quando comparada a produção de formiato, atingindo apenas 0,13 mmol L⁻¹ depois de 18 h de reação. A formação de acetato deve ocorrer devido a reações de acoplamento entre moléculas de 1 carbono (33,43,96), neste caso, o acoplamento em moléculas de formiato. A produção de hidrogênio atingiu o maior aumento na primeira 1 h de reação de redução de CO₂, decrescendo ao longo do tempo, provavelmente devido a reação preferencial entre H⁺ e CO₂⁻ para a geração de formiato e acetato desfavorecendo a geração de H₂ (96,148). A diminuição na produção de H₂ durante o aumento na formação de CO e hidrocarbonetos foi discutido no trabalho de Peterson et al.(149), o autor atribuiu esta diminuição as espécies adsorvidas na superfície do eletrodo. Estes resultados confirmam que a redução de CO₂ a formiato é preferencial sob GDL-Cu₂O ainda em longos tempos de eletroredução.

A quantidade de cobre disperso na superfície do eletrodo de GDL foi calculada de acordo com a lei de eletrólise de Faraday, apresentada na equação 3:

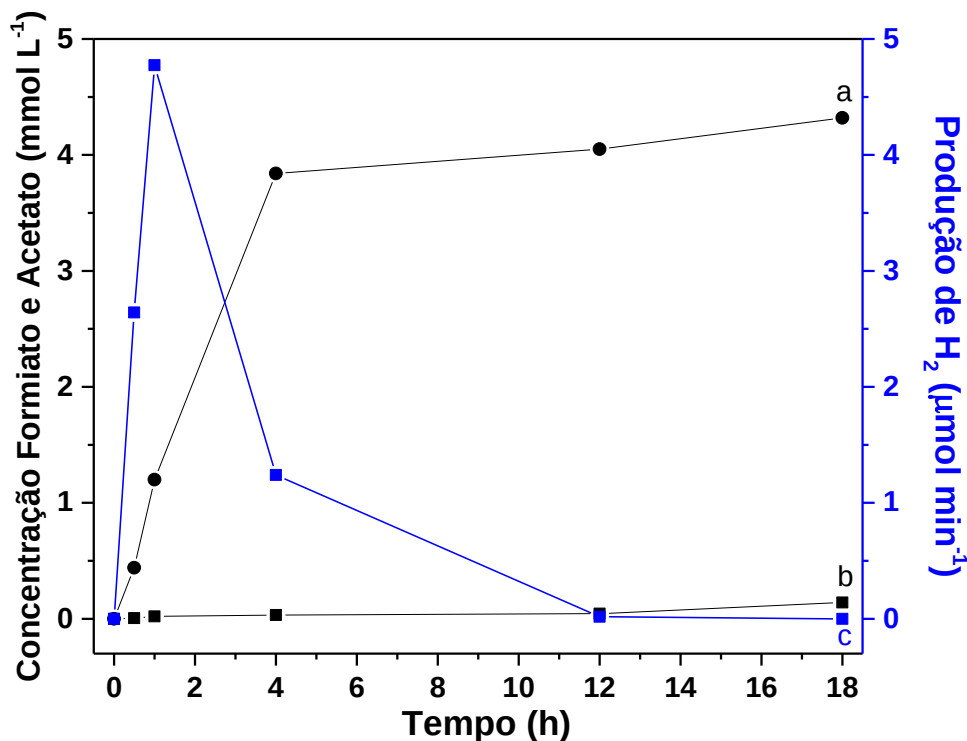
$$t = m \cdot z \cdot F / M \cdot I \quad (3)$$

Onde, t representa o tempo de eletrodeposição (s), m a massa do elemento eletrodepositado (g), z o número de elétrons envolvido na reação de eletrodeposição, F a constante de Faraday (96485 C), M a massa molar do elemento (g mol⁻¹) e I a corrente (A) obtida durante a eletrodeposição.

O eletrodo de GDL com área geométrica de 7 cm² apresentou depois de 30, 60 e 90 s de eletrodeposição de solução de sulfato de cobre as respectivas massas de cobre: 0,56 mg, 1,23 mg e 2,08 mg. Neste estudo foi observado que o depósito de 1,23 mg de óxido de cobre sobre GDL apresentou melhor desempenho para a eletroredução de CO₂ e formação de formiato. De acordo

com Fan *et al.* (150), a condição ótima de catalisador para a redução de CO_2 sob Cu_xO seria 3 mg cm^{-2} e, neste trabalho, foi necessário apenas $0,17 \text{ mg cm}^{-2}$ de Cu_2O bem distribuídos sobre o eletrodo de GDL para obter uma formação praticamente seletiva de formiato.

Figura 42. Formação de formiato (a), acetato (b) e hidrogênio (c) durante 18 h de eletroredução de CO_2 em KHCO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodo de GDL- Cu_2O preparado por 60 s de eletrodeposição.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Os resultados obtidos mostram que a redução eletrocatalítica de CO_2 é favorecida empregando partículas de Cu_2O que podem ser convertidas a partículas de cobre metálico aumentando a vida útil do eletrodo. Hori *et al.* (151) discute em seu trabalho a desativação do eletrodo de cobre metálico, que, de acordo com o autor, é comumente descrito após 10 a 30 min de eletroredução de CO_2 . Wu e colaboradores (152), também relataram a sinterização e consequente desativação de Cu metálico em presença de água durante a redução eletrocatalítica de CO_2 . De acordo com Li e Kanan (63), a redução de CO_2 sob o eletrodo de Cu^0 formado a partir da redução de Cu^+ é estável em relação ao fenômeno de desativação, e este seria o problema mais comum em eletrodos de metais. Nos resultados apresentados aqui, o eletrodo de GDL- Cu_2O

preparado com 60 s de eletrodeposição foi aplicado durante 18 h sem que houvesse desativação do eletrodo. Além disso, o sistema apresentou uma maior produção de hidrocarbonetos do que o eletrodo de GDL-Cu preparado com o mesmo tempo de eletrodeposição.

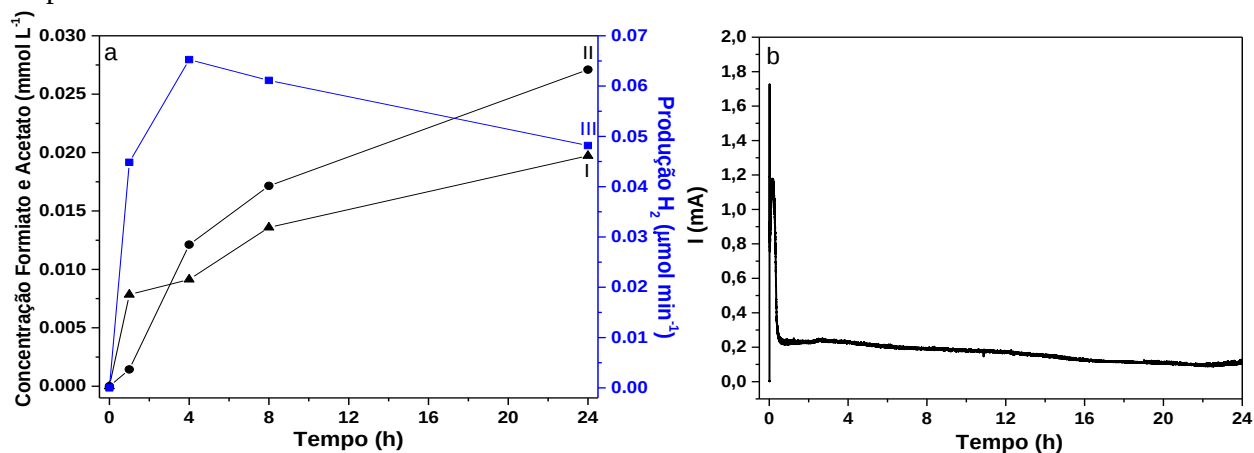
O mecanismo de redução de CO₂ sobre o eletrodo de GDL-Cu₂O ocorre a partir da transferência de elétrons gerados ao Cu₂O presente na superfície do eletrodo de GDL, gerando o cobre metálico. O CO₂ é adsorvido e reduzido a CO₂^{•-} (79,149,153). Esta é a etapa termodinamicamente limitante da reação, a transferência de 1 elétron. Após esta etapa, as transferências de elétrons subsequentes ocorrem mais facilmente, uma vez que demandam uma energia relativa menor (52). Após esta primeira etapa, o radical CO₂^{•-} reage com mais um par de elétrons e prótons, gerando o formiato, como é apresentado na reação (10). A taxa de produção de formiato é maior nas quatro primeiras horas de eletroredução provavelmente devido a quantidade de sítios livre de Cu⁰/Cu⁺ para adsorver o CO₂ presente em solução.



4.4.4 Oxidação da água por fotocatalise simultaneamente à redução de CO₂

Após estabelecer as melhores condições para a redução eletrocatalítica de CO₂ e oxidação fotocatalítica da água, investigou-se a seguir a possibilidade de processar ambas as reações simultaneamente em reator híbrido fotocatalítico/eletrocatalítico. Nesta etapa o eletrodo de GDL-Cu₂O preparado com 60 s de eletrodeposição e o eletrodo de nanotubos de TiO₂ decorado com nanopartículas de CuO foram aplicados como cátodo e ânodo na oxidação da água concomitante a redução de CO₂ em uma célula de dois eletrodos utilizando fotocatalise. No reator a oxidação da água ocorre no compartimento anódico sob luz UV-Vis usando o eletrodo de NtTiO₂/CuO e a redução de CO₂ ocorre no lado catódico do reator sobre o eletrodo de GDL-Cu₂O sem a aplicação de luz. A reação foi realizada apenas com incidência de luz, sem adição de potencial ao sistema, durante 24 h. Amostras de gás e amostras líquidas foram analisadas após 1, 4, 8 e 24 h de reação. Os resultados estão apresentados na Figura 43, assim como a corrente obtida ao longo das 24 h de reação.

Figura 43. a) Concentração de formiato (I), acetato (II) e hidrogênio (III) produzidos a partir da oxidação da água concomitante a redução de CO_2 sob ação de fotocatalise e b) a corrente gerada no processo.

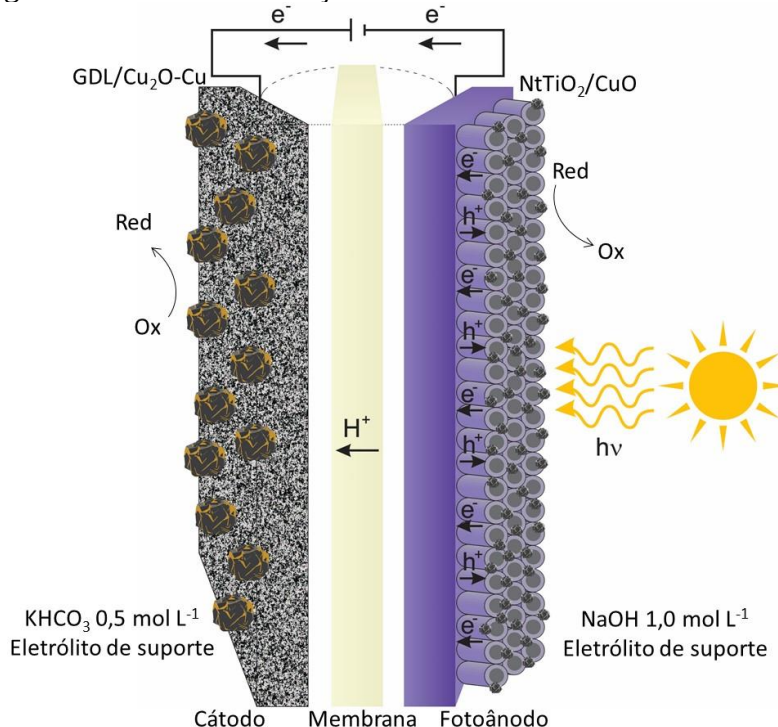


Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Como pode ser observado, os produtos formados na reação redox utilizando os dois eletrodos são similares ao descrito previamente na redução eletrocatalítica de CO_2 , apesar da formação de H_2 ao final da redução eletrocatalítica de CO_2 não ser quantificada e, neste caso, após as 24 h haver apenas uma pequena diminuição na quantidade de H_2 formado. Outra diferença observada neste caso é que o formiato não é mais o produto preferencial na reação, após 24 h de reação a concentração de formiato e acetato são praticamente a mesma, atingindo $0,027$ e $0,020 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente. Os produtos formiato de metila, acetona, metanol, isopropanol, etanol e monóxido de carbono foram analisados em todas as alíquotas retiradas, mas não foram quantificados em nenhum dos casos.

A oxidação da água neste estudo ocorre no compartimento anódico devido as lacunas geradas na superfície do eletrodo $\text{NtTiO}_2/\text{CuO}$ irradiado com luz UV-Vis a partir da absorção de fótons com energia superior a energia de banda proibida do material pelos elétrons presentes na banda de valência (33,154,155), gerando H^+ e O_2 (107), estes prótons atravessam a membrana de Nafion®, parte deles reagem com o CO_2^* reduzidos na superfície do cátodo (79,149) pelos elétrons de $\text{NtTiO}_2/\text{CuO}$ que foram fotoexcitados e transferidos ao GDL- Cu_2O por meio de um circuito elétrico externo, gerando os produtos formiato e acetato, e a outra parte é utilizada na formação de H_2 , como pode ser observado no esquema apresentado no Esquema 3.

Esquema 3. Representação do reator híbrido fotocatalítico/eletrocatalítico empregada na oxidação fotocatalítica da água concomitante a redução de eletrocatalítica de CO_2 .



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A união destas duas reações ocorrendo simultaneamente tornou possível a redução de CO_2 e geração de produtos com maior valor agregado apenas aplicando energia solar. A eficiência faradáica dessas duas reações atingiu em torno de 98% após 24 h, levando em consideração que são necessários 2 elétrons para a formação de H_2 , também 2 elétrons para a geração de formiato e 8 elétrons para a geração de acetato. A corrente gerada foi praticamente constante durante as 24 h de reação, atingindo 0,2 mA. Este comportamento mostra a condição de estabilidade de ambos os eletrodos preparados.

4.5 Considerações Finais

Eletrodos de NtTiO_2 decorados com nanopartículas de CuO tornaram o processo fotocatalítico mais efetivo na realização da oxidação da água tanto utilizando luz UV-Vis (espectro aberto), quanto utilizando filtro de luz AM 1,5G para simular a luz solar, sem a aplicação de potencial. A deposição das nanopartículas de cobre aumentou o desempenho do eletrodo de

NtTiO₂ em torno até 50%. Este comportamento é indicativo de que a junção p-n entre o semicondutor CuO e o NtTiO₂, aumenta a densidade de fotocorrente gerada e promove maior separação dos pares elétron e lacunas formados. Além disto o CuO atua como semicondutor capaz de se fotoexcitado na região do visível, ampliando o espectro de absorção.

O estudo de diferentes tempos de deposição de CuO sobre GDL para a redução eletrocatalítica de CO₂ mostrou que é possível obter praticamente seletiva formação de formiato no eletrodo preparado com 60 s de eletrodeposição, sem formação competitiva de H₂ após 4 h de reação. Foi identificado a formação de cobre metálico na superfície do eletrodo, gerando o material híbrido GDL-Cu₂O/Cu. Porém, foi concluído que essa formação é essencial para a geração dos produtos e que a transição de CuO para Cu metálico garante a vida útil do eletrodo. Após 18 h de redução eletrocatalítica de CO₂ foi possível formar 4,30 mmol L⁻¹ de formiato e 0,13 mmol L⁻¹ de acetato para sistemas operando sob potencial de -1,5 V.

A combinação dos dois processos foi investigada testando os eletrodos estudados operando simultaneamente na oxidação da água e redução de CO₂, no intuito de estudar a possibilidade de realizar reações anódicas e catódicas em um mesmo reator, sem a adição de potencial. O eletrodo de NtTiO₂-CuO foi empregado como um direcionador de elétrons e estes foram transferidos ao GDL-Cu₂O a partir de um circuito externo. A formação de formiato, acetato e hidrogênio foi obtida apenas com incidência de luz, porém em proporções diferentes do que foi obtido na redução eletrocatalítica de CO₂. A fotocorrente gerada a partir da reação manteve-se praticamente constante durante as 24 h consecutivas de experimento, mostrando a estabilidade de ambos os eletrodos preparados. A eficiência faradáica desta reação de 98% após 24 h.

5 CAPÍTULO III

OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DA ÁGUA RESIDUAL DE PETRÓLEO

5.1 Introdução

O petróleo é uma das maiores fontes de energia do mundo moderno (2), mas é também um dos principais responsáveis pela geração de altas concentrações de gases do efeito estufa, não apenas na sua queima, mas também durante sua extração e seu processamento (5). Durante a extração de petróleo a água é utilizada para bombear o petróleo dos poços até a superfície (16), sendo que para cada barril de petróleo produzido gera-se pelo menos 3 barris de água residual de petróleo (1).

Segundo a resolução do CONAMA (156), a água residual de petróleo é chamada de água produzida e as águas encontradas nas áreas das plataformas são consideradas águas salinas de classe 1, sendo que o efluente só pode ser descartado no ambiente marítimo se não acarretar às águas do mar, no entorno do lançamento, características adversas da classe do enquadramento da área a um raio maior que 500 m do ponto de descarte.

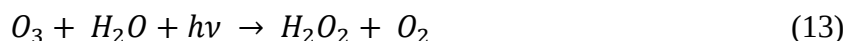
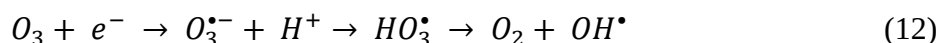
A água salina de classe 1 apresenta os seguintes padrões: (i) não apresenta efeitos tóxicos crônico a organismos, (ii) materiais flutuantes estão virtualmente ausentes, (iii) óleos e graxas não estão presentes, (iv) não possui substâncias que produzem odor e turbidez, (v) ausência de corantes antrópicos e, (vi) resíduos sólidos virtualmente ausentes (156). Sendo assim, a água residual de petróleo só poderia ser descartada no mar em regiões próximas a estação de extração depois de tratada e adequada às especificações das águas salinas de classe 1, citadas anteriormente.

Afim de conseguir as características necessárias ao descarte, algumas alternativas aos tratamentos usuais da água residual do petróleo vêm sendo estudadas, como as técnicas eletroquímicas, fotocátalise e fotoeletrocátalise, como discutido no item 1 deste trabalho.

Os poucos trabalhos sobre oxidação fotocatalítica e fotoeletrocatalítica da água residual de petróleo empregam eletrodos a base de TiO_2 . Existem diversas estruturas dos semicondutores de TiO_2 reportados na literatura. No entanto, a aplicabilidade de TiO_2 como catalizador em processos fotoeletrocatalíticos tem sido enorme com a sua confecção na forma de nanotubos de dióxido de

titânio crescidos sobre placas de titânio como substrato (91,157–159). Isto ocorre devido ao aumento da área efetiva, melhoria da transferência de carga vetorial, melhor adsorção do poluente e etc (160). Dentro deste contexto, o estudo da aplicação de eletrodos de TiO_2 na forma de nanotubos poderia ser uma tecnologia atrativa para o tratamento de contaminantes orgânicos em águas residuais de petróleo.

Eletrodos de nanotubos de TiO_2 recentemente têm sido estudados na degradação de poluentes orgânicos complexos utilizando o acoplamento da técnica de ozonização com a técnica de fotoeletrocatalise. As técnicas baseadas em fotocatalise apresentam limitações quando a coloração do efluente impede a passagem de luz, e essa limitação pode ser contornada a partir do tratamento conjunto com ozônio (161). E esse problema não é negligenciável também quando se trata da fotoeletrocatalise, ainda que está presente uma maior eficiência quando comparada a técnica de fotocatalise. De acordo com Agustina, Ang e Vareek (162), existem muitos efeitos sinérgicos que explicam o aumento da eficiência no tratamento de efluentes orgânicos quando se acopla fotocatalise e ozonização, como pode ser observado nas reações de 11 a 14. Dentre esses efeitos vale ressaltar a formação de mais espécies $\text{OH}^\bullet$ por meio da transferência dos elétrons formados no semicondutor ao ozônio (reação 12) além das espécies $\text{OH}^\bullet$ formadas devido a ação da incidência de luz (reação 14).



Cardoso, Bessegato e Zandoni (163) acoplaram a eficiência da ozonização à fotoeletrocatalise empregando o eletrodo de nanotubos de TiO_2 para o tratamento de efluentes têxteis reais. Os autores mostraram a eficiência do processo de ozonização para descoloração do efluente, além do seu baixo consumo de energia quando comparado as outras técnicas. Bessegato e colaboradores (29) estudaram a ozonização fotoeletrocatalítica para degradação do corante modelo amarelo ácido 1 usando eletrodos de nanotubos de TiO_2 . Os autores obtiveram 100% de descoloração do corante com 20 min do tratamento acoplado, sendo que a completa mineralização do corante foi atingida após 60 min.

Dentro deste contexto, o estudo da aplicação de eletrodos de TiO_2 na forma de nanotubos empregando tanto a técnica de ozonização, quanto a técnica de fotoeletrocatalise e a técnica de ozonização acoplada a fotoeletrocatalise poderiam ser atraentes para o tratamento de águas residuais de petróleo.

5.2 Objetivo

O objetivo desta parte do trabalho é aplicar eletrodos de nanotubos de TiO_2 no tratamento da água residual de petróleo empregando as diferentes técnicas: fotocatalise, eletrocatalise, fotoeletrocatalise, ozonização e, ozonização fotoeletrocatalítica, avaliando-se a mudança das propriedades químicas e físicas da água antes e após os tratamentos.

5.3 Parte Experimental

5.3.1 Preparação do eletrodo de nanotubos de TiO_2

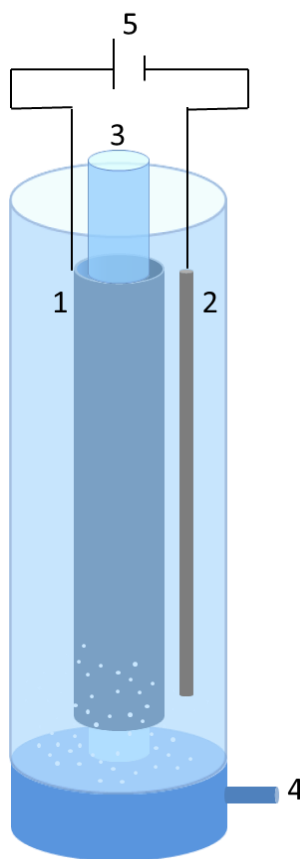
Os eletrodos de nanotubos de óxido de titânio (TiO_2) foram produzidos por oxidação anódica de placas de titânio (Sigma Aldrich, pureza de 99,7%). As placas de titânio foram limpas em meio de acetona; álcool isopropílico e água por 20 minutos em cada um deles. Após este procedimento, estas placas foram secas pela passagem de gás nitrogênio. Estas chapas foram transferidas a um reator eletroquímico, onde agiu como ânodo, sob potencial de 30 V durante 50 h, e uma placa de rutênio foi utilizada como cátodo. Neste sistema utilizou-se de um eletrólito de suporte contendo íons fluoreto (solução de NH_4F 0,15mol L^{-1} em glicerol/10%· H_2O). (164). Após o término da anodização, as placas foram lavadas com água deionizada, secas em gás nitrogênio e calcinadas em mufla a 450° C por um período de 30 minutos.

5.3.2 Tratamento da água produzida de petróleo aplicando o eletrodo NtTiO_2

Os ensaios para tratamento da água residual de petróleo foram realizados em um reator de dois eletrodos, como representado na Figura 44. O eletrodo de NtTiO_2 foi utilizado como eletrodo de trabalho (1) e como contra eletrodo uma placa de grafite (2). A fonte de irradiação empregada para os tratamentos foi uma lâmpada de mercúrio de 36W (luz UV-C) (4). O potencial aplicado na oxidação fotoeletrocatalítica foi de 1,0 V (5), usando fonte de tensão Minipa PL-1303. Os experimentos foram borbulhados com ozônio ou oxigênio (4). Para tratamento do efluente foram empregadas as técnicas de fotocatalise, fotoeletrocatalise, ozonização e ozonização acoplado a

fotoeletrocatalise. O efluente bruto foi inicialmente filtrado usando uma bomba de vácuo Prismatec[®] no intuito de remover os resíduos sólidos. Antes de cada tratamento 500 mL de efluente filtrado foi diluído com água destilada na proporção de 1:1 sem correção de pH ou adição de outras substâncias químicas.

Figura 44. Esboço da célula eletroquímica de um compartimento e dois eletrodos, utilizada para o tratamento da água residual de petróleo, onde 1 representa o eletrodo de trabalho, 2 contra eletrodo, 3 o cilindro para inserção da lâmpada, 4 o sistema de borbulhamento de O_3 ou O_2 e 5 a fonte externa de energia.



Fonte: Adaptado de Bessegato et al. (30)

5.3.3 Análise das propriedades químicas e físicas do efluente bruto e após os tratamentos

O efluente bruto e alíquotas dos efluentes após cada tratamento foram submetidas a análise de parâmetros físicos e químicos, tais como: cor, analisada por um fotômetro multiparâmetro HI3200 da Hanna instruments[®]; turbidez, analisada por um Turbidímetro Portátil microprocessado - Q279P da Quimis[®]; pH, condutividade e quantidade de sólido dissolvido, ambos analisados por

um condutivímetro de Bancada Digital 220V CD-8B-220 Phtek, quantidade de carbono orgânico, inorgânico e total, utilizando um analisador de carbono orgânico total TOC-V_{CPN} da Shimadzu®; e a demanda química de oxigênio (DQO), que foi inferida por espectrometria UV-Vis (BEL photonics®) usando metodologia descrita por Apha, 1988 (165).

A análise de DQO (165) foi realizada utilizando uma solução de digestão preparada a partir da mistura de 10,216 g de K₂Cr₂O₇ solubilizado em 500 mL de água destilada, a esta solução foi adicionada 167 mL de H₂SO₄ concentrado (99,7%) e 33,3 g de HgSO₄. Esta solução foi diluída para 1000 mL a temperatura ambiente. O padrão de DQO (mgO₂ L⁻¹) foi produzido a partir da solubilização de 425 mg de hidrogenoftalato de potássio diluído em 1000 mL de água destilada, sendo esta solução equivalente a 500 mgO₂ L⁻¹. A concentração de O₂ das amostras foi obtida adicionando-se 1,50 mL da solução de digestão e 3,50 mL de ácido sulfúrico a 2,50 mL da solução a ser analisada. A solução preparada foi digerida a 150 °C durante 2 h e resfriadas a temperatura ambiente. As soluções foram analisadas em um espectrofotômetro UV/Vis (Agilent, Cary 60) acompanhando a variação da absorbância no comprimento de onda de 600 nm.

5.3.4 Análise da composição química do efluente bruto e após os tratamentos

A água residual de petróleo e os efluentes pós tratados foram avaliados por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GC-MS) da marca Agilent (CG Modelo 7890B e MS Modelo 5977A) e cromatografia iônica (IC) usando um Cromatógrafo de Íons Livre de Reagentes (RFIC) da marca Dionex modelo ICS 1100.

A análise de GC-MS foi realizada após volatilização dos compostos orgânicos presentes em 5 mL da água residual de petróleo e das amostras pós tratamento a 100 °C durante 10 min. O *headspace* das amostras após aquecimento foi analisado em uma coluna HP5, com injetor a 280 °C e detector a 300 °C, fluxo do gás de arraste de 1,0 mL min⁻¹ e com a seguinte rampa de aquecimento da coluna: coluna iniciando a 60 °C por 5 min, aquece 5 °C min⁻¹ até 290 °C e mantém nesta temperatura por 10 min.

A análise de IC foi realizada com coluna Dionex™ IonPac™ AS23 usando como fase móvel uma solução de Na₂CO₃ 4,5 mmol L⁻¹ e NaHCO₃ 0,8 mmol L⁻¹ com corrente de 7 mA, fluxo de 0,25 mL min⁻¹, temperatura de 30 °C, volume de injeção de 5 µL e tempo de corrida de 25 min. As concentrações foram calculadas a partir de curvas analíticas de adição de padrão segunda a equação:

$$[C_{analito}] = \frac{[C_{padrão}] \times V_{extrapolado}}{V_{solução}} \quad (4)$$

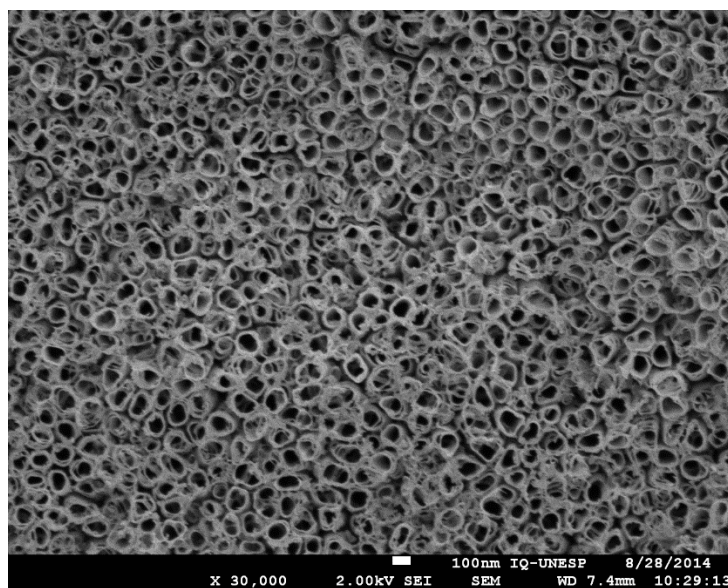
Onde $[C_{analito}]$ é a concentração do analito calculada a partir da adição de padrão, $[C_{padrão}]$ é a concentração do padrão do analito adicionada a matriz, $V_{extrapolado}$ é o volume obtido a partir da extrapolação da curva analítica e, $V_{solução}$ é o volume final da solução preparada.

5.4 Resultados e Discussão

5.4.1 Caracterização do eletrodo de NtTiO_2

A Figura 45 apresenta imagem de microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV) com visto da parte superior da superfície dos nanotubos de TiO_2 preparados por anodização eletroquímica. A imagem mostra a superfície substrato de titânio completamente recoberto por nanotubos altamente organizados, distribuídos de forma homogênea, com diâmetro médio de 80 nm e espessura de parede variando de 22 nm a 35 nm.

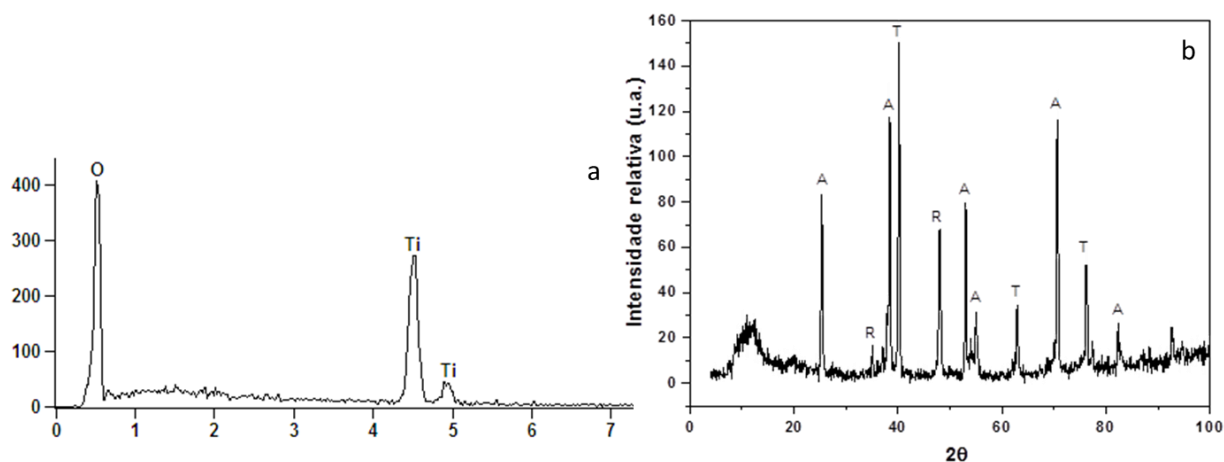
Figura 45. Imagem de FEG-MEV da vista superior do eletrodo de nanotubos de TiO_2 preparado por anodização de placas de Ti metálico.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A confirmação de que os nanotubos que recobrem o substrato são compostos por dióxido de titânio é obtida por meio das análises de EDS e DRX, apresentados na Figura 46. O DRX do semicondutor foi analisado de acordo com as fichas cristalográficas (Powder Diffraction File) do titânio substrato (ficha 00-044-1294), anatase (ficha 00-021-1272) e rutilo (ficha 00-021-1276). Os picos do substrato e dos óxidos de titânio foram atribuídos ao difratograma apresentado na Figura 46b, onde a fase rutilo representada por R está presente nos picos $2\theta = 35^\circ, 38^\circ, 54^\circ$ e 55° , a fase anatase está representada por A nos picos $2\theta = 25^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 54^\circ, 55^\circ, 70^\circ$ e 82°) e por último o titânio substrato está representado por T nos picos $2\theta = 38^\circ, 40^\circ, 53^\circ, 54^\circ, 55^\circ, 63^\circ$ e 76° . A predominância de picos atribuídos a fase anatase é satisfatório pois sabe-se que esta apresenta uma maior fotoatividade do que a fase rutila, melhorando a aplicação do semicondutor de NtTiO_2 na fotoeletrocatalise (157).

Figura 46. Eletrodo de nanotubos de TiO_2 preparado por anodização e caracterizado por a) EDS e b) Difratoograma de DRX onde A e R representam as fases anatase e rutila do TiO_2 , respectivamente, e T representa o titânio substrato.



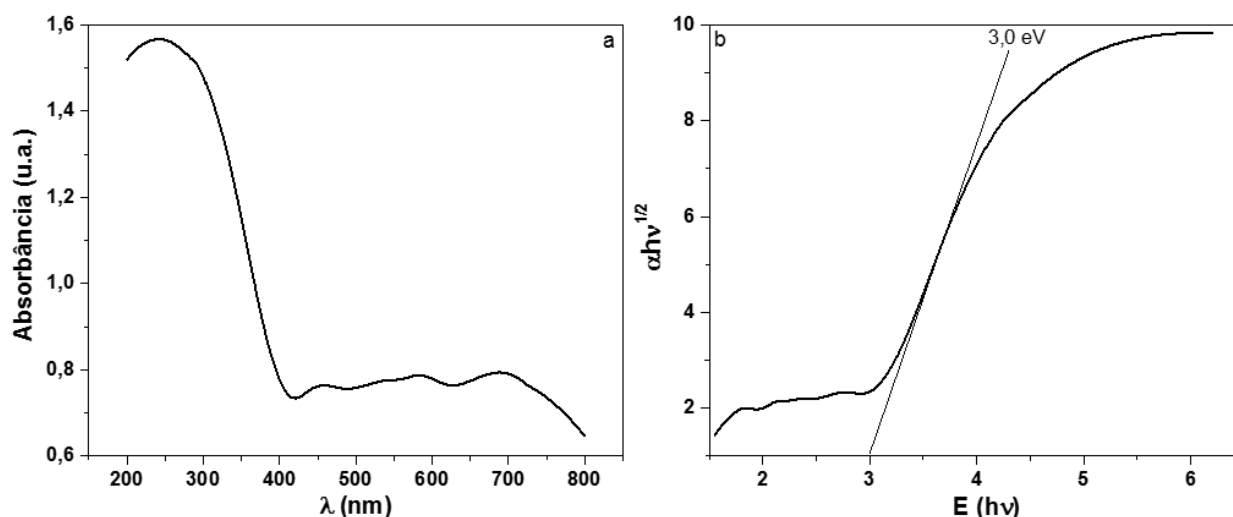
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

O valor de energia band gap (E_g) do semicondutor de NtTiO_2 assim como seu comportamento frente a irradiação de luz com comprimento de onda variando do ultravioleta ao visível foi analisada por Reflectância Difusa na região do UV-Vis e está apresentada na Figura 47. A Figura 47a apresenta a absorção óptica do semicondutor na região do ultravioleta, ou seja, de 200 a 400 nm, sem que haja uma absorção expressiva na região visível, de 400 a 800 nm. Este

comportamento era esperado uma vez que o semiconductor de nanotubos de TiO_2 apresenta absorção óptica prevalecente na região do ultravioleta (22).

A determinação da energia de banda proibida (E_g) foi realizada aplicando a função de Kubelka-Munk, de acordo com a equação 1. Assim como discutido no Capítulo I, a transição eletrônica indireta permitida foi a utilizada para o eletrodo de nanotubos de TiO_2 . Sendo assim, o valor de E_g indireto foi obtido plotando o gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. E (eV) e extrapolando a inclinação da curva para $\alpha = 0$ (76). O valor obtido de E_g para o semiconductor NtTiO_2 foi de 3,0 eV (Figura 47b), valor próximo ao observado na literatura para o mesmo material ($\sim 3,2$ eV) (78,94).

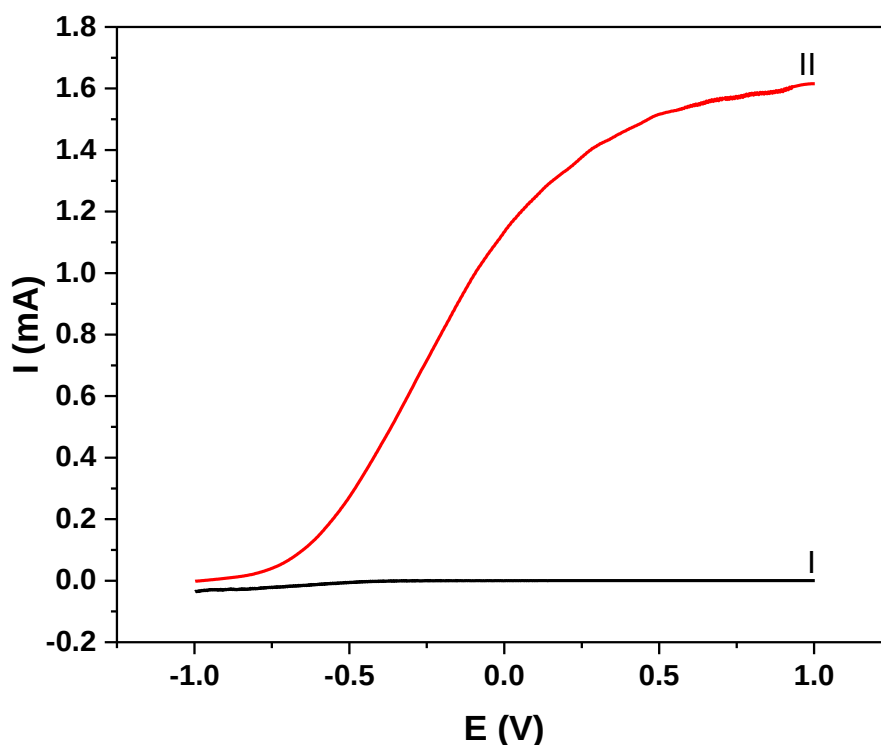
Figura 47. a) Curva de Reflectância Difusa na região do UV-Vis e b) determinação do *band gap* (E_g) por meio da função de Kubelka-Munk para o semiconductor de NtTiO_2 .



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A fim de verificar as características fotoativas do material em meio aquoso, foram registradas curvas de fotocorrente vs. potencial para o eletrodo de nanotubos de TiO_2 empregando luz UV-Vis de 125W e a técnica de voltametria linear a 10mV s^{-1} . A Figura 48 apresenta as curvas de voltametria linear para a região anódica (iniciando em -1,0 V) obtidas em sulfato de sódio (NaSO_4) $0,1\text{ mol L}^{-1}$ sem a ação de luz – escuro (curva I) e com a incidência de luz UV-Vis de 125W – claro (curva II).

Figura 48. Curva de fotocorrente vs potencial realizadas por voltametria linear utilizando o eletrodo de NtTiO_2 em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no escuro (curva I) e sob incidência de luz UV-Vis (curva II).



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A curva voltamétrica obtida para o eletrodo de NtTiO_2 sob a incidência de luz (Figura 48) mostra aumento de fotocorrente a partir de aproximadamente -0,5 V, comportamento que não é observado quando não há incidência de luz sob o semicondutor. Isso mostra que o semicondutor apresenta boa eficiência de separação de cargas (e^-/h^+) quando exposto a luz UV com $\lambda < 380 \text{ nm}$. Este comportamento é característico aos semicondutores do tipo n (155). A fotocorrente atinge um patamar máximo em torno de 1,0 V gerando 1,6 mA de corrente. Isso se dá a partir da oxidação da água por meio da reação com as lacunas, geradas na banda de valência após a excitação dos elétrons à banda de condução, geram os radical hidroxila que são responsáveis por oxidar a matéria orgânica (21). Por este motivo, os estudos de degradação foram realizados empregando o potencial de 1,0 V.

5.4.2 Tratamento da água residual de petróleo

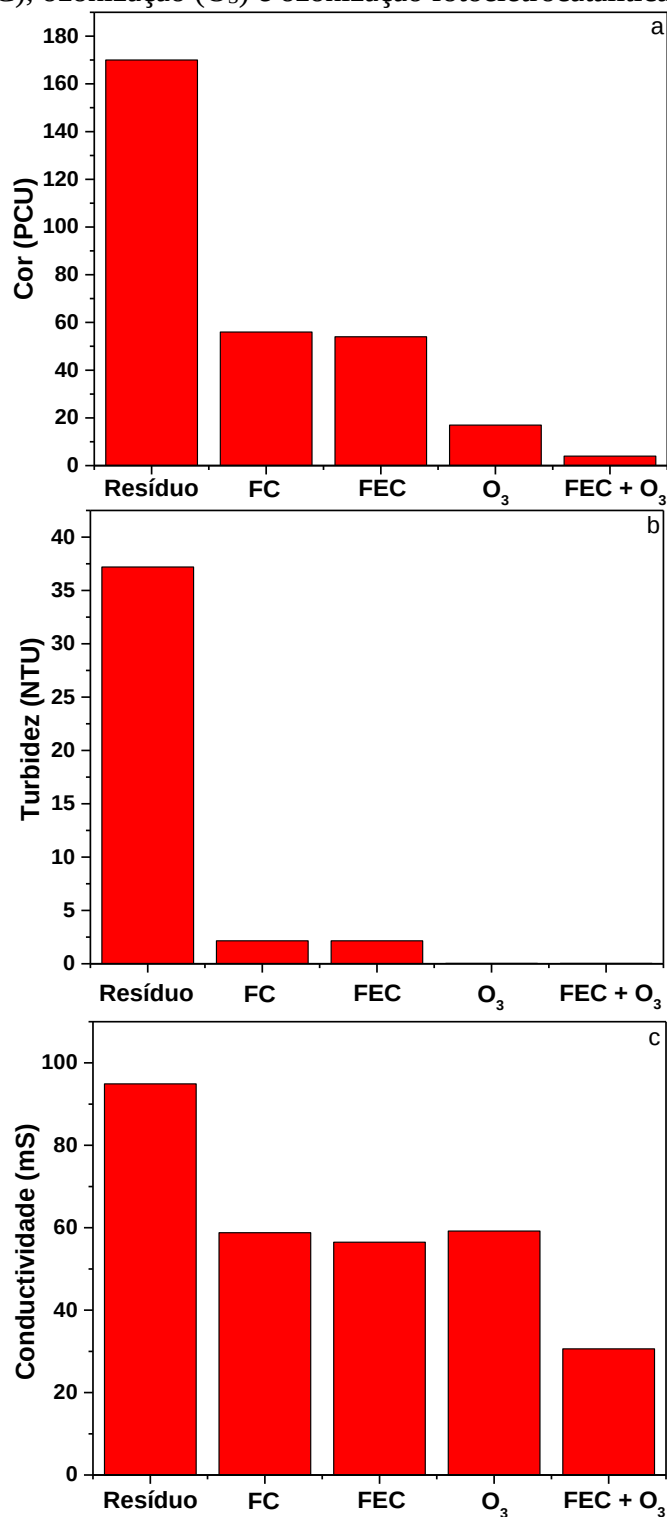
5.4.2.1 Análise dos parâmetros físicos da água produzida antes e após os tratamentos

O tratamento de 1 L (500 mL do efluente diluído em 500 mL de água) do efluente real de água produzida foi realizado empregando quatro diferentes técnicas: fotocatálise (emprego de luz UV-C de 36 W incidindo sob o semicondutor NtTiO_2), fotoeletrocatalise (emprego de luz UV/C de 36 W incidindo sob o semicondutor NtTiO_2 acoplado a aplicação de potencial 1,0 V), ozonização (borbulhamento de ozônio ao efluente com fluxo de $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$) e ozonização fotoeletrocatalítica (aplicação de luz e potencial de 1,0 V sob o semicondutor ao mesmo tempo em que é borbulhado ozônio ao resíduo). Os efluentes sem tratamento e após o tratamento com cada uma das técnicas mencionadas anteriormente foram analisados de acordo com os parâmetros físicos: cor, turbidez e condutividade e os resultados estão apresentados na Figura 49.

A avaliação da redução da cor do efluente (Figura 49a) mostra que a fotoeletrocatalise é mais eficiente que a fotocatalise, mas a ozonização mostra uma maior eficácia na remoção de cor quando comparada a fotoeletrocatalise. A combinação das duas técnicas (fotoeletrocatalise acoplada a ozonização) indica maior porcentagem de redução da cor do efluente, atingindo 97 % de descoloração após 2 h de tratamento.

O fato da ozonização apresentar eficiência na remoção de cor já havia sido observado em outros trabalhos (163,166), e é justamente esta a maior contribuição da técnica quando acoplada a fotoeletrocatalise. Muitos efluentes apresentam colorações intensas que dificultam a passagem do feixe de luz, dificultando assim a ativação do semicondutor e consequentemente, diminuindo a geração dos pares elétron/lacuna e dos radicais hidróxidos e superóxidos, que realizam a degradação da matéria orgânica. Com a inserção do ozônio em solução, há uma rápida diminuição da coloração do efluente, graças ao ataque deste aos grupos cromóforos, sendo possível ativar o semicondutor pela ação da luz e gerar os radicais hidróxido e superóxido, que trabalharão de forma sinérgica com as espécies geradas pelo ozônio, como descrito nas reações 11 a 14 anteriormente.

Figura 49. Análise dos parâmetros físicos a) cor b) turbidez e c) condutividade da água residual de petróleo pré-tratamento (resíduo) e após tratamento com as técnicas fotocatalise (FC), fotoeletrocatalise (FEC), ozonização (O_3) e ozonização fotoeletrocatalítica (FEC+ O_3).



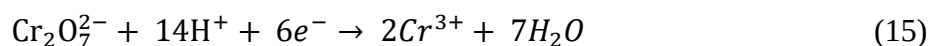
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Os valores de turbidez decrescem de $170 \pm 2,5$ NTU para $0,04 \pm 2,5$ NTU após tratamento por ozonização (praticamente 100 % de redução), assim como por ozonização fotoeletrocatalítica (Figura 49b). A diminuição de 93 % na turbidez do efluente foi obtida após tratamento aplicando as técnicas de fotocatalise e fotoeletrocatalise. O emprego da técnica de ozonização e de ozonização fotoeletrocatalítica gerou uma diminuição de 100 % da turbidez do efluente, fazendo com que este atinge-se a mesma turbidez da água. Esse comportamento frente ao tratamento com O_3 já foi observado em outros efluentes, mostrando que o tratamento por O_3 apresenta a alta capacidade de reduzir a cor e a turbidez de soluções residuais (161,163).

A condutividade do efluente após os tratamentos por fotocatalise, fotoeletrocatalise e ozonização apresentou valores bastante similares de redução, atingindo porcentagens em torno de 38% (Figura 49c). A maior redução na condutividade da água residual de petróleo foi obtida aplicando a ozonização fotoeletrocatalítica, atingindo o valor de 68 %. Este resultado mostra a eficiência da combinação das duas técnicas na redução dos íons presentes no efluente. Os resultados das análises de composição química da água residual de petróleo, apresentados mais adiante, ajudaram a explicar a diminuição da condutividade da água produzida após o tratamento.

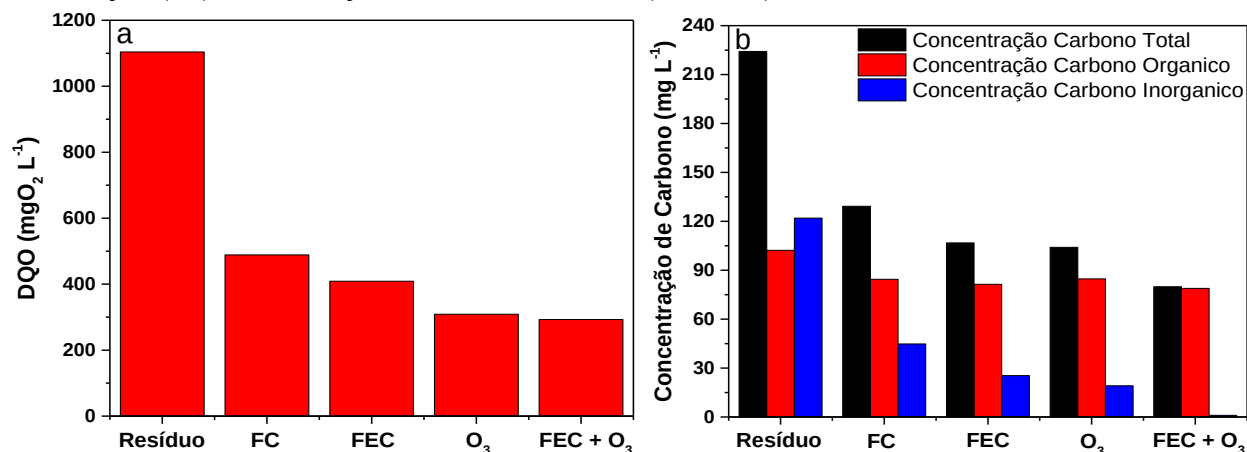
5.4.2.2 Análise de parâmetros químicos da água produzida antes e após os tratamentos

Um dos parâmetros químicos analisados para a água residual de petróleo foi a Demanda Química de Oxigênio (DQO), que indica a quantidade de oxigênio dissolvido que seria necessário para oxidar a matéria orgânica presente no efluente (167). Para realizar a medida de DQO foi utilizado um método colorimétrico baseado na oxidação dos compostos orgânicos por íons de dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), resultando na produção de íons cromo (Cr^{3+}), como pode ser observado na semirreação a seguir (reação 15). Ambas as formas de cromo absorvem luz em comprimentos de onda diferentes, Cr^{6+} apresenta banda de absorção principal em 400 nm, enquanto que o Cr^{3+} possui sua principal banda de absorção em 600 nm, possibilitando assim, a quantificação de DQO utilizando um método espectrofotométrico (165). A curva analítica para DQO foi preparada utilizando hidrogenoftalato de potássio como solução padrão e apresentou boa linearidade na região de 100 a 500 $mgO_2 L^{-1}$ ($r^2 = 0,93$) de acordo com a equação $y = 0,096x + 4,11 \times 10^{-4}$.



Os resultados de demanda química de oxigênio (DQO) para a amostra antes do tratamento e após os tratamentos com fotocatalise, fotoeletrocatalise, ozonização e ozonização fotoeletrocatalítica estão apresentados na Figura 50a. Analisando os resultados de DQO é possível perceber a superioridade da fotoeletrocatalise (67 % de remoção) comparada a técnica de fotocatalise, porém, em relação ao tratamento por ozonização, este se mostra mais eficiente que a fotoeletrocatalise. A redução da DQO empregando a ozonização fotoeletrocatalítica foi a que apresentou melhores resultados, atingindo 73 %.

Figura 50. Efeito dos tratamentos na a) DQO e b) teor de carbono obtidos na análise da água residual pré-tratamento (resíduo) e após tratamento fotocatalítico (FC), fotoeletrocatalítico (FEC), ozonização (O_3) e ozonização fotoeletrocatalítica (FEC+ O_3).



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A resolução do CONAMA (156) afirma que para a disposição do efluente novamente no seu meio, de acordo com a sua classe, é preciso que se tenha reduzido a demanda bioquímica de oxigênio do efluente obtida em 5 dias de reação a 20°C (DBO₅) em pelo menos 60 %. O valor de DBO₅ para um determinado efluente é sempre menor do que o valor de DQO, visto que a reação por fortes oxidantes químicos é mais eficiente na degradação da matéria orgânica do que a reação bioquímica (167). Porém, é difícil afirmar a razão da relação DBO/DQO, pois está varia de efluente para efluente, podendo atingir valores de 0,3 até valores maiores que 0,6 (168). Li e colaboradores (27) estudaram a descontaminação do efluente de petróleo aplicando fotoeletrocatalise sob um eletrodo de nanopartículas TiO₂ e atingiram uma remoção de DQO máxima de apenas 47 %,

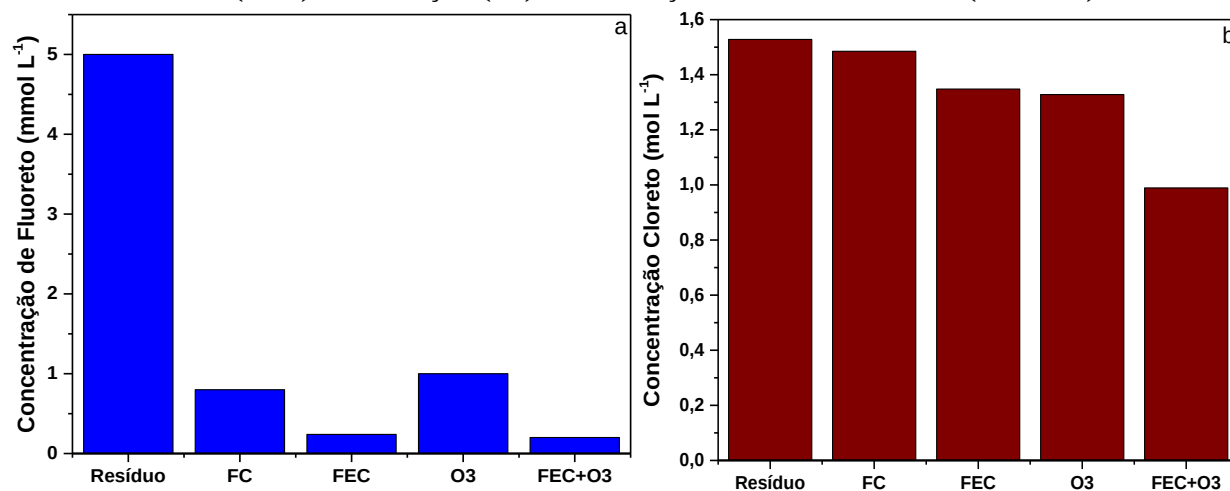
bastante distante do valor atingido neste trabalho, que mesmo aplicando apenas fotoeletrocatalise chegou a 67 %.

A fotoeletrocatalise também apresentou resultados superiores de redução de carbono orgânico, total e inorgânico quando comparada a técnica de fotocatalise (Figura 50b). A degradação dos compostos de carbono presentes no efluente empregando a ozonização foi bastante similar a degradação obtida por meio da fotoeletrocatalise, havendo apenas uma maior redução na concentração de carbono inorgânico. Contudo, os melhores resultados para a redução dos teores de carbono da água produzida foram também obtidos com o acoplamento das técnicas de ozonização e fotoeletrocatalise. A remoção de carbono inorgânico atingiu 99 % devido ao efeito sinérgico do acoplamento das duas técnicas. Houve também uma redução nos valores de carbono orgânico total e carbono total dissolvido, porém não tão expressivas quanto a redução do carbono inorgânico, chegando a 23 % de redução de carbono orgânico e 64 % de redução do carbono total. Este efeito pode ser atribuído à redução na concentração do íon carbonato presente no efluente que interfere na redução na condutividade do meio (Figura 49c).

A concentração de compostos inorgânicos presentes na água residual de petróleo antes e após o tratamento foi investigada utilizando cromatografia iônica, e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 51. Dentre os compostos analisados, fluoreto, cloreto, clorito, clorato, sulfato, tiosulfato, iodeto, tiocianato, perclorato, brometo, bromato, fosfato, nitrito e nitrato, os únicos que foram passíveis de identificação foram os íons fluoreto e cloreto. Estes íons foram detectados tanto na amostra antes quanto após os tratamentos realizados empregando as técnicas estudadas.

Assim como ocorreu com os outros parâmetros analisados, a combinação das técnicas de fotoeletrocatalise e ozonização foi a que apresentou o melhor resultado de redução na concentração tanto cloreto quanto de fluoreto. A redução na concentração de cloreto com a técnica de ozonização fotoeletrocatalítica chegou a 35 %, enquanto que a de fluoreto atingiu 96 % de remoção, restando apenas $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ do composto em solução. A remoção de fluoreto foi bastante significativa em todas as técnicas empregas, atingindo uma redução mínima de 80 % em relação ao efluente bruto. Porém, a redução de cloreto não teve tanto sucesso, a única técnica com redução mais expressiva foi a ozonização fotoeletrocatalítica, as outras técnicas atingiram no máximo 13 % de redução de cloreto.

Figura 51. Redução na a) concentração de fluoreto e de b) cloreto obtidos na análise da água residual pré-tratamento (resíduo) submetidas a 2h de tratamento com as técnicas fotocatalise (FC), fotoeletrocatalise (FEC), ozonização (O₃) e ozonização fotoeletrocatalítica (FEC+O₃).



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Santos e colaboradores (18) também analisaram a variação na concentração de compostos inorgânicos em seu trabalho de oxidação da água de petróleo. Os autores observaram altas concentrações de cloreto em solução, assim como observado neste trabalho, sendo que o máximo de redução obtido após 8 h de reação foi de 40 % de cloreto, valor próximo do que foi obtido neste trabalho, porém com 2 h de reação. Os autores afirmam que os radicais hidroxila gerados a partir da oxidação da água formam espécies hidróxidos com estes íons, sendo os responsáveis pela redução na concentração dos mesmos. Ainda segundo os autores, estes hidróxidos se adsorveriam na superfície do catodo, sendo esta adsorção visual.

Santos, Dezotti e Dutra (17) identificaram alguns óxidos adsorvidos na superfície do cátodo após a degradação da água residual de petróleo por meio da técnica de eletrocatalise. Os autores também atribuem este comportamento a reação entre os metais e ametais do meio com os radicais hidroxila gerados a partir da oxidação água.

Jaramillo-Gutiérrez et al. (28) observaram a passivação do eletrodo de filme fino de TiO₂ após 2h do tratamento da água residual de petróleo por fotoeletrocatalise, e os autores atribuíram este comportamento a eletropolimerização do fenol na superfície do eletrodo. Porém, os autores apresentaram o EDS do eletrodo após a degradação, e é possível observar não apenas a presença

de carbono, proveniente do fenol, mas também a presença de diversos elementos, metais e ametais, dentre eles o cloro.

Neste trabalho não observamos variações na superfície do cátodo, mas sim na superfície do ânodo, o qual sofreu passivação da superfície ao longo do tempo de reação, sendo restaurado por ozonização em água após cada uma das degradações. Baseado nos relatos da literatura, acreditamos que a adsorção que ocorre na superfície do ânodo pode ser de estruturas formadas a partir dos compostos orgânicos e dos íons identificados, o que justifica a redução na concentração de fluoreto e cloreto presentes inicialmente em solução.

Além da identificação dos íons presentes na água de petróleo, foi identificado também os compostos orgânicos presentes antes e após as degradações com as diferentes técnicas utilizadas, por meio da técnica de cromatografia gasosa acoplado a espectrômetro de massas. Foi possível identificar 12 compostos orgânicos na água residual de petróleo antes do tratamento. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3. Compostos como fenol e tolueno, comumente reportados como compostos presentes na água residual de petróleo (4,28,169), possivelmente não foram identificados devido ao seu alto ponto de ebulição destes compostos comparado a temperatura utilizada na metodologia empregada para a análise do efluente.

Alguns compostos orgânicos identificados, como eucaliptol, 1,7,7-trimetil-1-biciclo [2,2,1] heptan-2-ona, terpineol, 4-(1,1-dimetiletil), ciclohexano, acetato de isobornila, dietilftalato e ácido octadecanóico (ácido esteárico) foram degradados a níveis não mais identificáveis em todas as técnicas empregadas após 2 h de tratamento. O composto ácido octadec-9-enóico (oleína) só foi degradado empregando as técnicas de fotoeletrocatalise e de ozonização fotoeletrocatalítica. E os compostos benzaldeído, álcool benzílico, octadecano e ácido hexadecanóico apresentaram uma diminuição na abundância do íon molecular, sendo essa diminuição de abundância mais pronunciada com o emprego da técnica de fotoeletrocatalise para o álcool benzílico, octadecano e o ácido hexadecanóico, e da técnica de ozonização fotoeletrocatalítica para o benzaldeído.

Tabela 3. Compostos orgânicos com as suas respectivas abundâncias do íon molecular obtidos para a água residual de petróleo antes e após os tratamentos com as técnicas fotocatalise (FC), fotoeletrocatalise (FEC), ozonização (O₃) e ozonização fotoeletrocatalítica (FEC+O₃).

Tempo de retenção	Composto	Íon molecular	Íon molecular Efluente Bruto	Íon molecular Efluente Tratado por FC	Íon molecular Efluente Tratado por O ₃	Íon molecular Efluente Tratado por FEC	Íon molecular Efluente Tratado por FEC + O ₃
7,8 min	Benzaldeído	m/z 105	10653.81	5437.11	6193.25	8701.01	3012.8
10,2 min	Eucaliptol	m/z 108.1	133085.67	N/A	N/A	N/A	N/A
10,3 min	Álcool Benzílico	m/z 79.1	113631.53	48126.62	32162.94	21666.34	36281.0
13,9 min	1,7,7-trimetil-1-biciclo [2,2,1]heptan 2-ona	m/z 95.1	207541.47	N/A	N/A	N/A	N/A
15,3 min	Terpineol	m/z 93.1	15313.49	N/A	N/A	N/A	N/A
16,4 min	4-(1,1-dimetiletil) ciclohexano	m/z 98.1	1483302.25	N/A	N/A	N/A	N/A
18,2 min	Acetato de isobornila	m/z 93.1	51842.73	N/A	N/A	N/A	N/A
26,0 min	Dietilftalato	m/z 149	27604.6	N/A	N/A	N/A	N/A
30,4 min	Octa-decano	m/z 57.1	26573.66	2037.0	4676.76	2170.51	9779.5
33,6 min	Ácido hexa-decanóico	m/z 73.1	22211.37	2457.81	5958.81	1064.96	15420.53
36,9 min	Ácido octadec-9-enóico (oleína)	m/z 55.1	8661.37	1250.0	2146.7	N/A	N/A
37,3 min	Ácido octadecanóico (ácido esteárico)	m/z 73.1	4894.41	N/A	N/A	N/A	N/A

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Como já discutido anteriormente, a fotoeletrocatalise minimiza a recombinação dos pares e^-/h^+ , gerando uma maior quantidade de radicais hidroxila formados na superfície do eletrodo onde há a oxidação da água (21,25,170). A técnica de ozonização também gera radicais hidroxila a partir da redução do O_3 em O_2 e $OH^\bullet$ (163,166,171), como foi descrito na equação 14. Por este motivo, o acoplamento das duas técnicas deveria contribuir para a maior degradação dos compostos orgânicos. Este comportamento foi confirmado na grande maioria das análises, porém os compostos álcool benzílico e ácido hexadecanóico não apresentarem maior remoção com a técnica de ozonização fotoeletrocatalítica do que com a técnica de fotoeletrocatalise, esta última mostrou maior capacidade de degradação destes compostos.

Em todos os aspectos físicos analisados a ozonização fotoeletrocatalítica foi a técnica que apresentou as maiores reduções, chegando o efluente após tratamento a apresentar cor e turbidez similares a da água. A ozonização fotoeletrocatalítica atingiu também as maiores porcentagens de tratamento, em relação aos parâmetros químicos analisados, do que as outras técnicas estudadas. A remoção de DQO por meio do acoplamento das duas técnicas apresentou valores expressivos de redução, assim como a degradação dos compostos a base de carbono, principalmente o teor de carbono inorgânico, que atingiu valores próximos ao da água. Todos os resultados obtidos empregando a técnica de ozonização fotoeletrocatalítica e as porcentagens de redução obtidas em relação ao efluente bruto estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Dados do efluente bruto e após o tratamento com ozonização fotoeletrocatalítica e as porcentagens de redução obtidas para cada um dos parâmetros avaliados.

	Efluente Bruto	Após tratamento	Porcentagem de Redução
Cor (PCU)	170,0	4,00	97,6%
Condutividade (mS)	94,90	30,6	67,7%
Turbidez (NTU)	37,20	0,04	99,9%
Carbono Orgânico (mg L⁻¹)	102,2	78,9	22,8%
Carbono Inorgânico (mg L⁻¹)	122,0	1,02	99,2%
Carbono Total (mg L⁻¹)	224,2	79,9	64,4%
DQO (mgO₂ L⁻¹)	1104	292,7	73,5%

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

5.5 Considerações Finais

A água produzida de petróleo é um resíduo bastante complexo, e que apresenta uma composição variada, de acordo com a localidade de onde o petróleo foi extraído. Por este motivo, o emprego da fotoeletrocatalise de forma isolada apresentou dificuldades, possivelmente devido à alta concentração de carbonatos presentes na amostra, que atua como trapeador de radicais hidroxila (163), além da turbidez elevada e alta coloração. O eletrodo de nanotubos de TiO_2 é conhecido por ser um semicondutor estável, de alta durabilidade e “inerte”, porém, quando aplicado no tratamento da água residual de petróleo a superfície do eletrodo foi envenenada pelos componentes do resíduo após duas horas de tratamento, inativando o semicondutor. O tratamento da água produzida pelas técnicas de fotocatalise, fotoeletrocatalise, ozonização e ozonização fotoeletrocatalítica foram comparados utilizando o semicondutor de nanotubos de TiO_2 . Apenas com o acoplamento da técnica de fotoeletrocatalise à técnica de ozonização foi possível obter resultados promissores para o tratamento da água produzida, obtendo-se reduções expressivas de todos os parâmetros avaliados.

O efluente bruto antes e após o tratamento com cada uma das técnicas foi avaliado em relação a cor, turbidez, condutividade, carbono orgânico total, carbono inorgânico, carbono total, demanda química de oxigênio, concentração de íons e abundância de compostos orgânicos. Todos os parâmetros estudados apresentaram maiores reduções sob o emprego da ozonização fotoeletrocatalítica, atingindo 98% de redução de cor, 100 % na redução da turbidez, 99 % de remoção de carbono inorgânico, 73 % de redução da DQO, 35 % de redução na concentração de cloreto e 96 % na redução da concentração de fluoreto. A decomposição dos compostos orgânicos identificados apenas não foi maior empregando a ozonização fotoeletrocatalítica para os compostos orgânicos álcool benzílico e ácido hexadecanóico, para todos os outros a ozonização fotoeletrocatalítica foi mais efetiva. Na ozonização fotoeletrocatalítica a sinergia das duas técnicas gera maiores concentrações de espécies hidroxila e superóxidos, aumentando a eficiência da oxidação de efluentes complexos como a água produzida de petróleo.

6 CAPÍTULO IV

CONCOMITANTE OXIDAÇÃO DE ÁLCOOL BENZÍLICO E REDUÇÃO DE CO₂ UTILIZANDO REATOR HÍBRIDO FOTOELETROCATALÍTICO/ELETROCATALÍTICO

6.1 Introdução

Os estudos realizados até o presente momento mostram que a técnica de fotoeletrocatalise pode ser utilizada com sucesso tanto na oxidação de compostos orgânicos quanto na redução de CO₂ (21). O sistema de fotoeletrocatalise pode ter diferentes configurações, dependendo de qual semicondutor é aplicado como absorvedor de fótons: anodo, cátodo ou ambos (154,172). Porém, a abundância de semicondutores do tipo n (usados como fotoânodos) é bem maior do que semicondutores do tipo p (empregados como fotocátodo), além de serem mais estáveis frente o emprego de luz e potencial (173). Por isso, o uso de fotoânodos direcionadores de elétrons é uma alternativa que tem ganhado destaque recentemente na área de fotoeletrocatalise (154,172–174), cuja operação foi demonstrada no capítulo II. Neste sistema é relevante otimizar os eletrodos operando como eletrodo de trabalho (semicondutor) e contra eletrodo (condutor). Deste modo, o reator híbrido promove tanto reações de oxidação fotoeletrocatalítica quanto reações de redução eletrocatalíticas em compartimentos separados por membrana trocadora de prótons, minimizando as chances de recombinação dos elétrons e lacunas gerados e impedindo a oxidação dos novos produtos gerados (109).

No sistema utilizando fotoânodos direcionadores de elétrons, o fotoânodo é fotoexcitado por incidência de fótons que ativam os elétrons presentes na banda de valência para a banda de condução. A ausência destes elétrons gera lacunas altamente oxidativas na banda de valência. As lacunas geradas podem oxidar a água gerando prótons, que são transferidos ao compartimento catódico por meio de uma membrana trocadora de prótons. Os elétrons da banda de condução são então transferidos, graças a aplicação de potencial, ao contra eletrodo, onde a reação de redução acontece e os produtos de redução são gerados com a colaboração dos prótons (104).

A redução de CO₂ neste sistema ocorre de modo concomitante à oxidação da água e os prótons gerados são imprescindíveis a formação os novos produtos a partir do CO₂ reduzido.

Considerando a possibilidade de configuração deste reator, é possível oxidar um composto orgânico (um poluente) e ainda gerar os prótons necessários para a geração de produtos a partir da redução de CO_2 que ocorrerá no compartimento do cátodo.

Cheng e colaboradores (175) empregaram um reator de fotoânodo transferidor de elétrons bastante similar ao estudado no capítulo anterior para a redução de CO_2 utilizando eletrodos de nanotubos de TiO_2 como ânodo e GDL-Pt como cátodo e empregando a técnica de fotoeletrocatalise. Os autores realizaram a oxidação da água no compartimento anódico. Até o presente momento, de acordo com o nosso conhecimento, não há nenhum trabalho publicado que tenha realizado a oxidação de poluentes orgânicos concomitante a redução de CO_2 tanto por fotocatalise quanto por fotoeletrocatalise. Alguns trabalhos especulam a possibilidade de unir estas duas reações, mas sem que tenham realizado o acoplamento dos processos (110,154).

Os nanotubos de TiO_2 são uma boa opção de fotoânodo para ser empregada na oxidação de compostos orgânicos e como ânodo transferidor de elétrons, como já discutido no capítulo II. Além disso, a superfície do eletrodo de nanotubos de TiO_2 pode ser modificada com diferentes materiais que forneçam uma maior separação dos pares e^-/h^+ e maximizem o rendimento da reação. A combinação de heterojunções p-n tem sido largamente estudada recentemente empregando o eletrodo de nanotubos de TiO_2 (54,65,87,176–178). Entretanto, existe uma carência em pesquisas em informações relacionadas ao comportamento de junções do tipo n-n com diferentes valores de energia de banda proibida.

Neste sentido, investigou-se o óxido de zircônio (ZrO_2), um semiconductor do tipo n que poderia ser empregado em uma junção n-n ao semiconductor de nanotubos de TiO_2 , devido as suas propriedades catalíticas. O ZrO_2 pode apresentar energias de *band gap* variando de 5,0 eV, o que iria requerer excitação por fótons com energia de $\lambda < 250 \text{ nm}$ (179), até 3,4 eV, devido a mudanças no tamanho das partículas e nos defeitos de oxigênio na estrutura do semiconductor (180), o que amplia a sua aplicabilidade. A literatura reporta que o ZrO_2 apresenta uma boa atividade catalítica em reações de oxidação da água (181,182).

Deste modo, o fotoânodo de $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ poderia ser aplicado no reator híbrido fotoeletrocatalítico/eletrocatalítico como transferidor de elétrons para o cátodo. O emprego de uma junção n-n pode contribuir para uma transferência eletrônica mais rápida e eficiente, e evitar a possibilidade dos elétrons serem empregados na redução do CO_2 que será gerado no

compartimento anódico a partir da oxidação do composto orgânico, que poderia ocorrer caso estivesse sendo usado um eletrodo de junção n-p.

6.2 Objetivo

O objetivo desta parte do trabalho foi estudar o reator híbrido fotoeletrocatalítico/eletrocatalítico na oxidação de álcool benzílico, usado como molécula modelo, presente na água residual de petróleo (detectado por CG-MS no capítulo III), simultaneamente à redução de CO_2 dissolvido e a quantificação dos produtos gerados. Para isto foi empregado como fotoânodo direcionador de elétrons o semiconductor de junção n-n $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ e como cátodo condutor já otimizado neste trabalho GDL- Cu_2O .

6.3 Parte Experimental

6.3.1. Confecção dos semicondutores empregados

6.3.1.1 Confecção do eletrodo de NtTiO_2

O eletrodo de nanotubos de TiO_2 foi preparado de acordo com o mesmo método descrito no item 3.3.1.2 desta tese.

6.3.1.2 Confecção do eletrodo de NtTiO_2 decorado com ZrO_2

O eletrodo de NtTiO_2 preparado com descrito no item 3.3.1.2 com 3,5 cm de diâmetro foi decorado com ZrO_2 utilizando o método de impregnação química úmida adaptada de Li e colaboradores (183). Para isto, o eletrodo de NtTiO_2 foi imerso em uma solução de ZrCl_4 (Sigma-Aldrich) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ com pH ajustado a 10 com solução de NH_4OH , formando então o precipitado Zr(OH)_4 . Após 2 h de reação, o eletrodo foi lavado com água Milli-Q, seco em forno (Solab, modelo SL-100) a 105°C durante 1 h e calcinado a 450°C por 2 h, resultando no semiconductor $\text{NtTiO}_2/\text{ZrO}_2$.

6.3.1.3 Confecção do eletrodo de GDL decorado com Cu_2O

O eletrodo de difusão de gás decorado com Cu_2O (GDL- Cu_2O) foi preparado de acordo com o mesmo método descrito no item 5.3.1.3 desta tese empregando 60 s de deposição de Cu_2O .

6.3.2 Caracterização dos eletrodos confeccionados

O semicondutor $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ foi caracterizado de acordo com a morfologia, características técnicas estruturais e em relação ao seu comportamento sob a ação de luz. Imagens de MEV-FEG foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura de alta resolução com fonte de elétrons por emissão de campo, da marca Zeiss, modelo Supra 35, acoplado a medida de espectrometria de energia dispersiva de Raios-x (EDX). Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET) foram realizadas em um equipamento CM Super Twin 200 (Philips/FEI, Eindhoven, The Netherlands) operando a 200kV. Para o MET os eletrodos foram superficialmente raspados, o pó foi disperso em álcool isopropílico em ultrassom e então, suportados em uma grade de cobre. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi realizada utilizando um analisador ESCA+ (*Scienta Omicron Nanotechnology*). As energias de ligações (BE) $\text{Cu}2p_3$ foram registradas usando $\text{AlK}\alpha$ (1486.6eV) como fonte de excitação com energia de 23,5 eV. As posições de pico do espectro de XPS espectros são referenciadas ao C1s a 284,80 eV. Difrátogramas de raios-X foram registrados em um Siemens modelo D500 variando de 10 a 80° com velocidade de 0,5° s⁻¹. As medidas de reflectância difusa utilizadas para os cálculos de *band gap* foram realizadas em um espectrômetro UV/Vis/NIR (Jasco V-570 PerkinElmer Lambda 1050). As medidas de fotocorrente vrs. potencial para o eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-CuO}$ foram realizadas por voltametria linear in solução de Na_2SO_3 1,0 mol L⁻¹ usando velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ em um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT 302N irradiado com lâmpada de xenônio de 300 W (ORIEL).

6.3.3 Redução de CO₂ simultaneamente à oxidação de álcool benzílico

Os experimentos de redução de CO₂ realizados de forma simultânea a oxidação do álcool benzílico foram realizados no reator com mesma configuração que empregado na oxidação da água simultaneamente a redução de CO₂ por fotocatalise descrito no item 5.3.7 do capítulo anterior. Os estudos foram realizados com circulação a partir de reservatório externo em ambos os compartimentos, com 100 mL em cada um deles. O eletrólito de suporte empregado no compartimento anódico foi Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ com concentrações de álcool benzílico variando de 10,0 a 1,00 mmol L⁻¹ e no compartimento catódico KHCO_3 0,1 mol L⁻¹ com CO₂ borbulhado durante 1h antes de iniciar a reação para saturação do meio e ainda ao longo de todo o tempo de reação. A fonte de iluminação empregada foi de irradiação UV-Vis a partir de lâmpada de Hg sem

bulbo de 125 W e os potenciais estudados foram 1,0 e 1,5 V. Foram retiradas alíquotas de ambos os compartimentos após 30, 60, 120 e 180 min de reação.

6.3.4 Quantificação dos produtos formados por redução de CO₂ e degradação de álcool benzílico

Os possíveis produtos analisados a partir da redução de CO₂ foram analisados de acordo com a metodologia descrita no item 3.3.4. A degradação do álcool benzílico foi realizada em cromatógrafo gasoso com detector de chamas (CG-FID) modelo CG-2010 Shimadzu empregando a técnica de micro extração em fase sólida (SPME). O preparo da amostra consistiu no aquecimento de uma alíquota de 0,5 mL da solução a ser analisada em um recipiente de 1,5 mL devidamente fechado em um banho da marca Solab modelo SL150 durante 5 min a 70 °C. Em seguida a fibra (75 µm Carboxen/PDMS, marca SUPELCO) foi exposta aos vapores presentes no vaio por 5 min. Após o tempo de adsorção, a fibra foi recolhida e injetada no cromatógrafo gasoso. A coluna utilizada foi uma Stabilvax da marca Restec, com 30 m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 25 µm de espessura de filme, o gás de arraste foi nitrogênio e o fluxo de 2,80 mL min⁻¹. A rampa de aquecimento para a análise inicia em 65 °C, com aquecimento de 50 °C min⁻¹ até 220 °C, mantendo está temperatura por 5 min. A partir deste método foi possível realizar a quantificação de álcool benzílico com região linear entre 0,001 mmol L⁻¹ e 10,0 mmol L⁻¹.

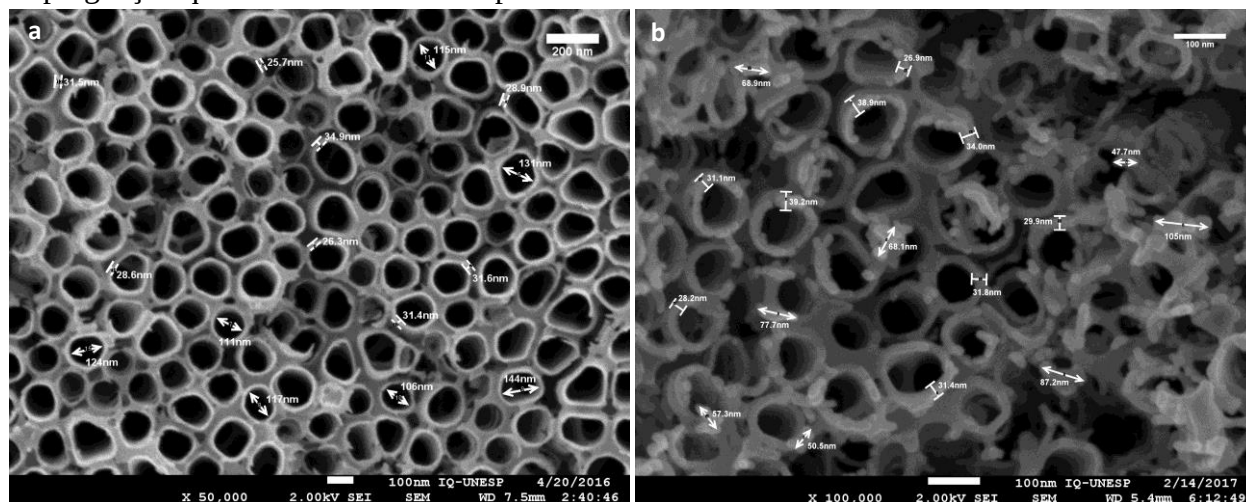
6.4 Resultados e Discussão

6.4.1 Caracterização do eletrodo de NtTiO₂-ZrO₂

A Figura 52 apresenta as imagens de MEV-FEG da vista superior do eletrodo de nanotubos de TiO₂ antes e após a modificação com o óxido de zircônio. O eletrodo de nanotubos de TiO₂ bem organizados e alinhados são crescidos perpendicularmente sobre o substrato de Ti a partir da anodização da mesma seguida da calcinação a 450°C (Figura 52a). Os nanotubos bem distribuídos apresentaram espessura de parede média em torno de 33 nm e diâmetro interno de tubo médio em torno de 120 nm. Após a deposição de ZrO₂ por impregnação química úmida durante 2 h (Figura 52b) houve a formação de aglomerados de nanopartículas com tamanho médio de 76 nm. Estes aglomerados foram formados preferencialmente ao redor das paredes dos nanotubos. Períodos

maiores que 2 h de deposição levariam a uma maior aglomeração do ZrO_2 sobre os nanotubos, com consequente diminuição da fotoatividade do TiO_2 , por isso foram descartados.

Figura 52. MEV-FEG imagens do eletrodo de nanotubo de TiO_2 a) antes e b) depois da impregnação química úmida das nanopartículas de ZrO_2 .

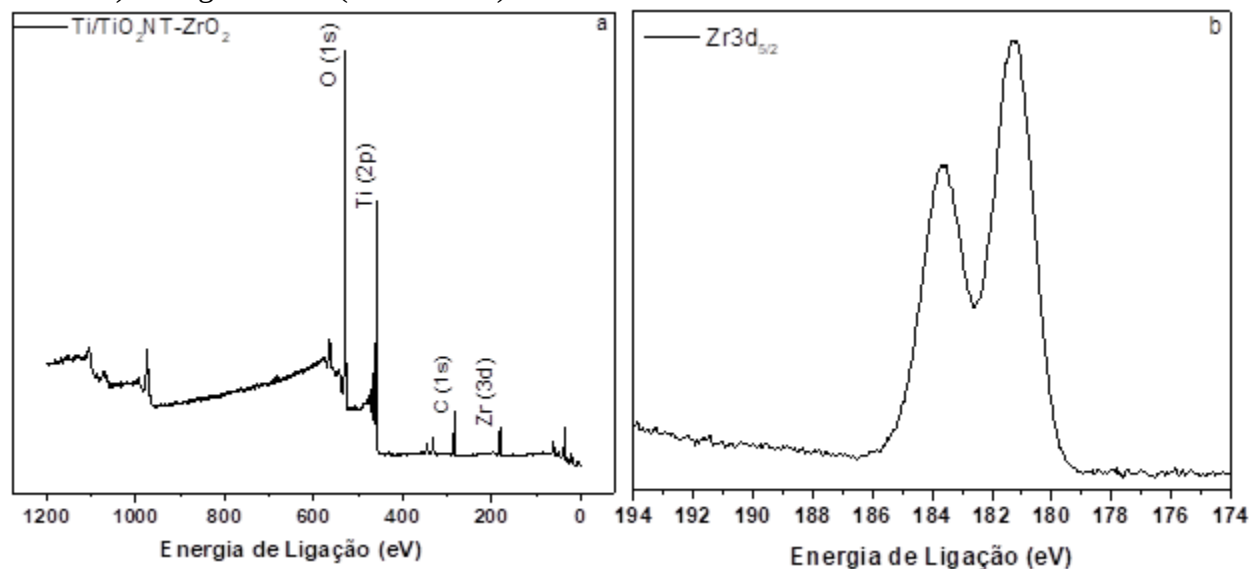


Fonte: Adaptado de Perini et al. (184)

A Figura 53 mostra a presença de ZrO_2 sobre os nanotubos de TiO_2 conforme análise de XPS do eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$. A Figura 53a mostra a presença das transições Zr 3d, C 1s, Ti 2p e O 1s presentes na superfície do eletrodo. A análise da região específica do Zr (Figura 53b) mostrou a presença de ZrO_2 no semiconductor por meio dos picos duplos em 181.3 e 183.6 eV refletindo as transições Zr 3d_{5/2} e Zr 3d_{3/2} do ZrO_2 (185), confirmando assim a presença de ZrO_2 sobre a superfície dos nanotubos de TiO_2 .

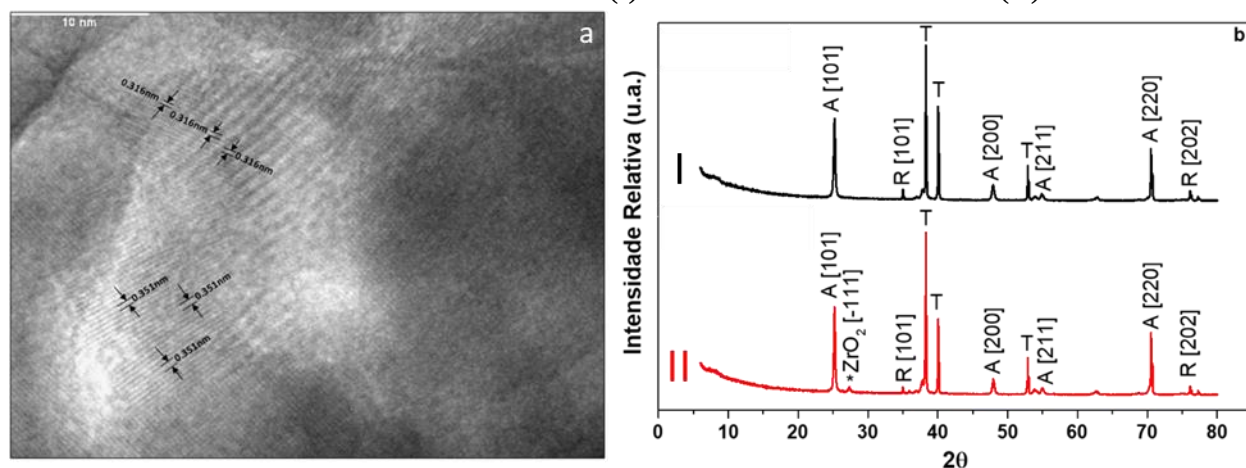
Análises de MET de alta resolução e de DRX do eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ estão apresentadas na Figura 54. A imagem de MET (Figura 54a) mostra dois planos cristalinos na mesma imagem, com distância interplanar de 3,2 Å, relativa ao plano (-111) do ZrO_2 , corroborando com o mesmo plano identificado no DRX do semiconductor (Figura 54b). Outro plano cristalino é identificado com distância de 3,5 Å relativo ao plano (101) que corresponde a fase anatase do TiO_2 , que é a fase identificada em maior intensidade no DRX (Figura 54b).

Figura 53. Espectro de XPS a) do eletrodo de nanotubos de TiO_2 decorado com nanopartículas de ZrO_2 e b) da região de Zr ($3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$).



Fonte: Adaptado de Perini et al. (184)

Figura 54. a) Imagem de MET de alta resolução do eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ e b) difratogramas de DRX do eletrodo de NtTiO_2 (I) e do eletrodo $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ (II)



Fonte: Adaptado de Perini et al. (184)

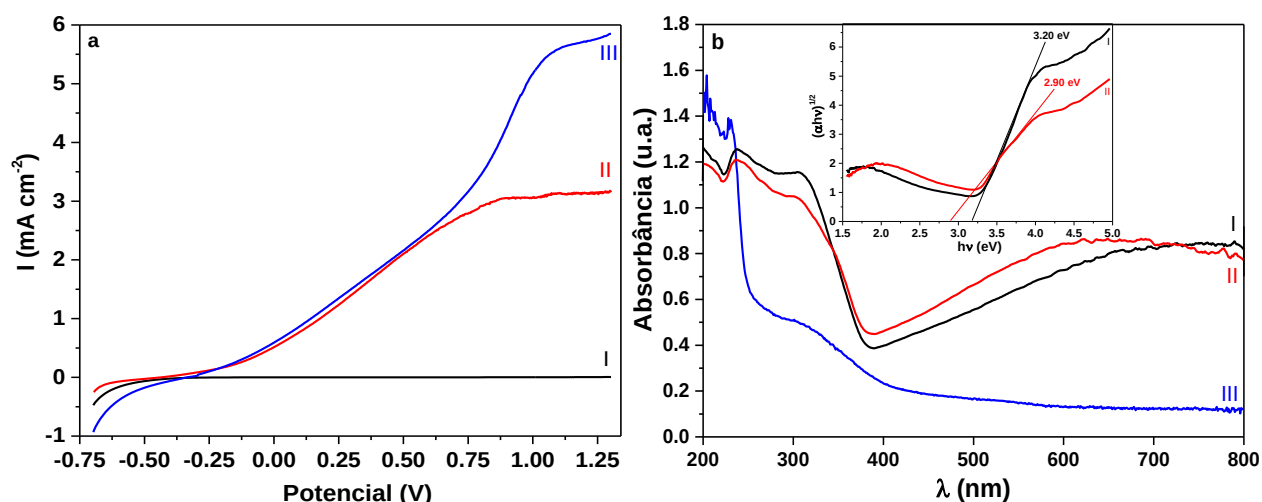
Os dados obtidos a partir de MET estão em concordância com os resultados de DRX, que foram realizados para o eletrodo de nanotubos de TiO_2 antes (Figura 54b, I) e após (Figura 54b, II) a modificação com ZrO_2 . A análise dos difratogramas foram realizadas utilizando a base de dados CrystMet e foi possível identificar os picos $2\theta = 25.5^\circ$, 48.2° , 54.2° , 55.2° e 70.5° relativos a fase anatase do TiO_2 . Dois pequenos picos foram identificados como sendo da fase rutila do TiO_2

($2\theta = 35.8^\circ$ e 75.9°) e, foi possível identificar picos relativos ao titânio metálico usado como substrato ($2\theta = 38.6^\circ$ e 40.0°). No difratograma realizado com o material após a impregnação com ZrO_2 é possível identificar o pico em $2\theta = 28^\circ$, relativo ao plano (-111) da fase zircônio monoclinico, em concordância com o observado na análise de MET.

Curvas de fotocorrente vs potencial foram obtidos para o semiconductor $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ no escuro (curva I), em presença de luz UV-Vis (curva III) e, em comparação ao NtTiO_2 (curva II) também em presença de UV-Vis em meio de Na_2SO_4 e com velocidade de 10 mV s^{-1} (Figura 55a) A Figura 55b apresenta a absorção de luz nos comprimentos entre 200 e 800 nm para ambos os materiais, e o cálculo da energia de banda proibida dos dois semicondutores.

A curva I da Figura 55a não mostra geração de fotocorrente. Por outro lado, a incidência de luz UV-Vis sob o eletrodo de NtTiO_2 (curva II) gera pares de e^- / h^+ na superfície do eletrodo e uma fotocorrente anódica é formada a partir de -0,4 V. Esta corrente é gerada a partir da oxidação da água e da geração de radicais hidroxila que são reduzidos no contra eletrodo por meio dos elétrons fotogerados (21).

Figura 55. a) Curva de fotocorrente vs. potencial para o eletrodo de de NtTiO_2 com (II) e sem (I) a incidência de luz e para o eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ sob a aplicação de luz (III) em meio de sulfato de sódio e b) espectro de absorbância da região UV-Vis dos semicondutores ZrO_2 (III), NtTiO_2 (I) e $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ (II) com insert do cálculo de Kubelka-Munk para a energia de *band gap* do NtTiO_2 (I) e do $\text{NtTiO}_2/\text{ZrO}_2$ (II).



Fonte: Adaptado de Perini et al. (184)

O eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ também não apresentou corrente sem a ação de luz (curva não apresentada), mas apresenta um potencial de *flat band* semelhante ao do eletrodo de NtTiO_2 mas, uma corrente 87% maior em torno de 1,0 V (curva III). Isto pode ser explicado pelo fato das nanopartículas de ZrO_2 agirem como eficientes trapeadores de elétrons, minimizando a recombinação dos pares e^-/h^+ e indicando uma diminuição na energia de *band gap* do material formado pela deposição de ZrO_2 na superfície do NtTiO_2 . Isto mostra que o eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ auxilia enormemente a separação de cargas no fotoânodo e seria um bom eletrodo para ser empregado como fotoânodo direcionador de elétrons na oxidação de compostos orgânicos.

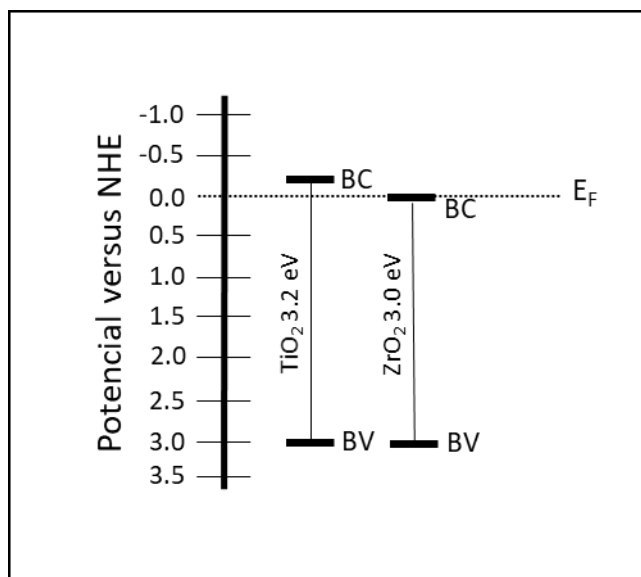
As propriedades óticas dos semicondutores NtTiO_2 , $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ e ZrO_2 em pó foram analisadas por meio de espectros de absorção (Figura 55b). O espectro de absorção do ZrO_2 em pó exibiu transparência na região do visível (curva III), ou seja, o material apresenta absorção apenas na região de comprimento de onda < 380 nm, sendo a absorção realmente alta apenas em comprimento de onda menor que 250 nm. No entanto, o eletrodo NtTiO_2 (curva I) apresenta um aumento de absorção na região entre 250 e 400 nm, assim como, a cima de 400 nm, em comparação com o ZrO_2 em pó. Este aumento é um pouco mais pronunciado quando o ZrO_2 é inserido na superfície do eletrodo de NtTiO_2 (curva II).

O comportamento observado a partir do espectro de absorção dos materiais indica que a adição de ZrO_2 a superfície de NtTiO_2 pode alterar a energia de *band gap*, como já havia sido proposto analisando os dados de fotocorrente do material. Por este motivo, o *band gap* de ambos os materiais foi calculado da mesma forma que discutido na sessão 3.4.1.1 desta tese. O valor de *band gap* obtido para o eletrodo de NtTiO_2 e o eletrodo $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ estão apresentados no *insert* da Figura 55b. O *band gap* do eletrodo de NtTiO_2 foi de 3,2 eV, valor tipicamente relatado na literatura como já discutido anteriormente, enquanto que o *band gap* do eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ foi de 2,9 eV. O semicondutor de ZrO_2 tem um *band gap* típico de 5,0 eV (181), embora já tenha sido reportado na literatura que este valores podem variar e atingir 3,0 eV, dependendo do tamanho do óxido empregado (186).

A Figura 56 mostra a comparação entre as bandas de valência e as bandas de condução dos semicondutores de NtTiO_2 com energia de banda proibida de 3,2 eV e o semicondutor ZrO_2 com energia de banda proibida de 3,0 eV (186), baseado em dados da literatura (187). Nesta configuração os elétrons fotoexcitados do eletrodo de NtTiO_2 podem migrar para a banda de condução do semicondutor ZrO_2 , pois a banda de condução deste possui uma menor energia. Esta

transferência de elétrons pode explicar a maior fotocorrente gerada e a diminuição na energia de banda proibida do eletrodo de NtTiO₂-ZrO₂.

Figura 56. Representação das energias da banda de valência e a banda de condução dos semicondutores NtTiO₂ e ZrO₂.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

6.4.2 Oxidação de álcool benzílico e redução de CO₂ utilizando eletrodo de NtTiO₂-ZrO₂ e GDL-Cu₂O

A redução de CO₂ foi realizada de forma concomitante a oxidação do álcool benzílico, utilizando-se o eletrodo de GDL-Cu₂O como cátodo e os eletrodos de NtTiO₂ e NtTiO₂-ZrO₂ empregados como fotoânodos. Os parâmetros pH dos eletrólitos de suporte, potencial aplicado e concentração do álcool benzílico foram otimizados a partir de alíquotas retiradas após 30, 60, 90 e 120 min de catálise. Os resultados obtidos na degradação do álcool benzílico e os produtos metanol e etanol, em todas as condições estudadas empregando o eletrodo de NtTiO₂ como ânodo e GDL-Cu₂O como cátodo, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Metanol e etanol gerados por redução de CO₂ em GDL-Cu₂O concomitante a degradação de álcool benzílico empregando o fotoânodo NtTiO₂ em diferentes condições experimentais utilizando a técnica de fotoeletrocatalise.

Eletrodos	Potencial, concentração e pH	Tempo (min)	Metanol (mmol L⁻¹)	Etanol (mmol L⁻¹)	Álcool Benzílico (% degradação)
NtTiO ₂ e GDL/Cu ₂ O	1,0 V, 10mmol L ⁻¹ e pH 7 cátodo e ânodo	30	-	-	0,00
		60	0,03	-	0,00
		120	0,06	-	0,00
		180	0,10	0,06	0,00
NtTiO ₂ e GDL/Cu ₂ O	1,5 V, 10mmol L ⁻¹ e pH 7 cátodo e ânodo	30	0,01	-	0,00
		60	0,01	-	3,70
		120	0,05	-	11,9
		180	0,14	0,13	19,1
NtTiO ₂ e GDL/Cu ₂ O	1,5 V, 10mmol L ⁻¹ , cátodo pH 7 e ânodo pH 12	30	-	-	0,00
		60	-	-	6,06
		120	-	-	10,4
		180	-	-	22,2
NtTiO ₂ e GDL/Cu ₂ O	1,5 V, 10mmol L ⁻¹ , cátodo pH 9 e ânodo pH 4	30	0,12	-	14,3
		60	0,13	0,00	15,4
		120	0,17	0,01	15,9
		180	0,37	0,02	16,6
NtTiO ₂ e GDL/Cu ₂ O	1,5 V, 5 mmol L ⁻¹ e pH 7 cátodo e ânodo	30	0,11	-	13,9
		60	0,16	-	31,5
		120	0,69	0,09	35,7
		180	1,62	0,11	37,9

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A primeira condição analisada foi o potencial aplicado ao eletrodo de NtTiO₂, iniciando com o potencial de 1,0 V, com o qual não foi observada a degradação do composto orgânico

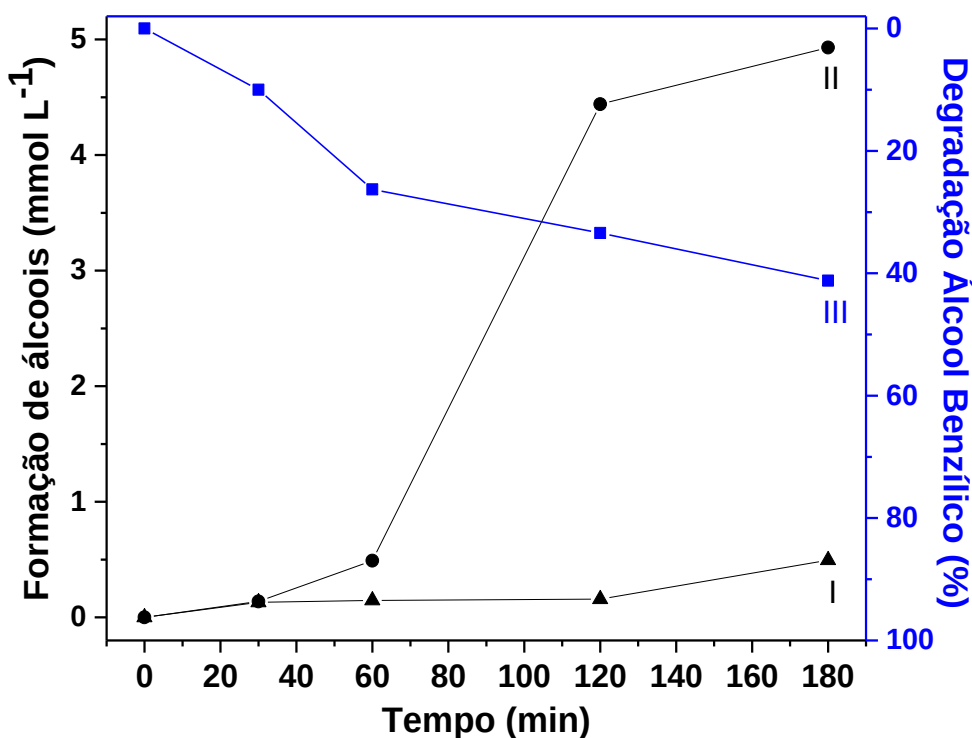
modelo álcool benzílico, e observou-se a formação de pequenas concentrações apenas de metanol no lado catódico do reator híbrido. Na fotoeletrocatalise o potencial age minimizando a recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados (188), por isso, passamos a avaliar o potencial de 1,5 V uma vez que a indução da separação dos pares fotogerados seria maior. Após esta mudança de potencial para 1,5 V obteve-se 26,8% de degradação do álcool benzílico e formação dos produtos metanol ($0,14 \text{ mmol L}^{-1}$) e etanol ($0,13 \text{ mmol L}^{-1}$).

Estes resultados iniciais mostraram que seria possível degradar o composto orgânico álcool benzílico, componente presente na água residual de petróleo e que apresentou resistência a degradação mesmo empregando diferentes técnicas, ao mesmo tempo em que realiza-se a redução de CO_2 em um segundo compartimento. A oxidação do álcool benzílico pode ocorrer da mesma forma que a oxidação da água, por meio da reação direta com as lacunas geradas na superfície do eletrodo NtTiO_2 a partir excitação dos elétrons à banda de valência (33,154,155), ou então, por meio da oxidação indireta, que consiste na reação do composto orgânico com os radicais $\cdot\text{OH}$ gerados a partir da oxidação da água, radicais estes que são bons agentes oxidantes (189,190). Em ambos os casos, a oxidação irá gerar os prótons que atravessam a membrana de Nafion® e reagem com os radicais $\text{CO}_2^{\cdot-}$ reduzidos na superfície do cátodo (79,149) pelos elétrons que foram fotoexcitados na superfície do NtTiO_2 e transferidos ao GDL- Cu_2O por meio do circuito elétrico externo, gerando os produtos metanol e etanol.

No capítulo II foi estudado a redução de CO_2 concomitantemente a oxidação da água empregando a técnica de fotocatalise. No sistema empregado naquele caso, a transferência dos prótons gerados era favorecida graças a diferença de pH dos dois compartimentos, já que o cátodo atingia pH neutro após saturação com CO_2 e o ânodo apresentava um pH extremamente básico. Por este motivo, após encontrar o potencial aplicado ao eletrodo de NtTiO_2 capaz de oxidar o composto orgânico de interesse, foi analisada a influência da variação de pH (Tabela 5). Entretanto, não foi observado a geração de maiores concentrações de metanol e etanol com a variação de pH, ou ainda, uma maior degradação do álcool benzílico. De acordo com a base de dados SciFinder, o ponto isoelétrico do álcool benzílico seria em torno de pH 14,4, ou seja, independente do pH utilizado, o álcool benzílico apresenta sempre a mesma estrutura, por isso, dificilmente a variação de pH influenciaria a degradação deste composto, a não ser pelo fato de haver menos radicais hidroxila em pH ácido.

A influência da concentração de álcool benzílico no meio reacional foi avaliada estudando as concentrações $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$ e $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$. Os resultados obtidos utilizando a concentração de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ apresentou maior degradação de álcool benzílico e maior geração de metanol e etanol, todas com pH em torno de 7 (sem ajustes em ambas as soluções) e potencial de 1,5 V sobre o eletrodo de NtTiO_2 (Figura 57). Nestas condições a formação de metanol e etanol atingiram $4,93 \text{ mmol L}^{-1}$ e $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente e 41,2% de degradação de álcool benzílico.

Figura 57. Concentração de metanol e etanol formados sobre a superfície do cátodo GDL- Cu_2O durante 180 min de fotoeletrocatalise concomitantemente a degradação do álcool benzílico $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ empregando o fotoânodo NtTiO_2 aplicando o potencial de 1,5 V, luz UV-Vis e com ambos os eletrólitos de suporte em pH 7.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A literatura reporta um melhor rendimento da técnica de fotoeletrocatalise em soluções com menores concentrações de analito para oxidação, já que altas concentrações desencadeiam diminuição na taxa de velocidade de degradação (2,18,166,191). Este comportamento pode ocorrer por inúmeras razões, como: i) devido a diminuição da transparência da soluções com o aumento

da concentração do analito, limitando a incidência de luz na superfície do eletrodo (166), ii) um aumento na concentração das espécies na superfície do eletrodo pode fazer com que haja um aumento da barreira de ativação para a difusão (157), iii) devido a uma acumulação de intermediários de oxidação na superfície do eletrodo (18), iv) a quantidade de sítios ativos pode não ser suficiente para a quantidade de analito, fazendo com que a reação demore mais tempo para atingir a mesma taxa de mineralização do que em soluções mais diluídas (2), dentre outros fatores.

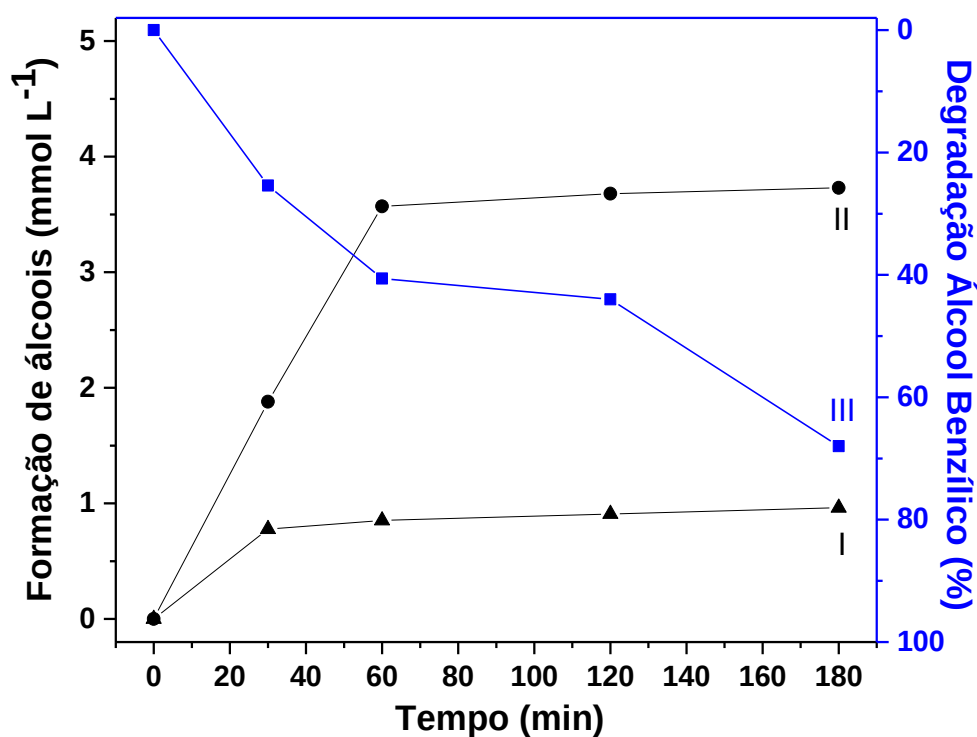
Uma vez que as melhores condições de degradação do álcool benzílico foram otimizadas para o fotoânodo de NtTiO_2 e para o cátodo GDL- Cu_2O , o fotoânodo $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ foi empregado para comparação nas mesmas condições experimentais utilizando também o cátodo GDL- Cu_2O . A Figura 58 mostra os resultados obtidos na oxidação do álcool benzílico sobre $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ e na geração de metanol e etanol a partir da redução concomitante de CO_2 sobre GDL- Cu_2O em $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de álcool benzílico aplicando o potencial de 1,5 V, luz UV-Vis e com ambos os eletrólitos de suporte em pH 7 durante 3 h.

O eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ apresentou 68,0 % degradação do álcool benzílico, praticamente 27% a mais do que o degradado empregando o eletrodo NtTiO_2 nas mesmas condições experimentais. O eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ apresentou uma maior fotocorrente e uma menor energia de banda proibida quando comparado ao eletrodo de NtTiO_2 , por este motivo, o eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ apresenta maior separação dos pares e^-/h^+ , gerando uma maior degradação do álcool benzílico e consequentemente uma maior redução do CO_2 a partir dos elétrons fotogerados e dos prótons provenientes da oxidação do composto orgânico e/ou da água.

A geração de produtos a partir da redução de CO_2 na superfície do eletrodo GDL- Cu_2O chegou a concentração de $3,75 \text{ mmol L}^{-1}$ de metanol e $0,96 \text{ mmol L}^{-1}$ de etanol utilizando o fotoânodo $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ (Figura 58). Apesar da concentração de metanol ter atingindo o valor de $4,93 \text{ mmol L}^{-1}$ empregando o fotânodo NtTiO_2 , uma concentração 24% maior do que o atingido empregando o fotânodo $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$, a concentração de etanol gerada foi praticamente o dobro utilizando o $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ ($0,96 \text{ mmol L}^{-1}$) do que empregando o NtTiO_2 ($0,50 \text{ mmol L}^{-1}$). A geração de metanol a partir de CO_2 necessita apenas de 6 elétrons para ocorrer, enquanto que a geração de etanol a partir do CO_2 necessita de 12 elétrons (68,192,193), por isso a produção de metanol a partir da redução de CO_2 é reportada com maior frequência (36,47,55,60,194–196). A literatura reporta ainda que a geração de etanol ocorre a partir da quebra do metanol em radicais $\text{OH}\cdot$ e $\text{CH}_3\cdot$ (9,68,71,197), sendo então, a geração de etanol uma segunda etapa na redução de

CO₂, onde a primeira etapa seria a geração de metanol. Por isso, podemos afirmar que utilizando o fotoânodo NtTiO₂-ZrO₂ é possível gerar uma maior quantidade de elétrons e de prótons que são transferidos ao compartimento catódico e onde participam da redução de CO₂ e geração de produtos.

Figura 58. Concentração de metanol e etanol formados sobre a superfície do cátodo GDL-Cu₂O durante 180 min de fotoeletrocatalise concomitantemente a degradação do álcool benzílico 1,0 mmol L⁻¹ empregando o fotoânodo NtTiO₂-ZrO₂, aplicando o potencial de 1,5 V, luz UV-Vis e com ambos os eletrólitos de suporte em pH 7.



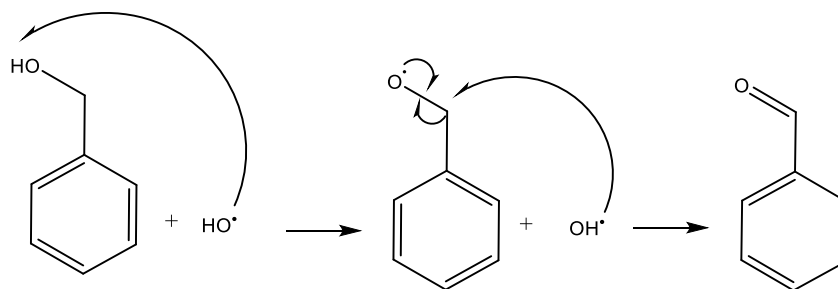
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A oxidação do álcool benzílico e a redução do CO₂ utilizando os eletrodos NtTiO₂-ZrO₂ e GDL-Cu₂O foi realizada nas mesmas condições otimizadas (pH em torno de 7 e 1,0 mmol L⁻¹ de álcool benzílico) empregando a técnica de fotocatalise, no intuito de observar a contribuição da aplicação do potencial na reação. Após 3h de reação de oxidação de álcool benzílico e de redução de CO₂ não foi observada a redução na concentração do álcool benzílico e, foi observada a formação de apenas 1,5 mmol L⁻¹ de metanol e 0,11 mmol L⁻¹ de etanol, produtos estes formados

provavelmente a partir dos prótons gerados pela oxidação da água. Podemos afirmar a partir destes resultados que a aplicação de potencial juntamente a ação de luz é essencial para o funcionamento do sistema. A reação empregando apenas a técnica de eletrocatalise foi iniciada para comparação, mas não houve formação de corrente mínima para que o estudo pudesse ser realizado.

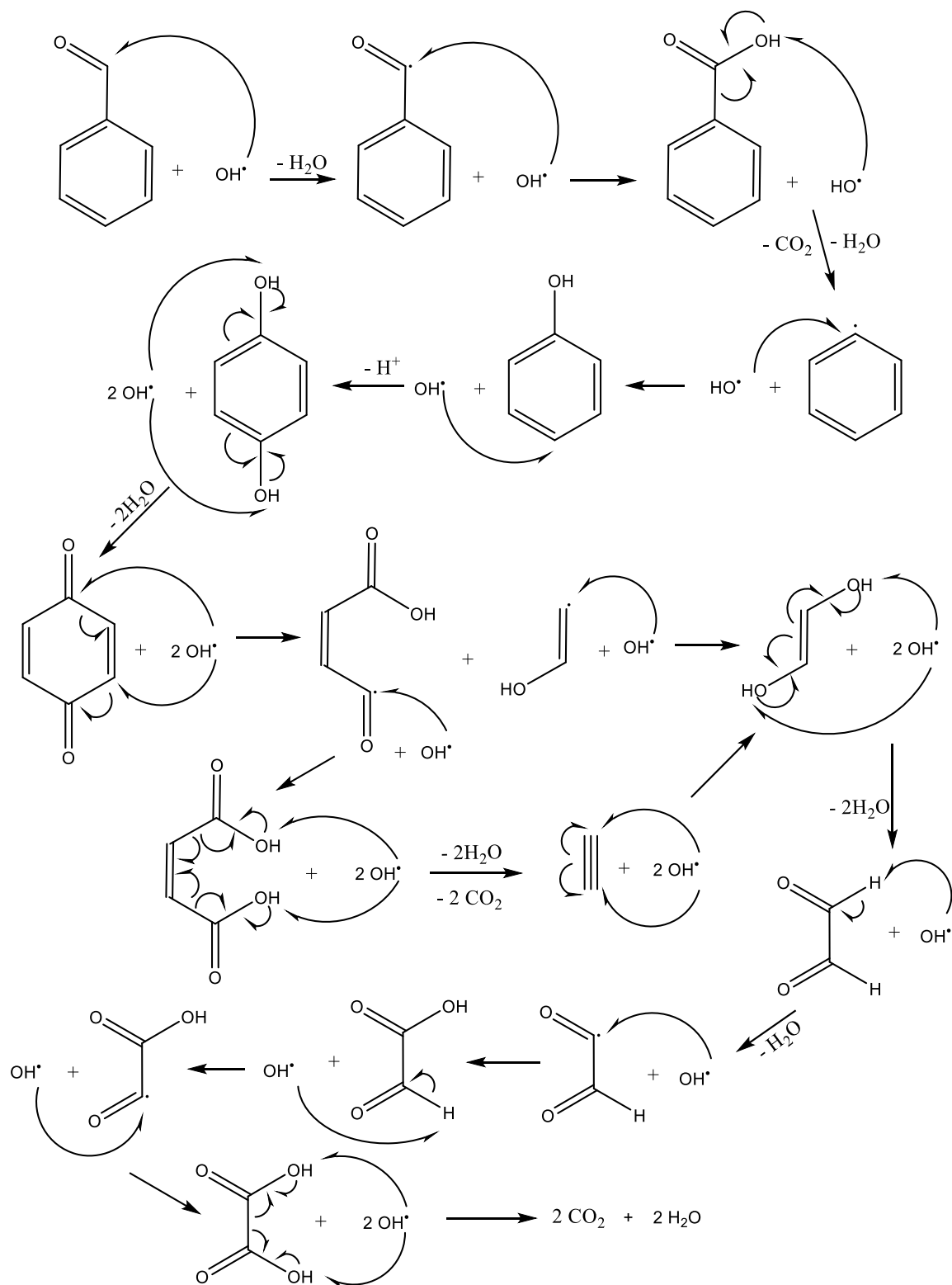
A oxidação do álcool benzílico pode ocorrer por diversas etapas. Ramacharyulu *et al.* (198), afirmam em seu recente trabalho que a oxidação fotocatalítica de álcool benzílico empregando semicondutores compósitos de MgO/C₃N₄ leva a formação de benzaldeído. Galvanin e colaboradores (199) discutiram as diferentes vias de oxidação do álcool benzílico, gerando como produto benzaldeído ou tolueno, dependendo da via de reação. Levando em consideração que o álcool benzílico e o benzaldeído eram compostos presentes na água de petróleo e o tolueno não foi identificado (Tabela 3), assumiremos que neste trabalho que a oxidação do álcool benzílico ocorre por meio da via de geração do benzaldeído, de acordo com o Mecanismo 2.

Mecanismo 2. Mecanismo de reação de formação de benzaldeído a partir do álcool benzílico.



Uma vez que foi também observado a oxidação do benzaldeído no estudo realizado no capítulo III (Tabela 3), é possível acreditar que neste caso também o benzaldeído sofreu oxidação, atingindo provavelmente a completa mineralização (28), uma vez que não foram identificados produtos intermediários que poderiam ser formados como benzeno, fenol ou ácido benzóico (200). A oxidação do benzaldeído até a completa mineralização ocorre possivelmente de acordo com o Mecanismo 3.

Mecanismo 3. Representação do esquema de oxidação fotoeletrocatalítica de benzaldeído sobre eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$.



6.5 Considerações Finais

A modificação da superfície do eletrodo de NtTiO₂ com as nanopartículas de ZrO₂ ocasionou uma melhora nas características fotocatalíticas dos nanotubos de TiO₂, gerando uma corrente maior quando submetido a luz UV-Vis, o que significa que mais pares e⁻/h⁺ são formados na superfície dos NtTiO₂ modificada com ZrO₂, e gerando uma pequena diminuição na energia de *band gap* deste material, ou seja, a energia que o elétrons precisa absorver para ser excitado à banda de condução é menor do que no eletrodo de NtTiO₂, mas ainda é grande o suficiente para que não haja a rápida recombinação entre o elétrons e a lacuna formados.

Essa melhora nas características fotoativas do material fez com que ele apresentasse um melhor desempenho em relação a oxidação do álcool benzílico, que foi utilizado neste capítulo como molécula modelo para representar a água residual de petróleo. A oxidação do álcool benzílico atingiu cerca de 41% utilizando o eletrodo de NtTiO₂, mas empregando o eletrodo de NtTiO₂-ZrO₂ a oxidação passou a ser de 68% nas mesmas condições reacionais.

A redução do CO₂ neste estudo dependia também da performance do fotoânodo, uma vez que os elétrons gerados na superfície deste semicondutor seriam transferidos ao cátodo, o eletrodo de GDL-Cu₂O, no qual os elétrons seriam utilizados para reduzir o CO₂, e os prótons gerados a partir da oxidação da água e/ou da oxidação do álcool benzílico passariam ao compartimento catódico por meio da membrana trocadora de prótons, reagindo com o radical •CO₂⁻ e gerando os produtos metanol e etanol identificados neste trabalho. E, assim como ocorreu na oxidação, os resultados de redução de CO₂ também foram melhores empregando o eletrodo de NtTiO₂-ZrO₂, que apesar de gerar uma quantidade um pouco menor de metanol (3,75 mmol L⁻¹) do que empregando o eletrodo de NtTiO₂ (4,93 mmol L⁻¹), gerou praticamente o dobro de etanol (0,96 mmol L⁻¹) em relação ao formado empregado o NtTiO₂ (0,50 mmol L⁻¹).

Os resultados apresentados aqui mostram que é possível gerar a oxidação de um composto orgânico até a sua mineralização (formação de CO₂ e H₂O) ao mesmo tempo que o CO₂ é reduzido gerando metanol e etanol. Em outras palavras, é possível oxidar contaminantes orgânicos e gerar como produto combustíveis de alto valor agregado.

7 CONCLUSÕES

No primeiro capítulo desta tese foi estudado a melhor estrutura do semicondutor para realizar a redução de CO_2 a partir do eletrodo $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$ e do eletrodo nanoestruturado $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$. A redução de CO_2 foi capaz de gerar $0,32 \text{ mmol L}^{-1}$ de metanol com 97% de seletividade empregando o semicondutor $\text{Ti/TiO}_2\text{-CuO}$. Porém, concentrações maiores de metanol só foram obtidas empregando o semicondutor $\text{NtTiO}_2\text{-NsCuO}$ após a inserção de trapeadores de lacunas e radicais hidroxila ao eletrólito de suporte. Assim, concluímos que ainda que o semicondutor de junção p-n nanoestruturado apresente uma maior fotocorrente para a redução do CO_2 , que tenha maior número de portadores de carga e que apresente um menor *band gap*, o semicondutor de junção p-n nanoestruturado seria capaz além de reduzir o CO_2 , também de oxidar os produtos formados, principalmente o metanol que a literatura apresenta como um bom trapeador de lacunas. Por isso, passou-se a objetivar outro modelo de reator onde as duas reações de oxidação e redução pudessem ser realizadas sem que houve oxidação dos produtos obtidos. Este modelo de reator foi estudado no capítulo II.

O capítulo II mostrou a otimização da célula completa de dois compartimentos que seria utilizada na reação fotoeletrocatalítica de redução de CO_2 concomitante a oxidação de compostos orgânicos. Para isso, primeiramente foi realizada a otimização de cada uma das reações separadamente, assim como dos eletrodos que seriam utilizados em cada um dos casos. Para a redução de CO_2 por eletrocatalise foi preparado o eletrodo de $\text{GDL-Cu}_2\text{O}$, uma vez que é sabido que o Cu_2O é um ótimo material para a redução de CO_2 , porém quando aplicado com a técnica de fotoeletrocatalise sofre fotocorrosão facilmente. Uma vez que empregando a célula completa não haveria contato deste material com luz, ele seria um ótimo candidato para ser empregado como cátodo. O eletrodo preparado com 60 s de eletrodeposição mostrou-se ativo por mais de 18 h de redução, com formação de Cu metálico em sua superfície, o que contribui para a geração dos produtos formiato e acetato. A otimização da parte anódica da célula foi realizada com o eletrodo de NtTiO_2 modificado com CuO , este eletrodo apresentou maior separação dos pares e^-/h^+ gerando uma maior oxidação da água e maior geração de H_2 , com boa estabilidade durante 24 h de fotocatalise. Após a otimização das duas reações separadamente, ambas foram unidas em um mesmo reator de dois compartimentos e empregando a técnica de fotocatalise, sem a aplicação de potencial. O eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-CuO}$ foi empregado como um direcionador de elétrons e estes foram transferidos ao $\text{GDL-Cu}_2\text{O}$ a partir de um circuito externo. Observou-se novamente a

formação de formiato, acetato e hidrogênio, porém em proporções diferentes do que foi obtido em ambas as reações separadamente. A fotocorrente da reação manteve-se estável por 24 h, mostrando a estabilidade de ambos os eletrodos preparados. A eficiência faradáica desta reação foi de 98% após 24 h. Estes resultados mostraram que seria possível oxidar um composto orgânico ao invés da água e ainda realizar a redução do CO_2 , principalmente com a aplicação de potencial juntamente a irradiação de luz.

No capítulo III foi avaliado de forma isolada a oxidação da água de petróleo empregando o eletrodo de NtTiO_2 . Observou-se que o eletrodo de NtTiO_2 era passivado pelo resíduo do petróleo após 2 h de fotoeletrocatalise, sendo necessária a limpeza da superfície do eletrodo e impossibilitando longo tempo de degradação. Devido à complexidade do resíduo foram analisadas outras técnicas capazes de degradar os compostos presentes neste efluente. A técnica que acopla a ozonização à fotoeletrocatalise foi a que apresentou o melhor resultado de degradação da maior parte dos compostos orgânicos identificados, dos elementos inorgânicos cloreto e fluoreto, das características físicas cor, turbidez e condutividade, e das características química concentração de carbono orgânico e inorgânico e DQO. Porém, a contribuição da ozonização foi mais efetiva em relação as características físicas do resíduo do que em relação a oxidação dos compostos orgânicos presentes no meio. Neste último caso, apesar de haver uma maior oxidação dos compostos empregando a ozonização fotoeletrocatalítica, alguns deles foram mais oxidados só empregando a fotoeletrocatalise do que com a união das duas técnicas. Por isso, para os estudos apresentados no último capítulo buscamos um material que pudesse melhorar as características fotocatalíticas do eletrodo de nanotubos de TiO_2 ao invés de utilizar a técnica de ozonização fotoeletrocatalítica para oxidar os compostos presentes na água de petróleo.

Após os estudos descritos anteriormente, ambas as reações foram finalmente realizadas em um mesmo reator e os resultados foram apresentados e discutidos no capítulo IV. Optou-se por realizar a oxidação de um único composto orgânico que representasse a água residual de petróleo, sendo escolhido o álcool benzílico, composto orgânico presente na água residual de petróleo e que apresentou grande resistência a degradação ainda utilizando a técnica de ozonização fotoeletrocatalítica. Os estudos foram realizados empregando o eletrodo de GDL- Cu_2O otimizado no capítulo III como cátodo, e o eletrodo de $\text{NtTiO}_2\text{-ZrO}_2$ como fotoânodo, uma vez que este material apresentou melhores características fotocatalíticas que o eletrodo de NtTiO_2 sem modificação. Com estes materiais e a aplicação de potencial de +1,5 V e luz UV-Vis durante 3 h

foi possível oxidar 68% do álcool benzílico, 27 % mais do que o obtido empregando apenas o eletrodo NtTiO_2 , além de reduzir o CO_2 a metanol ($3,75 \text{ mmol L}^{-1}$) e etanol ($0,96 \text{ mmol L}^{-1}$). O fotônodo neste caso foi empregado como direcionar de elétrons, uma vez que os elétrons gerados em sua superfície foram transferidos ao cátodo por meio do circuito externo, realizando assim, a redução de CO_2 na superfície do eletrodo $\text{GDL-Cu}_2\text{O}$. Os prótons gerados no compartimento anódico a partir da oxidação da água e/ou do álcool benzílico também são transferidos ao compartimento catódico por meio da membrana trocadora de prótons gerando os produtos quantificados neste trabalho.

Todos os capítulos estudados e discutidos nesta tese levaram a realização dos estudos apresentados no último capítulo, tornando possível realizar, até o melhor do nosso conhecimento, pela primeira vez a oxidação de um composto orgânico simultaneamente a redução de CO_2 com geração de combustíveis.

REFERÊNCIAS

- 1 Ahmadun, F.-R.; Pendashteh, A.; et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 530–551, 2009.
- 2 Alsalka, Y.; Karabet, F.; et al. Evaluation of electrochemical processes for the removal of several target aromatic hydrocarbons from petroleum contaminated water. **Journal of environmental monitoring**, v. 13, n. 3, p. 605–613, 2011.
- 3 Ramalho, A.M.Z.; Martínez-Huitle, C.A.; et al. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using a DSA-type anode at different flow rates. **Fuel**, v. 89, n. 2, p. 531–534, 2010.
- 4 Abdelwahab, O.; Amin, N.K.; et al. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2–3, p. 711–716, 2009.
- 5 Gavenas, E.; Rosendahl, K.E.; et al. CO₂-emissions from Norwegian oil and gas extraction. **Energy**, v. 90, p. 1956–1966, 2015.
- 6 Qiao, J.; Liu, Y.; et al. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. **Chemical Society reviews**, v. 43, n. 2, p. 631–75, 2014.
- 7 Olah, G.A.; Prakash, G.K.S.; et al. Anthropogenic Chemical Carbon Cycle for a Sustainable Future. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 12881–12898, 2011.
- 8 Gálvez, M.E.; Loutzenhiser, P.G.; et al. CO₂ Splitting via Two-Step Solar Thermochemical Cycles with Zn/ZnO and FeO/Fe₃O₄ Redox Reactions : Thermodynamic Analysis. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 5, p. 3544–3550, 2008.
- 9 Gattrell, M.; Gupta, N.; et al. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 594, n. 1, p. 1–19, 2006.
- 10 Momose, Y.; Sato, K.; et al. Electrochemical reduction of CO₂ at copper electrodes and its relationship to the metal surface characteristics. **Surface and Interface Analysis**, v. 34, n. 1, p. 615–618, 2002.
- 11 Varghese, O.K.; Paulose, M.; et al. High-Rate Solar Photocatalytic Conversion of CO₂ and Water Vapor to Hydrocarbon Fuels 2009. **Nano letters**, 2009.
- 12 Sato, S.; Arai, T.; et al. Selective CO₂ conversion to formate conjugated with H₂O oxidation utilizing semiconductor/complex hybrid photocatalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 39, p. 15240–3, 2011.
- 13 Roy, S.C.; Varghese, O.K.; et al. Toward Solar Fuels : Photocatalytic Hydrocarbons. v. 4, n. 3, p. 1259–1278, 2010.
- 14 Kim, W.; Frei, H. Directed Assembly of Cuprous Oxide Nanocatalyst for CO₂ Reduction Coupled to Heterobinuclear ZrOCo^{II} Light Absorber in Mesoporous Silica. **ACS Catalysis**, p. 5627–5635, 2015.
- 15 Alissandratos, A.; Kim, H.-K.K.; et al. Formate production through biocatalysis. **Bioengineered**, v. 4, n. 5, p. 348–350, 2013.

- 16 Deng, S.; Yu, G.; et al. Destabilization of oil droplets in produced water from ASP flooding. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 252, n. 2–3, p. 113–119, 2005.
- 17 Santos, I.D.; Dezotti, M.; et al. Electrochemical treatment of effluents from petroleum industry using a Ti/RuO₂ anode. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 293–299, 2013.
- 18 Santos, E.V. dos; Sena, S.F.M.; et al. Scale-up of electrochemical oxidation system for treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8466–8475, 2014.
- 19 Adams, M.; Campbell, I.; et al. Novel Photocatalytic Reactor Development for Removal of Hydrocarbons from Water. **International Journal of Photoenergy**, v. 2008, p. 1–7, 2008.
- 20 Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Evidence for the Mechanism of the Primary Stage of Photosynthesis. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 44, p. 1148–1150, 1971.
- 21 Bessegato, G.G.; Guaraldo, T.T.; et al. Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. **Electrocatalysis**, v. 6, n. 5, p. 415–441, 2015.
- 22 Bessegato, G.G.; Cardoso, J.C.; et al. Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO₂ nanotube anodes. **Catalysis Today**, 2015.
- 23 Paschoal, F.M.M.; Anderson, M.A.; et al. The photoelectrocatalytic oxidative treatment of textile wastewater containing disperse dyes. **Desalination**, v. 249, n. 3, p. 1350–1355, 2009.
- 24 Wang, X.; Zhao, H.; et al. Visible light photoelectrocatalysis with salicylic acid-modified TiO₂ nanotube array electrode for p-nitrophenol degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 547–552, 2009.
- 25 Costentin, C.; Savéant, J.-M. Theoretical and mechanistic aspects of proton-coupled electron transfer in electrochemistry. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 1, n. 1, p. 104–109, 2017.
- 26 Linsebigler, A.L.; Lu, G.; et al. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.
- 27 Li, G.; An, T.; et al. Photoelectrocatalytic decontamination of oilfield produced wastewater containing refractory organic pollutants in the presence of high concentration of chloride ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n. 2, p. 392–400, 2006.
- 28 Jaramillo-Gutiérrez, M.I.; Rivero, E.P.; et al. Photoelectrocatalytic hydrogen production from oilfield-produced wastewater in a filter-press reactor using TiO₂-based photoanodes. **Catalysis Today**, v. 266, p. 17–26, 2016.
- 29 Bessegato, G.G.; Cardoso, J.C.; et al. Combination of photoelectrocatalysis and ozonation : A novel and powerful approach applied in Acid Yellow 1 mineralization. **“Applied Catalysis B, Environmental,”** v. 180, p. 161–168, 2016.
- 30 Bessegato, G.G.; Souza, J.C. De; et al. Assessment of several advanced oxidation processes applied in the treatment of environmental concern constituents from a real hair dye wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2794–2802, 2018.
- 31 Wang, P.; Wang, S.; et al. Recent Progress on Photo-Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide Recent Progress on Photo-Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. **Particle**

Particle Systems Characterization, v. 35, n. 1700371, p. 1–25, 2018.

32 Hori, Y.; Murata, A.; et al. Formation of Hydrocarbons in the Electrochemical Reduction of Carbon-Dioxide At a Copper Electrode in Aqueous-Solution. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, v. 85, n. 8, p. 2309–2326, 1989.

33 Brito, J.F.; Silva, A.A.; et al. Evaluation of the Parameters Affecting the Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ to CH₃OH at Cu/Cu₂O Electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, n. 11, p. 5961–5973, 2014.

34 Brito, J.F.; Araújo, A.R.; et al. Photoelectrochemical reduction of CO₂ on Cu/Cu₂O films: Product distribution and pH effects. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 302–309, 2015.

35 Terunuma, Y.; Saitoh, a.; et al. Relationship between hydrocarbon production in the electrochemical reduction of CO₂ and the characteristics of the Cu electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 434, n. 1–2, p. 69–75, 1997.

36 Ohya, S.; Kaneco, S.; et al. Electrochemical reduction of CO₂ in methanol with aid of CuO and Cu₂O. **Catalysis Today**, v. 148, n. 3–4, p. 329–334, 2009.

37 Slamet; Nasution, H.W.; et al. Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method. **Catalysis Communications**, v. 6, n. 5, p. 313–319, 2005.

38 Slamet; Nasution, H.W.; et al. Effect of Copper Species in a Photocatalytic Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide over Copper-doped Titania Catalysts. **World Applied Sciences Journal**, v. 6, n. 1, p. 112–122, 2009.

39 Qin, S.; Xin, F.; et al. Photocatalytic reduction of CO₂ in methanol to methyl formate over CuO-TiO₂ composite catalysts. **Journal of colloid and interface science**, v. 356, n. 1, p. 257–61, 2011.

40 Yuan, Y.; Yu, Z.; et al. A copper (I) dye-sensitised TiO₂-based system for efficient light harvesting and photoconversion of CO₂ into hydrocarbon fuel. **Dalton Trans.**, v. 41, p. 9594–9597, 2012.

41 Zhu, C.; Lv, C.; et al. Color-tunable electroluminescence from Eu-doped TiO₂/p⁺-Si heterostructured devices: engineering of energy transfer. **Optics Express**, v. 23, n. 3, p. 2819, 2015.

42 Singhal, N.; Ali, A.; et al. Efficient approach for simultaneous CO and H₂ production via photoreduction of CO₂ with water over copper nanoparticles loaded. **“Applied Catalysis A, General,”** v. 523, p. 107–117, 2016.

43 Guaraldo, T.T.; Brito, J.F. de; et al. A New Si/TiO₂/Pt p-n Junction Semiconductor to Demonstrate Photoelectrochemical CO₂ Conversion. **Electrochimica Acta**, v. 185, p. 117–124, 2015.

44 Brito, J.F. de; Hudari, F.F.; et al. Photoelectrocatalytic performance of nanostructured p-n junction NtTiO₂/NsCuO electrode in the selective conversion of CO₂ to methanol at low bias potentials. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 24, n. November 2017, p. 81–88, 2018.

45 Brito, J.F. De; Zanoni, M.V.B. On the application of Ti/TiO₂/CuO n-p junction

semiconductor : A case study of electrolyte, temperature and potential influence on CO₂ reduction. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 264–271, 2017.

46 Li, P.; Sui, X.; et al. Worm-like InP/TiO₂ NTs heterojunction with unmatched energy band photo-enhanced electrocatalytic reduction of CO₂ to methanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, p. 25–32, 2014.

47 Zeng, G.; Qiu, J.; et al. CO₂ Reduction to Methanol on TiO₂ - Passivated GaP Photocatalysts. **ACS Catalysis**, v. 4, p. 3512–3516, 2014.

48 Li, P.; Zhang, J.; et al. The photoelectric catalytic reduction of CO₂ to methanol on CdSeTe NSs/TiO₂ NTs. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 4, p. 1070, 2014.

49 Aydin, R.; Koleli, F. Electrochemical reduction of CO₂ on a polyaniline electrode under ambient conditions and at high pressure in methanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 535, p. 107–112, 2002.

50 Spinner, N.S.; Vega, J. a.; et al. Recent progress in the electrochemical conversion and utilization of CO₂. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 1, p. 19, 2012.

51 Genovese, C.; Ampelli, C.; et al. A gas-phase electrochemical reactor for carbon dioxide reduction back to liquid fuels. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 289–294, 2013.

52 Ramesha, G.K.; Brennecke, J.F.; et al. The Origin of Catalytic Effect in the Reduction of CO₂ at Nanostructured TiO₂ Films. **ACS Catalysis**, v. 4, p. 3249–3254, 2014.

53 Meshitsuka, S.; Ichikawa, M.; et al. Electrocatalysis by metal phthalocyanines in the reduction of carbon dioxide. **J.C.S. Chem. Comm**, v. 0, n. 5, p. 158–159, 1974.

54 Sato, S.; Arai, T.; et al. Selective CO₂ conversion to formate conjugated with H₂O oxidation utilizing semiconductor/complex hybrid photocatalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 15240–15243, 2011.

55 Rajeshwar, K.; Tacconi, N.R. De; et al. Tailoring copper oxide semiconductor nanorod arrays for photoelectrochemical reduction of carbon dioxide to methanol. **ChemPhysChem**, v. 14, p. 2251–2259, 2013.

56 Ampelli, C.; Genovese, C.; et al. Electrocatalytic conversion of CO₂ to produce solar fuels in electrolyte or electrolyte-less configurations of PEC cells. **Faraday Discussions**, v. 183, p. 125–145, 2015.

57 Zhao, G.; Huang, X.; et al. Progress in the catalyst exploration for heterogeneous CO₂ reduction and utilization: a critical review. **J. Mater. Chem. A**, v. 5, n. 41, p. 21625–21649, 2017.

58 Inoue, T.; Fujishima, A.; et al. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. **Nature**, v. 277, n. 5698, p. 637–638, 1979.

59 Bockris, J.O.; WASS, J.C. ON THE PHOTOELECTROCATALYTIC REDUCTION OF CARBON DIOXIDE. **Materials Chemistry and Physics**, v. 22, p. 249–280, 1989.

60 Kaneco, S.; Katsumata, H.; et al. Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide at p-type gallium arsenide and p-type indium phosphide electrodes in methanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, n. 3, p. 227–231, 2006.

61 Wang, C.; Ma, X.; et al. Reduction of CO₂ aqueous solution by using photosensitized-TiO

2 nanotube catalysts modified by supramolecular metalloporphyrins-ruthenium (II) polypyridyl complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 364, p. 108–114, 2012.

62 Kuhl, K.P.; Cave, E.R.; et al. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 7050, 2012.

63 Li, C.W.; Kanan, M.W. CO₂ reduction at low overpotential on Cu electrodes resulting from the reduction of thick Cu₂O films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 17, p. 7231–4, 2012.

64 Liu, Y.; Zhou, H.; et al. Enhanced Photoelectrochemical Properties of Cu₂O-loaded Short TiO₂ Nanotube Array Electrode Prepared by Sonoelectrochemical Deposition. **Nano-Micro Letters**, v. 2, n. 4, p. 277–284, 2010.

65 Mor, G.K.; Varghese, O.K.; et al. p-type Cu-Ti-O nanotube arrays and their use in self-biased heterojunction photoelectrochemical diodes for hydrogen generation. **Nano Letters**, v. 8, n. 7, p. 1906–1911, 2008.

66 Dimitrijevic, N.M.; Vijayan, B.K.; et al. Role of water and carbonates in photocatalytic transformation of CO₂ to CH₄ on titania. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 11, p. 3964–71, 2011.

67 Wu, J.; Risalvato, F.G.; et al. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide I. Effects of the Electrolyte on the Selectivity and Activity with Sn Electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, n. 7, p. F353–F359, 2012.

68 Guaraldo, T.T.; Brito, J.F.; et al. A New Si/TiO₂/Pt p-n Junction Semiconductor to Demonstrate Photoelectrochemical CO₂ Conversion. **Electrochimica Acta**, v. 185, p. 117–124, 2015.

69 Yang, Y.; Ajmal, S.; et al. Efficient nanomaterials for harvesting clean fuels from electrochemical and photoelectrochemical CO₂ reduction. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 2, n. 3, p. 510–537, 2018.

70 Ghadimkhani, G.; Tacconi, N.R. de; et al. Efficient solar photoelectrosynthesis of methanol from carbon dioxide using hybrid CuO-Cu₂O semiconductor nanorod arrays. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 49, n. 13, p. 1297–9, 2013.

71 Yang, Z.; Xu, J.; et al. New insight into photoelectric converting CO₂ to CH₃OH on the one-dimensional ribbon CoPc enhanced Fe₂O₃ NTs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 156–157, p. 249–256, 2014.

72 Perazolli, L.; Nuñez, L.; et al. TiO₂/CuO Films Obtained by Citrate Precursor Method for Photocatalytic Application. **Materials Sciences and Applications**, v. 02, n. 06, p. 564–571, 2011.

73 Bessegato, G.G.; Cardoso, J.C.; et al. Enhanced photoabsorption properties of composites of Ti/TiO₂ nanotubes decorated by Sb₂S₃ and improvement of degradation of hair dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 276, p. 96–103, 2014.

74 Saczk, a. a.; Okumura, L.L.; et al. Determination of Aldehydes and Ketones in Fuel Ethanol by High-Performance Liquid Chromatography with Electrochemical Detection. **Chromatographia**, v. 63, p. 45–51, 2006.

- 75 Shriner, R.L.; Fuson, R.C.; et al. **Identificação sistemática de compostos orgânicos**. 1983.
- 76 López, R.; Gómez, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, p. 1–7, 2012.
- 77 Lim, Y.F.; Choi, J.J.; et al. Facile synthesis of colloidal CuO nanocrystals for light-harvesting applications. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 2012.
- 78 Ghicov, A.; Schmuki, P. Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO(x) structures. **Chemical communications (Cambridge, England)**, n. 20, p. 2791–808, 2009.
- 79 Chaplin, R.P.S.; Wragg, A.A. Effects of process conditions and electrode material on reaction pathways for carbon dioxide electroreduction with particular reference to formate formation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 52, p. 1107–1123, 2003.
- 80 Haynes, W.M.; Lide, D.R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data**. Taylor & Francis, 2013.
- 81 Zeebe, R.E.; Wolf-Gladrow, D. CO₂ in seawater: Equilibrium, kinetics, isotopes. **Elsevier Oceanography Series**, v. 65, p. 1–346, 2001.
- 82 Singh, M.R.; Clark, E.L.; et al. Effects of electrolyte, catalyst, and membrane composition and operating conditions on the performance of solar-driven electrochemical reduction of carbon dioxide. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 17, n. 29, p. 18924–36, 2015.
- 83 Butler, J.N. **Carbon dioxide equilibria and their applications**. Addison-Wesley, 1982.
- 84 Chiang, K.; Amal, R.; et al. Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide. **Advances in Environmental Research**, v. 6, n. 4, p. 471–485, 2002.
- 85 Tseng, I.-H.; Chang, W.; et al. Photoreduction of CO₂ using sol – gel derived titania and titania-supported copper catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 37–48, 2002.
- 86 Halmann, M.M.; Steinberg, M. **Greenhouse gas carbon dioxide mitigation : science and technology**. Boca Raton: Fla: Lewis Publishers, 1999.
- 87 Hasan, M.R.; Abd Hamid, S.B.; et al. A sol–gel derived, copper-doped, titanium dioxide–reduced graphene oxide nanocomposite electrode for the photoelectrocatalytic reduction of CO₂ to methanol and formic acid. **RSC Advances**, v. 5, p. 77803–77813, 2015.
- 88 Badawy, W. a Preparation, Electrochemical, Photoelectrochemical and Solid-State Characteristics of Indium-Incorporated TiO₂ Thin Films for Solar Cell Fabrication. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 4979–4984, 1997.
- 89 Chai, S.; Zhao, G.; et al. Selective photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant contaminant driven by an n-P heterojunction nanoelectrode with molecular recognition ability. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 18, p. 10182–10190, 2012.
- 90 Cheng, X.; Liu, H.; et al. Preparation and characterization of palladium nano-crystallite decorated TiO₂ nano-tubes photoelectrode and its enhanced photocatalytic efficiency for degradation of diclofenac. **Journal of hazardous materials**, v. 254–255, p. 141–8, 2013.
- 91 Muñoz, A.G.; Chen, Q.; et al. Interfacial properties of self-organized TiO₂ nanotubes studied

by impedance spectroscopy. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, n. 8, p. 1077–1084, 2007.

92 Bessegato, G.G.; Hudari, F.F.; et al. Self-doped TiO₂ nanotube electrodes: A powerful tool as a sensor platform for electroanalytical applications. **Electrochimica Acta**, v. 235, n. April, p. 527–533, 2017.

93 Xie, S.; Zhang, Q.; et al. Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. **Chemical Communications**, v. 52, p. 35–59, 2015.

94 Mohamed, A.E.R.; Rohani, S. Modified TiO₂ nanotubes arrays (TNTAs): progressive strategies towards visible light responsive photoanode, a review. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 1065–1086, 2011.

95 Peng, H.; Lu, J.; et al. Co-doped MoS₂ NPs with matched energy band and low overpotential high efficiently convert CO₂ to methanol. **Applied Surface Science**, v. 353, p. 1003–1012, 2015.

96 Cheng, J.; Zhang, M.; et al. A Cu foam cathode used as a Pt – RGO catalyst matrix to improve CO₂ reduction in a photoelectrocatalytic cell with a TiO₂ photoanode. **Journal of Materials Chemistry A: Materials for energy and sustainability**, v. 3, p. 12947–12957, 2015.

97 Shen, Q.; Chen, Z.; et al. High-yield and selective photoelectrocatalytic reduction of CO₂ to formate by metallic copper decorated Co₃O₄ nanotube arrays. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 9, p. 5828–5835, 2015.

98 Cowan, A.J.; Durrant, J.R. Long-lived charge separated states in nanostructured semiconductor photoelectrodes for the production of solar fuels. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2281–2293, 2013.

99 Simonsen, M.E.; Muff, J.; et al. Photocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline and a comparison to the performance of other AOP technologies. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2–3, p. 244–249, 2010.

100 Kim, C.; Kim, S.; et al. Blue TiO₂ nanotube array as an oxidant generating novel anode material fabricated by simple cathodic polarization. **Electrochimica Acta**, v. 141, p. 113–119, 2014.

101 Muff, J.; Bennedsen, L.R.; et al. Study of electrochemical bleaching of p - nitrosodimethylaniline and its role as hydroxyl radical probe compound. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, p. 599–607, 2011.

102 Kim, G.; Lee, S.H.; et al. Glucose-TiO₂ charge transfer complex-mediated photocatalysis under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p. 463–469, 2015.

103 Bhattacharyya, K.; Danon, A.; et al. Role of the Surface Lewis Acid and Base Sites in the Adsorption of CO₂ on Titania Nanotubes and Platinized Titania Nanotubes: An in Situ FT-IR Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 24, p. 12661–12678, 2013.

104 Brito, J.F. de; Tavella, F.; et al. Role of CuO in the modification of the photocatalytic water splitting behavior of TiO₂ nanotube thin films. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, 2018.

- 105 Armaroli, N.; Balzani, V. The hydrogen issue. **ChemSusChem**, v. 4, n. 1, p. 21–36, 2011.
- 106 Ampelli, C.; Genovese, C.; et al. Assembling of TiO₂ Nanotube Photoelectrodes with Enhanced Visible Properties for a Sustainable Production of H₂ Assembling of TiO₂ Nanotube Photoelectrodes with Enhanced Visible Properties for a Sustainable Production of. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, p. 667–672, 2015.
- 107 Gur, T.M.; Bent, S.F.; et al. Nanostructuring Materials for Solar-to-Hydrogen Conversion. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 21301–21315, 2014.
- 108 Ampelli, C.; Centi, G.; et al. Electrolyte-less design of PEC cells for solar fuels: Prospects and open issues in the development of cells and related catalytic electrodes. **Catalysis Today**, v. 259, p. 246–258, 2016.
- 109 Ampelli, C.; Centi, G.; et al. Synthesis of solar fuels by a novel photoelectrocatalytic approach. **Energy & Environmental Science**, v. 3, p. 292–301, 2010.
- 110 Ampelli, C.; Centi, G.; et al. Synthesis of solar fuels by a novel photoelectrocatalytic approach. **Energy & Environmental Science**, v. 3, p. 292–301, 2010.
- 111 Perathoner, S.; Centi, G.; et al. Turning Perspective in Photoelectrocatalytic Cells for Solar Fuels. **ChemSusChem**, v. 9, n. 4, p. 345–357, 2016.
- 112 Ampelli, C.; Genovese, C.; et al. Nanoscale Engineering in the Development of Photoelectrocatalytic Cells for Producing Solar Fuels. **Topics in Catalysis**, v. 59, n. 8–9, p. 757–771, 2016.
- 113 Ampelli, C.; Tavella, F.; et al. Engineering of photoanodes based on ordered TiO₂-nanotube arrays in solar photo-electrocatalytic (PECa) cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 352–362, 2017.
- 114 Ampelli, C.; Passalacqua, R.; et al. Development of a TiO₂ Nanotube Array-Based Photo-Reactor for H₂ Production by Water Splitting. **Chemical Engineering Transactions**, v. 24, p. 187–192, 2011.
- 115 Zanoni, M.V.B.; Guaraldo, T. Photoelectrochemical Hydrogen Generation and Concomitant Organic Dye Oxidation under TiO₂ Nanotube. v. 50, n. 36, p. 63–70, 2013.
- 116 Brugnera, M.F.; Miyata, M.; et al. Inactivation and disposal of by-products from *Mycobacterium smegmatis* by photoelectrocatalytic oxidation using Ti/TiO₂-Ag nanotube electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 85, p. 33–41, 2012.
- 117 Oliveira, R.A.G. De; Zanoni, M.V.B. Highly Ordered TiO₂ Nanotubes for Electrochemical Sensing of Hair Dye Basic Brown 17. **Electroanalysis**, v. 25, n. 11, p. 2507–2514, 2013.
- 118 Patrick, C.E.; Giustino, F. Structural and Electronic Properties of Semiconductor-Sensitized Solar-Cell Interfaces. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 24, p. 4663–4667, 2011.
- 119 Lindgren, T.; Mwabora, J.M.; et al. Photoelectrochemical and Optical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 24, p. 5709–5716, 2003.
- 120 Ning, X.; Li, J.; et al. Inhibition of photocorrosion of CdS via assembling with thin film TiO₂ and removing formed oxygen by artificial gill for visible light overall water splitting. **Applied**

Catalysis B: Environmental, v. 212, p. 129–139, 2017.

121 Wang, J.; Yang, J.; et al. The role of thin NiPi film for enhancing solar water splitting performance of Ti doped hematite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 218, p. 277–286, 2017.

122 Preethi, L.K.; Mathews, T.; et al. Band alignment and charge transfer pathway in three phase anatase-rutile-brookite TiO₂nanotubes: An efficient photocatalyst for water splitting. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 218, p. 9–19, 2017.

123 Yuan, J.; Wang, X.; et al. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol at cuprous oxide foam cathode. **RSC Adv.**, v. 7, n. 40, p. 24933–24939, 2017.

124 Kas, R.; Kortlever, R.; et al. Electrochemical CO₂ reduction on Cu₂O-derived copper nanoparticles: controlling the catalytic selectivity of hydrocarbons. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 16, n. 24, p. 12194–201, 2014.

125 Li, D.; Chien, C.J.; et al. Prototype of a scalable core-shell Cu₂O/TiO₂ solar cell. **Chemical Physics Letters**, v. 501, p. 446–450, 2011.

126 Siripala, W.; Ivanovskaya, A.; et al. A Cu₂O/TiO₂ heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 77, p. 229–237, 2003.

127 Kecsenovity, E.; Endrodi, B.; et al. Decoration of ultra-long carbon nanotubes with Cu₂O nanocrystals : a hybrid platform for enhanced. **Journal of Materials Chemistry A**, n. 4, p. 3139–3147, 2016.

128 Li, P.; Jing, H.; et al. High-efficiency synergistic conversion of CO₂ to methanol using Fe₂O₃ nanotubes modified with double-layer Cu₂O spheres. **Nanoscale**, v. 6, n. 19, p. 11380–11386, 2014.

129 Golden, T.D.; Shumsky, M.G.; et al. Electrochemical Deposition of Copper(I) Oxide Films. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 2499–2504, 1996.

130 Sowers, K.L.; Fillinger, A. Crystal Face Dependence of p-Cu[₂]O Stability as Photocathode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 5, p. F80, 2009.

131 Zhou, Y.; Switzer, J.A. ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND MICROSTRUCTURE OF COPPER (I) OXIDE FILMS. **Scripta Materialia**, v. 38, n. 11, p. 1731–1738, 1998.

132 Wang, P.; Zhang, D.; et al. Extreme wettability due to dendritic copper nanostructure via electrodeposition. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 20, p. 8438–8442, 2011.

133 Kim, A.R.; Lee, B.; et al. Catalytic performance on CuO–Cr₂O₃–Ga₂O₃ mixed oxides for water gas shift reaction : Effects of Ga/Cr molar ratio. **Catalysis Communications**, v. 19, p. 66–69, 2012.

134 Zhu, C.; Osharov, A.; et al. Electrochimica Acta Surface chemistry of electrodeposited Cu₂O films studied by XPS. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 771–778, 2013.

135 Centi, G.; Passalacqua, R.; et al. Oxide thin films based on ordered arrays of 1D nanostructure. A possible approach toward bridging material gap in catalysis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 35, p. 4930, 2007.

136 Liu, X.; Nishikawa, H. Pressureless sintering bonding using hybrid microscale Cu particle

paste on ENIG, pure Cu and pre-oxidized Cu substrate by an oxidation–reduction process. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 0, n. 0, p. 0, 2016.

137 Wang, L.C.; Tacconi, N.R. De; et al. Electrodeposited copper oxide films : Effect of bath pH on grain orientation and orientation-dependent interfacial behavior. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 3090–3095, 2007.

138 Paoletta, A.; Brescia, R.; et al. Colloidal Synthesis of Cuprite (Cu_2O) Octahedral Nanocrystals and Their Electrochemical Lithiation. 2013.

139 Ghodselahi, T.; Vesaghi, M.A.; et al. Applied Surface Science XPS study of the Cu@Cu₂O core-shell nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 2730–2734, 2008.

140 Ma, Q.-B.; Hofmann, J.P.; et al. Cu₂O photoelectrodes for solar water splitting: Tuning photoelectrochemical performance by controlled faceting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 141, p. 178–186, 2015.

141 Fredj, N.; Burleigh, T.D. Transpassive Dissolution of Copper and Rapid Formation of Brilliant Colored Copper Oxide Films. **Journal of the Chemical Society**, v. 158, n. 4, p. C104–C110, 2011.

142 Zhang, Z.; Wang, P. Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 2456, 2012.

143 Richardson, T.J.; Slack, J.L.; et al. Electrochromism in copper oxide thin films. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 13–14, p. 2281–2284, 2001.

144 Jongh, P.E. de; Vanmaekelbergh, D.; et al. Photoelectrochemistry of Electrodeposited Cu₂O. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, n. 2, p. 486, 2000.

145 Le, M.; Ren, M.; et al. Electrochemical Reduction of CO₂ to CH₃OH at Copper Oxide Surfaces. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 158, n. 5, p. E45, 2011.

146 Jung, J.W.; Lee, Y.J.; et al. Effect of copper surface area and acidic sites to intrinsic catalytic activity for dimethyl ether synthesis from biomass-derived syngas. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 126, p. 1–8, 2012.

147 Ham, H.; Kim, J.; et al. Enhanced Stability of Spatially Confined Copper Nanoparticles in an Ordered Mesoporous Alumina for Dimethyl Ether Synthesis from Syngas. **ACS Catalysis**, v. 6, p. 5629–5640, 2016.

148 Genovese, C.; Ampelli, C.; et al. Electrocatalytic conversion of CO₂ on carbon nanotube-based electrodes for producing solar fuels. **Journal of Catalysis**, v. 308, p. 237–249, 2013.

149 Peterson, A.A.; Abild-pedersen, F.; et al. How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels. **Energy & Environmental Science**, v. 3, p. 1311–1315, 2010.

150 Fan, M.; Bai, Z.; et al. Aqueous CO₂ reduction on morphology controlled Cu_xO nanocatalysts at low overpotential. **RSC Advances**, v. 4, p. 44583–44591, 2014.

151 Hori, Y.; Konishi, H.; et al. “Deactivation of copper electrode” in electrochemical reduction of CO₂. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 27, p. 5354–5369, 2005.

- 152 Wu, J.; Saito, M.; et al. The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from a CO₂-rich feed and from a CO-rich feed. **Applied Catalysis A: General**, v. 218, p. 235–240, 2001.
- 153 Zall, C.M.; Linehan, J.C.; et al. A Molecular Copper Catalyst for Hydrogenation of CO₂ to Formate. **ACS Catalysis**, p. 5301–5305, 2015.
- 154 Ampelli, C.; Genovese, C.; et al. The Use of a Solar Photoelectrochemical Reactor for Sustainable Production of Energy. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, v. 46, n. 6, p. 651–657, 2012.
- 155 Zanoni, M.V.B.; Sene, J.J.; et al. Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 157, n. 1, p. 55–63, 2003.
- 156 Teixeira, I.M.V.; Gaetani, F.; et al. **Resoluções do CONAMA**. Brasília: 2012.
- 157 Brugnera, M.F.; Rajeshwar, K.; et al. Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO₂(2) nanotubular array electrodes. **Chemosphere**, v. 78, n. 5, p. 569–75, 2010.
- 158 Cardoso, J.C.; Lizier, T.M.; et al. Highly ordered TiO₂ nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 99, p. 96–102, 2010.
- 159 Sayão, F.A.; Nuñez, L.; et al. Efficient photoelectrochemical reduction of nitrite to ammonium and nitrogen containing gaseous species using Ti/TiO₂ nanotube electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 7, p. 1153–1160, 2014.
- 160 Paramasivam, I.; Jha, H.; et al. A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO₂ Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures. **Small**, v. 8, n. 20, p. 3073–3103, 2012.
- 161 Bessegato, G.G., Cardoso, J.C., et al. CONTRIBUIÇÕES DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E FOTOELETROCATÁLISE NO TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES. In: H YAMANAKA, MVB ZANONI (Ed.); **CORANTES: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, TOXICOLÓGICA, MÉTODOS DE DETECÇÃO E TRATAMENTO**. São Paulo: Editora Unesp, 2016,
- 162 Agustina, T.E.; Ang, H.M.; et al. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, n. 4, p. 264–273, 2005.
- 163 Cardoso, J.C.; Bessegato, G.G.; et al. Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. **Water Research**, v. 98, p. 39–46, 2016.
- 164 Cardoso, J.C.; Lizier, T.M.; et al. Highly ordered TiO₂ nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1–2, p. 96–102, 2010.
- 165 Eaton, A.D.; Clesceri, L.S.; et al. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 1998.

- 166 Bessegato, G.G.; Cardoso, J.C.; et al. Combination of photoelectrocatalysis and ozonation: A novel and powerful approach applied in Acid Yellow 1 mineralization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 161–168, 2016.
- 167 Baird, C. **Quimica Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- 168 Abdalla, K.Z.; Hammam, G. Correlation between Biochemical Oxygen Demand and Chemical Oxygen Demand for Various Wastewater Treatment Plants in Egypt to Obtain the Biodegradability Indices. **International Journal of Sciences: Basic and Applied Research**, v. 13, n. 1, p. 42–48, 2014.
- 169 Yavuz, Y.; Koparal, a S. Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 2, p. 296–302, 2006.
- 170 Rajeshwar, K. Solar Energy Conversion and Environmental Remediation Using Inorganic Semiconductor-Liquid Interfaces: The Road Traveled and the Way Forward. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 2, p. 1301–1309, 2011.
- 171 Parrino, F.; Camera-Roda, G.; et al. Combination of ozonation and photocatalysis for purification of aqueous effluents containing formic acid as probe pollutant and bromide ion. **Water Research**, v. 50, n. 0, p. 189–199, 2014.
- 172 Brito, J.F. De; Tavella, F.; et al. Role of CuO in the modification of the photocatalytic water splitting behavior of TiO₂ nanotube thin films. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2017.
- 173 Magesh, G.; Kim, E.S.; et al. A versatile photoanode-driven photoelectrochemical system for conversion of CO₂ to fuels with high faradaic efficiencies at low bias potentials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 7, p. 2044, 2014.
- 174 Cheng, J.; Zhang, M.; et al. Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ into Chemicals Using Pt- Modi fi ed Reduced Graphene Oxide Combined with Pt-Modi fi ed TiO₂ Nanotubes. **Environmental science & technology**, v. 48, p. 7076–7084, 2014.
- 175 Cheng, J.; Zhang, M.; et al. Photoelectrocatalytic reduction of CO₂ into chemicals using Pt-modified reduced graphene oxide combined with Pt-modified TiO₂ nanotubes. **Environmental Science & Technology**, v. 48, p. 7076–7084, 2014.
- 176 Stülp, S.; Cardoso, J.C.; et al. An Artificial Photosynthesis System Based on Ti/TiO₂ Coated with Cu(II) Aspirinate Complex for CO₂ Reduction to Methanol. **Electrocatalysis**, n. Ii, p. 1–9, 2017.
- 177 Qu, J.; Zhang, X.; et al. Electrochemical reduction of CO₂ on RuO₂/TiO₂ nanotubes composite modified Pt electrode. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 16–17, p. 3576–3580, 2005.
- 178 Yui, T.; Kan, A.; et al. Photochemical reduction of CO₂ using TiO₂: effects of organic adsorbates on TiO₂ and deposition of Pd onto TiO₂. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, n. 7, p. 2594–2600, 2011.
- 179 Lo, C.C.; Hung, C.H.; et al. Photoreduction of carbon dioxide with H₂ and H₂O over TiO₂ and ZrO₂ in a circulated photocatalytic reactor. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 19, p. 1765–1774, 2007.

- 180 Foster, A.S.; Sulimov, V.B.; et al. Modelling of point defects in monoclinic zirconia. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 303, n. 1, p. 101–107, 2002.
- 181 Sayama, K.; Arakawa, H. Photocatalytic decomposition of water and photocatalytic reduction of carbon dioxide over ZrO₂ catalyst. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 3, p. 22–24, 1993.
- 182 Sayama, K.; Arakawa, H. Effect of carbonate addition on the photocatalytic decomposition of liquid water over a ZrO₂ catalyst. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 94, n. 8, p. 67–76, 1996.
- 183 Li, Z.; Wnetrzak, R.; et al. Synthesis and characterization of sulfated TiO₂ nanorods and ZrO₂/TiO₂ nanocomposites for the esterification of biobased organic acid. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 9, p. 4499–4505, 2012.
- 184 Perini, J.A.L.; Cardoso, J.C.; et al. Contribution of thin films of ZrO₂ on TiO₂ nanotubes electrodes applied in the photoelectrocatalytic CO₂ conversion. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 25, n. January, p. 254–263, 2018.
- 185 Wang, J.; Yu, Y.; et al. Doping behavior of Zr⁴⁺ ions in Zr⁴⁺-doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 51, p. 27120–27126, 2013.
- 186 Mikhailov, M.M.; Verevkin, a. C. The Variation of Band Gap Width in Zirconium Oxide Powders on Grinding. **Russian Physics Journal**, v. 47, n. 6, p. 600–604, 2004.
- 187 Afanas'ev, V. V Electron Band Alignment at Interfaces of Semiconductors with Insulating Electron Band Alignment at Interfaces of Semiconductors with Insulating Oxides : An Internal Photoemission Study. **Advances in Condensed Matter Physics**, n. February, p. 1–30, 2014.
- 188 Sene, J.J.; Zeltner, W.A.; et al. Fundamental photoelectrocatalytic and electrophoretic mobility studies of TiO₂ and V-doped TiO₂ thin-film electrode materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 7, p. 1597–1603, 2003.
- 189 Bessegato, G.G.; Cardoso, J.C.; et al. Enhanced photoabsorption properties of composites of Ti/TiO₂ nanotubes decorated by Sb₂S₃ and improvement of degradation of hair dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 276, p. 96–103, 2014.
- 190 Guaraldo, T.T.; Pulcinelli, S.H.; et al. Influence of particle size on the photoactivity of Ti/TiO₂ thin film electrodes, and enhanced photoelectrocatalytic degradation of indigo carmine dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 217, n. 1, p. 259–266, 2011.
- 191 Fabrao, R.M.; Brito, J.F. de; et al. Appraisal of photoelectrocatalytic oxidation of glucose and production of high value chemicals on nanotube Ti/TiO₂ electrode. **Electrochimica Acta**, v. 222, p. 123–132, 2016.
- 192 Ghadimkhani, G.; Tacconi, N.R. De; et al. Chemical Communications. **Chemical communications**, v. 49, p. 1297–1299, 2013.
- 193 Jitaru, M. ELECTROCHEMICAL CARBON DIOXIDE REDUCTION - FUNDAMENTAL AND APPLIED TOPICS (REVIEW). **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 42, n. 4, p. 333–344, 2007.
- 194 Nasution, H.W.; Purnama, E.; et al. Effect of Copper Species in a Photocatalytic Synthesis

of Methanol from Carbon Dioxide over Copper-doped Titania Catalysts. **World Applied Sciences Journal**, v. 6, n. 1, p. 112–122, 2009.

195 Jia, Y.; Xu, Y.; et al. Artificial photosynthesis of methanol from carbon dioxide and water via a Nile red-embedded TiO_2 photocathode. **J. Mater. Chem. A**, v. 5, n. 11, p. 5495–5501, 2017.

196 Ghadimkhani, G.; Tacconi, N.R. de; et al. Efficient solar photoelectrosynthesis of methanol from carbon dioxide using hybrid $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$ semiconductor nanorod arrays. **Chemical Communications**, v. 49, n. 13, p. 1297, 2013.

197 Tahir, M.; Amin, N.S. Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO_2 conversion to hydrocarbon fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 76, p. 194–214, 2013.

198 Ramacharyulu, P.V.R.K.; Abbas, S.J.; et al. Catalysis Science & Technology. **Catalysis Science & Technology**, 2018.

199 Galvanin, F.; Sankar, M.; et al. On the development of kinetic models for solvent-free benzyl alcohol oxidation over a gold-palladium catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 342, n. August 2017, p. 196–210, 2018.

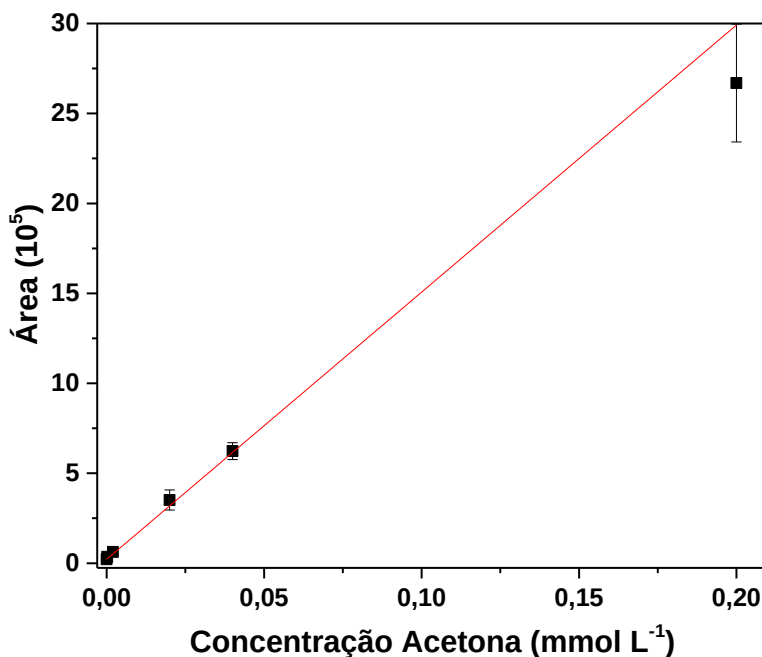
200 Sankar, M.; Nowicka, E.; et al. the interception of peroxy radical by benzyl alcohol. **Nature communications**, v. 5, n. 3332, p. 1–6, 2014.

APÊNDICE – Curvas de Calibração

1. Curvas de Calibração obtidas em CG-FID

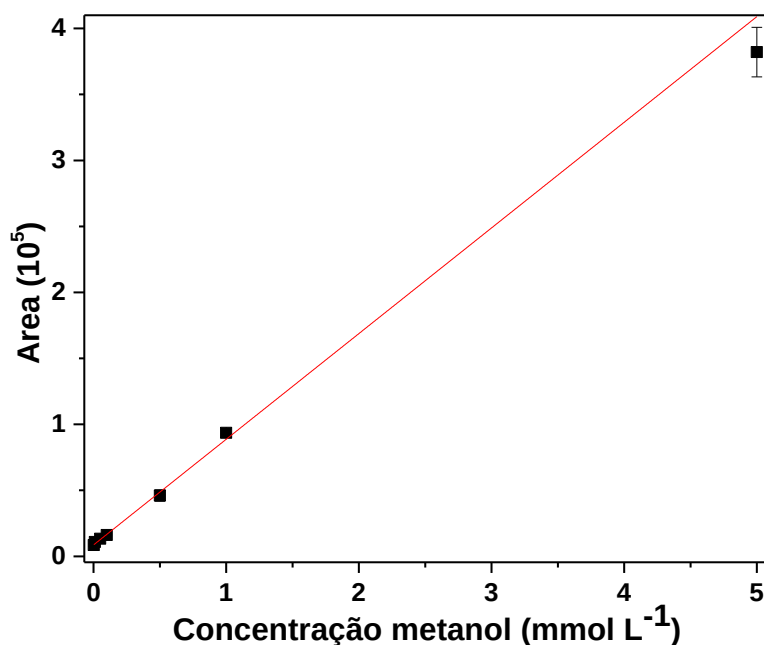
Neste apêndice estão apresentadas as curvas de calibração obtidas em CG-FID de acordo com metodologia descritas no item 3.3.4 e 6.3.4. O composto acetona apresentou região linear entre $0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, coeficiente de determinação de 0,9708 e limite de quantificação de $0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 1). O metanol teve curva obtida com faixa linear de $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e com coeficiente de determinação de 0,9317 e limite de quantificação de $0,21 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 2). A curva analítica do etanol apresentou a mesma região linear que o metanol com linearidade de $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ a 5 mmol L^{-1} e coeficiente de determinação de 0,955, sendo o limite de quantificação para o etanol $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 3). O álcool benzílico apresentou região linear de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ a 10 mmol L^{-1} , coeficiente de determinação de 0,9920 e limite de detecção de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Figura 1. Curva analítica para o composto acetona com região linear variando de $0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$.



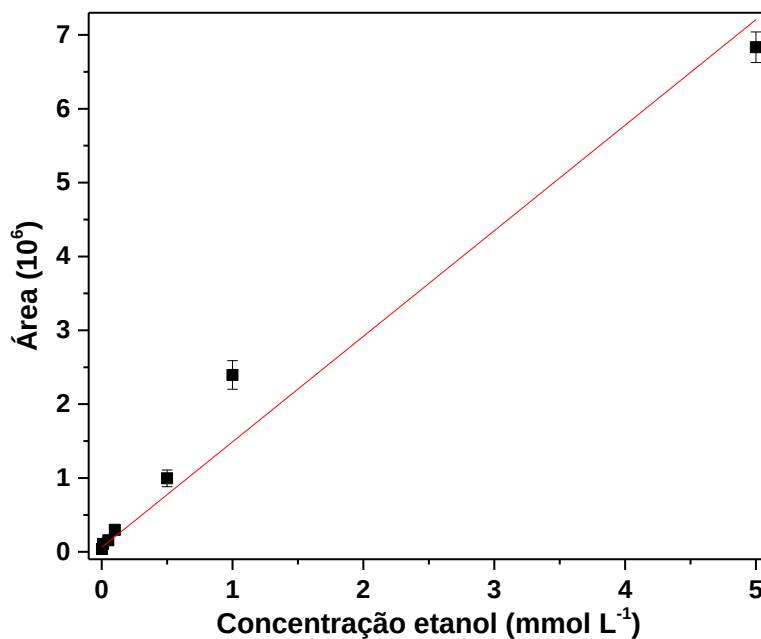
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Figura 2. Curva analítica obtida para o metanol com faixa linear entre $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, com r^2 de 0.9935



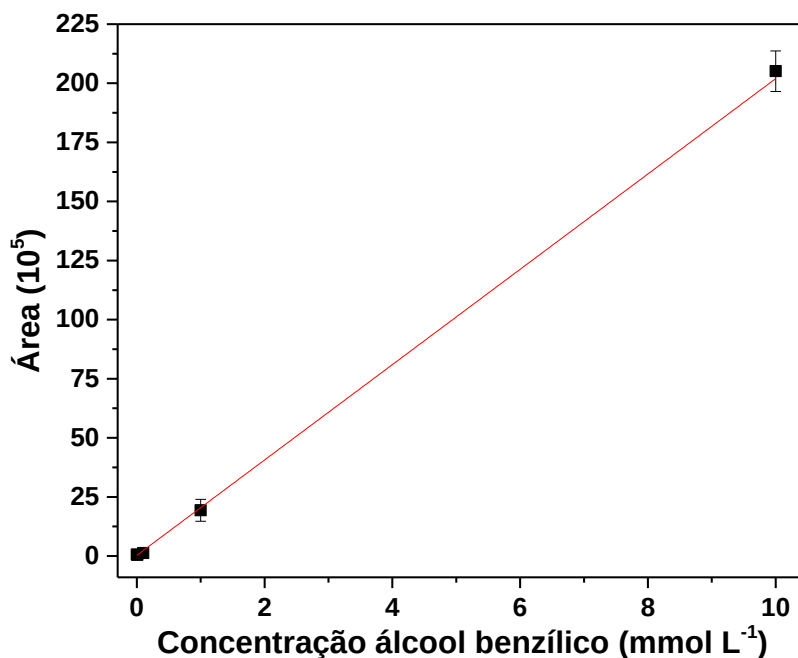
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Figura 3. Curva analítica do etanol com região linear entre $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$, com $r^2 = 0,955$.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Figura 4. Curva analítica para o composto álcool benzílico com região linear variando de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ a 10 mmol L^{-1} , com $r^2 = 0,9920$.

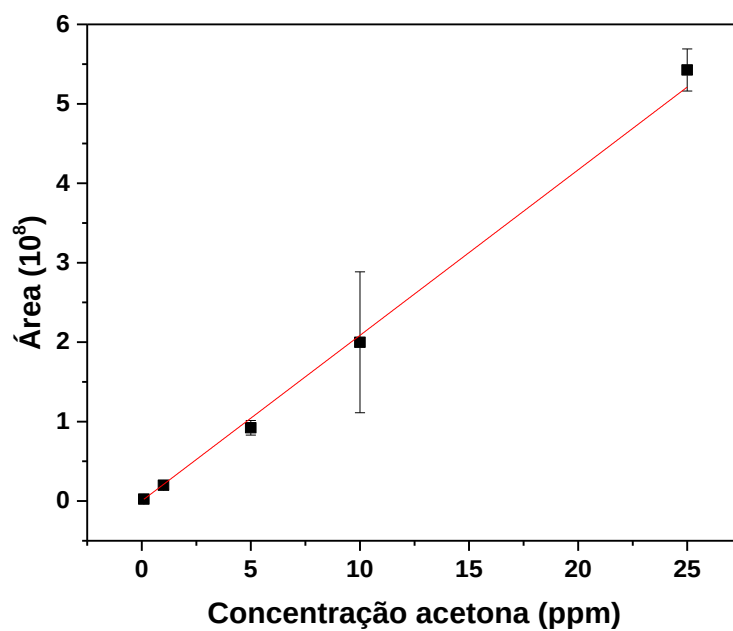


Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

2. Curvas de Calibração obtidas em GC-MS

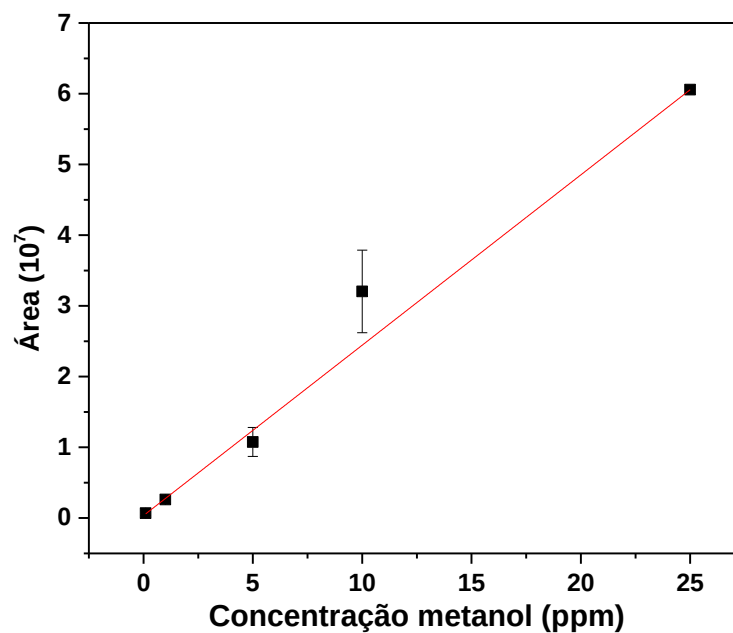
As curvas de calibração obtidas em CG-MS de acordo com metodologia descritas no item 5.3.6 estão apresentadas a seguir. O composto acetona apresentou região linear entre 0,1 ppm e 25 ppm, coeficiente de determinação de 0,9952 e limite de quantificação de 0,1 ppm (Figura 5). O metanol teve curva obtida com faixa linear de 0,1 ppm a 25 ppm, com coeficiente de determinação de 0,9999 e limite de quantificação de 0,1 ppm (Figura 6). A curva analítica do etanol apresentou a mesma região linear que o metanol com linearidade de 0,1 ppm a 25 ppm e coeficiente de determinação de 0,9927, sendo o limite de quantificação para o etanol 0,1 ppm (Figura 7). O metanoato de metila apresentou região linear de 0,1 ppm a 25 ppm, coeficiente de determinação de 0,9873 e limite de detecção de 0,1 ppm (Figura 8). O isopropanol apresentou região linear de 0,1 ppm a 25 ppm, coeficiente de determinação de 0,9999 e limite de detecção de 0,1ppm (Figura 9).

Figura 5. Curva analítica para o composto acetona com região linear variando de 0,1 ppm a 25 ppm, com $r^2 = 0,9952$.



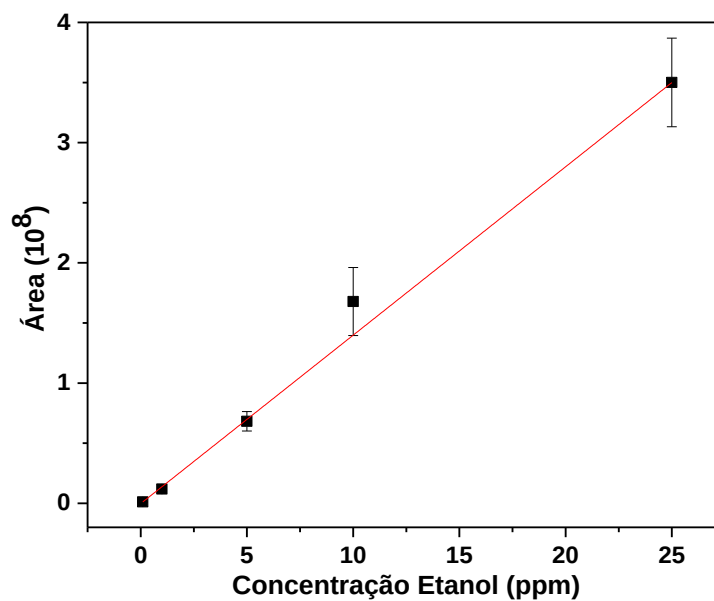
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Figura 6. Curva analítica para o composto metanol com região linear variando de 0,1 ppm a 25 ppm, com $r^2 = 0,9999$.



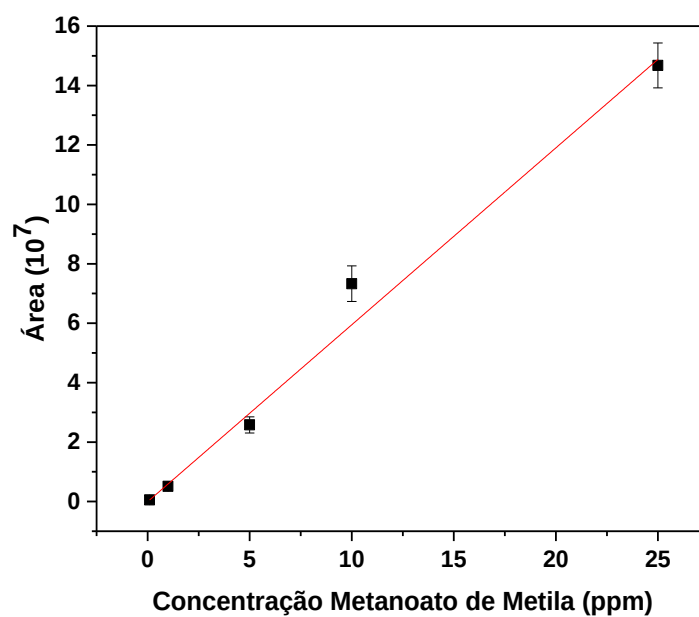
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Figura 7. Curva analítica para o composto etanol com região linear variando de 0,1 ppm a 25 ppm, com $r^2 = 0,9927$.



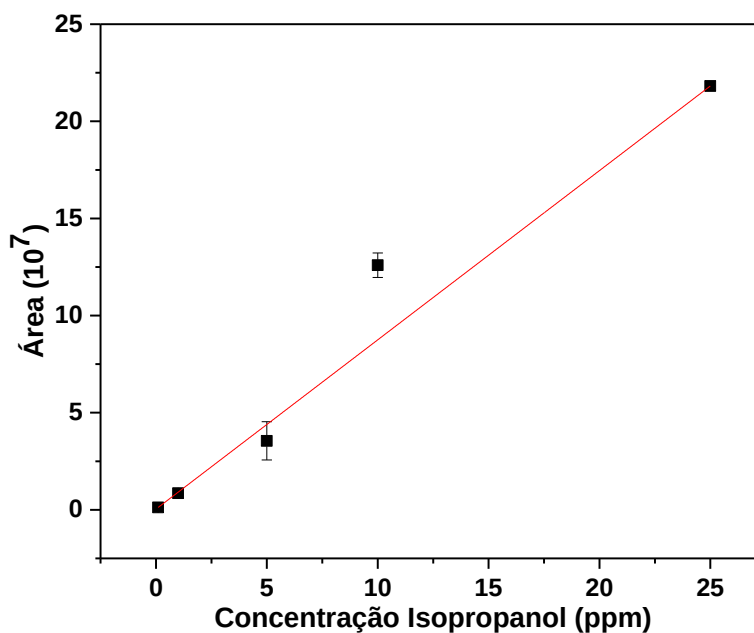
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Figura 8. Curva analítica para o composto metanoato de metila com região linear variando de 0,1 ppm a 25 ppm, com $r^2 = 0,9873$.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Figura 9. Curva analítica para o composto isopropanol com região linear variando de 0,1 ppm a 25 ppm, com $r^2 = 0,9999$.

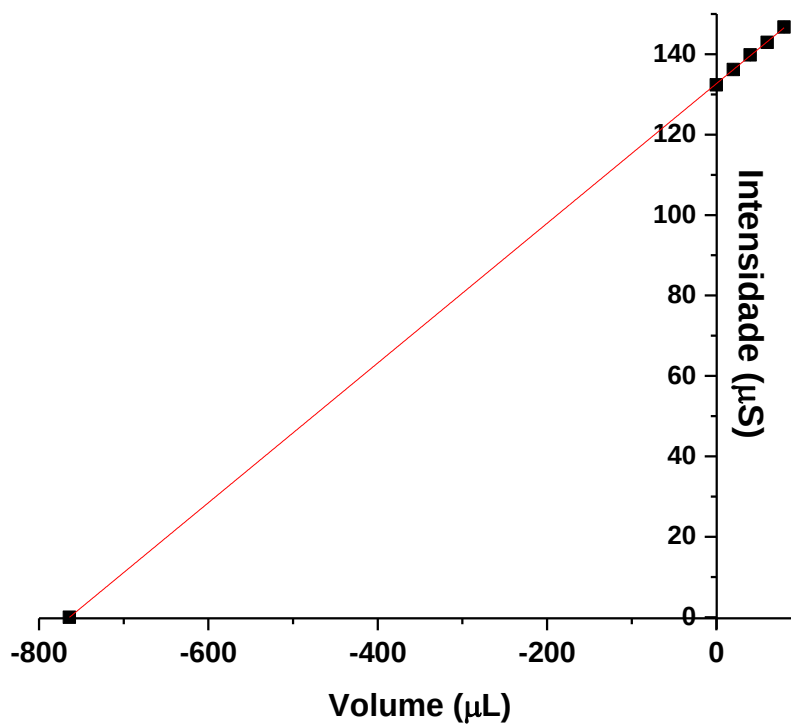


Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

3. Curvas de Calibração obtidas em CI

As concentrações de fluoreto e cloreto presentes nas amostras de água residual de petróleo antes e após os tratamentos estudados foram obtidas por meio de curvas analíticas de adição de padrão. A Figura 10 mostra a curva de cloreto para a água residual bruta como modelo. Todas as amostras obtidas foram interpretadas da mesma forma, segundo procedimento descrito no item 4.3.4.

Curva 10. Curva analítica de adição de padrão para cloreto obtida para o resíduo da água de petróleo bruto com adição de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução padrão de cloreto.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.