

Juliana Ferreira de Brito

Estudo da redução fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de CO₂ em meio aquoso sobre Cu/Cu₂O, TiO₂/Pt, CuNbO₃-CuO e Cu_{0,85}Zn_{0,15}Nb₂O₆ como catalisadores para formação de metanol

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

Orientador: Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni

Araraquara
2013

FICHA CATALOGRÁFICA

B862e	<p>Brito, Juliana Ferreira de</p> <p>Estudo da redução fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de CO₂ em meio aquoso sobre Cu/Cu₂O, TiO₂/Pt, CuNbO₃-CuO e Cu_{0,85}Zn_{0,15}Nb₂O₆ como catalisadores para formação de metanol / Juliana Ferreira de Brito. – Araraquara : [s.n], 2014 108 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Maria Valnice Boldrin</p> <p>1. Química analítica. 2. Fotoeletrocatalise. 3. Fotocatálise. 4.Semicondutores. I. Título.</p>
-------	---

CURRICULUM VITAE

DADOS PESSOAIS

Nome: Juliana Ferreira de Brito

Data de nascimento: 07/09/1988

Naturalidade: São Paulo - SP

Nacionalidade: Brasileira

Filiação: Antônio Tarcísio de Brito e Edna Ferreira Gomes de Brito

Profissão: Licenciada em Química

FORMAÇÃO

Básica

Ensino Fundamental: Colégio Maria Imaculada, São Paulo - SP

Ensino Médio: Colégio Coração de Jesus Objetivo, Três Pontas - MG

Acadêmica

GRADUAÇÃO

Licenciada em Química junto a Universidade Federal de Lavras - MG

Conclusão: julho de 2011

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.

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.

PÓS-GRADUAÇÃO

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.

Projetos:

1. “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).
2. “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 in Arlington sob orientação do Prof. Dr. Krishnan Rajeshwar. Bolsa concedida pela FAPESP (Processo nº. 2013/01987-3).

PATENTES

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.

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.

PUBLICAÇÕES

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.

BRITO, J. F.; SILVA, A. A.; CAVALHEIRO, A. J.; ZANONI, M. V. B. Cu/Cu₂O electrode enhances photoelectrocatalysis conversion of carbon dioxide to methanol. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Submetido em Outubro de 2013.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

BRITO, J. F.; ALMEIDA, L. C.; ZANONI, M. V. B. 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 Isotherma 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.; 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.

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.

JULIANA FERREIRA DE BRITO

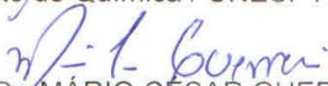
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química.

Araraquara, 16 de janeiro de 2014.

BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dr^a. MARIA VALNICE BOLDRIN (Orientadora)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Prof. Dr. MÁRIO CÉSAR GUERREIRO
Universidade Federal de Lavras / UFLA / Lavras



Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE DALL'ANTONIA
Centro de Ciências Exatas / UEL / Londrina

Dedico esta etapa cumprida a Deus e à minha família, sem os quais nenhuma ousadia seria segura. Mas em especial, dedico esta dissertação a minha avó Teresinha (*in memoriam*), a qual apoiou minha escolha sem hesitar, e hoje me suporta ainda mais de perto.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Edna e Tarcísio, e ao meu irmão Gustavo, pela minha formação, meu caráter, meus valores, além de todo o amor e apoio sem limites, sem os quais eu nada seria.

Agradeço ao meu namorado Miguel, por todos os anos de apoio, compreensão e incentivo; pelo companheirismo muitas vezes a distância, mas que se fez sempre presente.

A minha família, que mesmo com toda a minha ausência, se preocupam, me apoiam e torcem muito por mim.

Aos professores Joaquim e Teodorico, que me mostraram, no início da iniciação científica, como pode ser prazeroso fazer pesquisa, me ensinaram a valorizar cada resultado, a nunca desistir de nenhum deles e a seguir em frente.

Aos amigos Naira, Harry e Glauco, que durante esses 2 anos e meio foram verdadeiramente minha família em Araraquara, e continuam presentes mesmo após todas as mudanças.

Aos amigos Carol Rocha, Josiel, Carol Rabal, Vinicius, Elaine, Higor, Dani e Luciano por todos os momentos de descontração e alegria; por me fazerem sentir como se eu nunca tivesse “chegado” a Araraquara, mas estivesse aqui desde sempre.

A todos os colegas de laboratório, em especial a Thaís, Luciana, Michele, Antônio, Thiago, Lucio, Ademar e Ricardo pela amizade e por não medirem esforços em me ajudar.

Aos professores do grupo, Nelson, Hideko e Pilar, por contribuírem na minha formação. Assim como ao Professor Rajeshwar e seu grupo, que me receberam com carinho e contribuíram muito para meu crescimento pessoal e profissional, em especial a Abegayl, que trabalhou ao meu lado durante esses 5 meses.

Ao pessoal da orgânica, Alexander, João e Juliana, assim como ao Prof. Alberto, sem a ajuda dos quais, parte da realização desse trabalho não seria possível.

Em especial a Professora Valnice, pelo apoio, amizade e suporte nesses anos; por ter contribuído com a minha formação e por ter dado todas as oportunidades possíveis para o meu crescimento pessoal e profissional.

À FAPESP pela bolsa concedida.

E por último a Deus, que norteia meu caminho e minhas escolhas, e me deu a chance de conviver com essas pessoas maravilhosas.

“É preciso ter sonho sempre. Quem traz na pele essa marca, possui a estranha mania de ter fé na vida.” (Milton Nascimento)

“Quando você tem uma meta, o que era obstáculo passa a ser uma etapa do plano.”
(Gerhard Erich Boehme)

RESUMO

O presente trabalho reporta os principais resultados obtidos na construção e caracterização de eletrodos de titânio recobertos com nanotubos de óxido de titânio modificados com nanopartículas de platina (TiO_2/Pt) e eletrodos de cobre recobertos com nanopartículas de óxido de cobre ($\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$) com vistas a sua aplicação na redução fotoeletrocatalítica de CO_2 em meio aquoso e semicondutores em pó de $\text{CuNbO}_3\text{-CuO}$, $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ e $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ construídos e testados na redução fotocatalítica de CO_2 , com vistas a geração de produtos com maior valor agregado, tal como metanol. Os eletrodos TiO_2/Pt e $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ foram construídos por meio de técnicas de eletroquímicas, enquanto que os semicondutores em pó $\text{CuNbO}_3\text{-CuO}$, $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ e $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ foram preparados utilizando a técnica de síntese por combustão e calcinação posterior. A redução fotoeletrocatalítica e fotocatalítica de CO_2 não foi satisfatória sobre eletrodos de TiO_2/Pt e semicondutor $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$, respectivamente. No entanto, o eletrodo de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ apresentou grande eficiência na redução de CO_2 , atingindo 80% de remoção em meio de Na_2CO_3 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9 a $+0,2 \text{ V}$, em solução tampão de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8, utilizando luz UV 125 W e potencial de $+0,2 \text{ V}$ mostrou uma reação praticamente seletiva para metanol, gerando $5,63 \text{ mmol L}^{-1}$, correspondendo a 20% de conversão. Os semicondutores em pó $\text{CuNbO}_3\text{-CuO}$ e $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ também se mostraram bastante eficientes para a geração de metanol por redução de CO_2 dissolvido em Na_2CO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8 utilizando luz visível de 450 W, chegando a formar $7,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$ de metanol respectivamente. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que ambas as técnicas podem ser empregadas para a redução do CO_2 , usando para isto os semicondutores $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{CuNbO}_3\text{-CuO}$ e $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ e, poderia ser uma potencial alternativa para os problemas ambientais além de contribuir como fonte de matéria prima para a produção de combustíveis, por exemplo.

Palavras-chave: Redução de CO_2 . Fotoeletrocatalise. Fotocatalise. Semicondutores. Formação de metanol.

ABSTRACT

This present work reports the main results obtained with the construction and characterization of TiO₂ nanotubes modified by platinum nanoparticle electrode (TiO₂/Pt) and copper covered by copper oxide nanoparticles electrode (Cu/Cu₂O) for application in the photoelectrocatalytic reduction of dissolved CO₂ and CuNbO₃-CuO, Cu_{0,85}Zn_{0,15}Nb₂O₆ and ZnNb₂O₆-Nb₂O₅ powder semiconductors constructed and applied in the photocatalytic reduction of dissolved CO₂ for the generation of products with higher added value. The TiO₂/Pt and Cu/Cu₂O electrodes were prepared by electrochemical techniques, whereas the CuNbO₃-CuO, Cu_{0,85}Zn_{0,15}Nb₂O₆ and ZnNb₂O₆-Nb₂O₅ powder semiconductors were prepared using the combustion synthesis technique and submitted to annealed. The CO₂ reduction by photoelectrocatalysis and photocatalysis were not satisfactory when using the TiO₂/Pt electrode and the ZnNb₂O₆-Nb₂O₅ semiconductor, respectively. However, the Cu/Cu₂O electrode shows a high efficiency in the CO₂ reduction obtaining 80% of removal in 0.3 mol L⁻¹ Na₂CO₃ pH 9 and +0.2 V, and, it showed a practically selective reaction to methanol (producing 5.63 mmol L⁻¹), corresponding to 20% of conversion at ambient of 0.1 mol L⁻¹ NaHCO₃/Na₂CO₃ buffer solution pH 8, using UV light of 125 W and +0,2 V. The CuNbO₃-CuO and Cu_{0,85}Zn_{0,15}Nb₂O₆ powder semiconductors also showed a good efficiency to the methanol formation throughout dissolved CO₂ reduction in 0.1 mol L⁻¹ Na₂CO₃ pH 8 using visible light of 450 W, and forming 7 mmol L⁻¹ and 3.2 mmol L⁻¹ of methanol, respectively. The results obtained in this work show that both techniques can be employed for the CO₂ reduction, using for this the Cu/Cu₂O, CuNbO₃-CuO and Cu_{0,85}Zn_{0,15}Nb₂O₆ semiconductors, and it could be a potential alternative to the environmental problems and contribute as raw material source for the production of fuels, for instance.

Keywords: CO₂ reduction. Photoelctrocatalysis. Photocatalysis. Semiconductors. Methanol generation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** - Esquema representativo do funcionamento da fotocatalise aplicada a um semiconductor, onde BC = banda de condução, BV = banda de valência, h+ = lacuna fotogerada, e- = elétron fotogerado e hU = incidência de luz..... 25
- Figura 2** - Esquema representativo de um reator fotoeletroquímico de um compartimento, onde 1 = eletrodo de referência, 2 = eletrodo de trabalho, 3 = contra eletrodo, 4 = um tubo de quartzo, 5 = lâmpada, 6 = entrada e 7 = saída do sistema de resfriamento..... 34
- Figura 3** – Esquema ilustrativo de um reator fotocatalítico de um compartimento, onde 1 representa a entrada de água para resfriamento do sistema, 2 a saída da água de resfriamento, 3 abertura para coleta de amostras, 4 tubo de vidro ou quartzo para inserção da lâmpada, 5 lâmpada e 6 orifício para borbulhamento de gás. 38
- Figura 4** - Imagem de MEV - FEG do eletrodo de cobre recoberto com óxido de cobre (I) preparado por deposição eletroquímica a -0,4V sob temperatura de 60°C. 40
- Figura 5** - Espectro de Energia Dispersiva de Raios-X do eletrodo de cobre recoberto com óxido de cobre (I) preparado por deposição eletroquímica a -0,4 V sob temperatura de 60 °C. 41
- Figura 6** - Difratoograma de Raios-X do eletrodo de cobre recoberto com óxido de cobre (I) preparado por deposição eletroquímica a -0,4 V sob temperatura de 60 °C..... 42
- Figura 7** - Voltametria linear do eletrodo de Cu/Cu₂O em luz UV, Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ entre os potenciais de -0,5 V e 0,75 V. 42
- Figura 8** - Voltametria linear do eletrodo de Cu/Cu₂O sob luz UV e Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, entre 0,25 V e -2,0 V..... 43
- Figura 9** - Voltametria Linear do eletrodo de Cu/Cu₂O na luz UV e solução tampão NaHCO₃/Na₂CO₃ 0,1 mol L⁻¹ com dióxido de carbono dissolvido, na região de 0,0 V e -2,0 V..... 44
- Figura 10** - Voltametria linear dos eletrodos de TiO₂ sem modificação (1), TiO₂/Pt preparados nos tempos de eletrodeposição 10 min (2), 15 min (3) e 20 min (4), sob luz UV e sem luz (5) em meio de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, entre os potenciais de -0,5 e 1,5 V..... 46
- Figura 11** - Voltametria linear dos eletrodos de TiO₂ e TiO₂/Pt preparados nos tempos de eletrodeposição 10 min (1), 15 min (2) e 20 min (3), sob luz UV e sem luz (4) em meio de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, entre os potenciais de -2,0 V e 0,5 V..... 47
- Figura 12** - Voltametria Linear dos semicondutores TiO₂ e TiO₂/Pt preparados em diferentes tempo de eletrodeposição (10, 15 e 20 min) na luz UV em solução tampão NaHCO₃/Na₂CO₃ 0,1 mol L⁻¹ com CO₂ dissolvido, entre os potenciais de -1,3 e 0,0 V. 48
- Figura 13** - Imagem de FEG - SEM do eletrodo de TiO₂/Pt preparado por deposição eletroquímica durante 15 min a densidade de corrente de -10 mA. 50
- Figura 14** - Espectro de Energia Dispersiva de Raios-X do eletrodo de TiO₂/Pt preparado por deposição eletroquímica durante 15 min a densidade de corrente de -10 mA..... 50
- Figura 15** - Difratoograma de DRX do eletrodo de TiO₂/Pt obtido após 15 minutos de deposição eletroquímica a densidade de corrente de -10 mA. 51

Figura 16 - DRX dos catalisadores em pó obtido via síntese por combustão usando ureia como comburente e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e Nb_2O_5 como precursores, na razão molar 1:1. Em a) é apresentado a amostra preparada em forno pré-aquecido a 350 °C e em b) a amostra calcinada a 900 °C durante 30 min.....	53
Figura 17 – Método de Rietveld realizado para o catalisador em pó $\text{CuNbO}_3\text{-CuO}$ obtido via síntese por combustão em forno pré-aquecido a 350 °C e a seguir calcinado a 900 °C durante 30 min.	54
Figura 18 – Curva de reflectância difusa obtido para o catalisador em pó $\text{CuNbO}_3\text{-CuO}$ preparado via síntese por combustão e calcinado a 900 °C durante 30 min.	54
Figura 19 – DRX do catalisador em pó obtido via síntese por combustão usando ureia, Nb_2O_5 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, na razão molar 1:1. Onde em a) é apresentado o catalisador preparado a 350 °C e em b) o catalisador calcinado a 900 °C.	56
Figura 20 - Método de Rietveld realizado para o catalisador em pó obtido via síntese por combustão em forno pré-aquecido a 350 °C e a seguir calcinado a 900 °C durante 30 min, usando ureia como comburente e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e Nb_2O_5 como precursores, na razão molar 1:1.	57
Figura 21 – Curva de reflectância difusa obtida para o catalisador em pó $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ preparado via síntese por combustão e calcinado a 900 °C durante 30 min.	57
Figura 22 - DRX do catalisador em pó obtido via síntese por combustão usando ureia, Nb_2O_5 e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ na razão molar 1:1. Onde em a) é apresentado o catalisador preparado a 350 °C e em b) o catalisador calcinado a 600 °C.....	59
Figura 23 - Método de Rietveld realizado para o catalisador em pó obtido via síntese por combustão em forno pré-aquecido a 350 °C, usando ureia como comburente e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e Nb_2O_5 como precursores, na razão molar 1:1.	60
Figura 24 – Curva de reflectância difusa obtida para o catalisador em pó $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ preparado via síntese por combustão em forno pré-aquecido a 350 °C.	60
Figura 25 – Curva de reflectância difusa obtida para o catalisador em pó $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ preparado via síntese por combustão e calcinado a 600 °C.....	61
Figura 26 - Quantidade de carbono inorgânico (mg L^{-1}) em relação ao tempo (s) de borbulhamento do dióxido de carbono em 20 mL de solução tampão $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0,1 mol L^{-1} pH 9.....	62
Figura 27 - Cromatograma de CLAE-DAD do tempo de retenção (9 min) de acetona-DNPH 100ppm em comprimento de onda 205 nm.	64
Figura 28 - Curva de calibração da acetona – DNPH em 205nm, com concentração variando de 0,6 a 100 ppm.	64
Figura 29 - Cromatograma de CLAE-DAD do tempo de retenção (6 min) de formaldeído -DNPH 100 ppm em comprimento de onda 205 nm.	65
Figura 30 - Curva de Calibração do formaldeído – DNPH em 205nm, com concentração variando de 0,6 a 100 ppm.....	65
Figura 31 - Cromatograma de CLAE-DAD do tempo de retenção (7 min) de acetaldeído-DNPH 100ppm em comprimento de onda de 205 nm	66

Figura 32 - Curva de Calibração do acetaldeído – DNPH em 205nm, com concentração variando de 0,6 a 100 ppm.....	66
Figura 33 - Cromatograma de CG-FID dos padrões dos compostos metanol e etanol a 40 ppm em NaHCO_3 0,1 mol L ⁻¹ , com tempos de retenção 5,3 min e 6,7 min, respectivamente.....	68
Figura 34 - Curva de Calibração do Metanol obtida no intervalo de 0,5 ppm a 40 ppm por meio de cromatografia gasosa com detector de chamas.	68
Figura 35 - Curva de Calibração do Etanol obtida no intervalo de 0,5 ppm a 40 ppm por meio de cromatografia gasosa com detector de chamas.	69
Figura 36 - Voltamograma registrado na análise da amostra padrão de cobre com concentração de 1,25 mg L ⁻¹ de Cu ⁺² , obtido por voltametria de redissolução anódica sob pré concentração a -0,7 V vs Ag/AgCl por 5 minutos, seguido de varredura na região de potencial entre -0,2 a +1,6 V vs Ag/AgCl.....	71
Figura 37 - Curva analítica construída a partir da corrente de pico em +0,06 V das soluções padrões de Cu(NO ₃) ₂ no intervalo de concentração de 0,03 a 1,7 mg L ⁻¹ , obtido por voltametria de redissolução anódica.....	71
Figura 38 - Estudo da variação do tempo de reação na redução do CO ₂ , aplicando as condições: eletrólito de suporte Na ₂ CO ₃ 0,3 mol L ⁻¹ pH 9, e potencial de +0,2 V, utilizando eletrodo de Cu/Cu ₂ O e irradiação UV de 125W.....	73
Figura 39 - Espectroscopia na região do UV-Vis dos produtos da variação de tempo de fotoeletrólise do CO ₂ em eletrólito suporte de Na ₂ CO ₃ 0,3 mol L ⁻¹ pH 9, potencial de +0,2 V utilizando eletrodo de Cu/Cu ₂ O e irradiação UV de 125W.....	74
Figura 40 - Quantificação dos produtos metanol (■ - A), etanol (■ - B), formaldeído (■ - C), acetaldeído (■ - D) e acetona (■ - E) formados a partir da redução do CO ₂ em diferentes tempos, eletrólito de suporte Na ₂ CO ₃ 0,3 mol L ⁻¹ pH 9, potencial de +0,2 V, eletrodo de Cu/Cu ₂ O e irradiação UV de 125W.	75
Figura 41 - Estudo da variação da concentração eletrólito de suporte Na ₂ CO ₃ de 0,05 a 0,3 mol L ⁻¹ , todos em pH 9, na porcentagem de remoção de CO ₂ em potencial de +0,2 V, utilizando eletrodo de Cu/Cu ₂ O e irradiação UV de 125W.....	77
Figura 42 - Efeito da variação da concentração do eletrólito de suporte carbonato de sódio (0,05 a 0,3 molL ⁻¹) no espectro na região de UV-Vis dos produtos gerados a partir da redução do dióxido de carbono a +0,2 V utilizando eletrodo de Cu/Cu ₂ O e irradiação UV de 125W. ..	78
Figura 43 - Quantificação dos produtos: metanol (■ - A), etanol (■ - B), formaldeído (■ - C), acetaldeído (■ - D) e acetona (■ - E), formados a partir da variação na concentração do eletrólito de suporte carbonato de sódio (0,05 a 0,3 molL ⁻¹) no espectro na região de UV-Vis dos produtos gerados a partir da redução do dióxido de carbono a +0,2 V utilizando eletrodo de Cu/Cu ₂ O e irradiação UV de 125W.....	79
Figura 44 - Porcentagem de remoção do CO ₂ de acordo com o eletrólito de suporte utilizado, solução tampão NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ , concentração 0,1 mol L ⁻¹ , pH 9, potencial de +0,2 V utilizando eletrodo de Cu/Cu ₂ O e irradiação UV de 125W.....	81
Figura 45 - Efeito do eletrólito de suporte, solução tampão carbonato/bicarbonato de sódio (-), carbonato de sódio (-) e bicarbonato de sódio (-) todos em concentração de 0,1 molL ⁻¹ e	

	pH 9, sobre os espectros na região de UV-Vis após de 2 h de tratamento da solução com aproximadamente 100 mgL ⁻¹ de CO ₂ utilizando o eletrodo de Cu/Cu ₂ O e irradiação UV de 125W.	81
Figura 46	- Quantificação dos produtos: metanol (■ - A), etanol (■ - B), formaldeído (■ - C), acetaldeído (■ - D) e acetona (■ - E), formados a partir da mudança de eletrólito de suporte, solução tampão de NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ e Na ₂ CO ₃ , todos em concentração de 0,1 mol L ⁻¹ , pH 9, utilizando potencial de 0,2V e irradiação UV de 125W, na redução do CO ₂ dissolvido..	82
Figura 47	- Efeito do potencial (vs Ag/AgCl) sobre a porcentagem de remoção de CO ₂ em solução tampão NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ pH 9, sobre eletrodo de Cu/Cu ₂ O.	84
Figura 48	- Efeito do Potencial nos espectros de absorção na região de UV-vis para produtos da redução de CO ₂ sob solução tampão de NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ pH 9.....	84
Figura 49	- Quantificação dos produtos: metanol (■ - A), etanol (■ - B), formaldeído (■ - C), acetaldeído (■ - D) e acetona (■ - E), formados a partir do potencial aplicado para a redução do CO ₂ sob eletrólito de suporte de solução tampão de NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ pH 9.	85
Figura 50	- Efeito do pH em função da porcentagem de remoção de CO ₂ em solução tampão NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ a +0,2V, utilizando eletrodo de Cu/Cu ₂ O e irradiação UV de 125W.	87
Figura 51	- Espectroscopia de UV-vis após a reação redução de CO ₂ sob diferentes valores de pH da solução tampão Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ , utilizando eletrodo de Cu/Cu ₂ O e irradiação UV de 125W.	88
Figura 52	- Quantificação dos produtos: metanol (■ - A), etanol (■ - B), formaldeído (■ - C), acetaldeído (■ - D) e acetona (■ - E), formados após 2 h de fotoeletrólise a +0,2 V sob solução tampão de NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ 0,1 molL ⁻¹ em diferentes valores de pH, utilizando eletrodo de Cu/Cu ₂ O e irradiação UV de 125W.	89
Figura 53	- Espectroscopia na região do UV-Vis dos produtos obtidos a partir do estudo do potencial aplicado (vs Ag/AgCl) para a redução de CO ₂ em solução tampão NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ pH 9, sobre eletrodo de TiO ₂ /Pt.	91
Figura 54:	Curva de calibração para metanol em solução de NaHCO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ pH 8, obtida por meio de método colorimétrico (λ = 486 nm), com concentração variando de 2,5x10 ⁻³ a 0,1 mol L ⁻¹	93
Figura 55:	Formação de metanol a partir da redução fotocatalítica do CO ₂ dissolvido empregando os catalisadores em pó CuNb ₂ O ₃ -CuO (A-■), (Cu _{0,85} Zn _{0,15})Nb ₂ O ₆ (B-●) e ZnNb ₂ O ₆ -Nb ₂ O ₅ (C-▲).	95
Figura 56:	Porcentagem de remoção do corante alaranjado de metila (AM) por meio da técnica de fotocatalise empregando os catalisadores em pó ZnNb ₂ O ₆ -Nb ₂ O ₅ a 350 °C (A-■), ZnNb ₂ O ₆ -Nb ₂ O ₅ a 600 °C (B-●) e o semiconductor em pó Cu _{0,85} Zn _{0,15} Nb ₂ O ₆ calcinado a 900°C (C-▲).96	
Figura 57:	Espectro de UV-Vis para a descoloração do corante alaranjado de metila (AM) por meio da técnica de fotocatalise empregando o catalisador em pó Cu _{0,85} Zn _{0,15} Nb ₂ O ₆ calcinado a 900°C.	97

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Valores de flat band obtidos para os eletrodos de TiO₂/Pt preparados em diferentes tempo de eletrodeposição (10, 15 e 20 min) em luz UV e diferentes eletrólitos suporte. 48
- Tabela 2:** Valores de coeficiente de correlação (r^2), coeficiente angular (CA), coeficiente linear (CL), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) das curvas analíticas dos compostos acetona, formaldeído e acetaldeído. 67
- Tabela 3** - Valores de coeficiente de correlação (r^2), coeficiente angular (CA), coeficiente linear (CL), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) das curvas analíticas dos compostos metanol e etanol. 69
- Tabela 4** - Valores de coeficiente de correlação (r^2), coeficiente angular (CA), coeficiente linear (CL), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) da curva analítica de metanol. 93

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Desafios globais para a preservação do meio ambiente	20
1.2	Emissão de dióxido de carbono	21
1.3	Técnicas empregadas para reciclagem do dióxido de carbono	22
1.4	Os métodos fotocatalíticos empregados na redução do dióxido de carbono	24
1.5	Redução de dióxido de carbono por eletrocatalise	26
1.6	Redução fotoeletrocatalítica de dióxido de carbono	28
2	OBJETIVO	30
3	PARTE EXPERIMENTAL	31
3.1	Confecção dos Semicondutores	31
3.1.1	Eletrodos de cobre recobertos por nanopartículas de óxido de cobre (I) (Cu/Cu ₂ O)	31
3.1.2	Eletrodos de nanotubos de TiO ₂ modificados com nanopartículas de platina dispersas (TiO ₂ /Pt)	31
3.1.3	Fotocatalisadores em pó usando como precursores óxido de nióbio (V), cobre e zinco	32
3.2	Caracterização dos semicondutores	33
3.3	Redução Fotoeletrocatalítica de Dióxido de Carbono Dissolvido sobre eletrodo de Cu/Cu₂O e TiO₂/Pt	33
3.3.1	Condições de reação para redução fotoeletrocatalítica de CO ₂	33
3.3.2	Análise de dióxido de carbono	34
3.3.3	Análise dos produtos formados durante a fotoeletrocatalise	35
3.3.3.1	Espectroscopia de UV-Vis	35
3.3.3.2	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Arranjo de Diodos (CLAE-DAD)	35
3.3.3.3	Cromatografia Gasosa com Detector de Chama	36
3.3.4	Determinação de cobre em solução	37

3.4	Redução Fotocatalítica do CO₂ Dissolvido sobre fotocatalisadores em pó	37
3.4.1	Reator fotocatalítico e condições de reação de redução de CO ₂	37
3.4.2	Determinação do metanol gerado por fotocatalise por método colorimétrico	38
3.5	Degradação do corante alaranjado de metila (AM) via fotocatalise utilizando os catalisadores em pó Cu_{0,85}Zn_{0,15}Nb₂O₆ e ZnNb₂O₆-Nb₂O₅	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	Caracterização dos semicondutores preparados por métodos eletroquímicos	40
4.1.1	Eletrodo de Cu/Cu ₂ O	40
4.1.2	Caracterização do Eletrodo de TiO ₂ /Pt	45
4.2	Caracterização dos catalisadores em pó preparados utilizando a técnica de síntese por combustão	52
4.2.1	Catalisador em pó CuNbO ₃ -CuO	52
4.2.2	Catalisadores em pó Cu _{0,85} Zn _{0,15} Nb ₂ O ₆	55
4.2.3	Catalisadores em pó ZnNb ₂ O ₆ -Nb ₂ O ₅	58
4.3	Redução de CO₂ em meio aquoso por fotoeletrocatalise e fotocatalise	61
4.3.1	Determinação de dióxido de carbono, análise dos produtos gerados e de cobre em solução.	61
4.3.1.1	Determinação de CO ₂ dissolvido no eletrólito de suporte	61
4.3.1.2	Construção das curvas de calibração utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-DAD) para detecção dos produtos da redução de CO ₂	63
4.3.1.3	Construção das curvas de calibração utilizando Cromatografia Gasosa (CG-FID) para quantificação dos produtos da redução de CO ₂	67
4.3.1.4	Análise de cobre por voltametria de redissolução anódica	70
4.3.2	Redução fotoeletrocatalítica do dióxido de carbono dissolvido utilizando eletrodo de cobre recoberto com óxido de cobre (I) e análise dos produtos formados.	72

4.3.2.1	A influência da concentração do eletrólito de suporte carbonato de sódio na redução do CO ₂ em eletrodo de Cu/Cu ₂ O e na formação dos produtos analisados	77
4.3.2.2	A influência do eletrólito de suporte na redução do CO ₂ em eletrodo de Cu/Cu ₂ O e na formação de produtos	80
4.3.2.3	Influência do potencial aplicado sobre a redução do CO ₂ e a geração de produtos	83
4.3.2.4	Influência do pH do eletrólito de suporte sobre a redução do CO ₂ e a geração de produtos	86
4.3.3	Redução fotoeletrocatalítica do dióxido de carbono dissolvido utilizando eletrodo de nanotubos de TiO ₂ com nanopátículas de Pt dispersas e análise dos produtos formados	90
4.3.3.1	Estudo da variação do potencial aplicado na fotoeletrocatalise do CO ₂ dissolvido utilizando eletrodo de TiO ₂ /Pt e determinação dos produtos gerados	90
4.3.4	Redução de CO ₂ dissolvido empregando semicondutores em pó por meio da técnica de fotoeletrocatalise	92
4.3.4.1	Construção das curvas de calibração utilizando método colorimétrico para detecção do metanol formado a partir da redução de CO ₂	92
4.3.4.2	Aplicação dos semicondutores CuNbO ₃ -CuO e Cu _{0,85} Zn _{0,15} Nb ₂ O ₆ na redução fotocatalítica do CO ₂ dissolvido sob luz visível	94
4.4	Degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metila utilizando os semicondutores ZnNb ₂ O ₆ -Nb ₂ O ₅ e Cu _{0,85} Zn _{0,15} Nb ₂ O ₆	96
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	99
	REFERÊNCIAS	101

1 INTRODUÇÃO

1.1 Desafios globais para a preservação do meio ambiente

Apesar de o homem ter contribuído com a modificação do espaço em que vive ao longo de toda a sua existência, a preocupação com o meio ambiente tem ganhado notoriedade nos últimos 50 anos. Segundo Jannuzzi e Swisher (1997), no passado as questões ambientais eram consideradas secundárias além de necessárias para o desenvolvimento das nações. No entanto, atualmente tem ocorrido uma mudança de paradigma e os problemas ambientais estão cada vez mais em foco.

Os problemas ambientais mais sérios e preocupantes são aqueles que atingem o planeta como um todo, conhecidos como problemas ambientais globais. Estes, segundo Hoel (1991), são caracterizados pelo efeito ambiental causado sobre cada país, dependendo apenas da emissão total mundial de algum material prejudicial, e não da contribuição específica de cada país sob as emissões totais.

Além de preocupantes, os problemas ambientais globais são de difícil solução. Isto porque como cada país contribui com uma pequena parte para o aumento deste problema, são necessárias ações coordenadas entre diversos países. Isto se torna inviável na ausência de instituições adequadas que possam tomar este tipo de decisões e fazer com que estas sejam cumpridas (Hoel 1991). Assim, seria aconselhável que cada país trabalhasse para diminuir a sua própria contribuição em relação ao aumento dos problemas ambientais globais, seja minimizando as fontes de incremento a esses problemas, ou com formas de remediação dos problemas existentes.

Dentro deste contexto, caracterizado como problema ambiental global, se encontram as emissões de dióxido de carbono (CO₂). Este gás é fundamental à vida no planeta, por ser um dos elementos essenciais para realizar a fotossíntese – processo em que os organismos fotossintetizantes transformam energia solar em química, consumindo CO₂ e gerando O₂, contribuindo para a energia química dos seres vivos e por toda a cadeia alimentar (Caemmerer e Farquhar, 1981). No entanto, a sua emissão em excesso causa problemas ambientais preocupantes.

Uma das medidas elaboradas para tentar reduzir as emissões do dióxido de carbono a nível mundial foi o Protocolo de Kyoto. Segundo Steffen *et al.* (1998) a assinatura do Protocolo de Kyoto ocorrido em 1997 contou com 174 países. De acordo

com o protocolo, alguns países deveriam se comprometer a reduzir as emissões dos gases causadores do efeito estufa, dentre eles o CO₂, limitando o consumo de combustíveis fósseis ou aumentando o sequestro de carbono terrestre (Steffen *et al.* 1998). Mas ainda hoje existem várias discussões a respeito do cumprimento deste acordo por grande parte destes países, e soluções efetivas estão cada vez mais longínquas.

1.2 Emissão de dióxido de carbono

Segundo a agência norte-americana de controle da atmosfera (NOAA), os índices de CO₂ no ar em 2013 atingiram 400ppm na base de medições da agência, em Mauna Loa, Hawaí. O local é referência mundial para monitoramento dos níveis desse gás. Segundo o cientista sênior da agência, Pieter Tans, este dado não é uma surpresa, pois este aumento é decorrente da liberação do CO₂ por meio da queima de carvão, petróleo e gás natural. No entanto, desde 1958, a liberação de dióxido de carbono começou a ser monitorada e a taxa de crescimento mundial anual de liberação do gás mostra índices que vão de 0,94ppm em 1958 até 2,65ppm em 2012. Isto significa um aumento de mais de 280% em pouco mais de 50 anos (dados disponíveis no site do *Earth System Research Laboratory*, junho de 2013).

O aumento nos níveis de emissão desse gás são preocupantes pois, apesar de não ser o único, o CO₂ é o principal responsável pelo efeito estufa. Em concentrações normais de gases como o dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), dióxido de nitrogênio (N₂O) e os clorofluorocarbonetos (CFCs), o efeito estufa é essencial para a vida na terra, mas as taxas elevadas desses gases, como vem ocorrendo, acarretam o aquecimento do planeta e mudanças nas condições de sobrevivência de muitas espécies (Esteves e Morgado, 2010). Segundo Hu *et al.* (2012) o aquecimento global ocorre porque o aumento nos gases do efeito estufa aumenta a absorção da radiação terrestre, mudando assim o balanço de radiação entre a superfície e a atmosfera.

Por este motivo, é grande a preocupação com o gás carbônico liberado para a atmosfera. Outros problemas tais como alteração nos níveis de CO₂ dissolvido em lagos, rios e mares também deve ser considerado, principalmente por promover alterações irreversíveis à vida marinha, visto que, ocorre o aumento da acidez da água do mar por dissolução do CO₂.

Os níveis de CO₂ no ambiente aquático podem ser acrescidos devido à dissolução desse gás na superfície da água, ou então pela sua liberação diretamente dentro deste ambiente. Segundo Esteves e Morgado (2010) a ocorrência de CO₂ oriundo do processo de extração de petróleo e gás natural lançam para superfície um grande volume de CO₂. Embora grande parte seja lançada para a atmosfera, uma parte significativa deste CO₂ liberado permanece dissolvido em água.

Neste sentido, uma das grandes preocupações da atualidade em relação ao Brasil é a exploração sem controle do Pré-Sal. Estimativas apontam (Folha de São Paulo, 2009) que somente nas duas áreas com reservas delimitadas, os campos de Tupi e Iara, onde há um acúmulo de até 12 bilhões de barris de óleo e gás, existem 3,1 bilhões de toneladas de CO₂. Como o CO₂ é um contaminante para o gás natural e não tem valor comercial, usualmente é lançado na atmosfera, ou absorvido na água do mar.

1.3 Técnicas empregadas para reciclagem do dióxido de carbono

Como consequência dos problemas ambientais causados tanto a nível de atmosfera quanto em relação a biota aquática, observa-se uma crescente demanda por alternativas eficientes para a redução de CO₂, e se possível, para a geração de novos produtos de valor agregado. Ohya et al. (2009) afirmam que tendo em vista a sua abundância, o CO₂ representa uma potencial fonte de matéria prima de carbono para a produção de produtos químicos e combustíveis.

Em virtude disto, muitos pesquisadores buscam novos métodos para conversão e reciclagem de CO₂, usando, por exemplo, técnicas como biomassa, que utilizam algas para a captura do CO₂ dissolvido (Packer 2009); termoquímica, onde são aplicados eletrodos e altas temperaturas para capturar o CO₂ (Ávalos-Rendón *et al.*, 2009); eletroquímica, onde um potencial é aplicado em um eletrodo no intuito de gerar elétrons que possam reduzir o CO₂ e gerar novos produtos (Saeki *et al.*, 1996); conversão fotocatalítica, na qual um semicondutor é ativado sob ação de luz e os elétrons gerados por esta excitação reduzem o CO₂ do meio (Slamet *et al.*, 2005), entre outras.

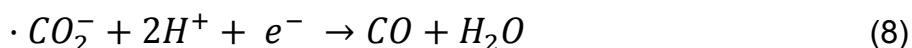
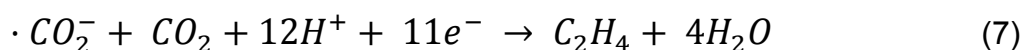
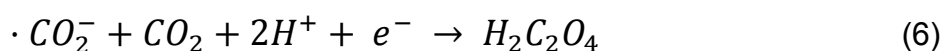
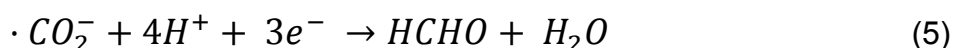
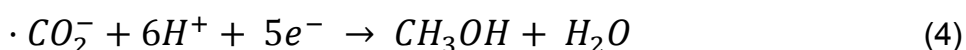
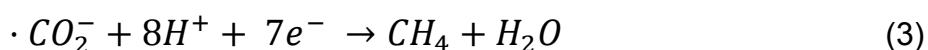
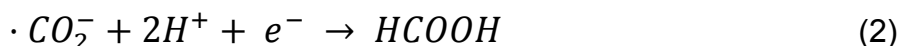
Dentre as várias possibilidades de tratamento para a contaminação de água com gás carbônico, os métodos fotocatalíticos e eletroquímicos apresentam algumas vantagens, devido a possibilidade de propiciar a síntese de uma gama de produtos,

que variam de acordo com o material do eletrodo, pH do meio, concentração de CO₂, entre outros.

Diversos autores que estudaram ambos os processos (fotocatalíticos e eletroquímicos), como Ikeda, *et al.* (1987), Dimitrijevic, *et al.* (2011), Wang, *et al.* (2012), Wu, *et al.* (2012) Ghadimkhani, *et al.* (2013) aceitam como principal intermediário para geração de novos produtos o $\cdot\text{CO}_2^-$ gerado com a redução do CO₂ (reação 1), a partir do qual é possível formar hidrocarbonetos puros ou oxigenados, de alto teor energético (Roy et al., 2010).



Este intermediário se recombina sofrendo reações simultâneas ou consecutivas de protonação e desprotonação, gerando os diferentes hidrocarbonetos (Ohya *et al.*, 2009). Os produtos gerados pela redução do CO₂ e suas quantidades são um dos grandes desafios das pesquisas sobre este tema. Por este motivo, muitos autores sugerem semi-reações para a formação, via redução de CO₂, de diferentes compostos. A seguir estão apresentadas as semi-reações de formação alguns compostos mais citados na literatura, a partir do primeiro intermediário $\cdot\text{CO}_2^-$, baseado nas pesquisas de Ikeda *et al.* (1987), Sánchez-Sánchez *et al.* (2001) e Kaneco *et al.* (2006):



A formação de alguns outros compostos com mais de 2 carbonos também foi evidenciada por Kuhl *et al.* (2012) e, segundo o autor, o grupo metileno seria o responsável pelo crescimento da cadeia e a geração dos produtos com 3 e até mais carbonos.

Estes dados mostram que a redução do CO₂ utilizando as técnicas de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise realmente são promissoras, pois além de reduzirem os problemas ambientais causados pelo excesso de CO₂ no meio

ambiente, podem ainda, gerar uma gama de diferentes hidrocarbonetos, muitos deles com alto valor comercial.

1.4 Os métodos fotocatalíticos empregados na redução do dióxido de carbono

A fotocatalise é um dos processos utilizado com sucesso por muitos pesquisadores na redução do CO₂, como discutido por Anpo *et al.* (1997), Varghese *et al.* (2009), Qin *et al.* (2011), entre outros. A técnica baseia-se no uso da luz acoplado sobre a superfície de um semicondutor.

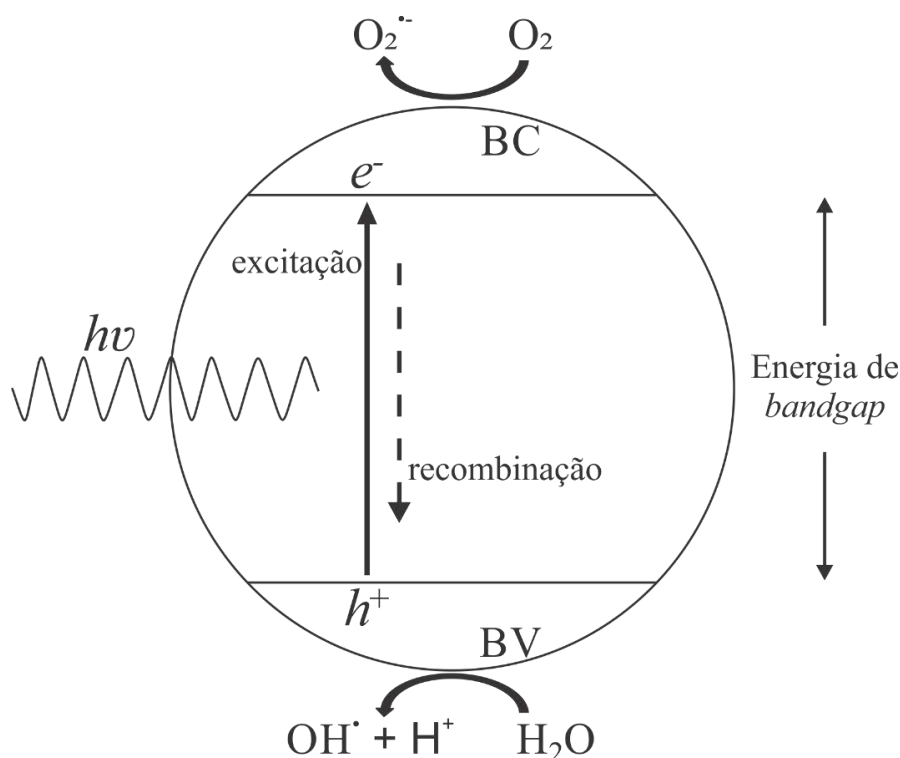
Segundo Nogueira e Jardim (1988) a técnica de fotocatalise heterogênea consiste de um semicondutor, caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), que é ativado por luz solar ou artificial. A absorção de fótons, gerados pela ativação da luz, com energia superior à energia de *band gap*, que é a energia necessária para a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, faz com que ocorra a geração concomitante de uma lacuna (h⁺) na banda de valência. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor. A Figura 1 apresenta uma representação esquemática do funcionamento da fotocatalise aplicada a um semicondutor.

As lacunas geradas no semicondutor do tipo n pela ativação da luz podem promover reações oxidativas da água contribuindo para a formação do radical OH[•]. Por outro lado, reações redutivas podem ser promovidas sobre semicondutores do tipo p por meio dos elétrons promovidos para a banda de condução (Roy *et al.*, 2010).

Em 1979, Inoue e colaboradores investigaram o uso dos semicondutores TiO₂, ZnO, CdS, SiC e WO₃ na forma de suspensão em solução para redução de CO₂ por fotocatalise com formação de diferentes quantidades de ácido fórmico, formaldeído, metanol e metano.

Anos mais tarde, Slamet *et al.* (2005) utilizaram catalisadores em pó de dióxido de titânio dopados com nanopartículas de óxido de cobre II na redução fotocatalítica do CO₂. Os experimentos de redução foram realizados sob luz ultravioleta em meio aquoso e foi monitorada a geração de metanol.

Figura 1 - Esquema representativo do funcionamento da fotocatalise aplicada a um semiconductor, onde BC = banda de condução, BV = banda de valência, h^+ = lacuna foto gerada, e^- = elétron foto gerado e $h\nu$ = incidência de luz.



Fonte: Elaborado pela autora. Adaptado de Brugnera, 2009.

O mesmo grupo de pesquisa avaliou anos mais tarde a interferência nas porcentagens de dióxido de titânio e de óxido de cobre dispersos na produção do catalisador em pó, para a formação de metanol na redução fotocatalítica do CO_2 . Foram utilizadas as mesmas condições do estudo anterior. A melhor condição para a maior geração de metanol foi encontrada para a razão de 3% de dopante sob o dióxido de titânio em pó (Slamet *et al.*, 2009).

Mais atualmente Qin *et al.* (2012) pesquisou a redução do CO_2 via fotocatalise em meio de metanol no intuito de formação do formiato de metila. O catalisador utilizado foi o composto CuO-TiO_2 , que foi estudado em diferentes proporções e também sem a adição do óxido de cobre. A melhor proporção encontrada para a redução do CO_2 foi de 1% de CuO .

Yuan e colaboradores (2012), estudaram a utilização de um complexo catiônico de cobre I, suportado sobre o semicondutor de dióxido de titânio na redução do CO_2 . A pesquisa utilizou a técnica de fotocatalise sob luz visível. O CO_2 foi convertido a CH_4 em uma reação específica, segundo os autores do trabalho.

Wang et al. (2012) reportam o uso de nanotubos de dióxido de titânio modificados com sensibilizadores supramoleculares funcionalizados com complexos piridínico de zinco (II)/cobre (II)/cobalto (II)/porfirina de rutênio (II) para a redução fotocatalítica de CO₂ dissolvido em meio aquoso. Neste trabalho foram avaliadas a formação de metanol, hidrogênio e metano, assim como, apresentado o possível mecanismo para a geração destes três compostos.

Truong et al. (2012) mostram outro trabalho que emprega óxidos mistos para a redução do CO₂. Neste trabalho os autores empregam o semicondutor FeTiO₃/TiO₂ na redução fotocatalítica de CO₂ para a geração de metanol.

Ainda em relação aos óxidos mistos, Matějová et al. (2013) estudaram a adição de ouro aos semicondutores TiO₂ e TiO₂-ZrO₂ para a redução fotocatalítica do CO₂ para a formação de CO, H₂ e CH₄.

Deste modo, estes trabalhos mostram que a fotocatalise é uma boa alternativa para a redução do CO₂ dissolvido, principalmente sobre os semicondutores a base de óxidos mistos, que vem ganhando destaque nas pesquisas a partir de 2012. O catalisador empregado na fotocatalise pode ser tanto na forma de pó ou pequenas partículas, quanto na forma de eletrodos. Quanto menor o tamanho das partículas utilizadas, maior a área superficial do catalisador, e sendo assim, maior é o rendimento da reação, cuja maior vantagem é o baixo custo. No entanto, a maior desvantagem é a competição entre as reações de recombinação dos pares e⁻/h⁺ que limita a eficiência da técnica.

1. 5 Redução de dióxido de carbono por eletrocatalise

Uma técnica eletroquímica bastante empregada na redução do CO₂ é a eletrocatalise. Esta consiste na aplicação de um semicondutor sob influência de potencial ou corrente, que dá a energia necessária para que o elétron seja direcionado da banda de valência para a banda de condução, ocorrendo também a geração de elétrons (e⁻) / lacunas (h⁺). O processo de recombinação dos pares elétrons (e⁻) / lacunas (h⁺) gerados por meio da eletrocatalise é menor do que ocorre na fotocatalise, fazendo com que o rendimento na reação seja maior.

Embora a busca pela redução eletroquímica de CO₂ tenha se iniciado a muito tempo, foi nos últimos anos o tema ganhou notoriedade pela possibilidade de

convertê-lo em produtos com maior valor agregado. Sendo assim, serão apresentados a seguir alguns trabalhos relevantes dentro do tema.

Entre eles, destaca-se o trabalho de Hara *et al.* (1995), que observaram a influência de diversos metais como estanho, ferro, cobre, níquel, paládio, prata, ouro, zinco, chumbo e platina na redução eletrocatalítica de CO₂. Nem todos os metais estudados foram capazes de reduzir o CO₂, mas resultados promissores foram obtidos com os eletrodos de cobre, estanho, prata, ouro, zinco e chumbo

Os estudos de redução de CO₂ utilizando eletrodos de cobre foram intensificados a partir da década de 90. Terumura *et al.* (1997), realizaram o estudo da relação entre a produção de hidrocarbonetos e as características do eletrodo de cobre na redução eletroquímica do CO₂ dissolvido. Segundo os autores era possível gerar produtos gasosos tais como: hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO), metano (CH₄) e eteno (C₂H₄).

Momose *et al.* (2002), avaliaram eletrodos de cobre preparados de três formas diferentes, todos partindo de uma chapa do metal, na redução eletroquímica do CO₂. Um deles foi preparado apenas por limpeza ultrassônica em acetona, outro por oxidação a 473 K por 30 minutos, e o terceiro exposto a plasma de argônio entre 1 e 30 minutos. Os produtos obtidos foram também H₂, CO, CH₄ e C₂H₄.

Ohya *et al.* (2009) também analisaram a redução eletroquímica de CO₂ sobre eletrodos de CuO e Cu₂O suportados em pó de zinco, em meio de metanol e KOH. Segundo os autores houve produção de H₂, CO e ácido fórmico.

Li e Kanan (2012) avaliaram a aplicação de eletrodos de cobre com filmes espessos de Cu₂O para a redução de CO₂ a baixo sobrepotencial. Segundo os autores, o eletrodo propiciou a utilização de um sobrepotencial menor do que 0,4V para a redução de CO₂ e formação de CO, metano, eteno, etano e ácido fórmico.

Kuhl *et al.* (2012) utilizaram eletrodo de cobre metálico para a redução eletroquímica do CO₂, e reportaram uma gama de 16 produtos formados, após identificação pela técnica de RMN (Ressonância Magnética Nuclear). O mecanismo de reação para os produtos com dois e três carbonos são propostos e a possibilidade de formação de produtos com mais de 2 carbonos trouxe uma nova perspectiva para a redução do CO₂, visto que os trabalhos anteriormente publicados apostavam na formação de produtos com até no máximo 2 carbonos.

No entanto, o grande problema da técnica é a baixa seletividade dos produtos formados, além da formação competitiva de hidrogênio, que evolui nos altos potenciais requeridos pela técnica.

1.6 Redução fotoeletrocatalítica de dióxido de carbono

A fotoeletrocatalise pode ser definida como uma extensão das técnicas de fotocatalise e tem sido aplicada, com sucesso (Paschoal *et al.*, 2009, Fraga *et al.*, 2009, Wang *et al.*, 2009). Fotoeletrocatalise consiste no acoplamento de um gradiente de potencial ao processo fotocatalítico (Brugnera, 2009). O gradiente de potencial otimiza a eficiência da fotocatalise, pois minimiza a recombinação do par elétron / lacuna fotogerados e aumenta a taxa de transferência de elétrons e lacunas aos seus respectivos aceptores (Bilmes *et al.*, 2001). A ação da luz permite que o potencial ou corrente aplicados na reação sejam menores do que os utilizados na eletrocatalise.

Apesar da aplicação da fotoeletrocatalise em estudos redutivos ter-se difundido mais amplamente apenas nos dias atuais, Halmann em 1978, demonstrava um dos trabalhos pioneiros no assunto. Segundo o autor a redução fotoeletroquímica do CO₂ pode ocorrer em solução tampão, utilizando eletrodos do tipo p como fotocátodos e eletrodos do tipo n como fotoânodos aplicando sobre eles feixes de luz. No entanto, esta redução requeria 90 h para ser finalizada.

Anos mais tarde Bockris e Wass (1989) aplicaram eletrodos de CdTe decorado com metais e complexos orgânicos na redução do dióxido de carbono em meio não aquoso utilizando a fotoeletrocatalise. Foram detectados os produtos gasosos tais como: monóxido de carbono, hidrogênio e ácido fórmico.

Mais atualmente, Kaneco *et al.* (2006) doparam metais como chumbo, ouro, cobre, prata, paládio e níquel como semicondutores do tipo p InP. A redução do CO₂ foi realizada em meio de metanol e houve a formação de hidrogênio, monóxido de carbono, metano, etano e ácido fórmico como principais produtos.

Outro estudo empregando o semicondutor InP foi realizado por Arai *et al.* (2010), que avaliaram a redução do CO₂ via fotoeletrocatalise utilizando o fotocátodo InP modificado com um complexo de rutênio eletropolimerizado para a formação de ácido fórmico.

Um trabalho mais recente utilizando a fotoeletrocatalise foi desenvolvido por Ghadimkhani *et al.* (2013), onde os pesquisadores produziram um eletrodo híbrido de

nanobastões de óxido de cobre (I) recoberto por nanopartículas de óxido de cobre (II), aplicado sob simulador de luz do sol na redução de CO₂ dissolvido para a geração de metanol.

Analisando os trabalhos discutidos até aqui, tanto na área de fotocatalise quanto de eletrocatalise e fotoeletrocatalise, é possível perceber uma grande variedade de semicondutores que podem ser aplicados na redução do CO₂, assim como a grande variedade de produtos que pode ser formado de acordo com a técnica empregada e o tipo de semicondutor. A grande maioria destes são semicondutores do tipo p, por apresentarem características mais propensas a redução, mas ainda assim é possível observar também a aplicação de alguns eletrodos do tipo n, como por exemplo, o dióxido de titânio modificado com metais e outros fotocatalisadores.

Deste modo, considerando a grande importância de investigar a conversão de CO₂ para produtos com maior valor agregado, seria relevante investigar novos semicondutores a base de cobre, visto que este apresenta boa performance para a redução de CO₂, assim como de nanotubos de TiO₂ modificados, que pudessem ser aplicados a técnica de fotoeletrocatalise, ou ainda, a técnicas de baixo custo como a fotocatalise, para a geração de novos produtos, como por exemplo metanol.

2 OBJETIVO

O presente projeto tem por objetivo construir, caracterizar e aplicar semicondutores de cobre recobertos com nanopartículas de óxido de cobre I ($\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$) e eletrodos de nanotubos de TiO_2 modificados com nanopartículas de platina (TiO_2/Pt) na redução fotoeletrocatalítica de CO_2 dissolvido em meio aquoso, para a geração e quantificação de hidrocarbonetos oxigenados de alto teor energético. Pretende-se ainda, preparar, caracterizar e aplicar os catalisadores mistos em pó $\text{CuNbO}_3\text{-CuO}$, $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ e $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ na redução fotocatalítica do CO_2 dissolvido para formação de metanol, com vistas a buscar novos métodos de síntese de metanol e minimizar os impactos ambientais gerados pelo aumento das emissões de CO_2 , principalmente em meio aquoso.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Confeção dos Semicondutores

3.1.1 Eletrodos de cobre recobertos por nanopartículas de óxido de cobre (I) (Cu/Cu₂O)

Os eletrodos de Cu/Cu₂O foram confeccionados segundo o método descrito por Golden *et al.*, 1996. As placas de cobre foram polidas com lixas de diferentes granulometrias: 240, 360, 400, 500, 1200 e 1500, e posteriormente limpas com detergente. Após a limpeza dos eletrodos foi realizado o tratamento da superfície com uma solução de peróxido de hidrogênio e hidróxido de amônio (1:1), a fim de melhorar a aderência do filme de Cu₂O na superfície da placa de cobre.

Os filmes de Cu/Cu₂O foram depositados catódicamente sob placa de cobre metálico imersas em banho de solução de sulfato cúprico 0,4 mol L⁻¹ contendo 3,0 mol L⁻¹ de lactato de sódio. O pH requerido para esta solução é 12, e este foi ajustado com NaOH 12,0 mol L⁻¹. Os filmes foram crescidos sob potencial de -0,4 V utilizando como eletrodo de referência o eletrodo de Ag/AgCl (KCl sat) e como contra eletrodo uma rede de platina, em uma célula de um compartimento, por um período de 30 minutos. A temperatura do banho foi mantida em 60 °C.

3.1.2 Eletrodos de nanotubos de TiO₂ modificados com nanopartículas de platina dispersas (TiO₂/Pt)

Os eletrodos de nanotubos de óxido de titânio (TiO₂) 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 em um eletrólito de suporte contendo íons fluoreto (solução de NH₄F 0,15 mol L⁻¹ em glicerol/10%·H₂O). (Cardoso *et al.* 2010). 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.

A deposição das nanopartículas de Pt na superfície do eletrodo de nanotubos de TiO₂, preparados como descrito acima, foi realizada de acordo com a metodologia adaptada de Hosseini *et al.* (2011). Para isto, utilizou-se de deposição eletroquímica, sob densidade de corrente de -10 mA usando como precursor metálico o ácido cloroplatina (H₂PtCl₆) fornecido por Sigma-Aldrich. Os eletrodos de nanotubos de TiO₂ foram inseridos em solução etanólica deste composto (10,0 mMol L⁻¹), e depositados sob condições galvanostática durante tempos de 10, 15 e 20 minutos, utilizando-se fio de platina como contra-eletrodo e eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência. As amostras foram removidas, lavadas com água deionizada e secas com gás nitrogênio.

3.1.3 Fotocatalisadores em pó usando como precursores óxido de nióbio (V), cobre e zinco

Os catalisadores em pó foram preparados por síntese de combustão (Patil *et al.*, 2008) a 350 °C e atmosfera de ar, utilizando Nb₂O₅, Cu(NO₃)₂ e Zn(NO₃)₂ como precursores e ureia como comburente, na razão molar de 1:1. Foram estudados as combinações Nb₂O₅ e Cu(NO₃)₂, Nb₂O₅, Cu(NO₃)₂ e Zn(NO₃)₂, e por último, Nb₂O₅ e Zn(NO₃)₂. Os precursores e o comburente ureia foram pesados e misturados utilizando água deionizada o suficiente para a diluição completa de todos os compostos. As soluções preparadas foram colocadas em forno pré-aquecido a 350 °C até que a reação de combustão ocorresse. Em seguida os catalisadores obtidos foram macerados, lavados com água deionizada, filtrados e secos a 60 °C por 1h.

A fim de obter catalisadores mais cristalinos, amostras dos três materiais foram preparadas sob o mesmo procedimento a 350 °C. Após findada a reação de combustão os catalisadores foram macerados e colocados novamente em forno pré-aquecido a 600 °C, no caso do catalisador de Nb₂O₅ e Zn(NO₃)₂, e a 900 °C no caso dos catalisadores a base de Nb₂O₅ e Cu(NO₃)₂, e, Nb₂O₅, Cu(NO₃)₂ e Zn(NO₃)₂, ambos durante 30 min. Em seguida os catalisadores obtidos foram macerados, lavados com água deionizada, filtrados e secos a 60 °C por 1h.

3.2 Caracterização dos semicondutores

Os eletrodos Cu/Cu₂O e TiO₂/Pt foram caracterizados 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° por 1 segundo. A morfologia foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução com fonte de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM), da marca Zeiss, modelo Supra 35, acoplado a medida de energia dispersiva de Raios-x (EDX). 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. Solução tampão de carbonato/bicarbonato de sódio 0,1 mol L⁻¹ com dióxido de carbono dissolvido também foi investigado.

Os catalisadores em pó CuNbO₃-CuO, Cu_{0,85}Zn_{0,15}Nb₂O₆ e ZnNb₂O₆-Nb₂O₅ foram caracterizados em função da sua estrutura física por Difratometria de Raios-X (DRX) usando equipamento da marca Rigaku Ultima IV com fonte de radiação Cu K_α (λ=1.5406). O Método de Rietveld foi aplicado utilizando o *software* MDI Jade 8. Todas as amostras foram refinadas em escala reduzida contabilizando todos os picos obtidos na análise de DRX. Espectros de Reflectância Difusa na região do UV-vis foram colocados em um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer Lambda 35. Os valores de *band gap* foram estimados por gráficos de Tauc (função de Kubelka – Munk vs energia do fóton).

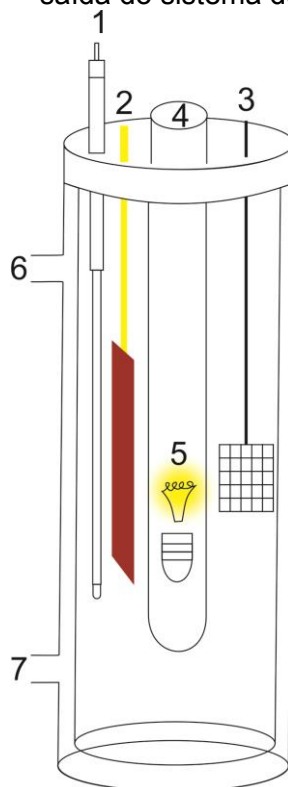
3.3 Redução Fotoeletrocatalítica de Dióxido de Carbono Dissolvido sobre eletrodo de Cu/Cu₂O e TiO₂/Pt

3.3.1 Condições de reação para redução fotoeletrocatalítica de CO₂

Todos os ensaios de redução fotoeletrocatalítica foram realizados sob luz UV-vis utilizando em um reator de um compartimento, com capacidade para 250 mL de solução, como indicado na Figura 2. Neste reator foi inserido eletrodo de referência Ag|AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) (1), eletrodo de trabalho (2), no caso Cu/Cu₂O, contra eletrodo de rede de Pt (3), um tubo de quartzo (4) onde foi inserido uma lâmpada de UV de 125W e intensidade de 21 mV cm⁻² (5). A temperatura do reator foi mantida constante

sob temperatura de 19° C, utilizando-se sistema de circulação e banho termostático modelo Nova Técnica, conectados a entra (6) e saída (7) do reator.

Figura 2 - Esquema representativo de um reator fotoeletroquímico de um compartimento, onde 1 = eletrodo de referência, 2 = eletrodo de trabalho, 3 = contra eletrodo, 4 = um tubo de quartzo, 5 = lâmpada, 6 = entra e 7 = saída do sistema de resfriamento.



Fonte: Imagem elaborada pela autora.

Medidas de redução fotoeletrocatalíticas de CO₂ foram realizadas durante 2 horas sob eletrólise a potencial controlado, em 150 mL de solução saturada com dióxido de carbono. Para saturação do meio o CO₂ foi borbulhado em eletrólito suporte durante 20 min. Foram estudados o potencial aplicado nos eletrodos, o pH do meio, o eletrólito suporte e a concentração do mesmo, e o tempo de reação.

3.3.2 Análise de dióxido de carbono

Dióxido de carbono (OXI-MEDIN) dissolvido nos eletrólitos de suporte, solução tampão NaHCO₃/Na₂CO₃, NaHCO₃ e Na₂CO₃, por meio de borbulhamento do gás, bem como aquele reduzido durante os processos fotoeletroquímicos foram analisados por meio da medida de carbono inorgânico, utilizando para tanto um equipamento Analisador de Carbono Orgânico Total, modelo TOC-V_{CPN} de marca Shimadzu. Para determinação de carbono inorgânico a amostra injetada é submetida a reação com ácido clorídrico 2 mol L⁻¹, sendo todo o carbono inorgânico convertido a CO₂ e

detectado por absorção no infravermelho. Solução padrão de carbono inorgânico contendo Na_2CO_3 e NaHCO_3 foi preparada e armazenados conforme instruções do manual do equipamento e posteriormente diluída em concentrações entre 0,0 e 2500 ppm para a construção da curva analítica. Amostras antes do borbulhamento de CO_2 , após saturação do meio e em seguida as reações de redução de CO_2 foram submetidas a análise de concentração de carbono inorgânico.

3.3.3 Análise dos produtos formados durante a fotoeletrocatalise

3.3.3.1 Espectroscopia de UV-Vis

A fim de acompanhar a geração de produtos com insaturações, análises qualitativas foram realizadas em espectroscopia de UV-Vis, no equipamento HEWLETT PACKARD 8453, sem tratamento prévio das amostras, em todas as etapas dos estudos realizados na redução fotoeletrocatalítica do CO_2 dissolvido, registrando-se os espectros de UV-Vis na região de 200 a 800 nm em cubeta de quartzo de 1 cm^2 .

3.3.3.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Arranjo de Diodos (CLAE-DAD)

Análise de formaldeído, acetaldeído e acetona por CLAE-DAD foi realizada utilizando-se metodologia descrita e validada na literatura (Saczk *et al.*, 2006). Para isto, utilizou-se a técnica de derivatização de acordo com a metodologia adaptada da literatura (Shriner, 1983). Uma solução de 2,4-DNPH como reagente derivatizante foi preparada a partir de 1,6 g de 2,4-DNPH, seguido da adição de 8 mL de ácido sulfúrico concentrado. A esta solução, sob agitação, foram inseridos 12 mL de água deionizada, até total solubilização do sal. Em seguida foi adicionado 40 mL de etanol 95%. Após este procedimento, preparou-se a solução do composto carbonílico de interesse (acetona, formaldeído e acetaldeído) em etanol, dissolvendo 0,10 g do composto em 15 mL de etanol 95%. A esta solução foi adicionado, sob agitação, a solução do 2,4-DNPH recém-preparada. Após repouso de 10 minutos sob temperatura ambiente, observa-se completa precipitação do composto formado. Em seguida a mistura foi filtrada e os correspondentes derivados carbonílicos da 2,4-DNPH formados foram submetidos a etapa de recristalização do material. Ao composto foi adicionado 15 mL de etanol absoluto e a mistura aquecida até completa solubilização. Após repouso sob

temperatura ambiente, durante cerca de 20 minutos observa-se completa precipitação dos cristais, que foram separados por filtração e recristalizados novamente, sob este mesmo procedimento. Para a detecção dos produtos formados utilizou-se o mesmo procedimento, tomando-se 20 mL da solução fotoeletrolizada.

As análises foram feitas em um 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 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Saczka, *et al.* 2006), em fluxo $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ e eluição isocrática. As curvas de calibração dos compostos formaldeído-DNPH, acetaldeído-DNPH e acetona-DNPH foram preparadas por diluição destes compostos em acetonitrila padrão HPLC, para preparação das soluções estoque, seguida da diluição em etanol 95%, utilizadas em triplicata. As amostras a serem analisadas foram derivatizadas e diluídas em acetonitrila padrão HPLC, e injetadas conforme os padrões derivatizados. Todas as soluções passaram por filtração em membrana $0,45 \mu\text{m}$ (Millipore) antes da injeção cromatográfica.

3.3.3.3 Cromatografia Gasosa com Detector de Chama

Os produtos metanol e etanol foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando para isso um CG-FID modelo CP-3800 da marca Varian e técnica de SPME (*solid phase microextraction*). A técnica consiste na utilização de uma fibra com fina camada seletiva para extrair compostos orgânicos diretamente de amostras aquosas, para análise instrumental por cromatografia gasosa (Zhang e Pawliszyn, 1993). A extração foi feita por meio do método de “*headspace*” na qual a amostra é aquecida e os compostos voláteis são adsorvidos na fibra (Queiroz *et al.*, 2000).

As análises de metanol e etanol foram realizadas de acordo com metodologia adaptada de Ferreira, 2011. Uma alíquota $0,5 \text{ mL}$ da solução a ser analisada foi transferida para um recipiente de $1,5 \text{ mL}$ devidamente fechado e submetido a aquecimento em um banho da marca IKA modelo HB 0.5 0.6 CN durante 7 minutos. Em seguida a fibra ($75 \mu\text{m}$ Carboxen/PDMS, marca SUPELCO) foi exposta aos vapores presentes no vaio por 5 minutos. 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, $0,25 \text{ mm}$ de diâmetro interno e $25 \mu\text{m}$ de espessura de filme, o gás de arraste foi nitrogênio e o fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. A

temperatura do injetor foi mantida a 250°C e a do detector a 260°C no modo *splitless*. A rampa de aquecimento da coluna foi 35°C por 4 min, seguido de aquecimento de 1°C min⁻¹ até 45°C, e depois 20°C min⁻¹ até 120°C e mantido nesta temperatura por 4,5 min.

3.3.4 Determinação de cobre em solução

Nos experimentos envolvendo o eletrodo de Cu/Cu₂O foram realizados testes para monitorar a lixiviação de cobre para a solução. Para isto, a solução utilizada à fotoeletrocatalise foi submetida a medidas de voltametria de redissolução anódica. A solução foi transferida a uma célula eletroquímica composta por três eletrodos, eletrodo de carbono vítreo como trabalho, rede de platina como contra eletrodo e eletrodo de referência de prata/cloreto de prata. Neste sistema foi adicionado 50 mL de solução de nitrato de potássio 1,0 mol L⁻¹ e 40 µL da amostra a ser analisada, submetida a desaeração com nitrogênio gasoso durante 10 minutos. Sob agitação magnética foi aplicado o potencial de -0,7V ao eletrodo de carbono vítreo durante 5 minutos. A seguir uma varredura linear anódica foi realizada no intervalo de -0,20 V a +0,15 V, sob velocidade de varredura de 5 mVs⁻¹ (Sawyer *et al.*, 1984).

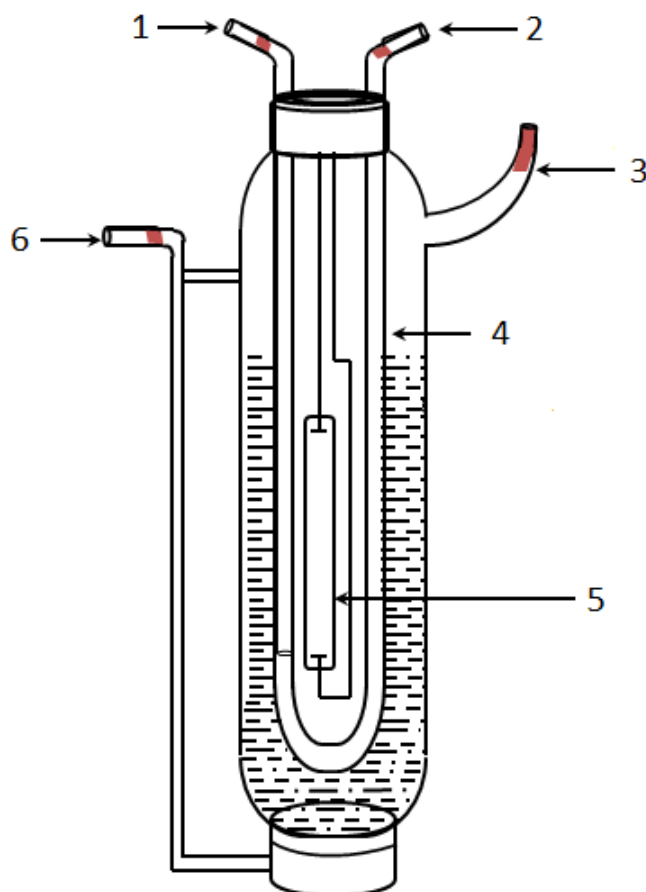
3.4 Redução Fotocatalítica do CO₂ Dissolvido sobre fotocatalisadores em pó

3.4.1 Reator fotocatalítico e condições de reação de redução de CO₂

Os experimentos de redução fotocatalítica de CO₂ dissolvido foram conduzidos sob agitação em uma célula de um compartimento, como ilustrado na Figura 3, contendo: 1 - entrada de água para resfriamento do sistema, 2 - saída da água de resfriamento, 3 - abertura para coleta de amostras, 4 - tubo de vidro ou quartzo para inserção da lâmpada, 5 - lâmpada de tungstênio de 450 W operando na luz visível e 6 - orifício para borbulhamento de gás.

O CO₂ foi dissolvido em 400 mL de solução de NaHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ pH 8 por borbulhamento do gás durante 1 h, assim como durante todo o experimento. Foram utilizados para a reação 400 mg de catalisador pó e luz visível (Slamet *et al.*, 2009). Alíquotas foram retiradas a cada 30 min durante 2 h e uma última alíquota foi retirada após 3 h de experimento. As alíquotas foram centrifugadas e filtradas em membranas de 0,45 µm (PVDF).

Figura 3 – Esquema ilustrativo de um reator fotocatalítico de um compartimento, onde 1 representa a entrada de água para resfriamento do sistema, 2 a saída da água de resfriamento, 3 abertura para coleta de amostras, 4 tubo de vidro ou quartzo para inserção da lâmpada, 5 lâmpada e 6 orifício para borbulhamento de gás.



Fonte: Elaborada pela autora

3.4.2 Determinação do metanol gerado por fotocatalise por método colorimétrico

O metanol gerado por redução fotocatalítica do CO_2 sobre fotocatalisadores em pó foi identificado por método colorimétrico descrito por Reid and Truelove (1952). Para isto foi utilizado uma solução contendo 20 g de nitrato de amônio cérico em 100 mL de ácido nítrico 4 mol L^{-1} . Para a reação colorimétrica misturou-se 2,5 mL da solução a ser analisada e 1 mL da solução de nitrato de amônio cérico em tubo de ensaio. Após exatos 5 minutos foram medidos espectros de UV-Vis monitorando a região de 486nm.

As amostras para a curva de calibração do metanol foram preparadas em meio de NaHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com concentração de metanol variando de

0,0025 mol L⁻¹ a 0,1 mol L⁻¹. As análises foram realizadas em um Espectrofotômetro de UV-vis da marca Agilent, modelo 8453.

3.5 Degradação do corante alaranjado de metila (AM) via fotocatalise utilizando os catalisadores em pó $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ e $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Os fotocatalisadores em pó $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ e $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ foram aplicados na redução fotocatalítica do corante alaranjado de metila, usado como modelo em tratamentos de águas contaminadas por corante. Para isto foi utilizado 250 mL da solução de 50 mmol L⁻¹ do corante e 0,5 g do catalisador em pó. A reação foi realizada em célula de 1 compartimento, semelhante a apresentada na Figura 43, utilizando luz visível (lâmpada de 450 W) e sistema de resfriamento. Oxigênio gasoso foi borbulhado na solução durante todo o experimento. Inicialmente, o catalisador em pó foi deixado em contato com a solução no escuro, durante 1 hora, sob atmosfera de O₂. Passado este tempo, incidiu-se a luz visível e foram retiradas alíquotas a cada 10 min durante 40 min de experimento. As alíquotas retiradas foram centrifugadas, filtradas em membrana de 0,45 μm (PVDF) e em seguidas analisadas via espectroscopia de UV-vis, acompanhando o comprimento de onda de 465 nm.

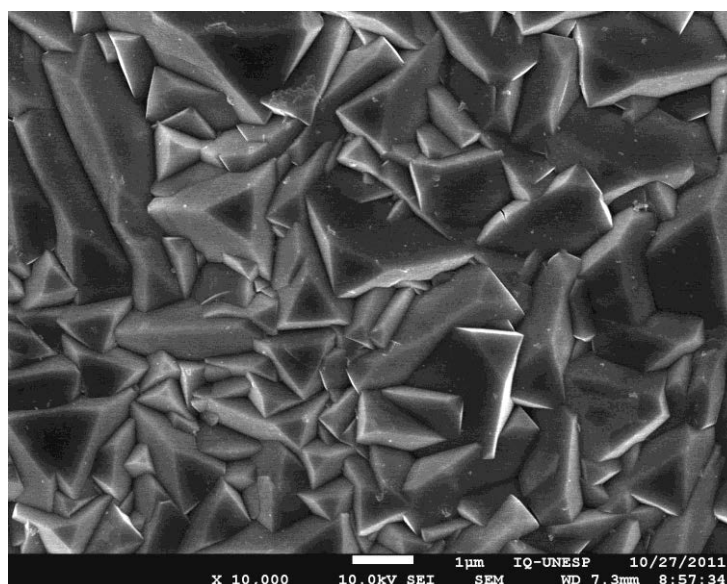
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos semicondutores preparados por métodos eletroquímicos

4.1.1 Eletrodo de Cu/Cu₂O

O eletrodo de cobre recoberto com óxido de cobre I (Cu/Cu₂O) foi preparado por depósito eletroquímico a -0,4 V sob temperatura de 60 °C. A Figura 4 apresenta a imagem de MEV - FEG para o eletrodo de Cu/Cu₂O, na qual é possível visualizar uma superfície totalmente recoberta por diferentes partículas de geometria piramidal, com alturas variando entre 3 µm a 400 nm. Este tipo de geometria já foi obtida por outros autores para as nanopartículas de óxidos de cobre I, como por exemplo nos trabalhos de Sowers e Fillinger (2009) e Paracchino *et al.* (2011).

Figura 4 - Imagem de MEV - FEG do eletrodo de cobre recoberto com óxido de cobre (I) preparado por deposição eletroquímica a -0,4V sob temperatura de 60°C.



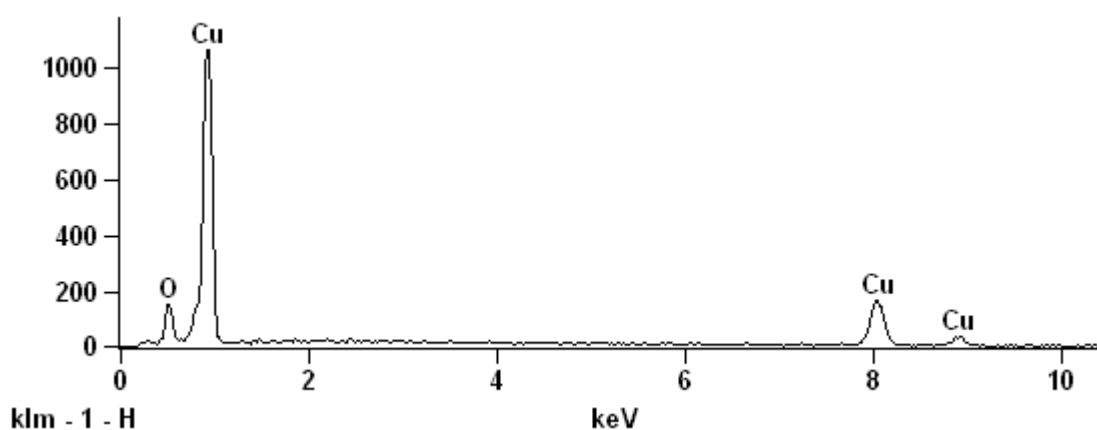
Fonte: Imagem elaborada pela autora.

Sui *et al.* (2009) mostram em seu trabalho que a geometria triangular não é a única estrutura que os óxidos de cobre podem apresentar. Os autores obtiveram nanopartículas de cobre com diversas outras geometrias, como por exemplo, cúbica, octaédrica e esférica, por meio da variação de parâmetros como tempo de reação, temperatura do meio reacional e concentração de polivinilpirrolidona (PVP), um polímero de nivelamento que foi adicionado à solução precursora funcionando como um controlador de formas.

Entretanto, segundo Sowers e Fillinger (2009), a conformação de pirâmides seria a mais estável de todas estas, isto porque existe nesta configuração predominância de terminações Cu^+ enquanto que em outras configurações a predominância seria de terminações O^{2-} , o que leva a um filme menos estável.

A seguir o eletrodo 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 cobre e oxigênio, como era esperado, confirmando que os únicos compostos presente no eletrodo são cobre e oxigênio.

Figura 5 - Espectro de Energia Dispersiva de Raios-X do eletrodo de cobre recoberto com óxido de cobre (I) preparado por deposição eletroquímica a $-0,4 \text{ V}$ sob temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

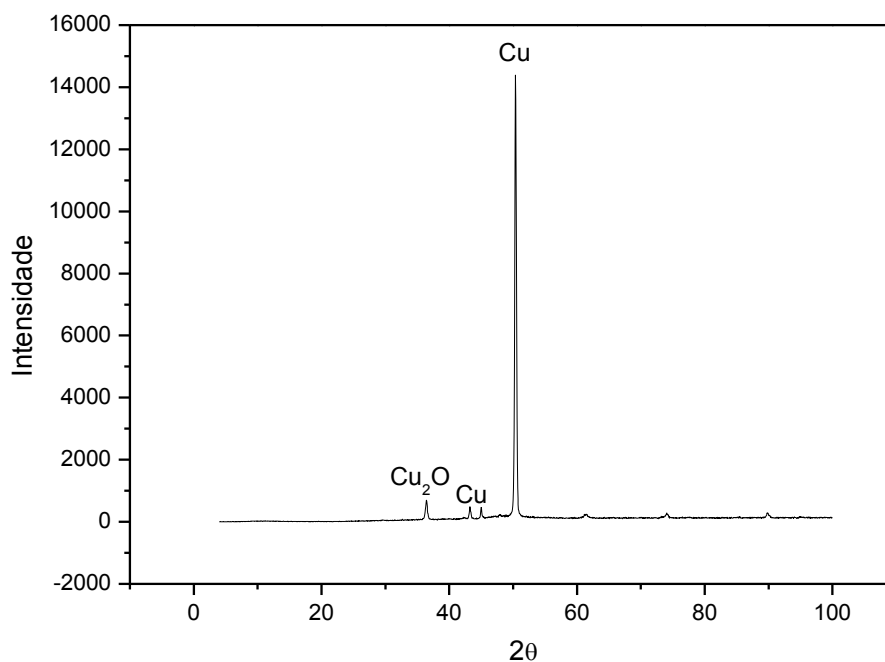


Fonte: Imagem elaborada pela autora.

A Figura 6 apresenta o respectivo Difratoograma de Raios-X (DRX) obtido para o eletrodo de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$. Os resultados confirmam a presença de cobre, sendo o valor dos picos em 2θ : 43° , 45° e 50° , com grande intensidade, e em menor intensidade, o pico relativo ao óxido de cobre I, em $2\theta = 36^\circ$.

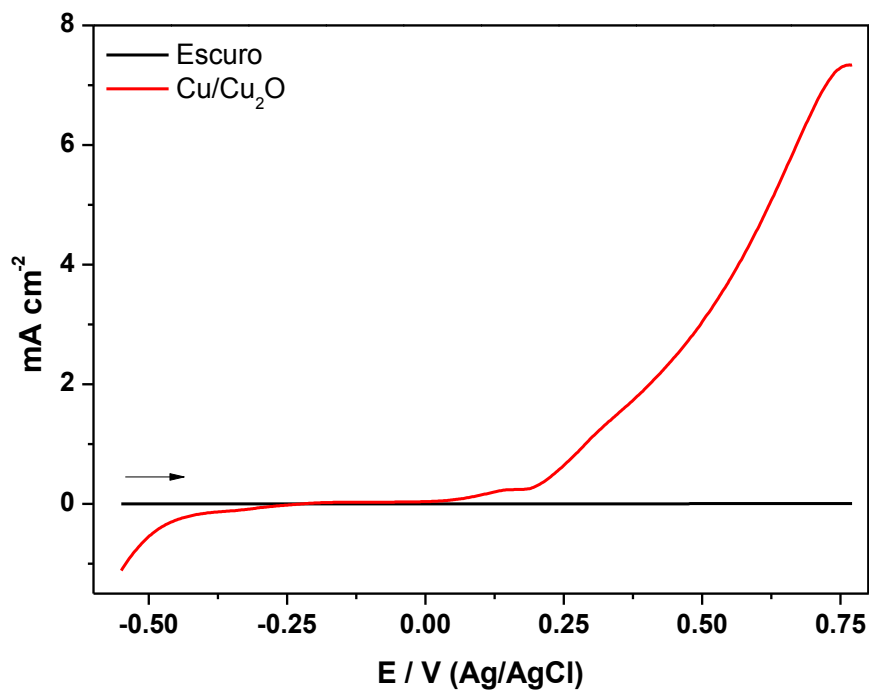
Curvas de fotocorrente vs potencial foram obtidas para o eletrodo de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ em meio de sulfato de sódio e solução tampão de carbonato/bicarbonato de sódio, registrando curvas de voltametria de varredura linear a 10 mV s^{-1} . A Figura 7 apresenta a curva de voltametria linear na região anódica em sulfato de sódio sob a ação de luz (em vermelho) e no escuro (em preto). É possível observar na curva em vermelho um patamar em $+0,2 \text{ V}$, possivelmente relativo a oxidação do óxido de cobre (I) a óxido de cobre (II) na superfície do eletrodo, e posterior degradação do eletrodo na forma de óxidos de cobre II sob potenciais mais positivos.

Figura 6 - Difratoograma de Raios-X do eletrodo de cobre recoberto com óxido de cobre (I) preparado por deposição eletroquímica a -0,4 V sob temperatura de 60 °C.



Fonte: Imagem elaborada pela autora.

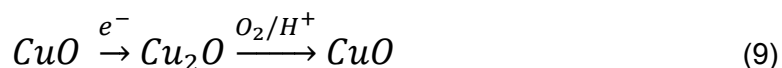
Figura 7 - Voltametria linear do eletrodo de Cu/ Cu_2O em luz UV, Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} entre os potenciais de -0,5 V e 0,75 V.



Fonte: Imagem elaborada pela autora.

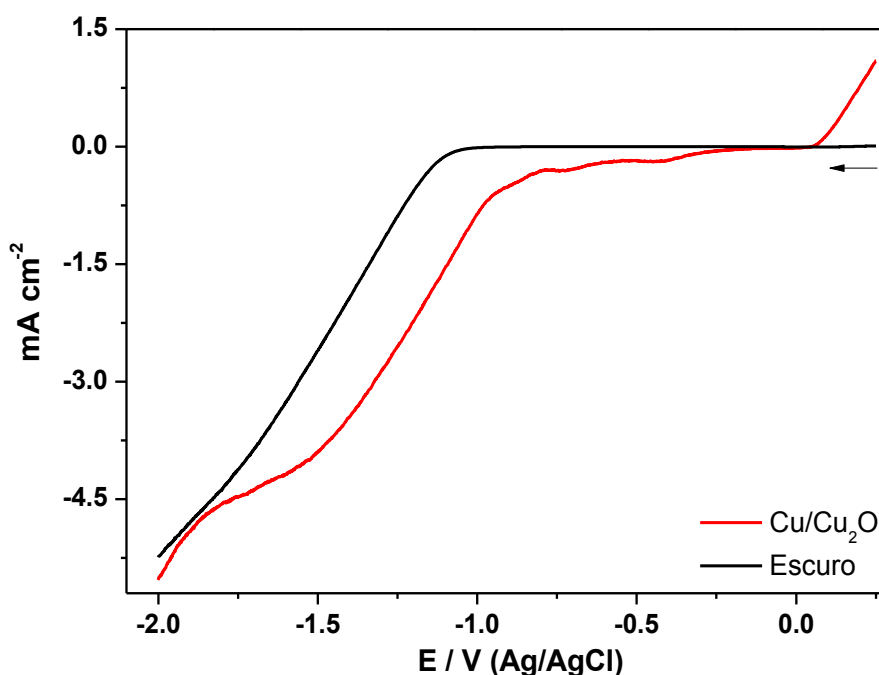
Segundo Slamet *et al.* (2009), quando o semiconductor de Cu_2O é submetido a irradiação UV há formação do par e^-/h^+ sobre o semiconductor, e a lacuna gerada causa

a subsequente oxidação de Cu^+ para Cu^{2+} . A partir do elétron gerado da oxidação do óxido de cobre I, seria possível ocorrer a redução indireta de CO_2 na superfície do semicondutor. De acordo com os autores, os elétrons fotoexcitados para a banda de condução, por meio da ativação do semicondutor, fazem com que este Cu^{2+} seja novamente reduzido a Cu^+ , gerando um ciclo redox, de acordo com a reação abaixo:



A Figura 8 mostra a fotocorrente obtida para o eletrodo de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ na região catódica em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, onde a curva em preto apresenta a resposta do eletrodo sem a aplicação de luz e a curva em vermelho apresenta o comportamento do eletrodo frente a luz UV de 125 W . É possível perceber que em presença de luz ocorre um deslocamento considerável da curva em vermelho, quando comparado a resposta do eletrodo no escuro. A curva de redução apresentada pelo eletrodo de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ é causada pela evolução de hidrogênio presente no meio reacional, que se dá através dos elétrons gerados na superfície do eletrodo por meio da separação dos pares elétron (e^-) / lacuna (h^+) devido a ativação do semicondutor sob ação de luz UV e potencial. A separação destes pares e^-/h^+ é mais eficiente sob a ação conjunta da aplicação de luz e potencial, visto que ocorre um deslocamento da curva em vermelho para menores potenciais, como discutido anteriormente.

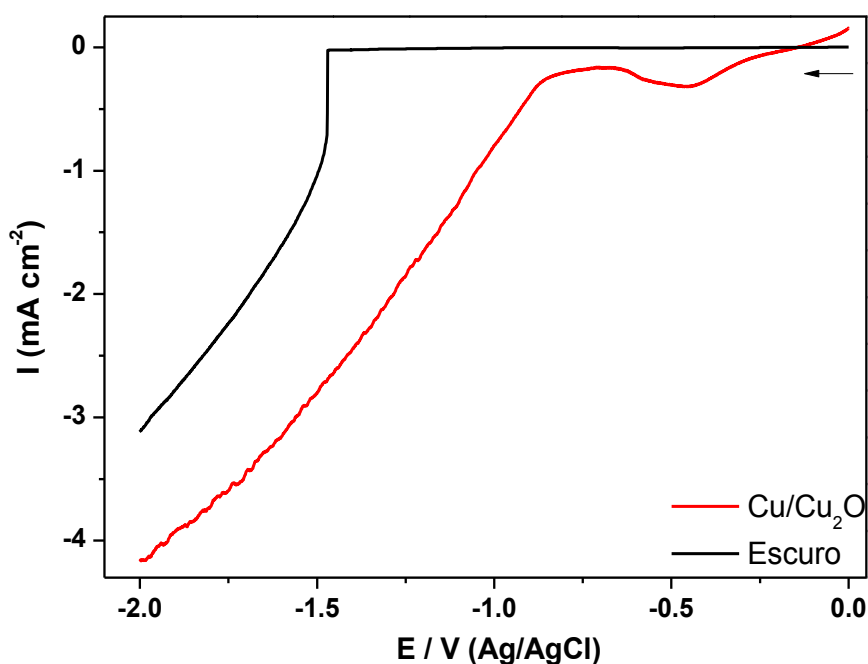
Figura 8 - Voltametria linear do eletrodo de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ sob luz UV e Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, entre $0,25 \text{ V}$ e $-2,0 \text{ V}$.



Fonte: Imagem elaborada pela autora.

A análise de fotocorrente vs potencial do eletrodo de Cu/Cu₂O foi também realizada em meio de solução tampão Na₂CO₃/NaHCO₃ 0,1 mol L⁻¹, afim de avaliar o comportamento do semicondutor no meio reacional em que este será aplicado. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 9, onde a curva em vermelho apresenta a resposta do eletrodo frente a luz e a curva em preto apresenta a resposta do eletrodo no escuro. É possível avaliar o mesmo comportamento obtido para o eletrodo em meio de Na₂SO₄ (Figura 8), onde o eletrodo frente a luz UV apresenta uma diminuição no potencial de redução quando comparado ao comportamento do eletrodo no escuro. Entretanto, em meio de espécies CO₃⁻ e CO₃²⁻ e aplicação de luz o eletrodo de Cu/Cu₂O apresenta uma diminuição de corrente na região ao redor de -0,5 V, sendo relativa, possivelmente, a captura de elétrons, gerados por meio da ativação do semicondutor por luz, de forma mais eficiente do que as moléculas de hidrogênio.

Figura 9 - Voltametria Linear do eletrodo de Cu/Cu₂O na luz UV e solução tampão NaHCO₃/Na₂CO₃ 0,1 mol L⁻¹ com dióxido de carbono dissolvido, na região de 0,0 V e -2,0 V.



Fonte: Imagem elaborada pela autora.

Por meio da fotocorrente obtida para o eletrodo Cu/Cu₂O é possível a obtenção do potencial de banda plana (ou potencial de *flat band*, E_{fb}) do mesmo, frente luz UV. Este é o potencial no qual não há excesso de carga no semicondutor, e é conhecido como potencial de carga zero (E_z). Desde que não haja campo elétrico e nem camada de carga espacial sobre essas condições, não há curvatura de bandas, ou seja, é o

potencial para estabelecer um estado, onde o acúmulo de cargas não é favorecido na superfície do eletrodo (Carneiro, 2007). Apenas em potenciais diferentes deste potencial há a separação de cargas e fluxo de corrente.

Embora algumas vezes o potencial de início da fotocorrente (E_{on}) seja frequentemente correlacionado ao potencial de banda plana (E_{fb}), existe uma grande incerteza nas medidas. Um modo seguro de obter estes valores é por meio da equação de Butler (1977), apresentada logo abaixo:

$$I_{ph}^2 = \frac{(2q\epsilon\epsilon_0 I_0^2 \alpha^2)}{N_d} (E - E_{fb}) \quad (\text{Eq.1})$$

onde I_{ph} = densidade de fotocorrente, q = carga elétrica, ϵ = constante dielétrica, ϵ_0 = permissividade do vácuo, I_0 = fluxo de fótons, α = coeficiente de absorção para sólidos, N_d = densidade de estados efetiva no *band gap*, E = potencial, E_{fb} = potencial de *flat band*. Por meio de um gráfico do quadrado da fotocorrente vs potencial aplicado é obtido uma seção aproximadamente linear, da qual, por extrapolação ao eixo x (potencial aplicado) é obtido o valor aproximado do potencial de banda plana. Deste modo testou-se a seguir a influência do eletrólito no potencial de banda plana do eletrodo sob aplicação de luz UV de 125W, e os valores obtidos foram -0,10 V em Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ e -0,48 V em solução tampão $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0,1 mol L⁻¹.

Como previsto por Sene *et al.* 2002, o valor de potencial de banda plana muda de acordo com o pH do eletrólito suporte utilizado, quanto maior o valor de pH mais negativo será o potencial de banda plana. O eletrodo de Cu/Cu₂O apresentou em presença de luz valores menos negativos de potencial de banda plana quando em solução de Na_2SO_4 (pH 6) e valores mais negativos quando irradiado por luz UV em solução tampão de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (pH 9).

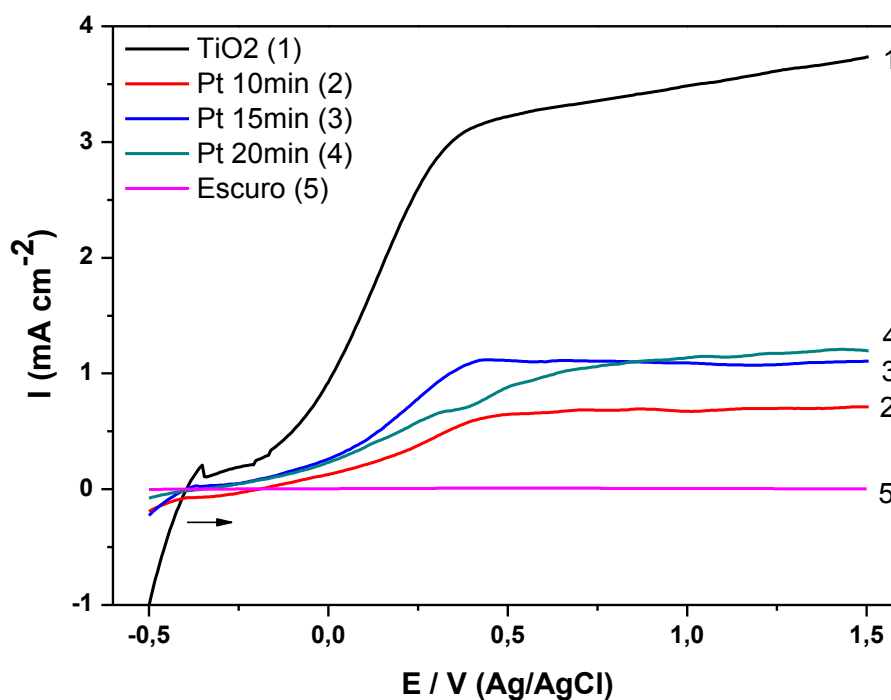
Este resultados podem ser relacionados ao comportamento do eletrodo em meio de solução tampão de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ obtido na Figura 8, onde pode ser observado uma diminuição da fotocorrente na região próxima a -0,5 V, região a partir da qual, de acordo com o valor de potencial de banda plana obtido, inicia um entortamento das bandas do eletrodo de Cu/Cu₂O.

4.1.2 Caracterização do Eletrodo de TiO₂/Pt

A fotoatividade dos eletrodos de TiO₂/Pt foi avaliada registrando curvas de fotocorrente vs potencial para os eletrodos de TiO₂/Pt obtidos por depósito de Pt

durante 10, 15 e 20 min, submetidos à luz UV. A Figura 10 apresenta as curvas de voltametria linear obtidas em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na região entre $-0,5$ e $1,5 \text{ V}$ para os três eletrodos de TiO_2/Pt e o eletrodo de TiO_2 . Os resultados obtidos apresentam aumento de fotocorrente para todos os eletrodos sob incidência de luz (1 a 4), o que mostra que os semicondutores apresentam uma boa eficiência de separação de cargas (e^-/h^+) quando são expostos a luz UV. Este efeito é mais pronunciado no eletrodo de nanotubos de TiO_2 sem modificação, sendo este mais fotoativo na região anódica do que os eletrodos com depósito de nanopartículas de Pt.

Figura 10 - Voltametria linear dos eletrodos de TiO_2 sem modificação (1), TiO_2/Pt preparados nos tempos de eletrodeposição 10 min (2), 15 min (3) e 20 min (4), sob luz UV e sem luz (5) em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, entre os potenciais de $-0,5$ e $1,5 \text{ V}$.

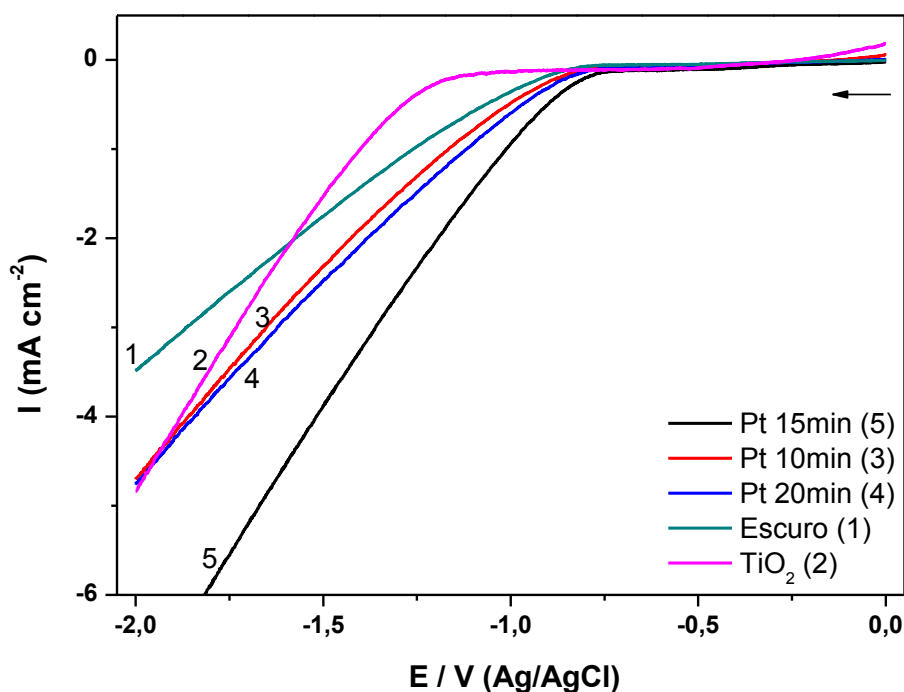


Fonte: Imagem elaborada pela autora

Os mesmos eletrodos foram avaliados registrando-se curvas de fotocorrente vs potencial na região de $0,5 \text{ V}$ a $-2,0 \text{ V}$ também em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 11). A adição de nanopartículas de Pt ao eletrodo de TiO_2 proporcionaram uma diminuição no potencial deste semicondutor sob a ação de luz, sendo que esta diminuição é mais pronunciada no eletrodo com 15 min de deposição, a partir de $-0,8 \text{ V}$. A curva de redução apresentada pelos eletrodos, como discutido anteriormente, é causada pela evolução de hidrogênio por meios dos elétrons gerados na superfície do eletrodo por separação dos pares e^-/h^+ . Sendo assim, o eletrodo de

nanotubos de TiO₂/Pt preparado com 15 minutos de depósito de Pt apresenta uma melhor transferência de elétrons para a interface superfície do eletrodo/eletrólito de suporte (curva 5), fazendo com que a evolução de hidrogênio ocorra antes do que nos outros eletrodos (curvas de 1 a 4).

Figura 11 - Voltametria linear dos eletrodos de TiO₂ e TiO₂/Pt preparados nos tempos de eletrodeposição 10 min (1), 15 min (2) e 20 min (3), sob luz UV e sem luz (4) em meio de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, entre os potenciais de -2,0 V e 0,5 V.



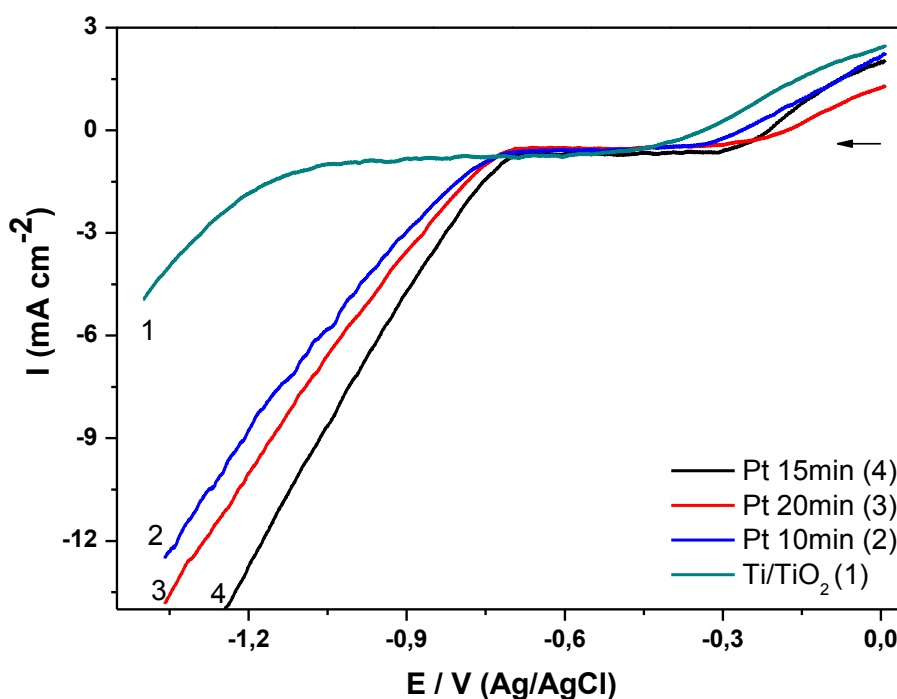
Fonte: Imagem elaborada pela autora

O comportamento dos eletrodos de TiO₂ e TiO₂/Pt obtidos em diferentes tempos de deposição de Pt foi avaliado também em solução tampão de Na₂CO₃/NaHCO₃ 0,1 mol L⁻¹. Os resultados (Figura 12) mostram um comportamento muito semelhante ao observado na Figura 11 para os semicondutores quando irradiados com luz UV, onde pode ser observado um grande deslocamento de potencial dos eletrodos com deposição de Pt e do eletrodo de TiO₂ sem modificação. Os menores valores de potencial foram obtidos para o eletrodo com Pt depositada durante 15 min. Este comportamento semelhante dos eletrodos nos dois meios aplicados leva a crer que em ambos os casos a evolução de hidrogênio presente em ambos os meios é preferencial para este material, podendo concorrer com a redução de outras espécies de interesse.

O valores de potencial de banda plana para o eletrodo de TiO₂ e os 3 eletrodos de TiO₂/Pt obtidos por diferentes tempos de eletrodeposição foram calculados de acordo com a equação 1 (Butler, 1977), a partir das curvas de fotocorrente vs potencial

em meio de Na_2SO_4 e solução tampão $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ como eletrólitos de suporte, ambos a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em presença de luz UV, e estão apresentados na Tabela 1. Os eletrodos obtidos após 10 e 15 minutos de deposição de Pt sob Ti/TiO_2 apresentaram um valor de potencial de banda plana muito próximos em luz UV e sulfato de sódio, sendo que o eletrodo preparado com 15 min de deposição de Pt foi o que apresentou o menor valor de potencial de banda plana em ambos os eletrólitos suporte. Do mesmo modo que o eletrodo de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, os eletrodos de TiO_2/Pt apresentam E_{fb} menor em sulfato de sódio, devido a diferença do valor de pH dos meios.

Figura 12 - Voltametria Linear dos semicondutores TiO_2 e TiO_2/Pt preparados em diferentes tempo de eletrodeposição (10, 15 e 20 min) na luz UV em solução tampão $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com CO_2 dissolvido, entre os potenciais de -1,3 e 0,0 V.



Fonte: Imagem elaborada pela autora

Tabela 1 - Valores de flat band obtidos para os eletrodos de TiO_2/Pt preparados em diferentes tempo de eletrodeposição (10, 15 e 20 min) em luz UV e diferentes eletrólitos suporte.

	Na_2SO_4	Solução Tampão $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$
TiO_2	-0,34	-0,85
$\text{TiO}_2/\text{Pt}_{10\text{min}}$	-0,27	-0,56
$\text{TiO}_2/\text{Pt}_{15\text{min}}$	-0,26	-0,53
$\text{TiO}_2/\text{Pt}_{20\text{min}}$	-0,36	-0,58

Fonte: Elaborado pela autora

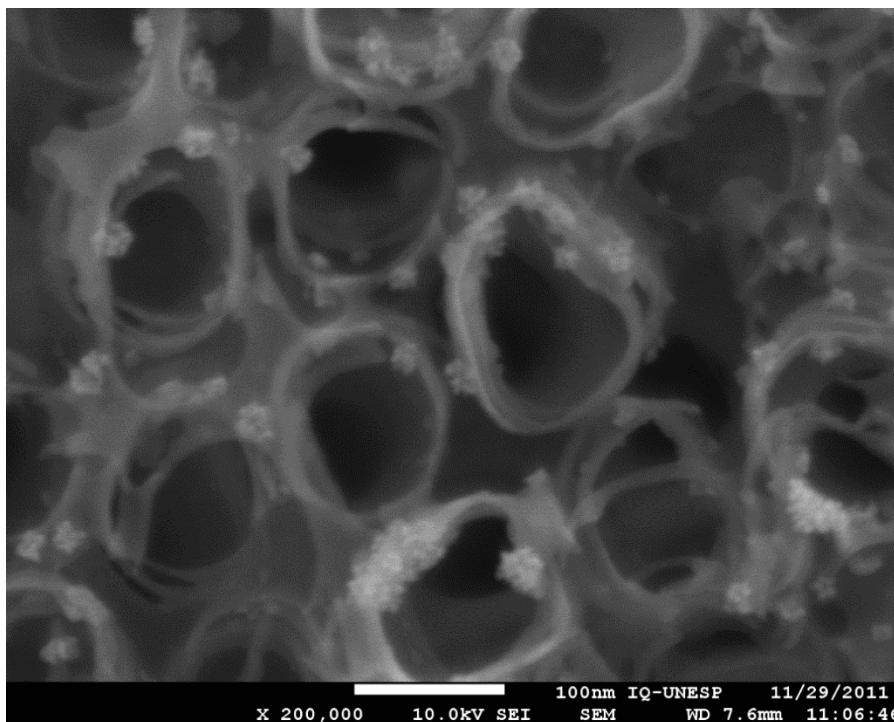
O valor de potencial de banda plana obtido para o eletrodo de nanotubos de TiO_2 sem modificação foi de $-0,34$ V em meio de Na_2SO_4 e $-0,85$ V em solução tampão de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, o que mostra que a deposição de platina interfere na resposta do eletrodo de nanotubos de TiO_2 , fazendo com que o potencial de banda plana do semiconductor seja deslocada para valores menos negativos, necessitando assim de menos energia para serem ativados.

Como pode ser observado a partir da fotoatividade dos eletrodos de TiO_2/Pt , o eletrodo que apresentou maior diminuição da curva de fotocorrente na região catódica em ambos os eletrólitos suporte, assim como apresentou o menor valor de potencial de banda plana foi o eletrodo obtido com 15 min de deposição. Por este motivo, foi este o tempo escolhido como o melhor para a deposição das nanopartículas de Pt na superfície do eletrodo de nanotubos de TiO_2 . As demais caracterizações do semiconductor foram realizadas apenas para o eletrodo de TiO_2/Pt com 15 minutos de deposição.

A imagem FEG-SEM do eletrodo de nanotubos de TiO_2/Pt obtido com 15 min de deposição esta apresenta na Figura 13. Por meio desta análise é possível observar que os nanotubos do eletrodo estão impregnados por nanopartículas de forma circular, com tamanhos em torno de 10 nanômetros de diâmetro. Estas partículas estão depositadas ao redor das paredes dos nanotubos de titânio de forma aleatória. A confirmação de que estas nanopartículas são realmente Pt foi obtida por meio da espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), que está apresentada na Figura 14.

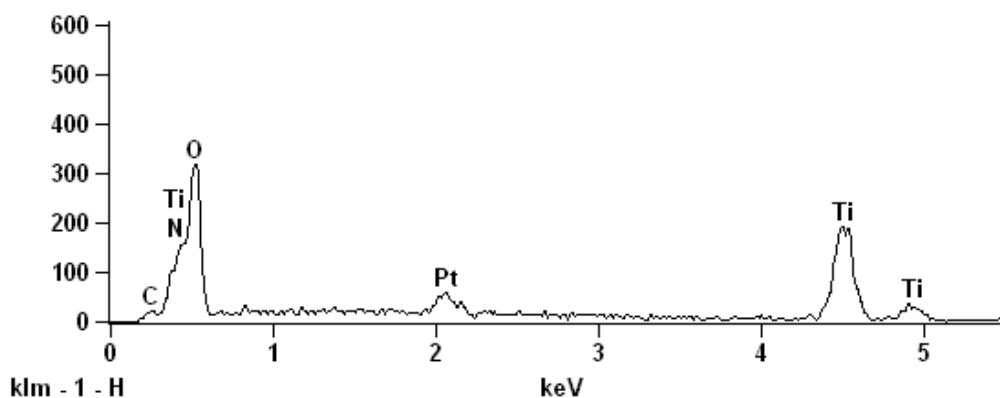
O espectro de EDX, apresentado na Figura 14, complementa a imagem de FEG - SEM, pois é possível confirmar que as nanopartículas depositadas na parede dos nanotubos realmente são nanopartículas de Pt. Esta análise aponta ainda a presença predominante de titânio na superfície do eletrodo, o que comprova que as partículas de Pt não recobrem totalmente a superfície, sendo encontradas apenas dispersas sobre a mesma.

Figura 13 - Imagem de FEG - SEM do eletrodo de TiO_2/Pt preparado por deposição eletroquímica durante 15 min a densidade de corrente de -10 mA.



Fonte: Imagem elaborada pela autora

Figura 14 - Espectro de Energia Dispersiva de Raios-X do eletrodo de TiO_2/Pt preparado por deposição eletroquímica durante 15 min a densidade de corrente de -10 mA.



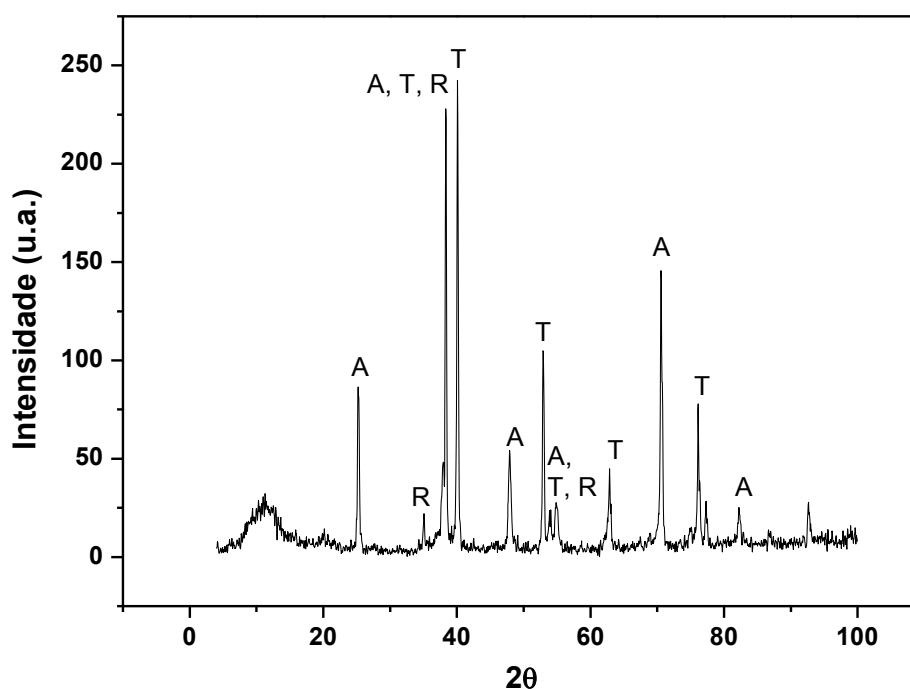
Fonte: Imagem elaborada pela autora

A Figura 15 a seguir apresenta o Difratoograma de Raios-X (DRX) do eletrodo de TiO_2/Pt . De acordo com atribuições efetuadas 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). Na Figura 15 estão representados por R a fase rutilo ($2\theta = 35^\circ, 38^\circ, 54^\circ$ e 55°), A a fase anatase ($2\theta = 25^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 54^\circ, 55^\circ, 70^\circ$ e 82°) T a fase titânio substrato ($2\theta = 38^\circ, 40^\circ, 53^\circ, 54^\circ, 55^\circ, 63^\circ$ e 76°). Apesar de ter sido possível a detecção de Pt por meio da análise de

EDX, o difratograma de DRX não aponta a presença de Pt no semiconductor. Os resultados obtidos são relativos apenas à composição do semiconductor de Ti/TiO₂, com preponderância da fase anatase.

Segundo Brugnera *et al.* (2010) sabe-se que a fase cristalina anatase apresenta uma maior fotoatividade do que a fase rutila, melhorando a aplicação do semiconductor de TiO₂ na fotoeletrocatalise. No entanto, a construção de eletrodos de Ti/TiO₂ com apenas a fase catalítica mais ativa é muito difícil e preconizada por Funk *et al.* (2007).

Figura 15 - Difratograma de DRX do eletrodo de TiO₂/Pt obtido após 15 minutos de deposição eletroquímica a densidade de corrente de -10 mA.



Fonte: Imagem elaborada pela autora

Segundo Zhu *et al.* (2008), no sistema fotocatalítico do semiconductor de nanotubos de TiO₂ carregado com Pt, os nanotubos de TiO₂ são o centro ativo, enquanto que as partículas de Pt agem como os aceptores de elétrons. Este processo faz com que a recombinação dos pares e⁻/h⁺ seja menor do que quando comparado ao que ocorre com o eletrodo de nanotubos de TiO₂. No caso da redução do CO₂ proposta neste trabalho, estes elétrons trapeados pelas nanopartículas de Pt seriam utilizados para reduzir o CO₂, de acordo com o apresentado na reação 1, e em seguida gerar os possíveis produtos.

Os dados apresentados até aqui sobre o eletrodo de TiO₂/Pt mostram o eletrodo de nanotubos de TiO₂ preparado por anodização apresentou preponderância da fase anatase, tendo assim, uma boa fotoatividade, foi empregado uma metodologia

inédita para a deposição eletroquímica de nanopartículas de Pt e obteve-se um eletrodo com boa atividade fotocatalítica na região de interesse deste trabalho (catódica), sendo possível aplica-lo na redução fotoeletrocatalítica do CO₂.

4.2 Caracterização dos catalisadores em pó preparados utilizando a técnica de síntese por combustão

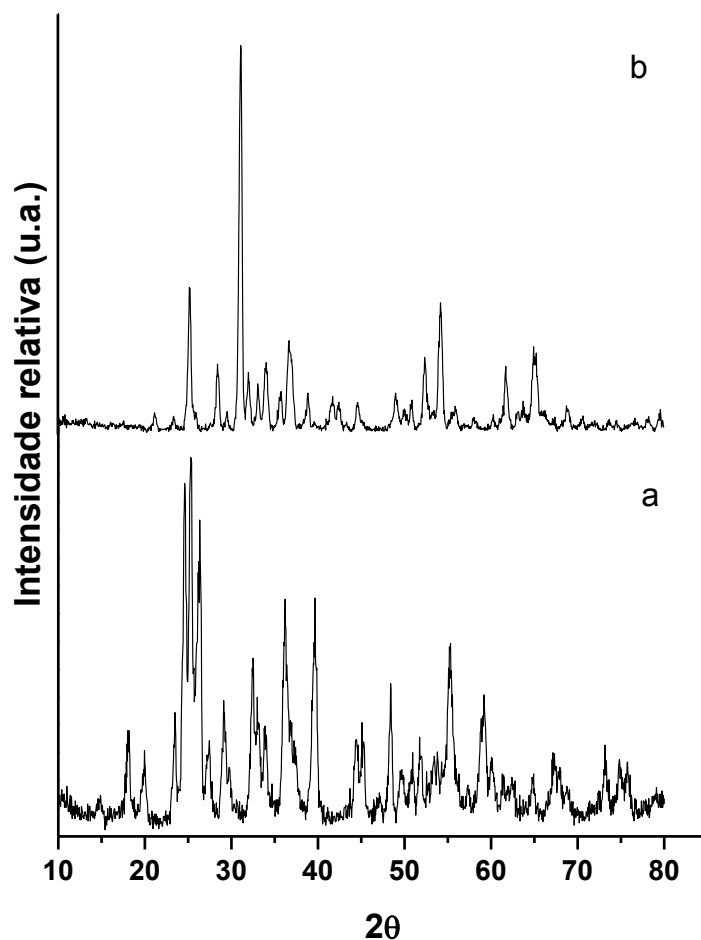
4.2.1 Catalisador em pó CuNbO₃-CuO

O catalisador em pó obtido por meio dos precursores Nb₂O₅ e Cu(NO₃)₂ e o comburente ureia utilizando a técnica de sínteses por combustão foi preparado em forno pré-aquecido a 350 °C e em seguida calcinado a 900 °C, visto que a amostra calcinada formaria um composto mais cristalino do que a amostra regular (Langbein e Wolki 1995; Ngamjarurojana *et al.*, 2006). A intenção era produzir um semicondutor do tipo p como o CuNbO₃ (Joshi *et al.*, 2011), que poderia ser aplicado na redução do CO₂, visto que semicondutores do tipo p apresentam uma melhor performance para reduções, e como já foi discutido anteriormente, os eletrodos a base de cobre são muito promissores para este tipo de aplicação.

A análise de DRX para o semicondutor obtido utilizando os precursores Nb₂O₅ e Cu(NO₃)₂ através de sínteses por combustão esta apresentada na Figura 16. Por esta análise é possível observar a diferença entre a amostra obtida a 350°C e a amostra calcinada, após síntese, a 900°C, esta última apresenta um difratograma com picos mais cristalinos do que a amostra que não foi submetida a calcinação, sugerindo que a calcinação da amostra, como era esperado, gera mudanças importantes ao material. O primeiro material obtido a 350 °C apresentou coloração preta, enquanto que o material após calcinação apresentou coloração amarelo esverdeado.

O difratograma da amostra calcinada a 900 °C foi refinado pelo método de Rietveld (Figura 17) e mostra um semicondutor caracterizado por uma mistura de CuNbO₃, com os seguintes picos em 2θ: 24°, 28°, 32°, 33°, 34° e 52°, e CuO, representado pelos picos 2θ = 36°, 38°, 49°, 58°, 62° e 65°, com convergência de refinamento de 2,24, o qual representa uma boa conformidade. Segundo estes dados, o catalisador em pó é composto por 75% de CuNbO₃ e 25% de CuO, com cristalinos de tamanhos de 20 e 19 nm, respectivamente e, estrutura monoclinica. Ambos os compostos obtidos são semicondutores do tipo p (Ohya *et al.*, 2009; Varghese *et al.*, 2009), característica que estava sendo objetivada neste estudo.

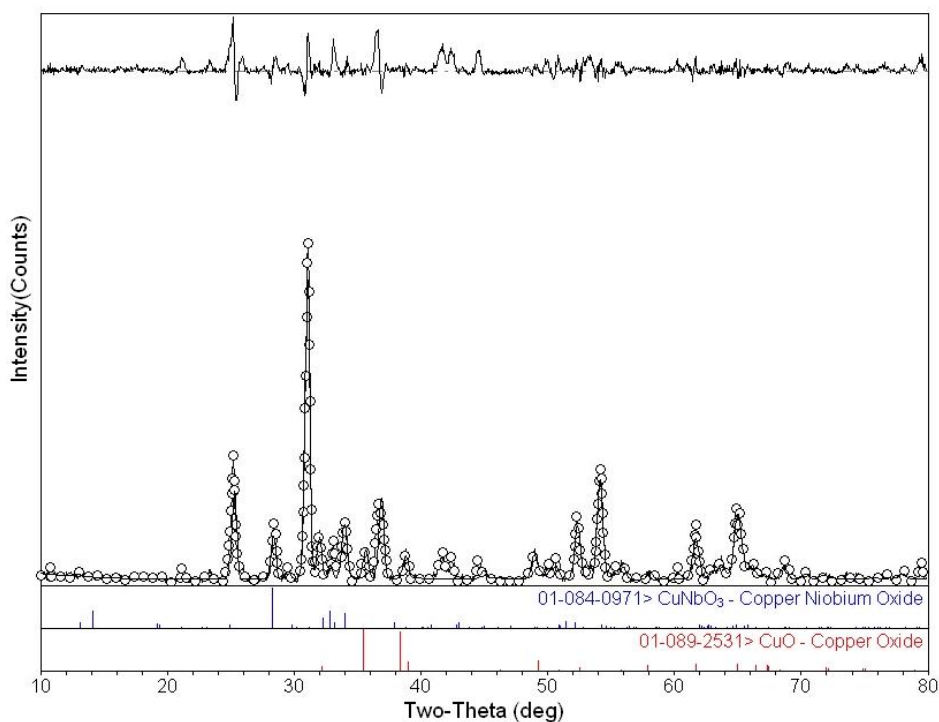
Figura 16 - DRX dos catalisadores em pó obtido via síntese por combustão usando ureia como comburente e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e Nb_2O_5 como precursores, na razão molar 1:1. Em a) é apresentado a amostra preparada em forno pré-aquecido a $350\text{ }^\circ\text{C}$ e em b) a amostra calcinada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min.



Fonte: Elaborada pela autora

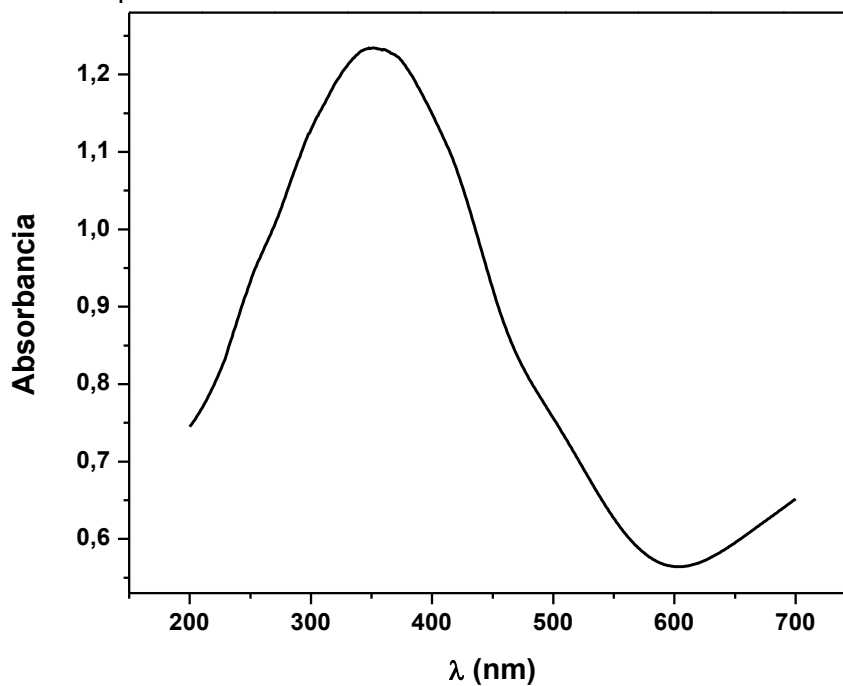
A energia de *band gap* do catalisador em pó $\text{CuNbO}_3\text{-CuO}$ calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ foi estudada utilizando a técnica de reflectância difusa (Figura 18), obtendo um valor de 2,57 eV. Segundo Joshi et al., (2011) o *band gap* do semicondutor CuNbO_3 é de 2,0 eV, sendo assim, pode-se concluir que a adição de CuO ao semicondutor CuNbO_3 faz com que o *band gap* do material seja ligeiramente maior.

Figura 17 – Método de Rietveld realizado para o catalisador em pó $\text{CuNbO}_3\text{-CuO}$ obtido via síntese por combustão em forno pré-aquecido a $350\text{ }^\circ\text{C}$ e a seguir calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min.



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 18 – Curva de reflectância difusa obtido para o catalisador em pó $\text{CuNbO}_3\text{-CuO}$ preparado via síntese por combustão e calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min.



Fonte: Elaborada pela autora

4.2.2 Catalisadores em pó $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$

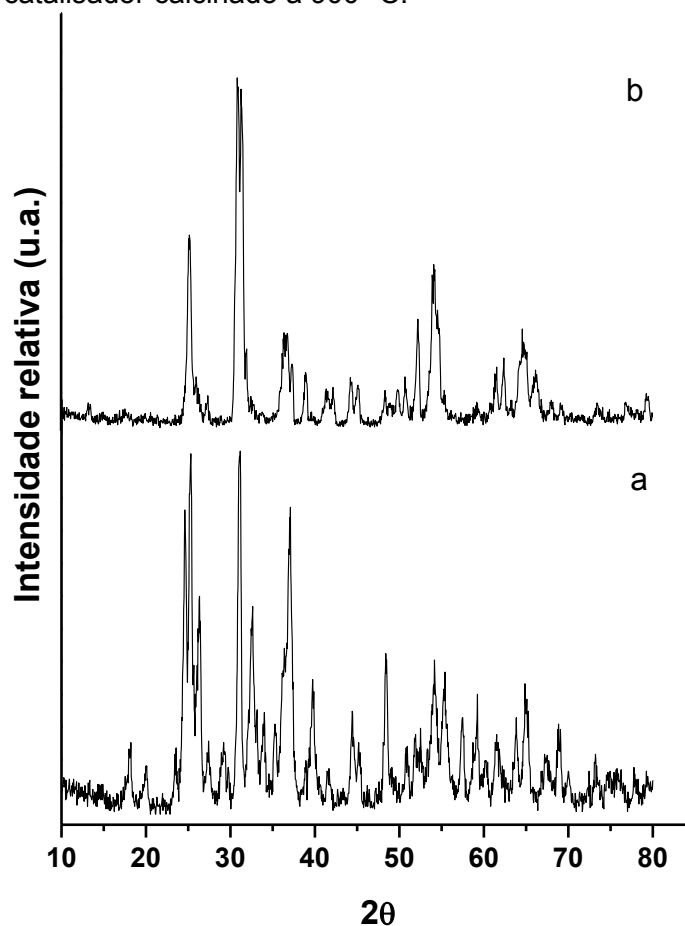
O catalisador produzido utilizando os precursores Nb_2O_5 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ foi também preparado em forno pré-aquecido a 350 °C e calcinado a 900 °C. A intenção era obter o catalisador em pó $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, o qual foi relatado em apenas dois trabalhos na literatura (Wahlstrom e Marinder, 1977; Norwig *et al.*, 1995), ainda que, sem aplicação. Em nenhum dos trabalhos encontrados sobre este semicondutor foi discutido se este seria um semicondutor do tipo p ou do tipo n.

O DRX dos catalisadores em pó preparados a partir de Nb_2O_5 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ tanto a 350 °C quanto a 900 °C estão apresentados nos Figura 19. É possível observar uma diferença significativa entre os picos dos espectros de DRX obtidos para o catalisador preparado em forno pré-aquecido a 350 °C, que também apresentou uma coloração preta, e o catalisador calcinado a 900°C, que apresentou uma coloração verde amarelado. Este último apresenta um difratograma com menor número de difrações do que a amostra inicial, o que sugere uma transformação na superfície do material, sendo provavelmente relativo a obtenção de um material mais cristalino.

O espectro da amostra calcinada a 900 °C foi refinado pelo método de Rietveld (Figura 20) e os resultados mostram que os objetivos para este catalisador foram alcançados. O catalisador em pó é composto por 100% de $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$, com os seguintes picos em 2θ : 25°, 30°, 31°, 36°, 38°, 42°, 44°, 50°, 52°, 61°, 62°, 65° e 66°, apresentando cristalinos de 17 nm, com estrutura monoclínica como já havia sido descrito por Norwing *et al.* (1995), segundo o qual, esta estrutura é a mais estável para este semicondutor. O valor de convergência de refinamento foi de 1,73, um valor muito satisfatório.

A energia de *band gap* obtida para o material por meio da reflectância difusa foi de 2,75 eV (Figura 21). Não foram encontrados na literatura nenhuma referência ao valor de *band gap* deste material, não sendo possível dizer se este ficou dentro do esperado. Em relação ao catalisador em pó $\text{CuNbO}_3\text{-CuO}$, preparado nas mesmas condições de reação mas sem a presença de zinco, houve um ligeiro aumento na energia de *band gap*.

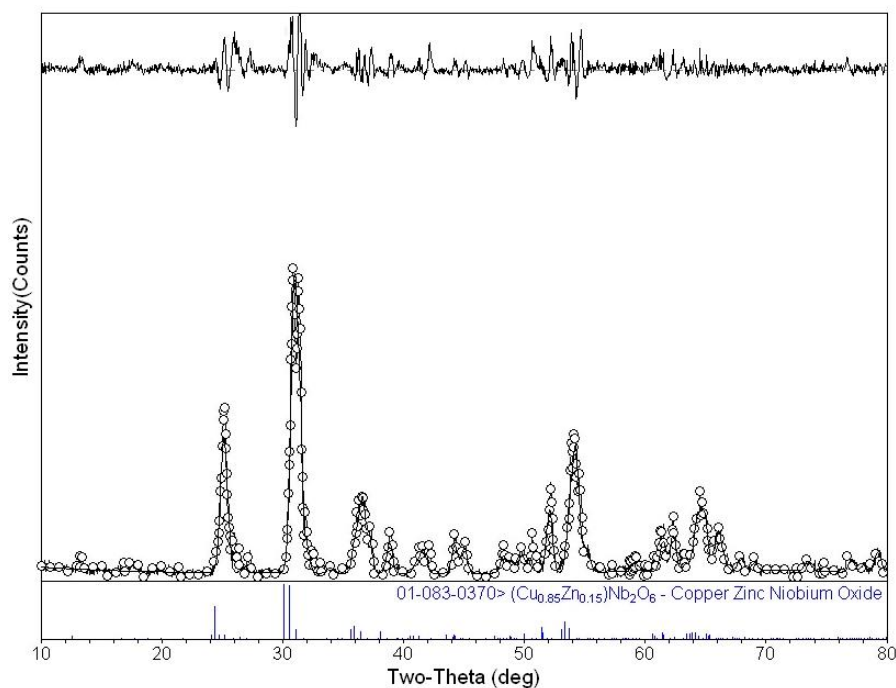
Figura 19 – DRX do catalisador em pó obtido via síntese por combustão usando ureia, Nb_2O_5 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, na razão molar 1:1. Onde em a) é apresentado o catalisador preparado a 350 °C e em b) o catalisador calcinado a 900 °C.



Fonte: Elaborado pela autora

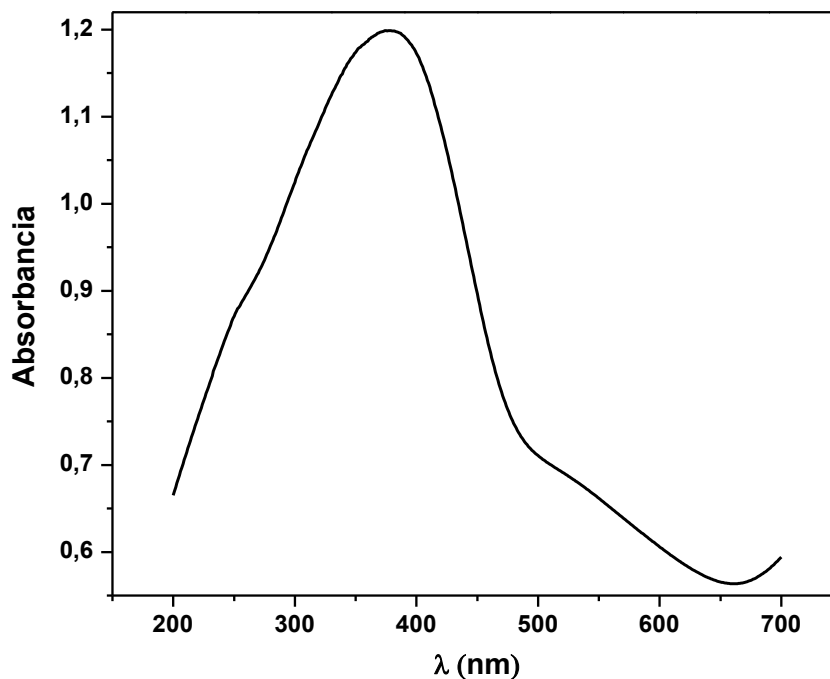
Visto que não foram encontradas publicações recentes sobre este material, e são poucas as informações que podem ser obtidas sobre ele, o $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ necessita de uma gama muito maior de estudos em relação as suas características quanto a fotoatividade, estabilidade e aplicação. Alguns destes estudos foram realizados neste trabalho, outro serão realizados futuramente.

Figura 20 - Método de Rietveld realizado para o catalisador em pó obtido via síntese por combustão em forno pré-aquecido a 350 °C e a seguir calcinado a 900 °C durante 30 min, usando ureia como comburente e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e Nb_2O_5 como precursores, na razão molar 1:1.



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 21 – Curva de reflectância difusa obtida para o catalisador em pó $\text{Cu}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ preparado via síntese por combustão e calcinado a 900 °C durante 30 min.



Fonte: Elaborada pela autora

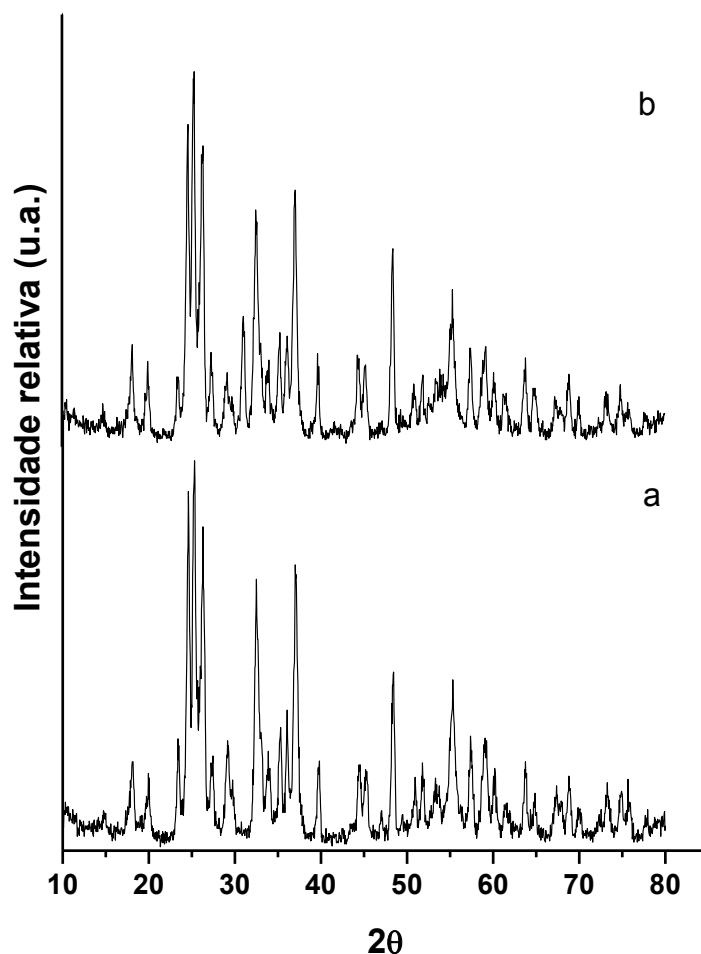
4.2.3 Catalisadores em pó $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$

O catalisador preparado utilizando os precursores Nb_2O_5 e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ foi produzido com o intuito de ser usado para comparação em relação ao catalisador $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$, funcionando como controle. O objetivo aqui era obter o catalisador ZnNb_2O_6 em pó. O material foi também preparado em forno pré-aquecido a $350\text{ }^\circ\text{C}$, porém a temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ foi a empregada para calcinação, com base nos trabalhos de Guo *et al.* (2008) e Hsu *et al.* (2011) que afirmam que esta temperatura é suficiente para obter o semicondutor ZnNb_2O_6 puro, cristalino e estável.

O DRX do catalisador a base de zinco preparado a $350\text{ }^\circ\text{C}$ e do catalisador calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ estão apresentados na Figura 22. Apesar de alguns estudos (Guo *et al.*, 2008 e Hsu *et al.*, 2011) afirmarem que $600\text{ }^\circ\text{C}$ seja a melhor temperatura para a calcinação do semicondutor ZnNb_2O_6 , comparando os espectros de DRX obtidos para a amostra regular e para a amostra calcinada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ não é possível detectar diferença entre ambas, o que leva a crer que não houve mudanças no material após a calcinação. A coloração de ambos os materiais também manteve-se a mesma, mesmo após calcinação o semicondutor obtido manteve a coloração branca, o que colabora com a ideia de que nenhuma mudança ocorreu ao material.

Devido ao fato de ambos os catalisadores a base de zinco terem apresentado o mesmo espectro de DRX, o catalisador regular (preparado a $350\text{ }^\circ\text{C}$) foi submetido a refinamento por meio do método de Rietveld (Figura 23). Não foi obtido uma boa correspondência para este material, sendo detectados a mistura de Nb_2O_5 , com picos em $2\theta = 17^\circ, 19^\circ, 23^\circ, 25^\circ, 31^\circ, 32^\circ, 33^\circ$ e 39° , composto por partículas de 19 nm e ZnNb_2O_6 , com picos em $2\theta = 24^\circ, 36^\circ, 51^\circ, 53^\circ, 61^\circ$ e 64° , apresentando cristalinos de 21 nm , obtendo um valor de convergência de refinamento de $8,90$, longe dos valores obtidos para os compostos apresentados anteriormente. Este valor de convergência leva a crer que possivelmente outros compostos possam estar presentes na amostra.

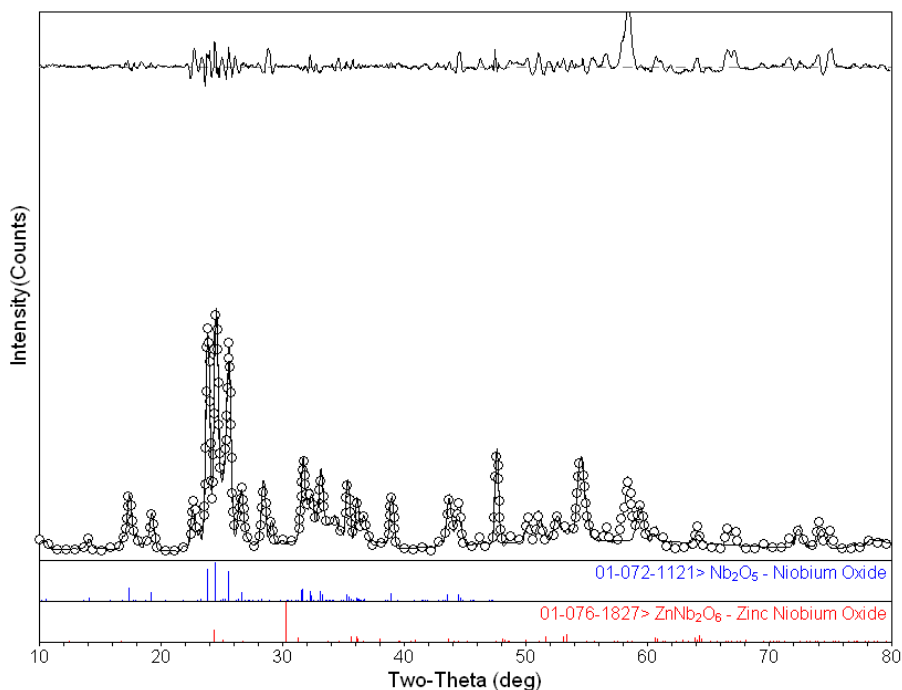
Figura 22 - DRX do catalisador em pó obtido via síntese por combustão usando ureia, Nb_2O_5 e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ na razão molar 1:1. Onde em a) é apresentado o catalisador preparado a 350 °C e em b) o catalisador calcinado a 600 °C.



Fonte: Elaborado pela autora

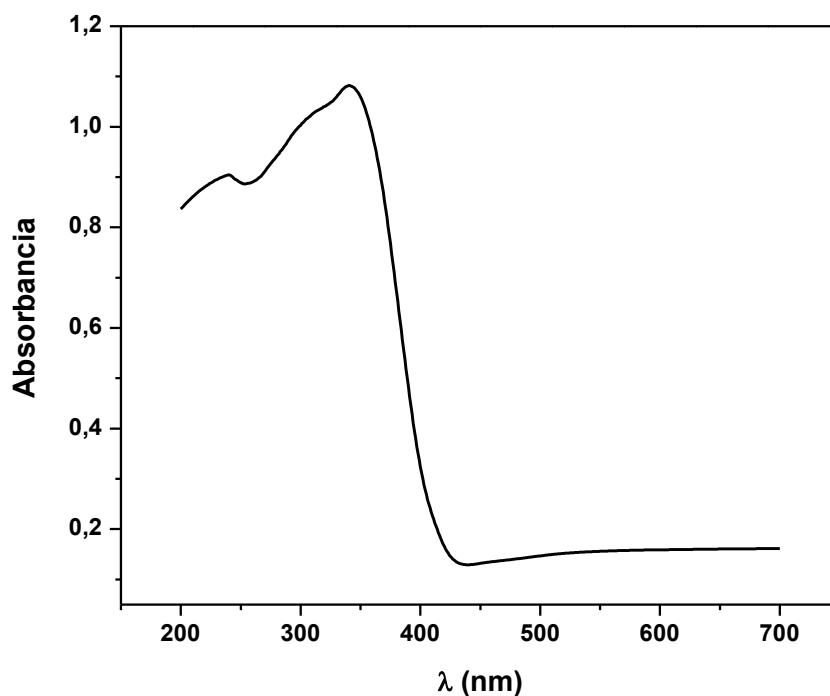
A energia de *band gap* obtida por reflectância difusa para ambos os catalisadores (Figuras 24 e 25) apresentou para o catalisador regular (preparado a 350°C) um valor de 3,31 eV, enquanto que para o catalisador calcinado a 600 °C o valor de *band gap* foi de 3,11 eV, um valor bastante semelhante. O trabalho de Zhou *et al.* (2007) obteve, para o semicondutor ZnNb_2O_6 , o mesmo valor de *band gap* encontrado para o catalisador regular, entretanto, em outros trabalhos é possível encontrar valores bastante diferentes, como 4,06 eV (Wu *et al.*, 2011). Outros estudos relativos a temperatura de reaquecimento deste material serão feitos no futuro, com o objetivo de obter um semicondutor mais puro e cristalino.

Figura 23 - Método de Rietveld realizado para o catalisador em pó obtido via síntese por combustão em forno pré-aquecido a 350 °C, usando ureia como comburente e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e Nb_2O_5 como precursores, na razão molar 1:1.



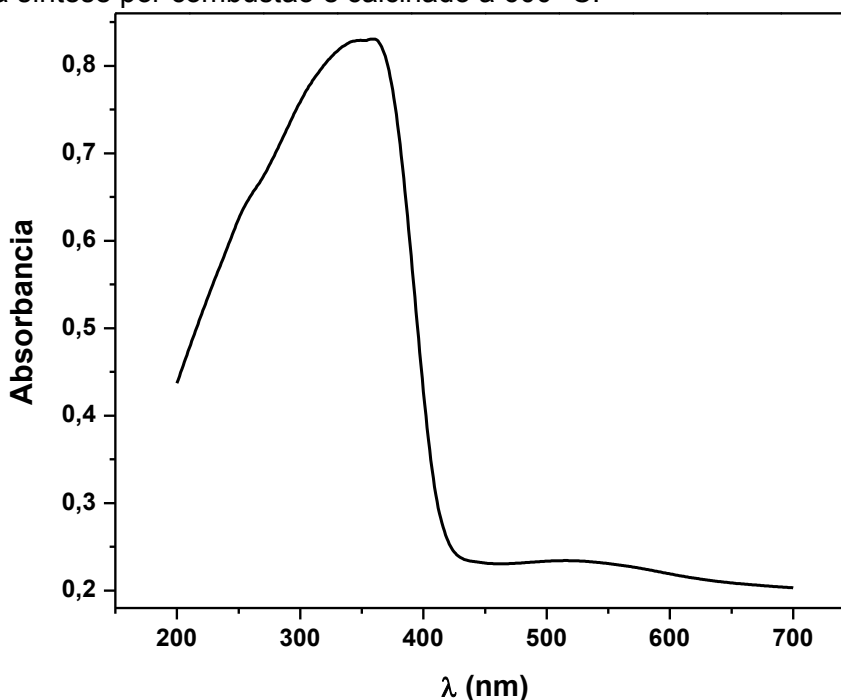
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 24 – Curva de reflectância difusa obtida para o catalisador em pó $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ preparado via síntese por combustão em forno pré-aquecido a 350 °C.



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 25 – Curva de reflectância difusa obtida para o catalisador em pó $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ preparado via síntese por combustão e calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Elaborada pela autora

4.3 Redução de CO_2 em meio aquoso por fotoeletrocatalise e fotocatalise

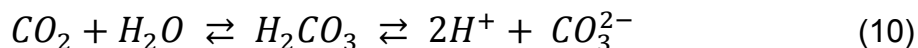
4.3.1 Determinação de dióxido de carbono, análise dos produtos gerados e de cobre em solução.

Antes de iniciar o estudo da redução do dióxido de carbono dissolvido foi estudado o tempo de borbulhamento de CO_2 necessário para saturar o meio reacional. Foram também construídas as curvas de calibração para a análise da formação de 5 possíveis produtos da reação de redução do dióxido de carbono, baseado em trabalhos da literatura (Kuhl *et al.*, 2012; Ohya *et al.*, 2009; Hori *et al.*, 1989), sendo eles: metanol, etanol, formaldeído, acetaldeído e acetona. A possibilidade de contaminação do meio reacional por lixiviação do cobre presente no eletrodo foi outro parâmetro estudado antes de iniciar os estudos da redução do dióxido de carbono.

4.3.1.1 Determinação de CO_2 dissolvido no eletrólito de suporte

A dissolução de CO_2 em soluções aquosas de carbonato, bicarbonato e solução tampão de carbonato/bicarbonato apresentam valores muito maiores do que em outras soluções, devido ao balanço químico da reação. Segundo Butler (1982), a

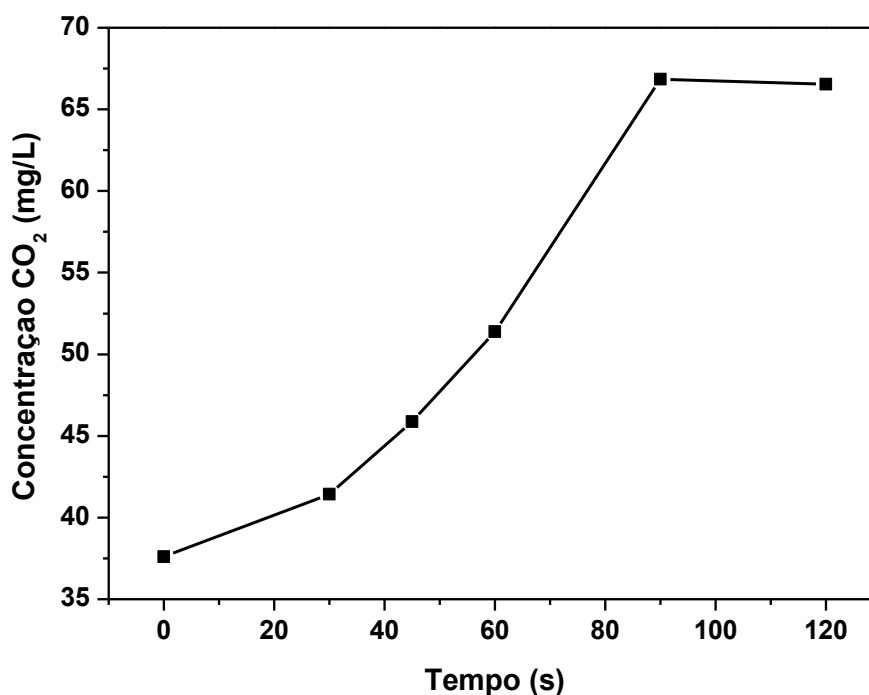
solubilização máxima de CO_2 ocorre nestas soluções, e é proporcional a concentração de sal do meio reacional. Além do que, existe um equilíbrio dinâmico para o CO_2 nestas soluções aquosas:



O que contribuiu para a escolha destes compostos como eletrólitos de suporte para a redução do CO_2 .

Sendo assim, primeiramente investigou-se a quantidade de CO_2 dissolvido em 20 mL de solução tampão de carbonato/bicarbonato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9, após borbulhamento do gás entre 0 e 2 min, visando obter informações sobre o tempo necessário para saturação do gás dissolvido. Os resultados obtidos utilizando-se medidas de carbono inorgânico (COT) são apresentados na Figura 26. Por meio desta observa-se um aumento na concentração de CO_2 dissolvido logo nos primeiros segundos de borbulhamento do gás, até um limite de 90 s, onde atingiu-se valores constantes. Considerando a ligeira variação na quantidade de gás liberado de acordo com a abertura da válvula, optou-se assim por utilizar um tempo mínimo de 20 min de borbulhamento, visando obter a condição de saturação do meio.

Figura 26 - Quantidade de carbono inorgânico (mg L^{-1}) em relação ao tempo (s) de borbulhamento do dióxido de carbono em 20 mL de solução tampão $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9

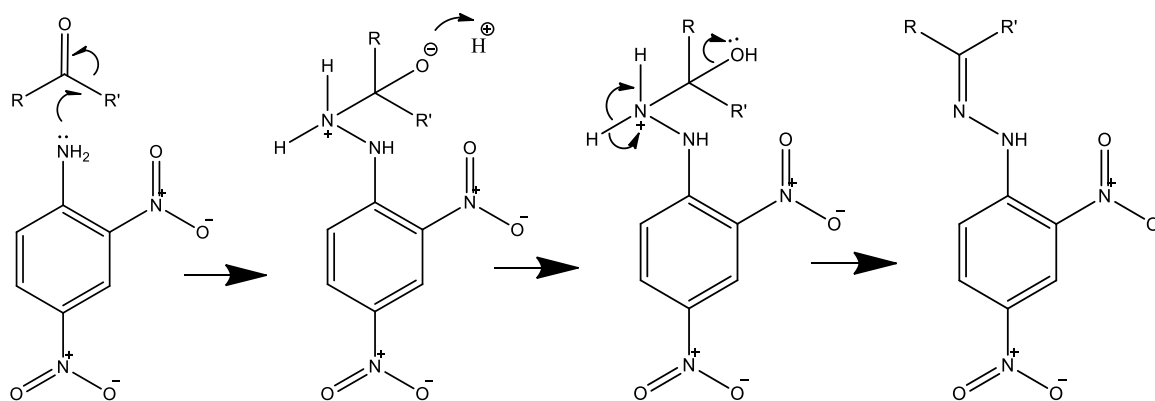


Fonte: Elaborada pela autora

A quantidade de dióxido de carbono dissolvido varia ligeiramente de acordo com os eletrólitos de suporte escolhidos para serem estudados neste trabalho, que foram: solução tampão de carbonato/bicarbonato de sódio, carbonato de sódio ou bicarbonato de sódio, ficando em torno de 100 mg L^{-1} quando em concentrações de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e variando proporcionalmente de acordo com a variação de concentração dos mesmos, chegando a atingir cerca de 200 mg L^{-1} em concentração de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ do eletrólito de suporte, como já era esperado de acordo com o discutido anteriormente, baseado em Butler (1982).

4.3.1.2 Construção das curvas de calibração utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-DAD) para detecção dos produtos da redução de CO_2

A determinação dos compostos carbonílicos acetona, formaldeído e acetaldeído, que podem ser formados a partir da redução do CO_2 de acordo com o relatado na literatura (Kuhl *et al.*, 2012; Aydin e Köleli, 2002), pode ser realizada por (CLAE-DAD) após reação prévia de derivatização. A partir desta etapa prévia de derivatização os compostos passam a ter uma coloração alaranjada, por meio da reação descrita por Vieira *et al.* (2012) e apresentada logo a seguir. Após esta etapa os compostos podem ser detectados facilmente por cromatografia líquida.

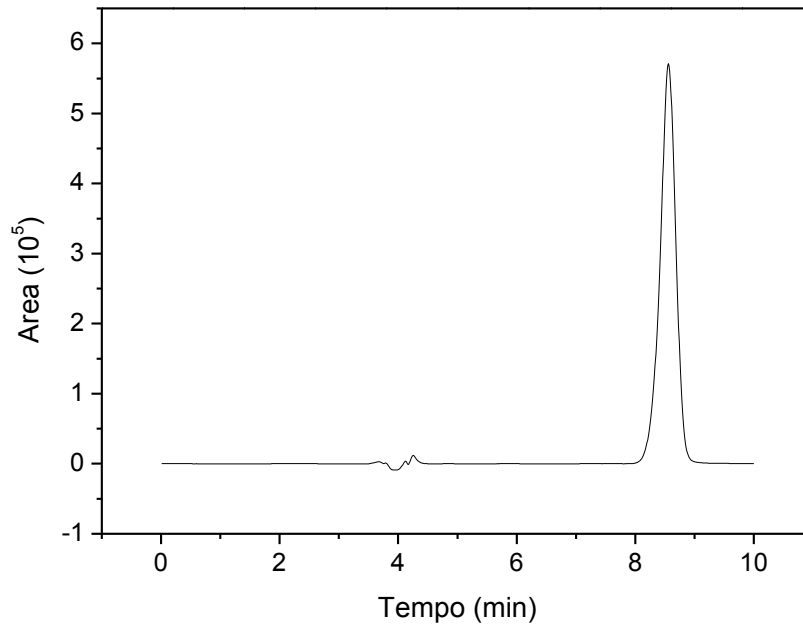


(11)

A otimização do método cromatográfico para estes compostos foi realizada utilizando padrões puros preparados pela mesma reação de derivatização. Os cromatogramas obtidos em comprimento de onda de 205 nm para acetona, formaldeído e acetaldeído em concentração de 100 ppm estão apresentados nas Figuras 27, 29 e 31, respectivamente. Para a quantificação dos subprodutos formados após a redução de CO_2 foram construídas primeiramente curvas de calibração para

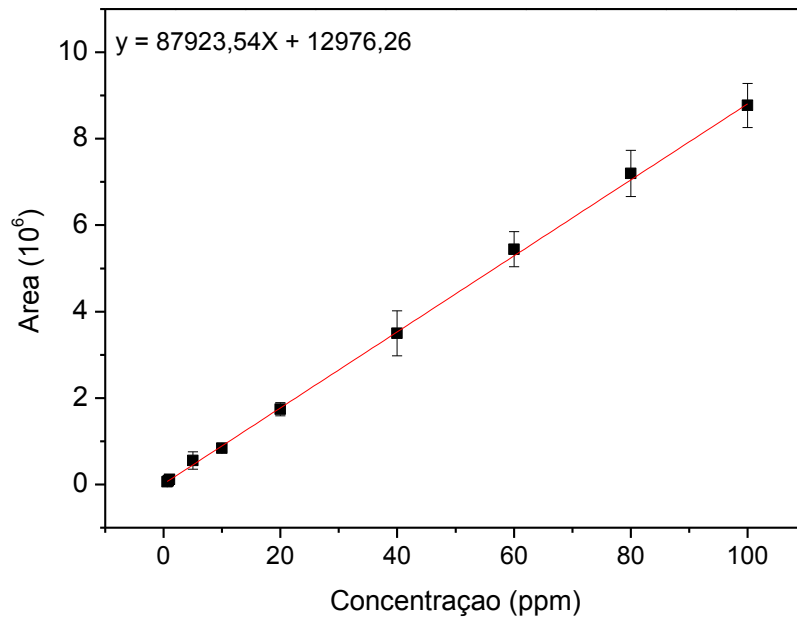
todos os padrões. As curvas foram construídas em triplicata e estão apresentadas nas Figuras 28, 30 e 32.

Figura 27 - Cromatograma de CLAE-DAD do tempo de retenção (9 min) de acetona-DNPH 100ppm em comprimento de onda 205 nm.



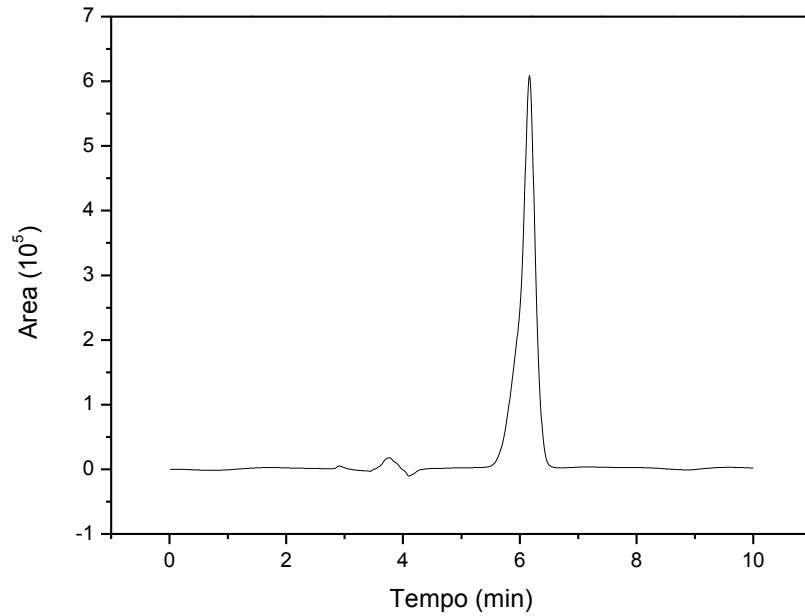
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 28 - Curva de calibração da acetona – DNPH em 205nm, com concentração variando de 0,6 a 100 ppm.



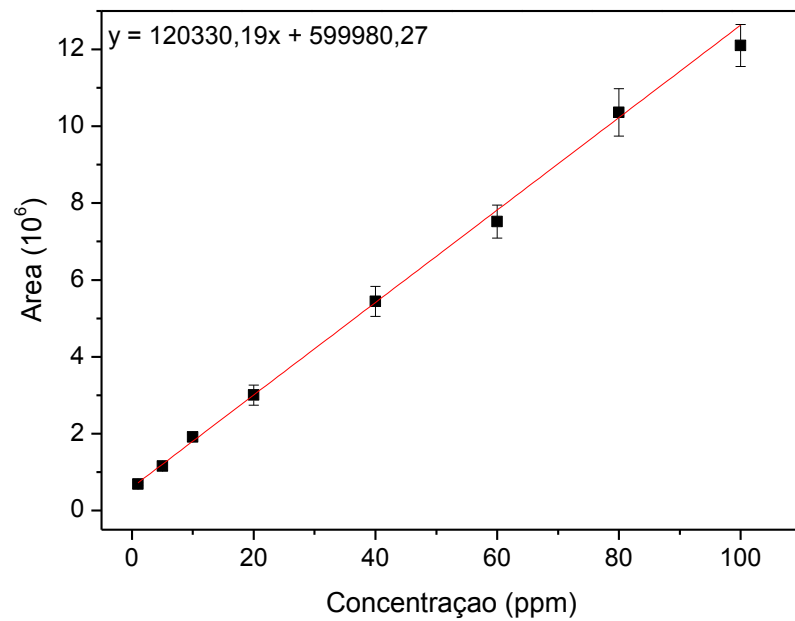
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 29 - Cromatograma de CLAE-DAD do tempo de retenção (6 min) de formaldeído - DNPH 100 ppm em comprimento de onda 205 nm.



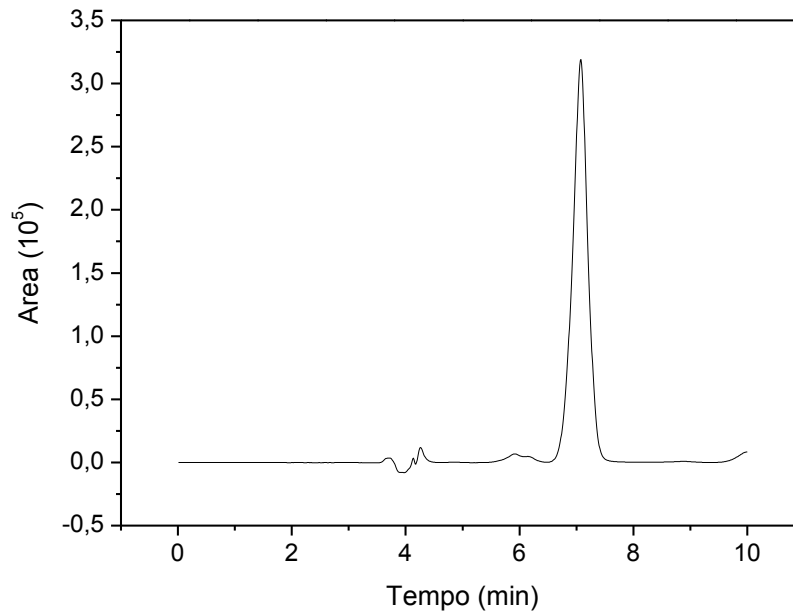
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 30 - Curva de Calibração do formaldeído – DNPH em 205nm, com concentração variando de 0,6 a 100 ppm.



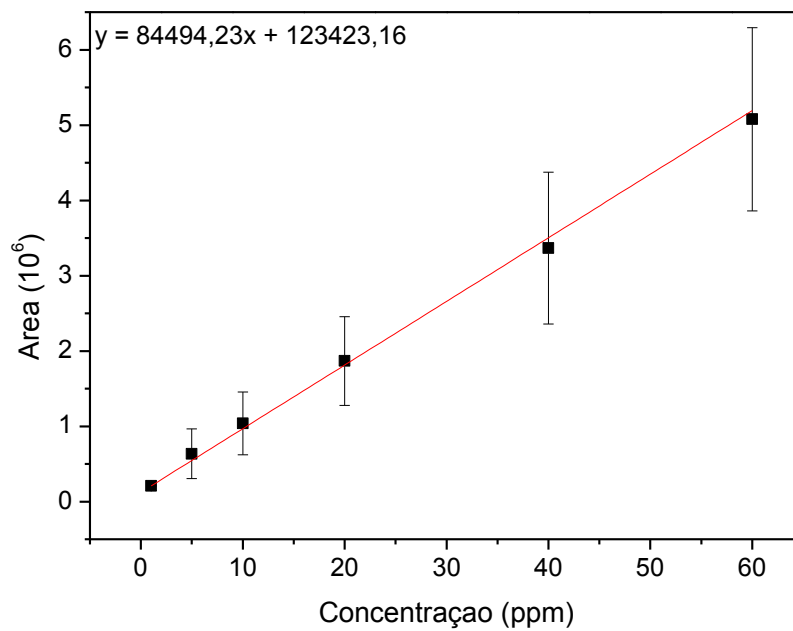
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 31 - Cromatograma de CLAE-DAD do tempo de retenção (7 min) de acetaldeído-DNPH 100ppm em comprimento de onda de 205 nm



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 32 - Curva de Calibração do acetaldeído – DNPH em 205nm, com concentração variando de 0,6 a 100 ppm.



Fonte: Elaborado pela autora

O limite de detecção e quantificação para as curvas de calibração foram obtidos utilizando as equações 11 e 12 expostas a baixo:

$$LD = 3,33 \frac{DP}{B} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$LQ = 10 \frac{DP}{B} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde LD e LQ significam limite de detecção e de quantificação respectivamente, DP é o desvio padrão da reta de calibração, e B é o coeficiente angular da reta de calibração (Fonseca et al., 2004). Os respectivos valores de coeficiente de correlação linear, limite de detecção, limite de quantificação, coeficiente angular e coeficiente linear, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores de coeficiente de correlação (r^2), coeficiente angular (CA), coeficiente linear (CL), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) das curvas analíticas dos compostos acetona, formaldeído e acetaldeído.

	Acetona	Formaldeído	Acetaldeído
r²	0,99648	0,99516	0,99565
CA	87923,54	120330,19	84494,23
CL	12976,26	599980,27	123423,16
LD	0,02 ppb	0,03 ppb	0,02 ppb
LQ	0,07 ppb	0,08 ppb	0,07 ppb

Fonte: Elaborado pela autora

4.3.1.3 Construção das curvas de calibração utilizando Cromatografia Gasosa (CG-FID) para quantificação dos produtos da redução de CO₂

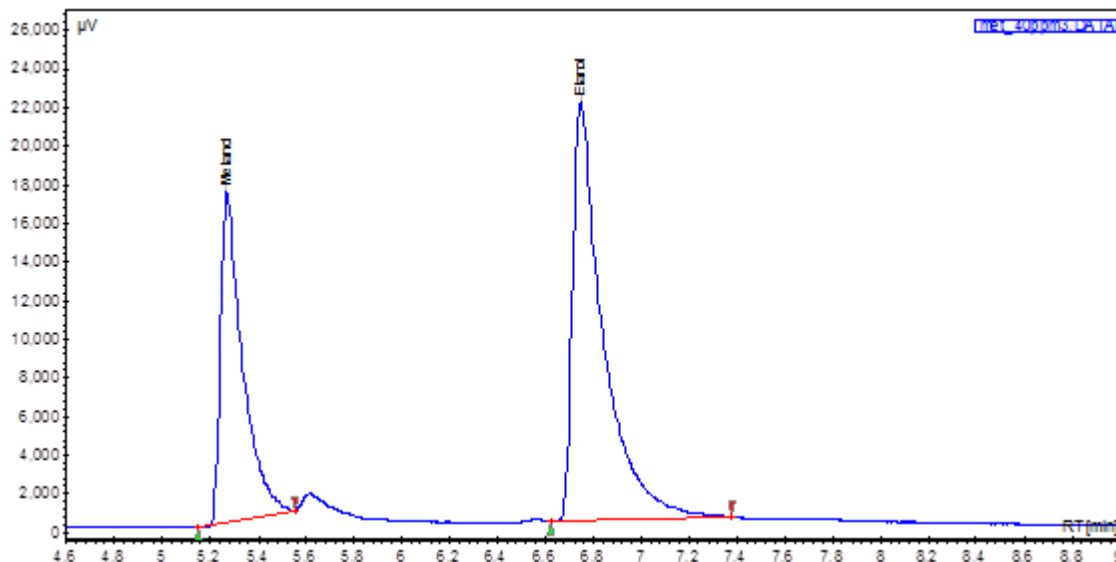
A técnica de cromatografia gasosa também é uma técnica de separação altamente sensível e seletiva (Hinshaw, 2003), e bastante empregada na detecção de compostos orgânicos voláteis. Dentre os métodos de extração de compostos orgânicos para injeções em cromatografia gasosa, o SPME é bastante empregado (Rodrigues, et al., 2010; Spanik, et al., 2013). Neste método, os analitos orgânicos volatilizados são extraídos e concentrados no revestimento de uma fibra e, em seguida, transferidos para o instrumento analítico para dessorção e análise cromatográfica (Zhang e Pawliszyn, 1993).

A Figura 33 a seguir apresenta o cromatograma de metanol e etanol, ambos em concentrações de 40 ppm, preparados em solução de carbonato de sódio 0,1 mol L⁻¹, extraídos utilizando a técnica de SPME e obtidos em tempos de retenção de 5,3 e 6,7 minutos, respectivamente.

A curva de calibração dos dois compostos, metanol e etanol, foi feita em triplicata em solução de carbonato de sódio 0,1 mol L⁻¹, nas concentrações de 0,5 ppm a 40 ppm. As respectivas curvas são apresentadas nas Figuras 34 e 35

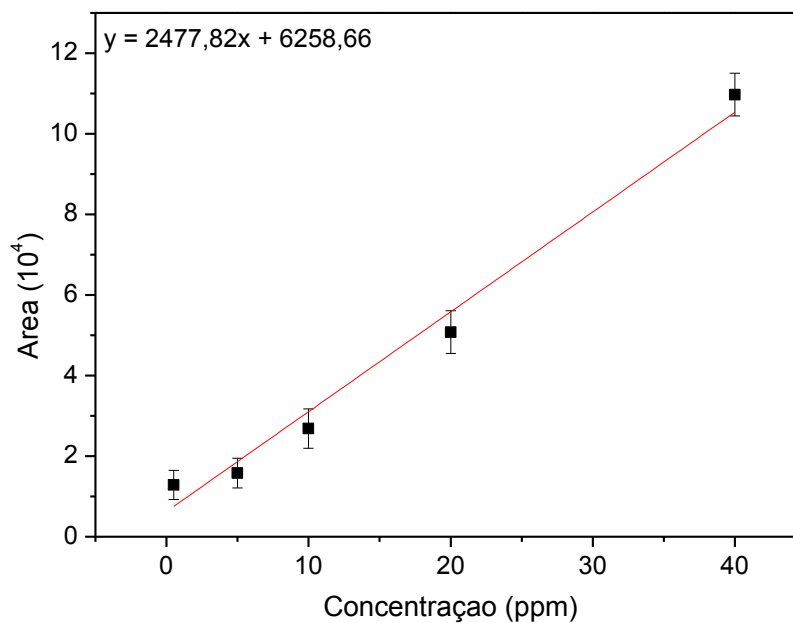
abaixo. Relações lineares entre área do pico e concentração de metanol e etanol foram obtidas em todo o intervalo estudado.

Figura 33 - Cromatograma de CG-FID dos padrões dos compostos metanol e etanol a 40 ppm em NaHCO_3 0,1 mol L^{-1} , com tempos de retenção 5,3 min e 6,7 min, respectivamente.



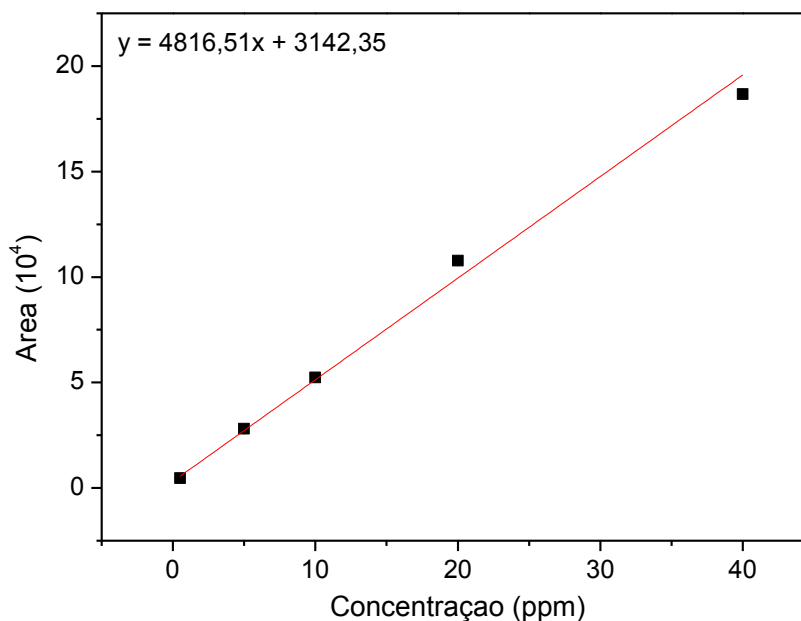
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 34 - Curva de Calibração do Metanol obtida no intervalo de 0,5 ppm a 40 ppm por meio de cromatografia gasosa com detector de chamas.



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 35 - Curva de Calibração do Etanol obtida no intervalo de 0,5 ppm a 40 ppm por meio de cromatografia gasosa com detector de chamas.



Fonte: Elaborado pela autora

Foi calculado o limite de detecção e quantificação para as duas curvas de calibração obtidas por CG da mesma forma como exposto nas equações 2 e 3 anteriormente. A Tabela 3 a seguir apresenta os valores de coeficiente de correlação (r^2), coeficiente angular (CA), coeficiente linear (CL), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) de metanol e etanol obtidos por meio das curvas analíticas destes produtos.

Tabela 3 - Valores de coeficiente de correlação (r^2), coeficiente angular (CA), coeficiente linear (CL), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) das curvas analíticas dos compostos metanol e etanol.

	Metanol	Etanol
r^2	0,97517	0,99307
CA	2477,82	4816,51
CL	6258,66	3142,35
LD	1,75 ppb	2,24 ppb
LQ	5,26 ppb	6,73 ppb

Fonte: Elaborado pela autora

As metodologias de CLAE-DAD e CG-FID estudadas foram utilizadas para monitorar metanol, etanol, formaldeído, acetaldeído e acetona como prováveis

produtos gerados após fotoeletrocatalise de CO₂. Estes produtos foram analisados por metodologia descrita anteriormente neste trabalho e os produtos que apresentaram concentrações maiores do que a curva de calibração foram diluídos e submetidos a análise dentro das concentrações estipuladas nas curvas analíticas.

4.3.1.4 Análise de cobre por voltametria de redissolução anódica

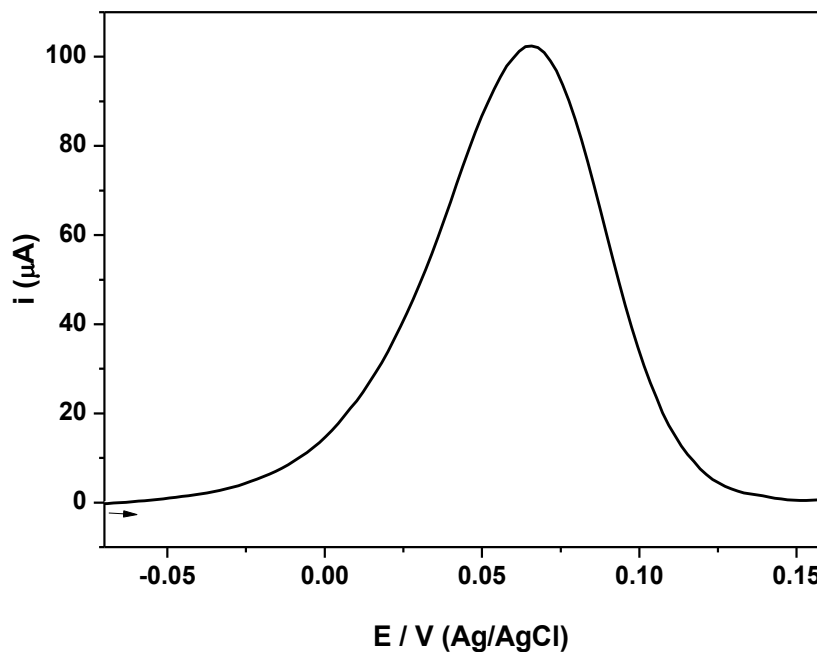
A possibilidade da lixiviação de cobre pelo eletrodo de Cu/Cu₂O durante as medidas fotoeletroquímicas foi avaliada mediante análise de detecção de cobre por voltametria de redissolução anódica. A técnica de redissolução anódica ou *stripping*, consiste na pré-concentração de um material na superfície do eletrodo antes da análise voltamétrica (Bard e Faulkner, 2001).

A Figura 36 mostra a curva obtida para 13,1 μmol L⁻¹ de Cu⁺² em 20 μmol L⁻¹ de HNO₃, mostrando um excelente sinal de detecção para uma pequena concentração de cobre. A Figura 37 apresenta a respectiva curva analítica construída com os valores médios da área do pico de cinco medidas experimentais obtidas no intervalo de 0,4 a 26,9 μmol L⁻¹ de Cu⁺², sob pré concentração de -0,7 V vs Ag/AgCl por 5 minutos, seguido de varredura na região de potencial entre -0,2 a +1,6 V vs Ag/AgCl. A curva analítica apresentou intervalo de linearidade de 0,15 a 1,7 mg L⁻¹ de Cu⁺², segundo a equação $I = -8,4 \times 10^{-8} + 7,910^{-5} [Cu^{+2}]$, com coeficiente de correlação igual a 0,996.

O limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foram calculados a partir dos dados obtidos da curva analítica, segundo as equações 11 e 12. Verificou-se um limite de detecção de 0,1 mg L⁻¹ e limite de quantificação de 0,33 mg L⁻¹. Mostrando que o método é sensível para detectar baixas quantidades de cobre dissolvido.

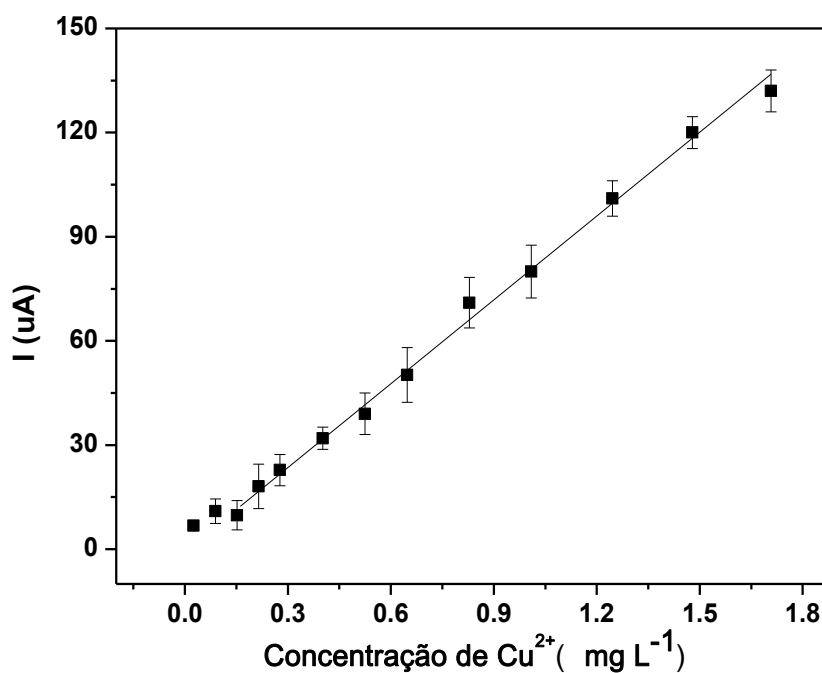
Após o término de cada experimento fotoeletrocatalítico, uma alíquota da solução fotoeletrolisada foi analisada para determinação da presença de íons de cobre dissolvidos. Em todos os resultados não foram observados concentrações de cobre que pudessem ser detectadas, sugerindo estabilidade dos eletrodos em relação a dissolução do Cu₂O no meio reacional. O mesmo resultado já havia sido observado por Bandara *et al.* (2005), que estudaram a aplicação do sistema TiO₂-CuO para produção fotocatalítica de H₂, e verificaram que não houve lixiviação dos íons cobre para a solução.

Figura 36 - Voltamograma registrado na análise da amostra padrão de cobre com concentração de $1,25 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu^{2+} , obtido por voltametria de redissolução anódica sob pré concentração a $-0,7 \text{ V}$ vs Ag/AgCl por 5 minutos, seguido de varredura na região de potencial entre $-0,2$ a $+1,6 \text{ V}$ vs Ag/AgCl.



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 37 - Curva analítica construída a partir da corrente de pico em $+0,06 \text{ V}$ das soluções padrões de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ no intervalo de concentração de $0,03$ a $1,7 \text{ mg L}^{-1}$, obtido por voltametria de redissolução anódica.



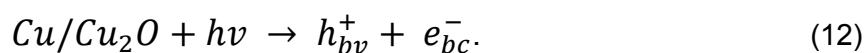
Fonte: Elaborado pela autora

4.3.2 Redução fotoeletrocatalítica do dióxido de carbono dissolvido utilizando eletrodo de cobre recoberto com óxido de cobre (I) e análise dos produtos formados.

Levando em consideração que a quantidade de CO₂ dissolvido varia de acordo com a concentração dos eletrólitos de suporte a base de compostos carbonato e bicarbonato (Butler 1982), foi escolhido o eletrólito de suporte Na₂CO₃ 0,3 mol L⁻¹ pH 9 para a avaliação da redução fotoeletrocatalítica do CO₂. O potencial aplicado nos estudos iniciais foi +0,2 V, visto que este potencial já foi empregado para este mesmo eletrodo por Paschoal *et al.* (2013) para a redução de nitrato sendo o que apresentou o melhor desempenho, além de ser neste potencial onde possivelmente ocorre a oxidação do Cu₂O para CuO, como observado na Figura 7, que, segundo Slamet *et al.* (2009), é o processo responsável pela eficiência dos óxidos de cobre na redução de CO₂. A reação foi conduzida durante 3 horas sob luz UV de 125 W, retirando alíquotas nos seguintes tempos de fotoeletrocatalise: 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min. Os resultados obtidos para a redução do CO₂ estão apresentados na Figura 38.

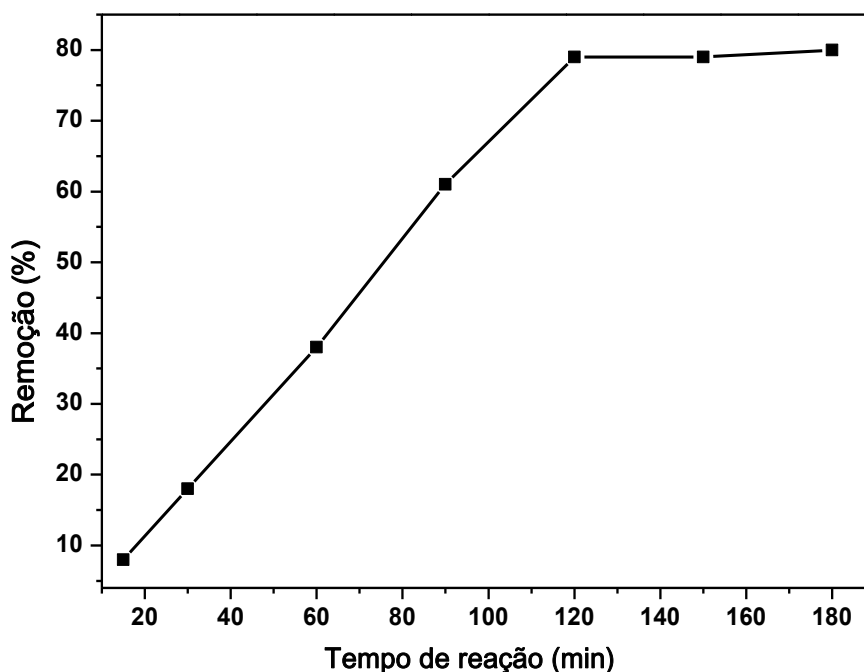
A porcentagem de remoção do CO₂ aumenta em função do aumento do tempo de fotoeletrocatalise, até 120 minutos, como pode ser observado na Figura 38, após este tempo os valores são praticamente constantes, alcançando-se limite de 80% de redução de CO₂ dissolvido em 180 min.

Estes resultados ilustram que o potencial ao redor de +0,2 V apresenta boa condição para a redução de CO₂. Uma hipótese diferente da levantada por Slamet *et al.* (2009) para a redução de CO₂ empregado óxidos de cobre é defendida por outros autores, como por exemplo Ghadimkhani *et al.* (2013), que considera que a redução fotoeletrocatalítica do CO₂ aconteça devido a aplicação de luz e potencial sobre a superfície do semicondutor, que gera a separação de cargas lacuna (h⁺) / elétron (e⁻), disponibilizando elétrons na superfície do eletrodo de acordo com a reação:



E seriam estes elétrons os responsáveis pela redução do CO₂. Outros estudos de potencial serão apresentados mais a diante no intuito de obter a melhor hipótese para a redução fotoeletrocatalítica de CO₂ sobre o eletrodo de Cu/Cu₂O.

Figura 38 - Estudo da variação do tempo de reação na redução do CO₂, aplicando as condições: eletrólito de suporte Na₂CO₃ 0,3 mol L⁻¹ pH 9, e potencial de +0,2 V, utilizando eletrodo de Cu/Cu₂O e irradiação UV de 125W.



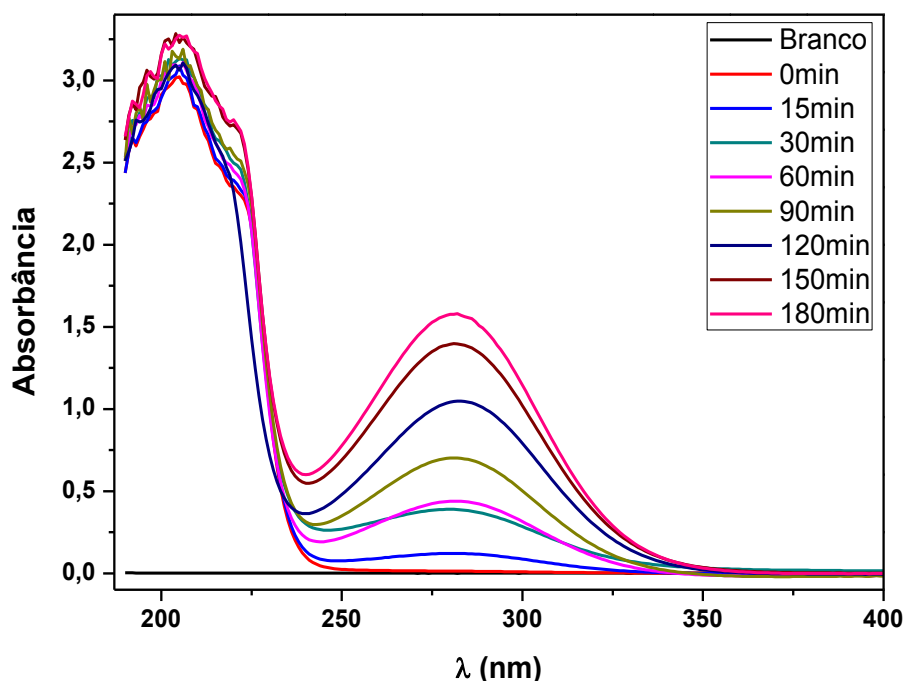
Fonte: Elaborado pela autora

Após a reação de redução fotoeletrocatalítica do CO₂ dissolvido foram realizadas as análises para identificação dos produtos formados, sendo inicialmente realizada a análise qualitativa por meio da espectroscopia de UV-vis.

A espectrometria na região UV-vis do espectro eletromagnético é uma técnica analítica muito empregada, em função de sua potência, custo relativamente baixo e grande número de aplicações desenvolvidas. A técnica está fundamentada na lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras nos três estados: sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético (Rocha e Teixeira 2004).

A Figura 39 mostra um aumento da banda de absorção em comprimento de onda na região de 280nm, concomitante ao aumento na redução do CO₂ presente no meio, como foi apresentado anteriormente na Figura 38. Analisando o espectro de UV-Vis com base em Silverstein *et al.* (1979), conclui-se que a primeira banda próximo a 204nm é relativa ao grupo carboxila, já presente no eletrólito suporte utilizado, enquanto que a segunda banda, mais larga e menos bem definida, próxima a 280nm é relativa ao grupamento carbonila, que pode ser atribuída a aldeídos e cetona, cuja região de absorção pode variar entre 279 e 299 nm, dependendo do tamanho da molécula e solvente utilizado.

Figura 39 - Espectroscopia na região do UV-Vis dos produtos da variação de tempo de fotoeletrolise do CO₂ em eletrólito suporte de Na₂CO₃ 0,3 mol L⁻¹ pH 9, potencial de +0,2 V utilizando eletrodo de Cu/Cu₂O e irradiação UV de 125W.

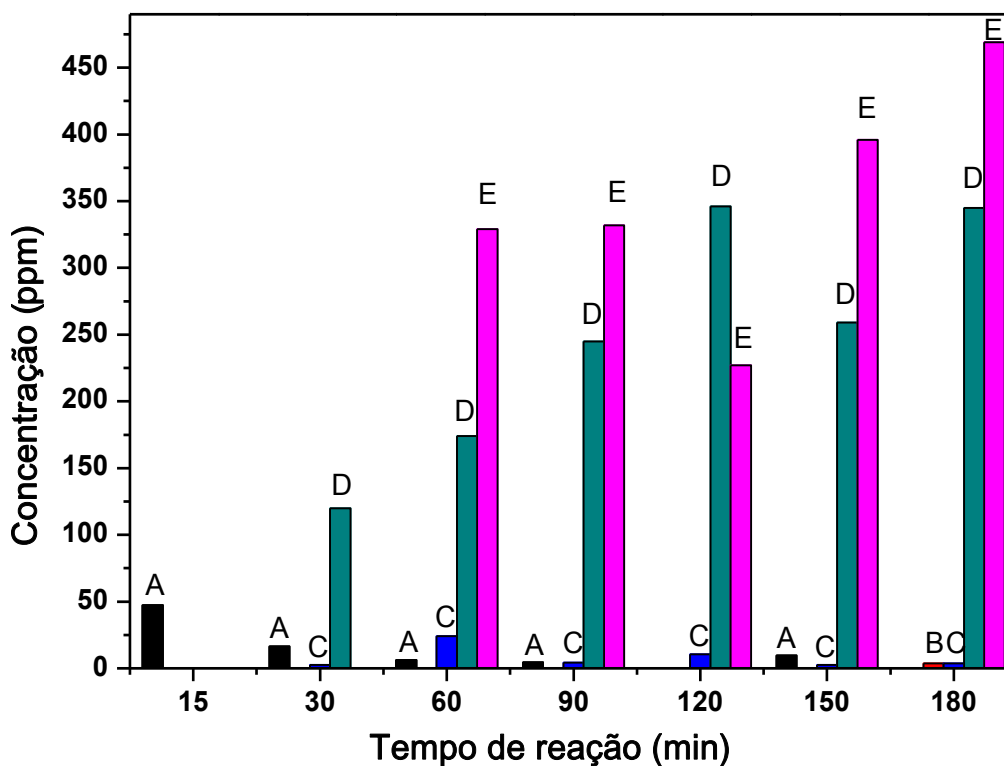


Fonte: Elaborado pela autora

Ainda que não tenha ocorrido um aumento significativo na porcentagem de redução do CO₂ dissolvido após 120 minutos de reação, a Figura 39 mostra que mesmo após este tempo, a formação de compostos com grupamentos carbonila continuou aumentando. Como já foi discutido anteriormente, sendo o principal intermediário formador de produtos na redução do CO₂ o $\bullet\text{CO}_2^-$ (Ikeda *et al.*, 1987, Dimitrijevic *et al.*, 2011, Wang *et al.*, 2012, Wu *et al.*, 2012, Ghadimkhani *et al.*, 2013) e, visto que não houve mais redução do CO₂ a partir de 120 minutos, não seria possível a partir deste tempo, a formação de maiores quantidades de produtos a partir deste intermediário. Sendo assim, os resultados apresentados pela espectroscopia de UV-Vis (Figura 39) nos levam a crer que os produtos carbonilados estão sendo formados, pelo menos após 120 minutos, a partir de outros intermediários já presentes no meio reacional, ou gerados por meio de reações de protonação e desprotonação dos produtos já formados, como por exemplo metanol e etanol.

A fim de avaliar esta hipótese foi realizada a quantificação dos possíveis produtos formados de acordo com o tempo de fotoeletrocatalise aplicada ao eletrodo de Cu/Cu₂O sob luz UV de 125 W e +0,2 V em meio de Na₂CO₃ 0,3 mol L⁻¹ pH 9. Os resultados para os produtos metanol, etanol, formaldeído, acetaldeído e acetona, detectados por cromatografias líquida e gasosa estão apresentados na Figura 40.

Figura 40 - Quantificação dos produtos metanol (■ - A), etanol (■ - B), formaldeído (■ - C), acetaldeído (■ - D) e acetona (■ - E) formados a partir da redução do CO₂ em diferentes tempos, eletrólito de suporte Na₂CO₃ 0,3 mol L⁻¹ pH 9, potencial de +0,2 V, eletrodo de Cu/Cu₂O e irradiação UV de 125W.



Fonte: Elaborado pela autora

Analisando a formação de cada produto à medida que o tempo de reação aumenta (Figura 40), é possível perceber que nos primeiros 15 min há formação preferencial de metanol (47 ppm). Esta vai sendo reduzida posteriormente em função do tempo de reação. Uma provável explicação para este comportamento seria a protonação ou adição de elétrons subsequentes, capazes de converter este produto em outros, como por exemplo em produtos carbonilado, como pode ser observado por meio das equações de 2 a 8. Estes dados corroboram com a teoria proposta anteriormente, observando os resultados obtidos na Figura 39.

O etanol não é um produto preferencial neste caso, e é formado de forma significativa apenas após 3 horas de reação, alcançando valores máximos ao redor de 4 ppm. Este é outro fato que confirma a recombinação de intermediários, pois novos produtos estão sendo formados mesmo após a redução de dióxido de carbono deixar de ocorrer.

O formaldeído é outro produto que não apresenta formação preferencial, chegando a atingir seu máximo na primeira hora de reação (24,0 ppm), e voltando a

diminuir depois disso, o que corrobora com a ideia de que os produtos continuem a sofrer recombinação no meio.

O acetaldeído apresenta uma certa predominância, juntamente com a acetona, em relação aos outros produtos monitorados neste trabalho, a partir dos 30 primeiros minutos de fotoeletrocatalise, atingindo maiores valores de formação nos tempos de 2 e 3 horas de reação, ficando em torno de 345 ppm.

A acetona é o produto formado em maior quantidade, a partir dos primeiros 60 min, e a quantidade de acetona formada aumenta à medida que progride o tempo de reação, atingindo em 3 horas a quantidade de 470 ppm, o maior rendimento quanto comparado a todas as condições aplicadas. Este maior rendimento em relação aos compostos acetona, assim como acetaldeído, se deve, provavelmente, a maior concentração de CO₂ dissolvido no eletrólito de suporte carbonato de sódio 0,3 mol L⁻¹ somado a recombinação de intermediários e produtos como metanol e formaldeído, formados nos primeiros minutos de reação, visto que o etanol não é identificado inicialmente.

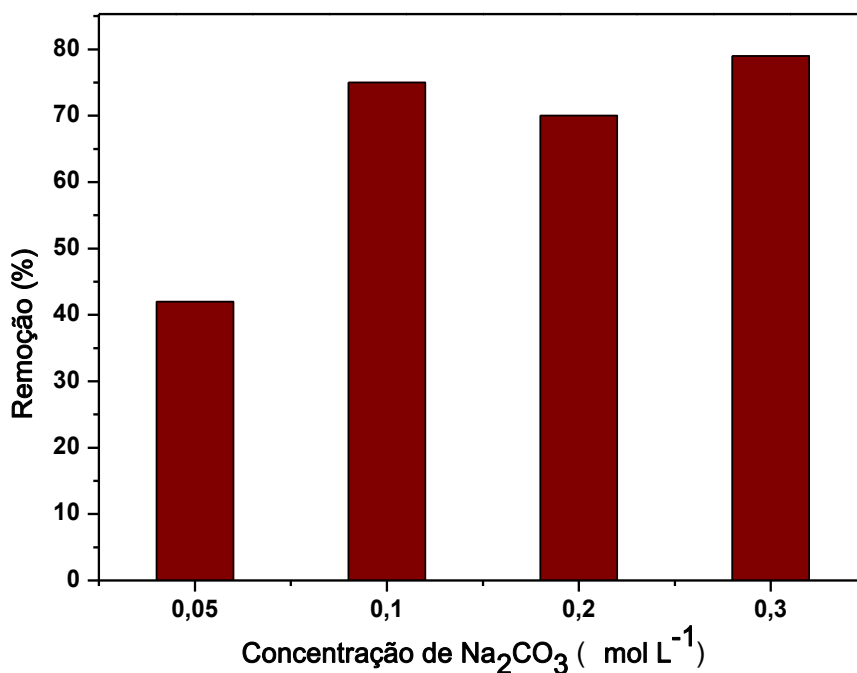
A hipótese de formação de novos produtos por meio da recombinação de produtos já formados na redução do CO₂ aqui apresentada também foi levantada por Aydin e Köleli (2002), que propuseram a formação de formaldeído a partir da adição de prótons e elétrons ao ácido fórmico, e a formação de ácido acético a partir da reação entre o ácido fórmico e o metanol. Hori *et al.* (1989) também afirma que este tipo de recombinação poderia ser uma das explicações para a formação de uma gama tão variada de produtos, e apresenta um mecanismo hipotético de formação de metano, etano, etanol e propanol a partir de reações entre compostos formados inicialmente e os prótons e elétrons presentes no meio.

A fim de estudar o comportamento da redução de CO₂ e dos produtos formados em diferentes condições, análises de variação de eletrólito de suporte, concentração do eletrólito de suporte, potencial de redução e pH do meio, foram realizadas e serão apresentados a seguir.

4.3.2.1 A influência da concentração do eletrólito de suporte carbonato de sódio na redução do CO₂ em eletrodo de Cu/Cu₂O e na formação dos produtos analisados

No intuito de avaliar a influência da concentração do meio de reação na redução do CO₂ e na formação de produtos, foi escolhido o carbonato de sódio como eletrólito de suporte para este estudo. A concentração de Na₂CO₃ foi variada entre 0,05 mol L⁻¹ e 0,3 mol L⁻¹. A porcentagem de remoção do CO₂ de acordo com a variação da concentração do eletrólito de suporte está apresentada na Figura 41. Nesta é possível verificar que a porcentagem de remoção de CO₂ dissolvido é muito semelhante nas concentrações de 0,1 e 0,3 mol L⁻¹ de Na₂CO₃, ficando ao redor de 75% após duas horas de tratamento. Vale salientar, como já foi discutido anteriormente, que quanto maior a concentração dos eletrólitos de suporte compostos por carbonatos, maior concentração de CO₂ é possível dissolver no meio (Butler, 1982). Sendo assim, a quantidade de CO₂ dissolvido em 0,3 mol L⁻¹ é maior do que nas outras concentrações, chegando entorno de 200 mg L⁻¹.

Figura 41 - Estudo da variação da concentração eletrólito de suporte Na₂CO₃ de 0,05 a 0,3 mol L⁻¹, todos em pH 9, na porcentagem de remoção de CO₂ em potencial de +0,2 V, utilizando eletrodo de Cu/Cu₂O e irradiação UV de 125W.

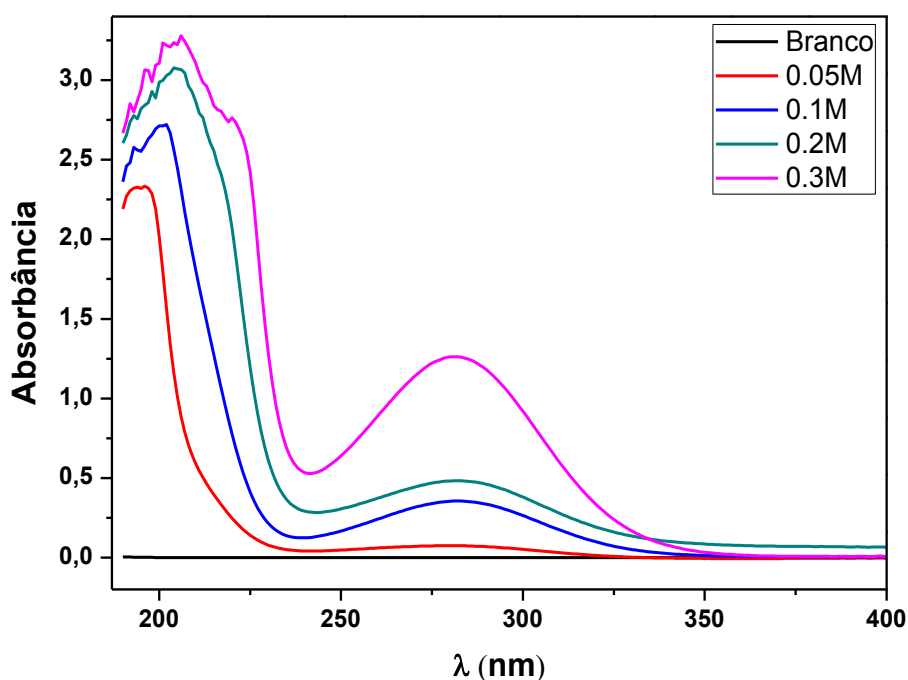


Fonte: Elaborado pela autora

A avaliação qualitativa da variação na geração de compostos carbonílicos em função da mudança na concentração do eletrólito de suporte Na₂CO₃ foi realizada por

meio de espectroscopia de UV-Vis e está apresentada na Figura 42. É possível observar por meio das curvas dos espectros que há um aumento na geração deste tipo de produto com o aumento da concentração do eletrólito entre 0,05 e 0,3 mol L⁻¹. Sendo assim, máximos valores de absorbância em 280 nm são obtidos com a concentração de 0,3 mol L⁻¹, concordando com a maior porcentagem de redução do CO₂ dissolvido (Figura 41).

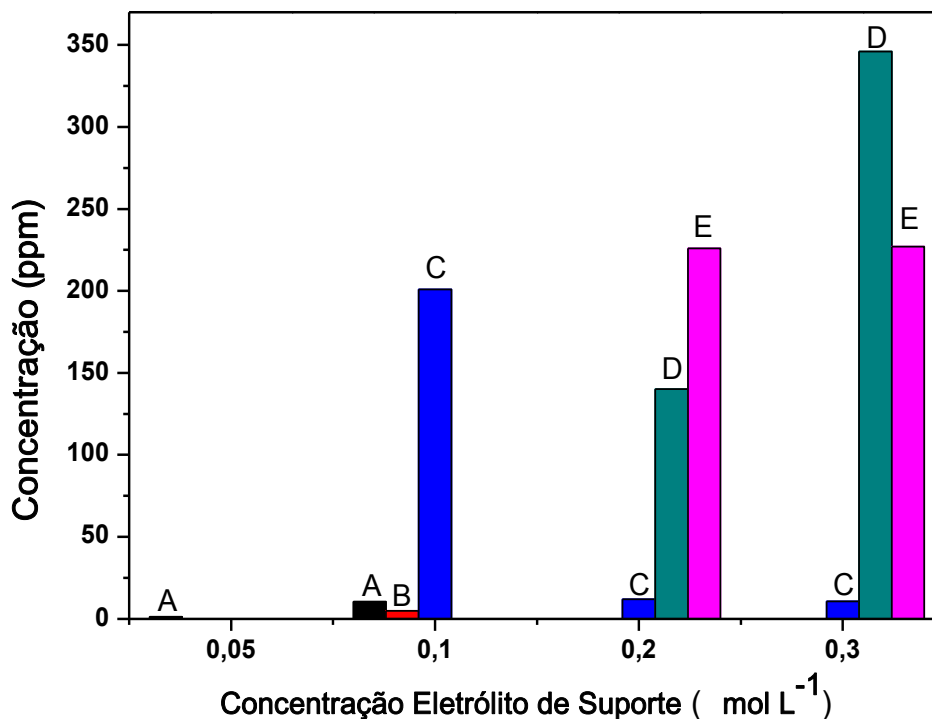
Figura 42 - Efeito da variação da concentração do eletrólito de suporte carbonato de sódio (0,05 a 0,3 mol L⁻¹) no espectro na região de UV-Vis dos produtos gerados a partir da redução do dióxido de carbono a +0,2 V utilizando eletrodo de Cu/Cu₂O e irradiação UV de 125W.



Fonte: Elaborado pela autora

A quantificação de alguns dos possíveis produtos formados na redução do CO₂ em diferentes concentrações de carbonato de sódio em pH 9 e sob potencial de 0,2 V está apresentado na Figura 43. Nesta é possível observar que a medida que aumenta a concentração de carbonato de sódio, aumenta também a concentração dos produtos gerados com grupamentos carbonilas, o que já havia sido observado na análise de espectroscopia de UV-Vis (Figura 42).

Figura 43 - Quantificação dos produtos: metanol (■ - A), etanol (■ - B), formaldeído (■ - C), acetaldeído (■ - D) e acetona (■ - E), formados a partir da variação na concentração do eletrólito de suporte carbonato de sódio (0,05 a 0,3 molL⁻¹) no espectro na região de UV-Vis dos produtos gerados a partir da redução do dióxido de carbono a +0,2 V utilizando eletrodo de Cu/Cu₂O e irradiação UV de 125W.



Fonte: Elaborado pela autora

Analisando mais a fundo a Figura 43 é possível perceber que na concentração de 0,05 mol L⁻¹ ocorre a formação apenas de metanol, em baixa quantidade, 1,1 ppm. Em 0,1 mol L⁻¹ a formação de metanol e etanol são um pouco maiores, 10,3 ppm, e 4,7 ppm respectivamente, enquanto que a formação de formaldeído é bem mais acentuada, 201 ppm. Na concentração de 0,2 mol L⁻¹ a formação de formaldeído é menor, 11,8 ppm, enquanto que a concentração de acetaldeído e propapona são bem maiores, 140 e 226 ppm, respectivamente. E em 0,3 mol L⁻¹ a produção de formaldeído e acetona é praticamente a mesma que em concentração de 0,2mol L⁻¹, mas a produção de acetaldeído aumenta, chegando a 346 ppm.

Como foi dito anteriormente, a quantidade de CO₂ dissolvido aumenta com o aumento da concentração de Na₂CO₃. Sendo assim, uma maior quantidade de intermediários foi gerada durante a redução do CO₂ em concentrações mais altas do eletrólito de suporte. Isto justifica a geração de uma maior quantidade de produtos em maiores concentrações do eletrólito de suporte, como foi observado neste caso. Sendo que em concentrações a cima de 0,1 mol L⁻¹ a geração de metanol foi negligenciável, por isto está concentração foi escolhida para continuar os estudos.

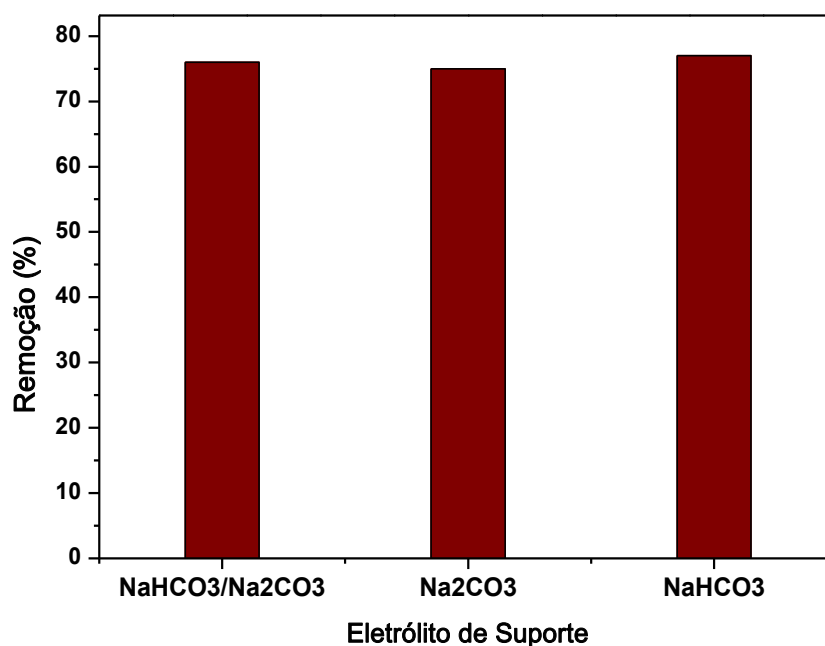
4.3.2.2 A influência do eletrólito de suporte na redução do CO₂ em eletrodo de Cu/Cu₂O e na formação de produtos

O efeito do eletrólito de suporte sobre a redução de CO₂ foi investigado testando-se solução contendo os compostos carbonato e bicarbonato, devido a maior solubilidade e equilíbrio do CO₂, todas em mesma concentração, 0,1 mol L⁻¹, visto que foi a concentração que gerou a maior concentração de metanol no estudo anterior, e pH 9, sendo elas: solução de carbonato de sódio com pH ajustado a 9 utilizando ácido sulfúrico concentrado, solução de bicarbonato de sódio ajustada a pH 9 utilizando solução de hidróxido de sódio 12 mol L⁻¹ e solução tampão de carbonato/bicarbonato de sódio preparada em pH 9.

A Figura 44 mostra a porcentagem de carbono inorgânico reduzida do meio reacional após 2 horas de fotoeletrocatalise sob potencial de +0,2 V nos três eletrólitos. É possível avaliar que não há diferença significativa na quantidade de CO₂ reduzido, variando entre 75% de redução em carbonato de sódio e 77% de remoção em bicarbonato de sódio.

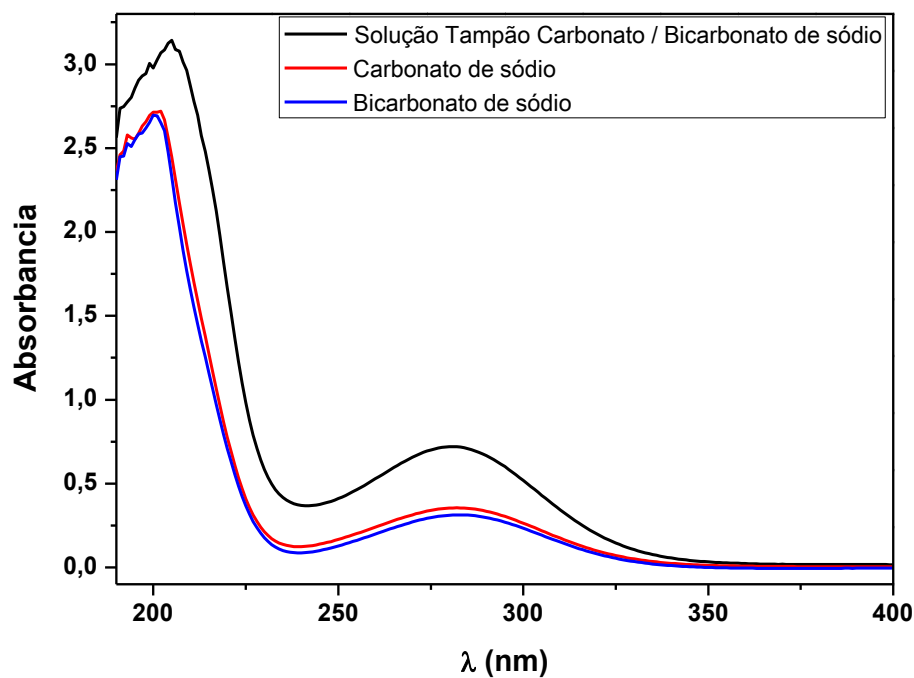
A formação de compostos carbonílicos também foi analisada em eletrólitos carbonato de sódio, bicarbonato de sódio e solução tampão de carbonato/bicarbonato de sódio, pH 9 e concentração de 0,1 mol L⁻¹. A Figura 45 apresenta os resultados obtidos após 2 horas de fotoeletrocatalise em cada um dos eletrólitos. Por meio desta é possível observar que em solução tampão Na₂CO₃/NaHCO₃ ocorre maior geração de compostos carbonilados, mas a porcentagem de remoção de CO₂ não apresenta diferença entre os eletrólitos de suporte utilizados, como foi apresentado na Figura 44. Isto sugere que os meios de carbonato de sódio e bicarbonato de sódio formem maiores concentrações de outros produtos que não os carbonilados, quando comparados a solução tampão de Na₂CO₃/NaHCO₃. Esta hipótese é confirmada mais adiante com as análises de CLAE-DAD e CG-FID.

Figura 44 - Porcentagem de remoção do CO_2 de acordo com o eletrólito de suporte utilizado, solução tampão $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, NaHCO_3 , Na_2CO_3 , concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 9, potencial de $+0,2 \text{ V}$ utilizando eletrodo de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ e irradiação UV de 125W .



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 45 - Efeito do eletrólito de suporte, solução tampão carbonato/bicarbonato de sódio (-), carbonato de sódio (-) e bicarbonato de sódio (-) todos em concentração de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e pH 9, sobre os espectros na região de UV-Vis após de 2 h de tratamento da solução com aproximadamente 100 mgL^{-1} de CO_2 utilizando o eletrodo de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ e irradiação UV de 125W .



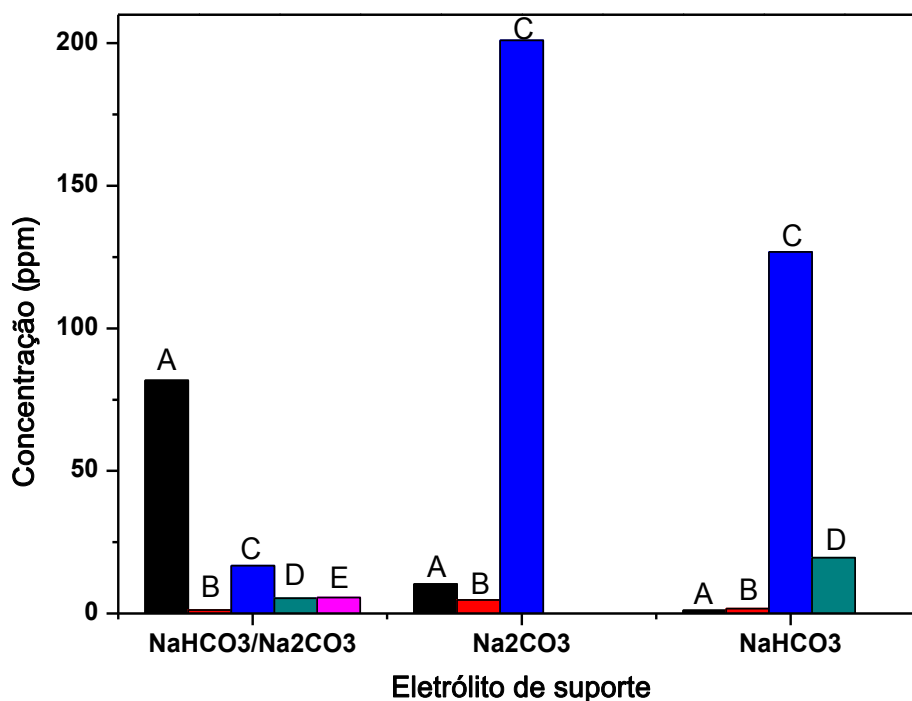
Fonte: Elaborado pela autora

A quantificação de alguns dos produtos formados a partir da redução do dióxido de carbono dissolvido em diferentes eletrólitos de suporte, solução tampão de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, NaHCO_3 e Na_2CO_3 , todos em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 9 e sob potencial de $0,2\text{V}$ está apresentado na Figura 46.

Em solução tampão $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ houve maior formação de metanol (81,8 ppm) e acetona (5,6 ppm) quando comparado aos produtos obtidos empregando outros eletrólitos de suporte, mas em compensação, foi a que menos gerou etanol (1,2 ppm) e formaldeído (16,8 ppm).

Em carbonato de sódio houve uma menor formação de metanol, 10,3 ppm, e uma maior, porém ainda pequena, formação de etanol, 4,7 ppm, além da formação de 201 ppm de formaldeído. Não houve, neste eletrólito de suporte, formação de acetona ou acetaldeído. Dentre as condições já analisadas até aqui, está mostra-se mais seletiva a formação de formaldeído, e pode ser aplicada caso seja este o produto de interesse.

Figura 46 - Quantificação dos produtos: metanol (■ - A), etanol (■ - B), formaldeído (■ - C), acetaldeído (■ - D) e acetona (■ - E), formados a partir da mudança de eletrólito de suporte, solução tampão de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, NaHCO_3 e Na_2CO_3 , todos em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 9, utilizando potencial de $0,2\text{V}$ e irradiação UV de 125W , na redução do CO_2 dissolvido.



Fonte: Elaborado pela autora

Em solução de bicarbonato de sódio houve uma queda acentuada na formação de metanol, 1,0 ppm, e uma, também pequena, formação de etanol, 1,7 ppm, mas houve maior geração dos produtos com carbonila, gerando 126 ppm de formaldeído

e 19,6 ppm de acetaldeído, sendo, dentre os três eletrólitos de suporte analisados, o que mais gerou acetaldeído.

A análise destes resultados nos faz concluir que mesmo o eletrólito de suporte não influenciando consideravelmente a redução do CO₂, os produtos formados a partir da redução sofrem grandes interferências destes, possivelmente devido ao favorecimento de alguns intermediários em detrimento de outros, isto variando entre cada meio reacional. E sendo a solução tampão Na₂CO₃/NaHCO₃ a que apresentou maior formação de metanol, foi este o eletrólito de suporte escolhido para os estudos futuros.

4.3.2.3 Influência do potencial aplicado sobre a redução do CO₂ e a geração de produtos

A região de potencial estudada foi escolhida levando em consideração a resposta do eletrodo visualizada na voltametria linear em solução tampão de carbonato/bicarbonato de sódio utilizando-se lâmpada de 125 W como irradiação, como foi mostrado anteriormente (Figuras 7 a 9). O efeito da variação de potencial entre +0,2 V a -0,4 V, e a análise dos produtos metanol, etanol, formaldeído, acetaldeído e acetona formados a partir da redução do CO₂ estão apresentados a seguir.

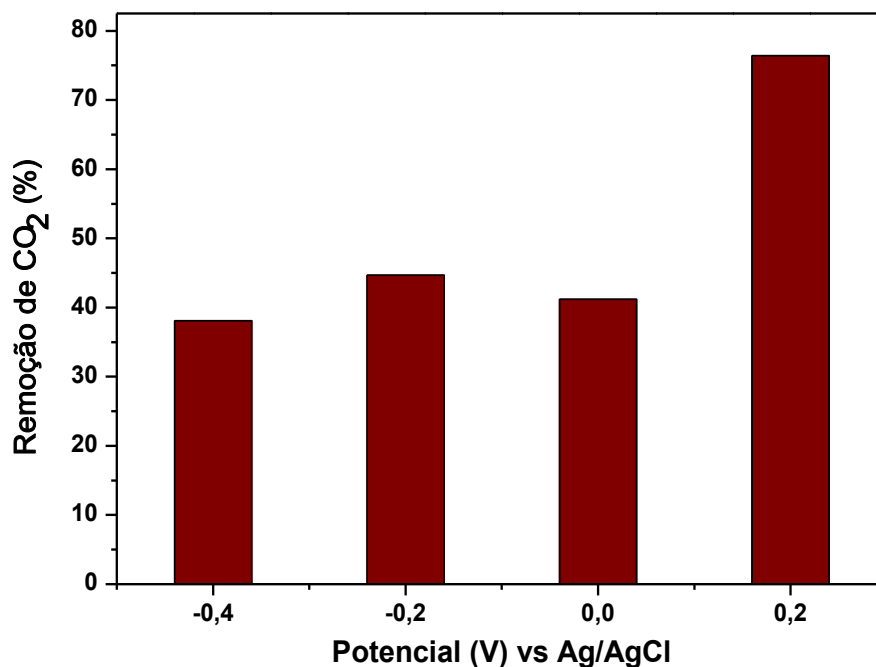
A Figura 47 apresenta a porcentagem de remoção do carbono inorgânico em diferentes potenciais. Os resultados mostram que o remoção de CO₂ variou entre 38 e 76% de acordo com a variação no potencial entre -0,4 V a +0,2 V, respectivamente.

A aplicação do potencial juntamente a irradiação de luz causam uma curvatura de bandas, na região de interface eletrodo/eletrólito de suporte, onde os pares h⁺/e⁻ são separados mais eficientemente e, no caso de um semicondutor do tipo p, os elétrons excitados são transferidos para a interface eletrodo/eletrólito de suporte, via banda de condução. O que faz com que a eficiência na redução do dióxido de carbono seja maior a partir da técnica de fotoeletrocatalise.

A Figura 48 abaixo apresenta o espectro de UV-Vis obtido para as amostras fotoeletrolisadas nos diferentes potenciais aplicados. É possível observar variação da absorbância da banda em aproximadamente 205 nm, assim como a formação de uma banda em aproximadamente 280 nm. Em ambos os casos a absorbância varia de acordo com o potencial aplicado, sendo o potencial de +0,2 V o que apresenta ambas

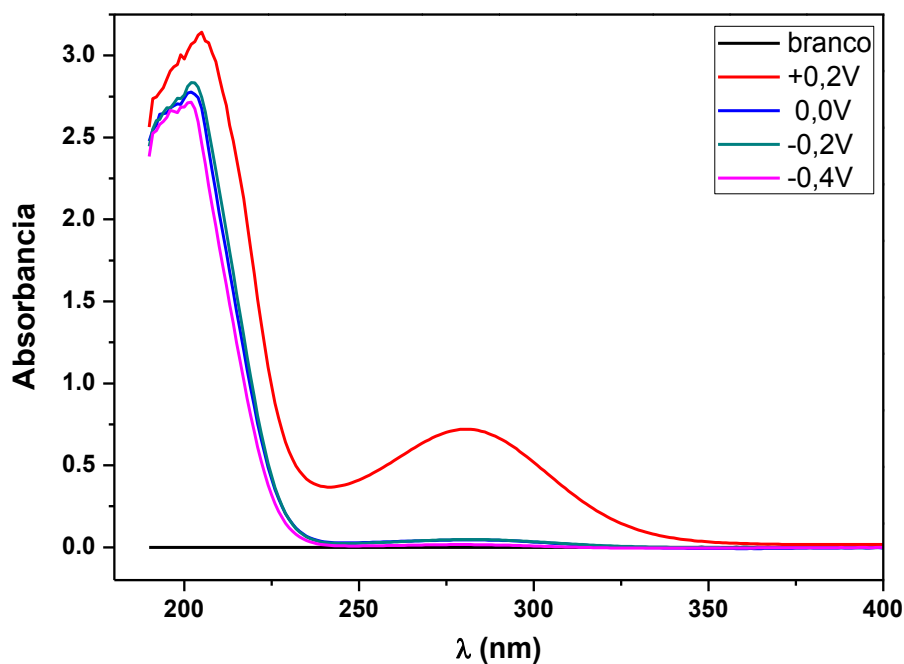
as bandas com maior absorvância, assim como, é o que mais reduz o CO₂, de acordo com o que foi apresentado na Figura 47.

Figura 47 - Efeito do potencial (vs Ag/AgCl) sobre a porcentagem de remoção de CO₂ em solução tampão NaHCO₃/Na₂CO₃ 0,1 mol L⁻¹ pH 9, sobre eletrodo de Cu/Cu₂O.



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 48 - Efeito do Potencial nos espectros de absorção na região de UV-vis para produtos da redução de CO₂ sob solução tampão de NaHCO₃/Na₂CO₃ pH 9.



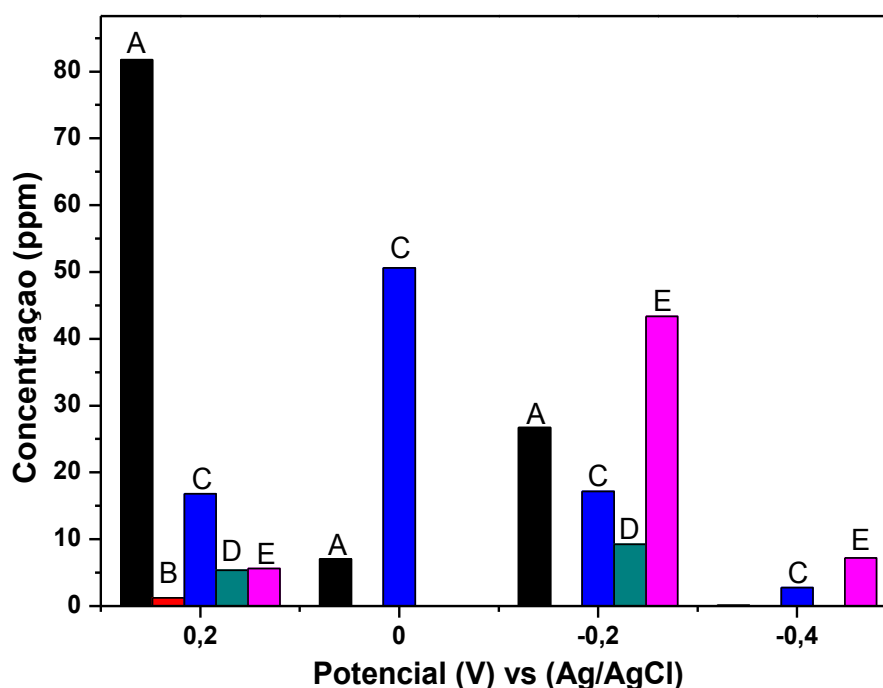
Fonte: Elaborado pela autora

Sendo assim, a comparação qualitativa da absorvância das amostras obtidas sob diferentes valores de potencial indicam que a formação de compostos

carbonilados é expressiva apenas para redução promovida em potencial de +0,2 V. Isto leva a crer que o potencial de +0,2 V é o que apresentou maior geração de produtos, corroborando com os dados de redução do CO₂, já que este foi o melhor potencial para a redução.

Sendo assim, é possível concluir que a hipótese que melhor explica a redução fotoeletrocatalítica do CO₂ sobre o eletrodo de Cu/Cu₂O é a proposta por Slamet *et al.* (2009), visto que foi a partir da aplicação de potenciais positivos que o eletrodo apresentou melhor performance para a redução de CO₂ e formação de produtos. A quantificação dos produtos obtidos a partir da redução do CO₂ em diferentes potenciais estão apresentados na Figura 49.

Figura 49 - Quantificação dos produtos: metanol (■ - A), etanol (■ - B), formaldeído (■ - C), acetaldeído (■ - D) e acetona (■ - E), formados a partir do potencial aplicado para a redução do CO₂ sob eletrólito de suporte de solução tampão de NaHCO₃/Na₂CO₃ 0,1 mol L⁻¹ pH 9.



Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 49 mostra que a fotoeletrólise de CO₂ sob potencial de +0,2 V apresenta uma maior formação de álcoois. A formação de metanol é preponderante alcançando aproximadamente 82 ppm após 120 min de reação, e a de etanol é de 1,2 ppm. Em contrapartida a geração de formaldeído, acetaldeído e acetona ocorre em concentrações menores, chegando a 16,8 ppm para o formaldeído, e aproximadamente 5 ppm tanto para o acetaldeído quanto para a acetona.

Sob potencial de 0,0 V ocorre a formação de compostos com apenas 1 carbono, com o formaldeído em maior quantidade (50,6 ppm) e o metanol em quantidades bem

menores do que em 0,2 V (7,03 ppm). Os produtos etanol, acetaldeído e acetona não chegam a ser detectados nesse potencial nas condições definidas experimentalmente.

Sob potencial de -0,2 V ocorre um aumento da geração de metanol em relação ao potencial de 0,0 V, que foi de 26,7 ppm. No entanto esta é menor do que em 0,2 V, e também não há geração de etanol. Em contrapartida observa-se um aumento na geração dos compostos carbonilados, formando 17,1 ppm de formaldeído, 9,23 ppm de acetaldeído e 43,3 ppm de acetona.

Sob potencial de -0,4 V a formação dos álcoois é muito menor do que nos outros potenciais, assim como também a geração de carbonilas. A produção de acetona alcança apenas 7,20 ppm após 120 min de fotoeletrocatalise.

A análise destes componentes indica que as fotoeletrólises nos potenciais de 0,0V, -0,2V e -0,4V acarretam uma menor redução do CO₂ dissolvido, e consequentemente menor quantidade dos produtos formados. Isto pode ser diagnóstico de que, além da separação do par h⁺/e⁻ ser menos favorecida nestes potenciais, diferentes espécies intermediárias mais estáveis a fotoeletrocatalise podem estar sendo formadas durante a redução, prejudicando a formação dos produtos. Por isso, o potencial de 0,2 V foi o empregado nos estudos sobre influência de pH.

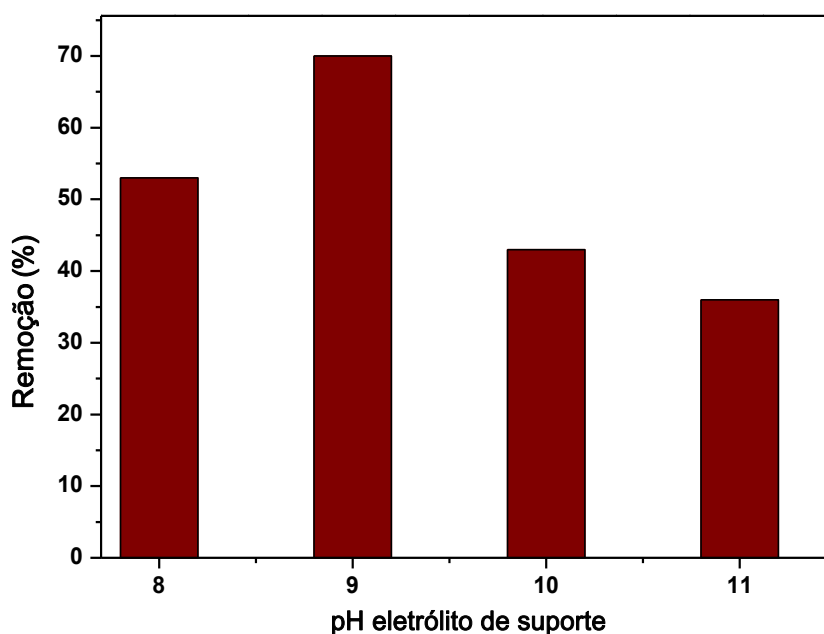
4.3.2.4 Influência do pH do eletrólito de suporte sobre a redução do CO₂ e a geração de produtos

O efeito do pH do eletrólito de suporte na redução do CO₂ em eletrodo de Cu/Cu₂O foi investigado utilizando-se irradiação UV, potencial de +0,2 V e eletrólito de suporte solução tampão NaHCO₃/Na₂CO₃ 0,1 mol L⁻¹ sob pH variando de 8 a 11. A Figura 50 apresenta a porcentagem de remoção do carbono inorgânico, realizada por COT, com redução de CO₂ entre 70% e 36% em pH 9 e pH 11, respectivamente.

Estes resultados indicam claramente que o pH do meio reacional tem forte influência sobre a redução fotoeletrocatalítica do CO₂. Isto se deve ao equilíbrio do CO₂ dissolvido em diferentes valores de pH. Segundo Zeebe e Wolf-Gladrow (2001) em pH 8 o CO₂ dissolvido encontra-se na forma de HCO₃⁻, em pH 9 existe um equilíbrio entre espécies HCO₃⁻ e CO₃²⁻, sendo que ambas são encontradas praticamente na mesma concentração, enquanto que a partir de pH 10 a concentração

das espécies na forma HCO_3^- passa a diminuir enquanto que aumenta-se a concentração de espécies CO_3^{2-} , até que a partir de pH 11 a concentração de espécies CO_3^{2-} no meio chega a ser praticamente dominante. Sendo assim, possivelmente o ambiente com a mesma concentração de espécies HCO_3^- e CO_3^{2-} é o que mais favorece a redução do CO_2 , visto que foi neste pH onde se obteve o melhor rendimento para a redução.

Figura 50 - Efeito do pH em função da porcentagem de remoção de CO_2 em solução tampão $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $+0,2\text{V}$, utilizando eletrodo de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ e irradiação UV de 125W .



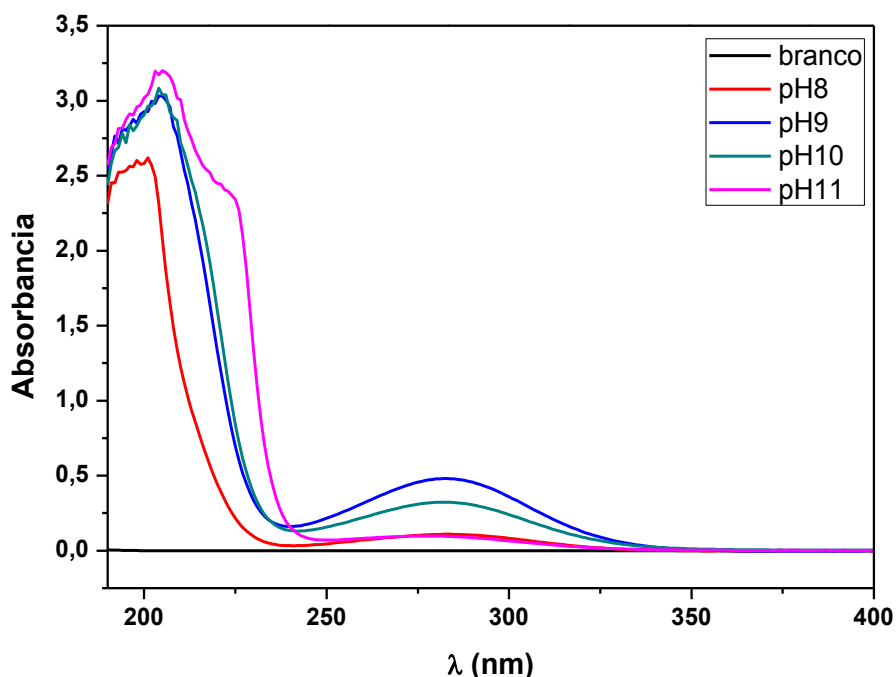
Fonte: Elaborado pela autora

A seguir avaliou-se a formação dos compostos carbonilados nas soluções após a fotoeletrocatalise de CO_2 conduzida em diferentes valores de pH (Figura 51). A análise desta Figura indica que a maior geração destes compostos na redução de CO_2 ocorrem em pH 9. Estes resultados são coerentes com a máxima redução de CO_2 , que foi obtida em potencial de $+0,2 \text{ V}$ e meio de solução tampão de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9.

Esta análise preliminar leva a crer que a condição de igualdade entre as espécies HCO_3^- e CO_3^{2-} favorece não apenas a redução do CO_2 mas também a formação de compostos com grupamento carbonila, como por exemplo acetona, acetaldeído e formaldeído, visto que as maiores bandas em 280 nm foram obtidas nos meios com pH 9 e 10, onde estão presentes estas duas espécies, sendo que em pH 10 a formação de compostos carbonilas foi um pouco menor do que em pH 9. Estas

hipóteses foram avaliadas por meio da quantificação dos produtos formados, apresentadas a seguir na Figura 52.

Figura 51 - Espectroscopia de UV-vis após a reação redução de CO_2 sob diferentes valores de pH da solução tampão $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando eletrodo de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ e irradiação UV de 125W .



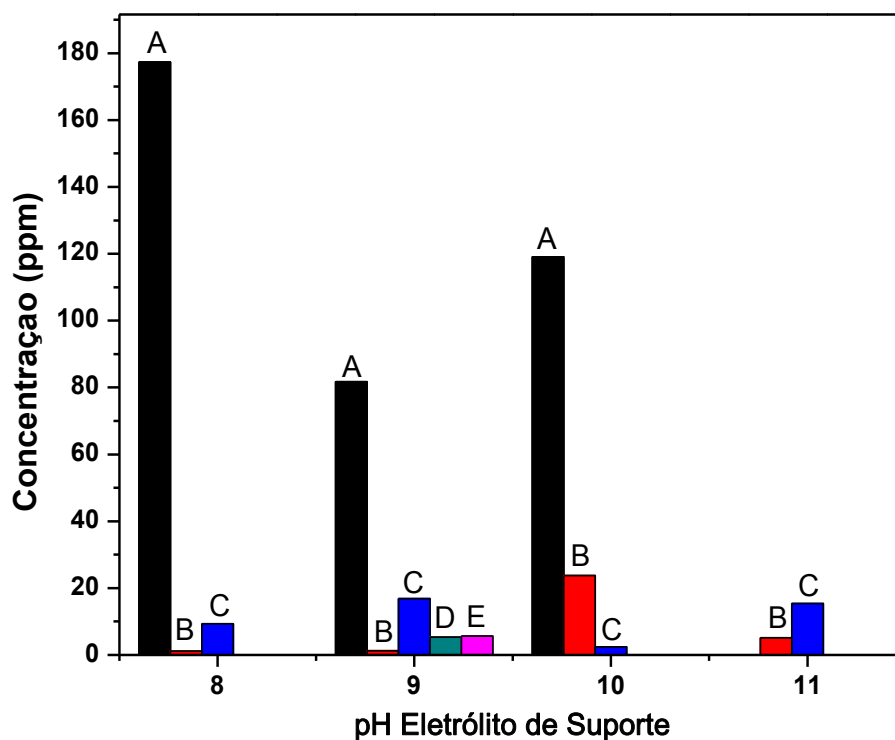
Fonte: Elaborado pela autora

A quantificação dos produtos gerados (Figura 52) ilustra um comportamento interessante sobre a variação do pH do eletrólito de suporte. Em potencial de $+0,2 \text{ V}$ e pH 8 do eletrólito de suporte, há grande especificidade para a geração de metanol após 120 min de reação, com formação de 180 ppm do mesmo. As quantidades formadas de etanol e formaldeído alcançaram 1,10 e 9,30 ppm, respectivamente. Do mesmo modo não há identificação de acetaldeído e acetona durante o processo, após 2 h de reação. Sendo assim, caso se tenha como objetivo a redução do CO_2 para a formação praticamente específica de metanol, estas condições são as mais apropriadas, solução tampão $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8 e potencial de $+0,2 \text{ V}$.

Este comportamento é alterado nos demais valores de pH. Observa-se em pH 9 a formação ainda predominante de metanol, 82 ppm após 120 min de reação, mas esse valor é bem menor do que o obtido em pH 8. No entanto, este é o único pH em que se observa a formação de todos os produtos analisados, gerando 1,20 ppm de etanol, 16,80 ppm de formaldeído, 5,40 ppm de acetaldeído e 5,60 ppm de acetona. Isto mostra que em pH 9 é possível obter uma gama muito maior de produtos do que

em outras condições. E corrobora com os resultados apresentados na Figura 51, onde o pH 9 seria o que apresentaria maior formação de compostos carbonilados.

Figura 52 - Quantificação dos produtos: metanol (■ - A), etanol (■ - B), formaldeído (■ - C), acetaldeído (■ - D) e acetona (■ - E), formados após 2 h de fotoeletrolíse a +0,2 V sob solução tampão de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ $0,1 \text{ molL}^{-1}$ em diferentes valores de pH, utilizando eletrodo de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ e irradiação UV de 125W.



Fonte: Elaborado pela autora

Em pH 10 ocorre também grande geração de metanol (120 ppm), mas não se mostra específica como em pH 8, pois gera também 23,8 ppm de etanol e 2,4 ppm de formaldeído. Neste pH não foi possível a identificação de acetaldeído e acetona, que devem ter sido formados em níveis traços. No intuito de se obter uma quantidade maior de etanol, estas condições poderiam ser utilizadas, solução tampão $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 10 e potencial de +0,2 V. Os resultados obtidos em pH 10 levam a crer que outros compostos ou intermediários, além dos analisados aqui, são formados na reação de redução do CO_2 nestas condições, pois a partir da Figura 51 é possível sugerir a ocorrência de maior formação de compostos carbonilados do que o obtido na quantificação dos produtos propostos.

No caso da redução em pH 11, a geração dos produtos analisados é muito baixa, além de não ocorrer a formação de metanol, como foi formado nos outros valores de pH, assim como também não são detectados os produtos acetaldeído e acetona. Foram obtidos apenas 5,1 ppm de etanol e 1,8 ppm de formaldeído.

Os resultados apresentados confirmam que o pH influencia fortemente a redução do CO_2 e a formação dos diferentes produtos. Sendo assim, é possível concluir que em presença apenas de íons HCO_3^- a formação de metanol é preferencial, enquanto que em presença apenas de íons CO_3^{2-} existe pequena formação somente de etanol e formaldeído, e em ambientes onde existem ambas as espécies em concentrações semelhantes uma grande variedade de produtos pode ser formada, e uma maior quantidade de CO_2 é reduzida, com 2 h de reação.

Segundo Hara *et al.* (1995) a seletividade para formação do produto por redução de CO_2 depende fortemente do equilíbrio entre o fornecimento do moléculas de CO_2 a superfície do eletrodo e a densidade de corrente utilizada. Neste sentido, a reação em solução tampão $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0,1 mol L^{-1} pH 8 e potencial de +0,2 V provavelmente apresenta o melhor equilíbrio entre o fornecimento de CO_2 ao eletrodo e a densidade de corrente, apresentando maior seletividade a formação de metanol, atingindo 180 ppm.

4.3.3 Redução fotoeletrocatalítica do dióxido de carbono dissolvido utilizando eletrodo de nanotubos de TiO_2 com nanopátículas de Pt dispersas e análise dos produtos formados

Assim como foi procedido com o eletrodo de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, a redução de CO_2 sobre o eletrodo de TiO_2/Pt também seria investigada por meio do estudo da variação dos parâmetros potencial, pH, eletrólito de suporte, concentração do mesmo, e tempo de fotoeletrocatalise. Assim como o procedimento para a análise dos produtos gerados seria o mesmo do realizado para o eletrodo de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$.

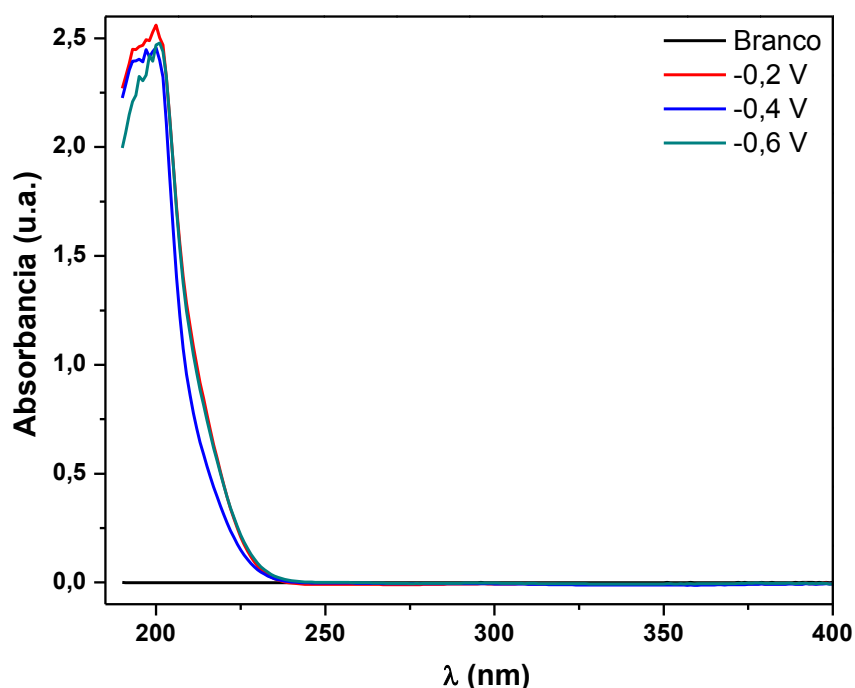
4.3.3.1 Estudo da variação do potencial aplicado na fotoeletrocatalise do CO_2 dissolvido utilizando eletrodo de TiO_2/Pt e determinação dos produtos gerados

O estudo da variação do potencial aplicado na redução do CO_2 utilizando eletrodo de TiO_2/Pt foi realizado em meio de solução tampão de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0,1 mol L^{-1} pH 9 durante duas horas de reação nos potenciais de -0,2 V, -0,4 V e -0,6 V. Entretanto, o eletrodo de TiO_2/Pt não apresentou uma redução expressiva do CO_2 dissolvido, chegando a no máximo 4% em -0,2 V.

Ainda que a redução não tenha sido promissora, foi realizada a análise qualitativa dos produtos com grupamentos carbonila possivelmente formados na

reação. Os resultados obtido para todos os potenciais estudados está apresentado na Figura 53. É possível observar que em nenhum dos casos houve se quer variação entre o comportamento dos espectros, o que sugere que em nenhum dos casos houve formação de produtos. Devido ao fato de a redução do CO_2 não ter sido bem sucedida, as etapas futuras, assim como a análise quantitativa dos produtos não foram realizadas.

Figura 53 - Espectroscopia na região do UV-Vis dos produtos obtidos a partir do estudo do potencial aplicado (vs Ag/AgCl) para a redução de CO_2 em solução tampão $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9, sobre eletrodo de TiO_2/Pt .



Fonte: Elaborado pela autora

Algumas hipóteses foram levantadas para o fato do eletrodo de TiO_2/Pt não haver se comportado como o esperado na redução do CO_2 . Uma delas é baseada na afirmação de Somorjai (1994), segundo o qual a Pt é um componente efetivo de catalisadores para oxidação de CO. Sendo o CO um dos possíveis intermediários para a formação de novos produtos, caso o CO_2 tivesse sido reduzido em algum momento da reação e houvesse a formação de CO, este seria oxidado pela Pt, voltando a CO_2 , ou seja, não haveria redução da quantidade de CO_2 do meio ou formação de outros produtos. Outra hipótese foi levantada de acordo com o estudo de Zhang e Armentrout (2003) que afirmam que o complexo associativo PtCO_2^+ possui uma forma mais estável do que os complexos $\text{O} - \text{Pt}^+ - \text{CO}$ e $\text{Pt}^+ \cdot \text{CO}_2$. Isto leva a crer que a molécula de CO_2 adsorve fortemente a Pt presente na superfície do eletrodo, não ocorrendo a

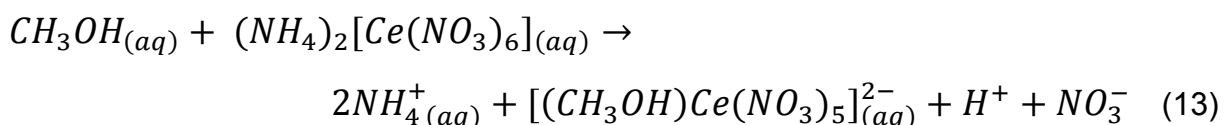
formação do intermediário CO_2^{\cdot} precursor da geração de novos produtos, e após algum tempo, pode ocorrer o envenenamento da superfície do eletrodo. Por estes motivos talvez, a aplicação do eletrodo de TiO_2/Pt na redução do CO_2 não tenha sido bem sucedida.

4.3.4 Redução de CO_2 dissolvido empregando semicondutores em pó por meio da técnica de fotoeletrocatalise

4.3.4.1 Construção das curvas de calibração utilizando método colorimétrico para detecção do metanol formado a partir da redução de CO_2

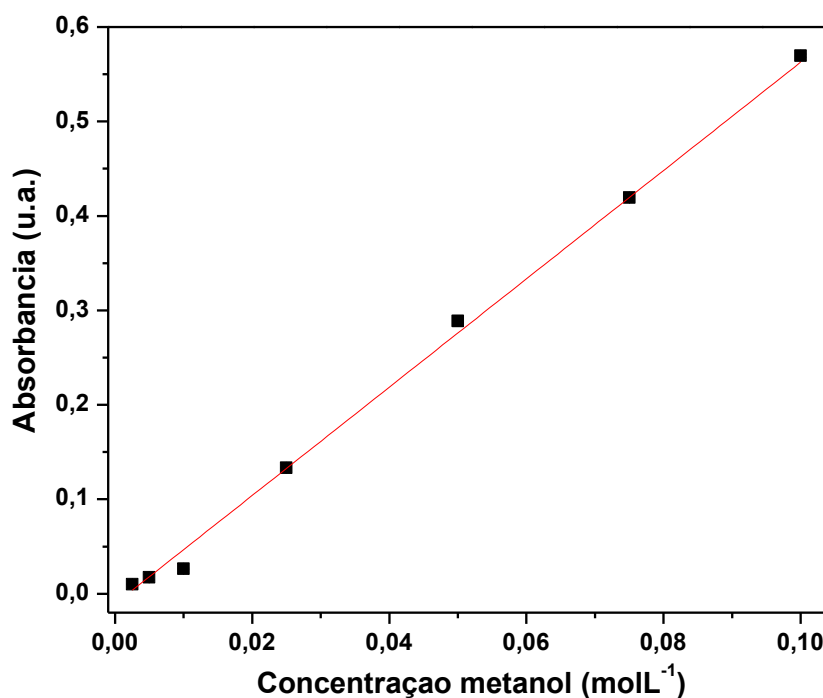
O método colorimétrico para detecção de metanol gerado via redução fotocatalítica de CO_2 foi aplicado por ser um método rápido, econômico e prático. Este método não é específico para a detecção de metanol, mas sim para a detecção de álcoois de cadeia curta, como metanol, etanol e propanol (Reid e Salmon, 1955). Entretanto, o mesmo pôde ser aplicado neste trabalho para a detecção específica de metanol por se tratar da redução de CO_2 via fotocatalise, técnica pela qual não foi ainda possível a formação de álcoois com dois ou mais carbonos (Slamet et al., 2009; Qin et al., 2011).

Segundo Young e Trahanovsky (1969) a reação de detecção de metanol se dá por meio de complexação do Ce (IV) com o álcool, de acordo com a reação (13), gerando um composto de coloração avermelhada, cuja tonalidade aumenta de acordo com a concentração de álcool em solução.



A curva de calibração para detecção de metanol foi preparada utilizando a solução colorimétrica e diferentes concentrações de metanol em solução de NaHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8. Este meio reacional foi escolhido por ser o mesmo aplicado para a reação de redução fotocatalítica do CO_2 . A concentração da curva de calibração variou de $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e foi obtido um excelente coeficiente linear nesta região (0,99247). A respectiva curva de calibração está apresentada na Figura 54.

Figura 54: Curva de calibração para metanol em solução de NaHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8, obtida por meio de método colorimétrico ($\lambda = 486 \text{ nm}$), com concentração variando de $2,5 \times 10^{-3}$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: Elaborada pela autora

O limite de detecção e quantificação para a curva de calibração do metanol foram obtidos utilizando as equações 2 e 3, e estão apresentados na Tabela 4, juntamente com os valores de coeficiente de correlação, coeficiente angular e coeficiente linear.

Tabela 4 - Valores de coeficiente de correlação (r^2), coeficiente angular (CA), coeficiente linear (CL), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) da curva analítica de metanol.

	Metanol
r^2	0,99247
CA	5,73556
CL	-0,0107
LD	$0,006 \text{ mol L}^{-1}$
LQ	$0,018 \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: Elaborada pela autora

Os valores obtidos para limite de detecção e limite de quantificação foram satisfatórios, principalmente levando em consideração que o método aplicado é espectroscopia de UV-vis, um método pouco sensível quando comparado a

cromatografia gasosa por exemplo, que normalmente é a técnica empregada para a detecção de metanol.

4.3.4.2 Aplicação dos semicondutores $\text{CuNbO}_3\text{-CuO}$ e $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ na redução fotocatalítica do CO_2 dissolvido sob luz visível

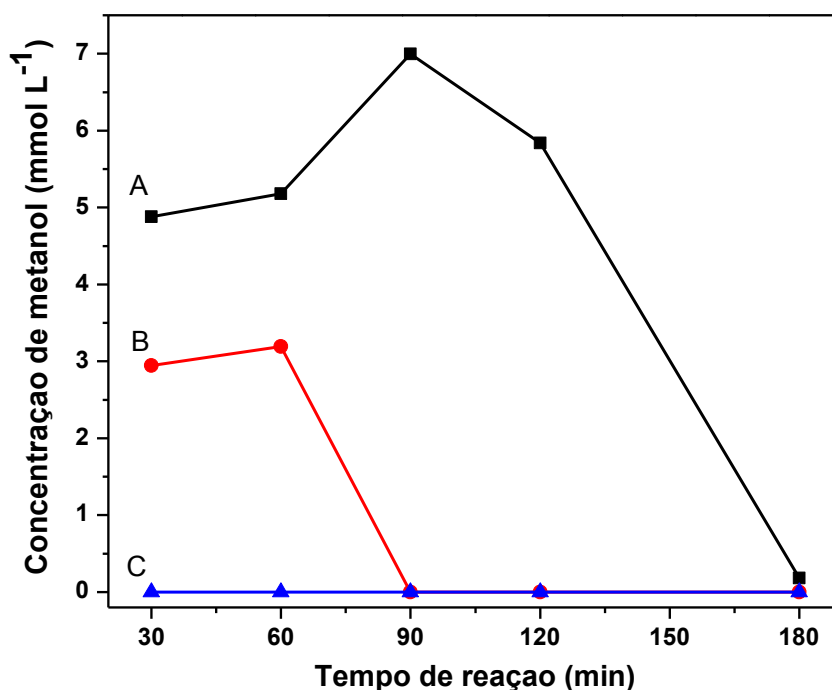
Os semicondutores em pó $\text{CuNbO}_3\text{-CuO}$ e $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ calcinados a $900\text{ }^\circ\text{C}$, e o semicondutor $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ foram aplicados na redução fotocatalítica do CO_2 dissolvido em meio de NaHCO_3 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ pH 8. Este pH foi escolhido baseado nos resultados anteriores obtidos neste mesmo trabalho, onde este pH foi o que apresentou maior geração de metanol (Figura 32).

Os resultados obtidos empregando ambos os catalisadores para a formação de metanol, que foi detectado por método colorimétrico, estão apresentados na Figura 55. O catalisador em pó $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ foi aplicado na redução do CO_2 para formação de metanol, mas nenhum resultado foi obtido, como apresentado na curva C, como já era esperado, visto que o semicondutor possui características de tipo n, sendo melhor empregado para reações de oxidação de compostos orgânicos.

Já o catalisador $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ apresentou um aumento na concentração de metanol nos primeiros minutos de reação, como apresentado na curva B em vermelho, atingindo um máximo de $3,2 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ de metanol em 60 min, e depois deste tempo a quantidade de metanol formada passa a diminuir até atingir um limite fora do limite de detecção empregado.

O fotocatalisador em pó $\text{CuNbO}_3\text{-CuO}$ calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ foi o que apresentou a formação de maior quantidade de metanol, chegando a $7 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ após 90 min de redução fotocatalítica de CO_2 , como pode ser observado na curva A em preto da Figura 55, e, assim como o fotocatalisador $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$, após este máximo de formação, a quantidade de metanol passou a diminuir até atingir um limite não detectado pela técnica empregada.

Figura 55: Formação de metanol a partir da redução fotocatalítica do CO_2 dissolvido empregando os catalisadores em pó $\text{CuNb}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ (A-■), $(\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15})\text{Nb}_2\text{O}_6$ (B-●) e $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (C-▲).



Fonte: Elaborado pela autora

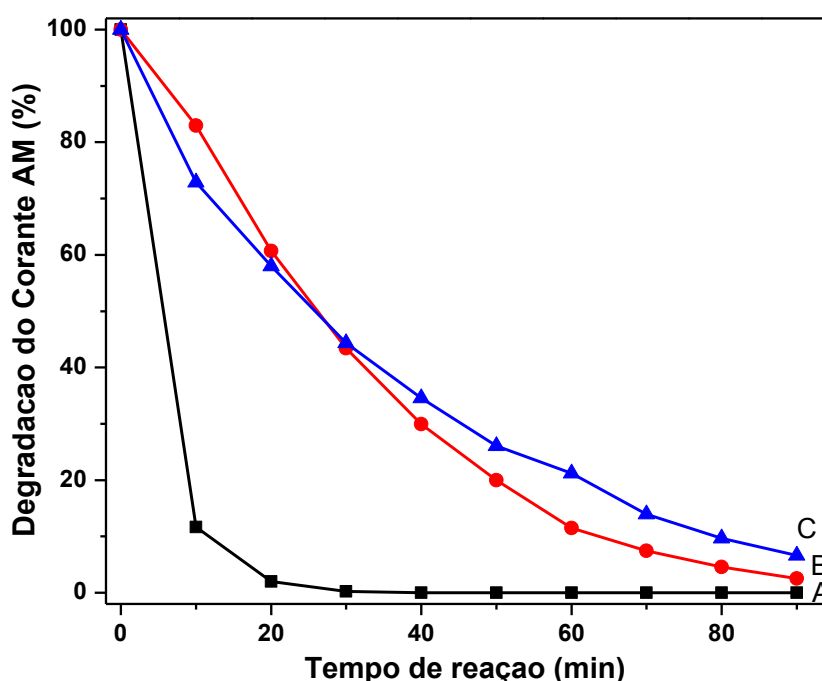
A diminuição do metanol formado à medida que a reação de redução do CO_2 avança também foi observada em experimentos anteriores discutidos neste trabalho. Este comportamento sugere que o metanol formado está sendo convertido a outros compostos. A opção de formação de outros álcoois é descartada não apenas baseada no relato da literatura (Slamet et al., 2009; Qin et al., 2011), mas pelo fato de que a técnica colorimétrica é sensível tanto a metanol quanto etanol e propanol. Sendo assim, é possível que após 60 ou 90 min de reação (dependendo do semicondutor empregado), o metanol esteja sendo convertido a formaldeído, monóxido de carbono, hidrogênio ou outros compostos.

A boa performance do semicondutor em pó $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ na redução do CO_2 dissolvido sugere que o semicondutor apresenta características do tipo p. Entretanto, é sabido que alguns semicondutores do tipo n podem também ser aplicados como fotocátodos (Paschoal et al., 2009). Sendo assim, com o intuito de observar o comportamento deste semicondutor como fotoanodo, este foi aplicado a oxidação de corante, no caso o alaranjado de metila (AM), assim como o semicondutor $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$, que é um semicondutor do tipo n e deveria apresentar uma boa performance para a degradação deste corante.

4.4 Degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metila utilizando os semicondutores $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$

O semicondutor $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ foi aplicado na degradação do corante AM 50 mmol L^{-1} utilizando luz visível, na proporção 2 g de semicondutor em pó para 1 L de solução do corante, com a intenção de observar o seu comportamento quando empregado em reações de oxidação. O semicondutor $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (tipo n), que não apresentou resultados quando empregado na redução fotocatalítica do CO_2 , também foi empregado na degradação do corante AM para comparação. Devido ao fato de não haverem sido detectadas diferenças significativas entre os semicondutores de $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ preparado a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ e o semicondutor calcinado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, o comportamento de ambos foi estudado na reação. Os resultados obtidos para a descoloração do AM para os três semicondutores está apresentado na Figura 56. A Figura 57 apresenta o espectro de degradação do corante AM de acordo com o tempo de reação empregando o semicondutor $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ calcinado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 56: Porcentagem de remoção do corante alaranjado de metila (AM) por meio da técnica de fotocatalise empregando os catalisadores em pó $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (A-■), $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (B-●) e o semicondutor em pó $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ calcinado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (C-▲).



Fonte: Elaborada pela autora

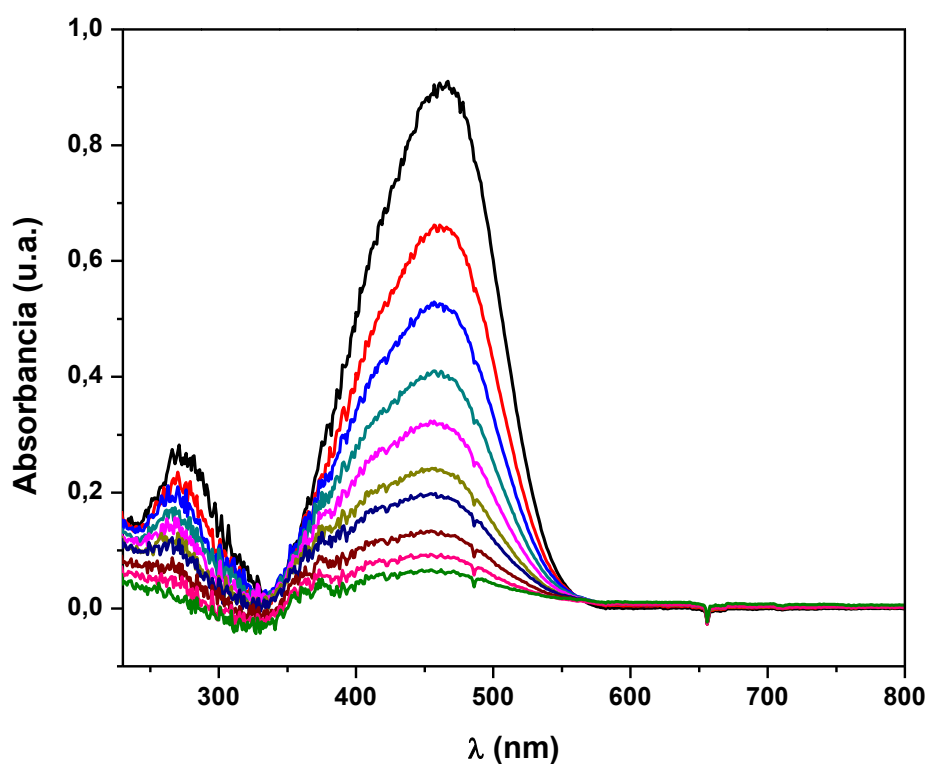
Os resultados apresentados na Figura 56 mostram que o semicondutor $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ preparado em forno pré-aquecido a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentou uma

performance muito superior aos outros dois semicondutores na descoloração do AM. Este atingiu 100% de degradação do corante em 30 min de reação, 1 h mais rápido do que o mesmo semicondutor calcinado a 600 °C. Futuros estudos de caracterização precisam ser realizados a este material, mas é possível afirmar que este é um bom material para degradação de compostos orgânicos, como os corantes.

O semicondutor $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ calcinado a 900 °C não apresentou a mesma eficiência do semicondutor $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ preparado em forno pré-aquecido a 350 °C, porém, em 90 min de reação atingiu 90% de degradação do corante, um resultado bastante expressivo, e muito semelhante ao obtido para o semicondutor $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ calcinado a 600 °C.

Por meio do espectro de UV-Vis apresentado na Figura 57 é possível confirmar que o emprego da técnica de fotocatalise junto ao semicondutor $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ causa uma diminuição da banda na região de 465 nm, chegando a uma absorbância próxima a zero, sem que ocorra deslocamento desta banda ou formação de outras.

Figura 57: Espectro de UV-Vis para a descoloração do corante alaranjado de metila (AM) por meio da técnica de fotocatalise empregando o catalisador em pó $\text{Cu}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$ calcinado a 900°C.



Fonte: Elaborada pela autora

Estes comportamentos mostram que apenas estes estudos de redução de CO_2 e degradação do corante AM não são suficientes para afirmar se este semicondutor

possui características de tipo p ou tipo n. Sendo assim, futuros estudos serão necessários para este material, provavelmente lançando mão da construção de um eletrodo e avaliando a sua fotoatividade, como já foi realizado em outros trabalhos com outros semicondutores em pó (Joshi e Maggard, 2012; Joshi *et al.*, 2011).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho mostra o sucesso da conversão do CO₂ dissolvido, um contaminante tanto para a atmosfera quanto para ambientes aquáticos quando em quantidades elevadas, em produtos de interesse comercial, como metanol, etanol, formaldeído (metanal), acetaldeído (etanal) e acetona (propanona).

A redução dos níveis de CO₂ em eletrodo de Cu/Cu₂O atingiu 80%, um valor muito expressivo, principalmente quando se leva em conta as quantidades deste contaminante que são encontradas em ambientes de extração de petróleo, por exemplo. Algumas condições estudadas aqui para este eletrodo se mostraram praticamente específicas para a produção, por exemplo, de metanol, obtendo 20% de rendimento em solução tampão NaHCO₃/Na₂CO₃ 0,1 mol L⁻¹ pH 8, e em outras condições, Na₂CO₃ 0,1 mol L⁻¹ pH 9, mostram-se praticamente seletivas para a formação de formaldeído, que apresentou 10% de rendimento, enquanto que a solução de Na₂CO₃ 0,3 mol L⁻¹ mostrou um grande rendimento para a produção de acetaldeído (18%) e acetona (25%). Sendo possível então empregar diferentes condições para diferentes produtos de interesse.

O eletrodo de TiO₂/Pt foi construído utilizando uma nova metodologia eletroquímica para a deposição das nanopartículas de Pt, obtendo-se um eletrodo com boa dispersão de partículas sobre os nanotubos e boa fotoatividade. Entretanto, o eletrodo não apresentou um bom comportamento na redução do CO₂, o que não impede que ele seja aplicado em outras reações fotoeletrocatalíticas.

Novos semicondutores em pó, ZnNb₂O₆-Nb₂O₅, CuNbO₃/CuO e Cu_{0.85}Zn_{0.15}Nb₂O₆ foram preparados utilizando os precursores Nb₂O₅, Cu(NO₃)₂ e Zn(NO₃)₂ e o comburente ureia em atmosfera de ar por meio da técnica de síntese por combustão. Os semicondutores em pó CuNbO₃/CuO e Cu_{0.85}Zn_{0.15}Nb₂O₆ calcinados a 900 °C foram aplicados com sucesso na redução fotocatalítica do CO₂ dissolvido utilizando luz visível de 450 W, gerando 7x10⁻³ mol L⁻¹ e 3,2x10⁻³ mol L⁻¹ de metanol, respectivamente.

Os semicondutores em pó ZnNb₂O₆-Nb₂O₅, preparado em forno pré-aquecido a 350 °C, ZnNb₂O₆-Nb₂O₅ calcinado a 600 °C e Cu_{0.85}Zn_{0.15}Nb₂O₆ calcinado a 900 °C foram ainda aplicados na degradação do corante AM, apresentando uma excelente performance, principalmente em relação ao semicondutor ZnNb₂O₆-Nb₂O₅ preparado em forno pré-aquecido a 350 °C, que atingiu 100% de degradação do corante em

30 min de reação. Outros experimentos de caracterização e purificação destes materiais ainda precisam ser realizados, mas todos eles se mostraram eficientes, ou na redução do CO₂ dissolvido, ou na degradação do corante AM.

Sendo assim pode-se concluir que a redução do CO₂ por meio das técnicas de fotoeletrocatalise e fotocatalise utilizando semicondutores a base de cobre se mostrou eficiente, gerando quantidades consideráveis de metanol em ambos os casos, além de gerar, por meio da fotoeletrocatalise, outros produtos de alto valor agregado. Constituindo uma boa alternativa para a descontaminação de águas com altos teores de CO₂.

REFERÊNCIAS

- ANPO, M.; YAMASHITA, H.; ICHIHASHI, Y.; FUJII, Y.; HONDA, M. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides anchored within micropores of zeolites: effects of the structure of the active sites and the addition of Pt. **Journal Physical Chemistry B**, v. 101, p. 2632-2636, 1997.
- ARAI, T.; SATO, S.; UEMURA, K.; MORIKAWA, T.; KAJINO, K.; MOTOHIRO, T. Photoelectrochemical reduction of CO₂ in water under visible-light irradiation by a p-type InP photocathode modified with an electropolymerized ruthenium complex. **Chemical Communications**, v. 46, p. 6944-6946, 2010.
- ÁVALOS-RENDÓN, T.; CASA-MADRID, J.; PFEIFFER, H. Thermochemical capture of carbon dioxide on lithium aluminates (LiAlO₂ and Li₅AlO₄): a new option for the CO₂ absorption. **Journal Physical Chemistry A**, v. 113, n. 25, p. 6919-6923, 2009.
- AYDIN, R.; KÖLELI, 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.
- BANDARA, J.; UDAWATTA, C. P. K.; RAJAPAKSE, C. S. K. Highly stable CuO incorporated TiO₂ catalyst for photocatalytic hydrogen production from H₂O. **Photochemical e Photobiological Science**, v. 4, p. 857-861, 2005.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- BILMES, S. A.; CANDAL, R. J.; ARANCIBIA, A.; LOEB, B.; RODRÍGUEZ, J. Fotocatálisis asistida por potencial. In: BLESA, M. A. **Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea**. La Plata: Gráfica 12 y 50, 2001. Cap. 8, p. 165-188.
- BOCKRIS, J. O'M.; WASS, J. C. On the photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 22, p. 249-280, 1989.
- BRUGNERA, M. F. **Eletroanálise e oxidação fotoeletrocatalítica dos disruptores endócrinos bisfenol A e nonilfenol sobre eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ auto-organizados**. 2009. 141 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.
- BRUGNERA, M. F.; RAJESHWAR, K.; CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B. Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes. **Chemosphere**, v. 78, p. 569-575, 2010.
- BUTLER, J. N. **Carbon dioxide equilibria and their applications**. Michigan: Addison-Wesley, 1982, 259 p.
- CAEMMERER, S.; FARQUHAR, G. D. Some relationships between the biochemistry of photosynthesis and the gas exchange of leaves. **Planta**, v. 153, n. 4, p. 376-387, 1981.

CANDAL, R. J.; RODRÍGUEZ, J.; COLÓN, G.; GELOVER, S.; SANTOS, E. V.; GONZÁLEZ, A. J.; BLESA, M. A. Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. In: BLESA, M. A. **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea**. La Plata: Gráfica 12 y 50, 2001. Cap 7, 143-161.

CARDOSO, J. C.; LIZIER, T. M.; ZANONI, M. V. B. Highly ordered TiO₂ nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 99, p. 96-102, 2010.

CARNEIRO, P. A. **Determinação cromatográfica e degradação fotoeletrocatalítica do corante disperso Dispersol Black CVS**. 2007. 179 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

DIMITRIJEVIC, N. M.; VIJAYAN, B. K.; POLUEKTOV, O. G.; RAJH, T.; GRAY, K. A.; HE, H.; ZAPOL, P. Role of water and carbonates in photocatalytic transformation of CO₂ to CH₄ on titania. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 3964-3971, 2011.

EARTH SYSTEM RESEARCH LABORATORY. **Recent monthly average Mauna Loa CO₂**. Disponível em: <<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends>>. Acesso em: 17 jun. 2013.

ESTEVEES, V. P. P.; MORGADO, C. R. V. Captura e sequestro geológico de carbono - tecnologias e perspectivas para utilização no Brasil. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 30., 2010, São Carlos. **Anais...** Rio de Janeiro: ABEPRO, 2010. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2010_TN_STO_121_785_16424.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2011.

FERREIRA, L. H. **Eletroredução de CO₂ para geração de metanol, etanol e ácido fórmico**. 2011. 151 f. Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

FONSECA, S. G. C.; SILVA, L. B. L.; CASTRO, R. F.; SANTANA, D. P. Validação de metodologia analítica para doseamento de soluções de lapachol por CLAE. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 157-159, 2004.

FRAGA, L. E.; ANDERSON, M. A.; BEATRIZ, M. L. P. M. A.; PASCHOAL, F. M. M.; ROMÃO, L. P.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of the photoelectrocatalytic method for oxidizing chloride and simultaneous removal of microcystin toxins in surface waters. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 2069-2076, 2009.

FUNK, S.; HOKKANEN, B.; BURGHAUS, U. Unexpected adsorption of oxygen on TiO₂ nanotubes arrays: influence of cristal structure. **Nano Letters**, v. 7, n. 4, p. 1091-1094, 2007.

GHADIMKHANI, G.; TACCONI, N. R.; CHANMANEE, W.; JANAKY, C.; RAJESHWAR, K. Efficient solar photoelectrosynthesis of methanol from carbon dioxide using hybrid CuO-Cu₂O semiconductor nanorod arrays. **Chemical Communications**, v. 49, p. 1297-1299, 2013.

GOLDEN, T. D.; SHUMSKY M. G.; ZHOU Y.; VANDERWERF, R. A.; LEEUWEN, R. A. V.; SWITZER, J. A. Electrochemical deposition of copper(I) oxide films. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 2499-2504, 1996.

GUO, L.; DAI, J.; TIAN, J.; HE, T. Synthesis of ZnNb₂O₆ powder with rod-like particle morphologies. **Ceramics International**, v. 34, p. 1783-1785, 2008.

HALMANN, M. Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells. **Nature**, v. 275, p. 115-116, 1978.

HARA, K.; KUDO, A.; SAKATA, T. Electrochemical reduction of carbon dioxide under high pressure on various electrodes in an aqueous electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 391, p. 141-147, 1995.

HINSHAW, J. V. Solid-phase microextraction. **Cromatography**, p. 1-5, 2003.
Disponível em:

<<http://www.chromatographyonline.com/lcgc/data/articlestandard/lcgceurope/462003/75775/article.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2012.

HOEL, M. Global environmental problems: the effects of unilateral actions taken by one country. **Journal of Environmental Economics and Management**, v. 20, p. 55-70, 1991.

HORI, Y.; MURATA, A.; TAKAHASHI, R. 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.

HOSSEINI, M. G.; MOMENI, M. M. Gold particles supported on self-organized nanotubular TiO₂ matrix as highly active catalysts for electrochemical oxidation of glucose. **Journal Solid State Electrochemistry**, v. 14, p. 1109-1115, 2010.

HOSSEINI, M. G.; MOMENI, M. M.; FARAJI, M. An innovative approach to electro-oxidation of dopamine on titanium dioxide nanotubes electrode modified by gold particles. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 40, p. 1421-1427, 2010.

HSU, C.; YANG, P.; YANG, H.; YAN, S.; TUNG, H. Study and fabrication of ZnNb₂O₆ thin films by sol-gel method. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 5030-5032, 2011.

HU, J.; CUI, G.; HUANG, X.; HUA, Z. Sensitivity analysis of greenhouse effect with the concentration changes of greenhouse gases. **Journal of Engineering Thermophysics**, v. 33, n. 8, p. 1380-1382, 2012.

IKEDA, S.; TAKAGI, T.; ITO, K. Selective formation of formic acid, oxalic acid, and carbon monoxide by electrochemical reduction of carbon dioxide. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 60, p. 2517-2522, 1987.

INOUE, T.; FUJISHIMA, A.; KONISHI, S.; HONDA, K. Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. **Nature**, v. 277, p. 637-638, 1979.

JANNUZZI, G. M.; SWISHER, J. N. P. **Planejamento integrado de recursos energéticos**: meio ambiente, conservação de energia e fontes renováveis. Campinas: Autores Associados, 1997.

JONGH, P. E.; VANMAEKELBERGH, D.; KELLY, J. J. Photoelectrochemistry of electrodeposited Cu_2O . **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 2, p. 486-489, 2000.

JOSHI, U. A.; MAGGARD, P. A. CuNb_3O_8 : a p-type semiconducting metal oxide photoelectrode. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, p. 1577-1581, 2012.

JOSHI, U. A.; PALASYUK, A. M.; MAGGARD, P. A. Photoelectrochemical investigation and electronic structure of a p-type CuNbO_3 photocathode. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 13534-13539, 2011.

KANECO, S.; KATSUMATA, H.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Photoelectrocatalytic reduction of CO_2 in LiOH /methanol at metal-modified p-InP electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 64, p. 139-145, 2006.

KUHL, K. P.; CAVE, E. R.; ABRAM, D. N.; JARAMILLO, T. F. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 7050-7059, 2012.

LANGBEIN, H.; WOLKI, G. Preparation of copper niobates by thermal decomposition of freeze-dried complex oxalate solutions. **Thermochimica Acta**, v. 264, p. 67-73, 1995.

LI, C. W.; KANAN, M. W. CO_2 reduction at low overpotential on Cu electrodes resulting from the reduction of thick Cu_2O films. **The Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 17, p. 7231-7234, 2012.

MATĚJOVÁ, L.; KOČÍ, K.; RELI, M.; ČAPEK, L.; MATĚJKA, V.; ŠOLCOVÁ, O.; OBALOVÁ, L. On sol-gel derived Au-enriched TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ photocatalysts and their investigation in photocatalytic reduction of carbon dioxide. **Applied Surface Science**, v. 285, p. 688-696, 2013.

MOMOSE, Y.; SATO, K.; OHNO, O. Electrochemical reduction of CO_2 at copper electrodes and its relationship to the metal surface characteristics. **Surface and Interface Analysis**, v. 34, p. 615-618, 2002.

NGAMJARUJANA, A.; KHAMMAN, O.; YIMNIRUN, R.; ANANTA, S. Effect of calcination conditions on phase formation and particle size of zinc niobate powders synthesized by solid-state reaction. **Materials Letters**, v. 60, p. 2867-2872, 2006.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

NORWIG, J.; WEITZEL, H.; PAULUS, H.; LAUTENSCHLAGER, G.; RODRIGUES-CARVAJAL, J.; FUESS, H. Structural relations in mixture oxides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{x-1}\text{Nb}_2\text{O}_6$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 115, p. 476-483, 1995.

OHYA, S.; KANECO, S.; KATSUMATA, H.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Electrochemical reduction of CO₂ in methanol with aid of CuO and Cu₂O. **Catalysis Today**, v. 148, p. 329-334, 2009.

PACKER, M. Algal capture of carbon dioxide; biomass generation as a tool for greenhouse gas mitigation with reference to New Zealand energy strategy and policy. **Energy Policy**, v. 37, n. 9, p. 3428-3437, 2009.

PARACCHINO, A.; LAPORTE, V.; SIVULA, K.; GRATZEL, M.; THIMSEN, E. Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction. **Nature Materials**, v. 10, p. 456-461, 2011.

PASCHOAL, F. M. M.; PEPPING, G.; ZANONI, M. V. B.; ANDERSON, M. A. Photoelectrocatalytic removal of bromate using Ti/TiO₂ coated as a photocathode. **Environmental Science & Technology**, v. 43, p. 7496-7502, 2009.

PASCHOAL, F. M. M.; NUÑEZ, L.; LANZA, M. R. V.; ZANONI, M. V. B. Nitrate removal by photoelectrocatalysis on a Cu/Cu₂O thin film electrode. Influence of a bias potential. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 16, n. 1, p. 63-70, 2013.

PATIL, K. C.; HEGDE, M. S.; RATTAN, T.; ARUNA, S. T. **Chemistry of nanocrystalline oxide materials**: combustion synthesis, properties and applications. Singapore: World Scientific, 2008.

QIN, S.; XIN, F.; LIU, Y.; YIN, X.; MA, W. Photocatalytic reduction of CO₂ in methanol to methyl formate over CuO–TiO₂ composite catalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, p. 257-261, 2011.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 68-76, 2001.

REID, V. W.; SALMON, D. G. The colorimetric determination of trace amount of alcohols. **Analyst**, v. 80, p. 704-705, 1955.

REID, V. W.; TRUELOVE, R. K. The colorimetric determination of alcohols. **Analyst**, v. 77, p. 325-328, 1952.

ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 807-812, 2004.

RODRIGUES, J. C.; LEITE, D. W.; LANÇAS, F. M. Development of highly resistant fibers for use in solid phase micro extraction (SPME). **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 115-118, 2010.

ROY, S. C.; VARGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; GRIMES, C. A. Toward solar fuels: photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons. **ACS Nano**, v. 4, n. 3, p. 1259-1278, 2010.

SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; OLIVEIRA, M. F.; ZANONI, M. V. B.; STRADIOTTO, N. R. Determination of aldehydes and ketones in fuel ethanol by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. **Chromatography (Wiesbaden)**, v. 63, p. 45-51, 2006.

SAEKI, T.; HASHIMOTO, K.; KIMURA, N.; OMATA, K.; FUJISHIMA, A. Electrochemical reduction of CO₂ with high current density in a CO₂ + methanol medium at various metal electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 404, p. 299-302, 1996.

SÁNCHEZ- SÁNCHEZ, C. M.; MONTIEL, V.; TRYK, D. A.; ALDAZ, A.; FUJISHIMA, A. Electrochemical approaches to alleviation of the problem of carbon dioxide accumulation. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 12, p. 1917-1927, 2001.

SAWYER, D. T.; HEINEMAN, W. R.; BEEBE, J. M. **Chemistry experiments for instrumental methods**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SENE, J. J.; ZELTNER, W. A.; ANDERSON, M. A. Fundamental photoelectrocatalytic and electrophoretic mobility studies of TiO₂ and V-doped TiO₂ thin-film electrode materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 1597-1603, 2003.

SHRINER, R. C.; FUSON, R. C.; CURTIN, D. Y.; MORRIL, T. C. **Identificação sistemática de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1983.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1979.

SLAMET; NASUTION, H. W.; PURNAMA, E.; KOSELA, S.; GUNLAZUARDI, J. Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped titania catalysts prepared by improved-impregnation method. **Catalysis Communications**, v. 6, p. 313-319, 2005.

SLAMET; NASUTION, H. W.; PURNAMA, E.; RIYANI K.; GUNLAZUARDI, J. 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.

SOARES, P. Petrobras estuda "sumir" com CO₂ da camada pré-sal. **Folha de S. Paulo**, São Paulo, 31 maio 2009. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/ciencia/ult306u574388.shtml>>. Acesso em: 13 jan. 2012.

SOMORJAI, G. A. **Introduction to surface chemistry and catalysis**. New York: Wiley, 1994. 667 p.

SOWERS, K. L.; FILLINGER, A. Crystal face dependence of p-Cu₂O stability as photocathode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, n. 5, p. F80-F85, 2009.

SPANIK, I.; JANACOVA, A.; SUSTEROVA, Z.; JAKUBIK, T.; JANOSKOVA, N.; NOVAK, P.; CHLEBO, R. Characterisation of VOC composition of Slovak monofloral honeys by GC×GC-TOF-MS. **Chemical Papers**, v. 67, n. 2, p. 127-134, 2013.

STEFFEN, W.; NOBLE, I.; CANADELL, J. G. The terrestrial carbon cycle: implications for the Kyoto Protocol. **Science**, v. 280, n. 5368, p.1393-1394, 1998.

SUI, Y.; FU, W.; YANG, H.; ZENG, Y.; ZHANG, Y.; ZHAO, Q.; LI, Y.; ZHOU, X.; LENG, Y.; LI, M.; ZOU, G. Low temperature synthesis of Cu₂O crystals: shape evolution and growth mechanism. **Crystal Growth & Design**, v. 10, n. 1, p. 99-108, 2010.

TERUNUMA, Y.; SAITOH, A.; MOMOSE, Y. Relationship between hydrocarbon production in the electrochemical reduction of CO₂ and the characteristics of the Cu electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 434, p. 69-75, 1997.

TRUONG, Q. D.; LIU, J.; CHUNG, C.; LING, Y. Photocatalytic reduction of CO₂ on FeTiO₃/TiO₂ photocatalyst. **Catalysis Communications**, v. 19, p. 85-89, 2012.

VARGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; LATEMPA, T. J.; GRIMES, C. A. High-rate solar photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels. **Nano Letters**, v. 9, n. 2, p. 731-737, 2009.

VIEIRA, F. S.; REBOUÇAS, M. V.; ANDRADE, J. B. Determinação de compostos carbonilados e carboxilados em derivados de petróleo. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1644-1656, 2012.

WAHLSTROM, E.; MARINDER, B. Phase analysis studies in the copper-niobium-oxygen system. **Inorganic and Nuclear Chemistry Letters**, v. 13, p. 559-564, 1977.

WANG, C.; MA, X.; LI, J.; XU, L.; ZHANG, F. Reduction of CO₂ aqueous solution by using photosensitized-TiO₂ nanotube catalysts modified by supramolecular metalloporphyrins-ruthenium (II) polypyridyl complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 363, p. 108-114, 2012.

WANG, X.; ZHAO, H.; QUAN, X.; ZHAO, Y.; CHEN, S. Visible light photoelectrocatalysis with salicylic acid-modified TiO₂ nanotube array electrode for *p*-nitrophenol degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 547-552, 2009.

WU, J.; RISALVATO, F. G.; KE, F.; PELLECHIA, P. J.; ZHOU, X. 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.

YOUNG, L. B.; TRAHANOVSKY, W. S. Oxidation of organic compounds with cerium (IV). Formation constants for 1:1 cerium (IV)-alcohol complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 91, n. 18, p. 5060-5068, 1969.

YUAN, Y.; YU, Z.; ZHANG, J.; ZOU, Z. A copper (I) dye-sensitised TiO₂-based system for efficient light harvesting and photoconversion of CO₂ into hydrocarbon fuel. **Dalton Transactions**, v. 41, p. 9594-9597, 2012.

ZEEBE, R. E.; WOLF-GLADROW, D. **CO₂ in seawater**: equilibrium, kinetics and isotopes. Amsterdam: Elsevier Science, 2001.

ZHANG, X.; ARMENTROUT, P. B. Activation of O₂, CO, and CO₂ by Pt⁺: the thermochemistry of PtO⁺. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 107, p. 8904-8914, 2003.

ZHANG, Z.; PAWLISZYN, J. Headspace solid-phase microextraction. **Analytical Chemistry**, v. 65, p. 1843-1852, 1993.

ZHOU, Y.; QIU, Z.; LU, M.; MA, Q.; ZHANG, A.; ZHOU, G.; ZHANG, H.; YANG, Z. Photoluminescence characteristics of pure and dy-doped ZnNb₂O₆ nanoparticles prepared by a combustion method. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 10190-10193, 2007.

ZHU, B.; LI, K.; WANG, S.; ZHANG, S.; WU, S.; HUANG, W. Influences of the H₂PtCl₆ solution's pH on the photocatalytic activities of platinum-loaded TiO₂ nanotubes. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 29, p. 1408-1411, 2008.