

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANA LUIZA ALVES FARIA

**FOTOCONVERSÃO DE CO₂ EM PRODUTOS COM
VALOR AGREGADO**

SÃO CARLOS - SP

2021

ANA LUIZA ALVES FARIA

FOTOCONVERSÃO DE CO₂ EM PRODUTOS COM VALOR AGREGADO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Guilherme E. Nogueira

SÃO CARLOS – SP
2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Ana Luiza Alves Faria, realizada em 29/04/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira (UFSCar)

Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo (UFSCar)

Prof. Dr. Márcio César Pereira (UFVJM)

Prof. Dr. Filipe Vinícius Penteado Scaranaro (FURG)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por abençoar a minha vida e conceder força e sabedoria para sempre seguir em frente e superar os obstáculos da vida. Agradeço também a Nossa Senhora Aparecida por toda proteção e interseção.

Aos meus amados pais, Cleonice e José Adalberto, que me apoiaram e incentivaram a alcançar esse sonho. Pelo amor incondicional e por sempre acreditarem e sonharem comigo. Tenho certeza que não chegaria até aqui sem o apoio e amor de vocês.

As minhas queridas irmãs, Gabriela e Marina, e aos meus cunhados, Flávio e Ulbriner, pelas conversas, incentivos e amor. Obrigada por estarem sempre presente e sonharem comigo.

Ao meu noivo, Gabriel, por todo companheirismo, amor e paciência.

Aos Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira e Luís Augusto Martins Ruotolo, pela oportunidade e por todos ensinamentos e conhecimentos compartilhados.

À Embrapa Instrumentações pelo apoio técnico, em especial a Juliana Arriel e Jéssica Ariane, pelo compartilhamento de conhecimentos e incentivos. Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), em especial ao Lucas pelas análises realizadas. Ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade Federal de São Carlos, ao Prof. Dr. Renato Vieira Gonçalves e ao Higor, pelas colaborações e análises realizadas.

Aos amigos de São Carlos: Roberta, Kamilla, Raissa, Gabriel, Letícia, Ana Carolina, Lorena, Carol e Bruna, pelo companheirismo, conversas e apoio. Obrigada pelas reuniões e todos os incentivos nos momentos de desespero. Aos colegas do Latea por toda ajuda e incentivo.

Ao departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos pela estrutura.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPQ pelo financiamento da bolsa de estudos.

À FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo nº 2018/09723-9) pelo apoio financeiro essencial para realização dessa pesquisa.

RESUMO

Nas últimas décadas, devido ao crescimento populacional e industrial a demanda por energia aumentou de maneira significativa. No entanto, grande parte da energia consumida é proveniente da queima de combustíveis fósseis, a qual emite grande quantidade de gases que podem levar a um aumento na temperatura da terra. Entre estes gases destaca-se o dióxido de carbono (CO₂), um dos principais causadores do efeito estufa. Assim, a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias economicamente e energeticamente viáveis para produção de energia através de rotas limpas e sustentáveis é fundamental. Entre estas tecnologias pode-se destacar o processo de fotoconversão do CO₂ (“*fotossíntese artificial*”) em produtos com valor agregado. No entanto, a grande maioria dos semicondutores desenvolvidos até o momento, para este fim, possuem uma elevada taxa de recombinação de seus pares elétron/buraco fotogerados, reduzindo assim a eficácia do processo. A fim de melhorar a eficiência fotocatalítica, este projeto teve como objetivo o desenvolvimento de semicondutores a base de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) modificados com ferro (Fe) ou cobre (Cu) para fotorredução do CO₂, visando aumentar a eficiência fotocatalítica do material através da redução na taxa de recombinação dos pares elétron/buraco fotogerados. Para isto, foram sintetizados semicondutores a base Nb₂O₅ pelo método peróxido oxidante sob tratamento hidrotérmico. As deposições de Fe ou Cu foram realizadas pelo método de pulverização catódica (“*magnetron sputtering*”), uma vez que esta técnica permite a deposição de nanopartículas com elevado grau de pureza. A adição de nanopartículas de Fe ou Cu na superfície do Nb₂O₅ reduziu significativamente a taxa de recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados, devido à maior separação espacial das cargas fotogeradas por meio da formação de heteroestrutura entre os materiais, o que resultou em um aumento significativo na fotoconversão do CO₂. Os materiais modificados com Fe apresentaram elevada produção de monóxido de carbono (CO) (356,6 µmol/g). Além disso, a calcinação do semicondutor Nb₂O₅ e a sua modificação com Fe favoreceu a produção de metano (5,13 µmol/g), metanol (75,78 µmol/g) e ácido acético (69,07 µmol/g). Já os materiais modificados com Cu apresentaram elevada produção de metano (52,5 µmol/g) e metanol (628,01 µmol/g), comparado ao Nb₂O₅ e aos catalisadores modificados com Fe. A maior eficiência de conversão para os materiais modificados com Cu está relacionada com a capacidade do Cu aprisionar os elétrons fotogerados na banda de condução do Nb₂O₅.

Palavras-chaves: Pentóxido de nióbio (Nb₂O₅); fotorredução de CO₂, Pulverização catódica.

ABSTRACT

In recent decades, due to population and industrial growth, the energy demand has increased significantly. However, much of the energy consumed comes from burning fossil fuels, which emit large amounts of gases that can increase the temperature of the earth. Among these gases, carbon dioxide (CO₂) stands out as one of the main causes of the greenhouse effect. Thus, the need to develop new economically and energetically viable technologies for energy production through clean and sustainable routes is essential. Among these technologies, the CO₂ photoconversion process (“artificial photosynthesis”) in products with added value can be highlighted. However, the vast majority of semiconductors developed to date, for this purpose, have a high rate of recombination of their photogenerated electron/hole pairs, thus reducing the efficiency of the process. In order to improve the photocatalytic efficiency, this project aimed to develop semiconductors based on niobium pentoxide (Nb₂O₅) modified with iron (Fe) or copper (Cu) for photoreduction of CO₂, aiming to increase the photocatalytic efficiency of the material through the reduction in the rate of recombination of the photogenerated electron/hole pairs. For this, semiconductors based on Nb₂O₅ were synthesized by the oxidizing peroxide method under hydrothermal treatment. The depositions of Fe or Cu were carried out by the method of sputtering ("magnetron sputtering") since this technique allows the deposition of nanoparticles with a high degree of purity. The addition of Fe or Cu nanoparticles on the Nb₂O₅ surface significantly reduced the rate of recombination of the photogenerated electron/hole pairs, due to the greater spatial separation of the photogenerated charges through the formation of heterostructure between the materials, which resulted in a significant increase in CO₂ photoconversion. The materials modified with Fe showed high production of carbon monoxide (CO) (356.6 μmol/g). In addition, the calcination of the Nb₂O₅ semiconductor and its modification with Fe favored the production of methane (5.13 μmol/g), methanol (75.78 μmol/g) and acetic acid (69.07 μmol/g). On the other hand, Cu-modified materials showed a high production of methane (52.5 μmol/g) and methanol (628.01 μmol/g), compared to Nb₂O₅ and the catalysts modified with Fe. The higher conversion efficiency for materials modified with Cu is related to the ability of Cu to trap the photogenerated electrons in the conduction band of Nb₂O₅.

Keywords: Niobium pentoxide (Nb₂O₅); CO₂ photoreduction; Magnetron sputtering.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Dióxido de carbono	16
2.2	Fotorredução do dióxido de carbono	18
2.3	Pentóxido de Nióbio	22
2.4	Métodos para melhoria da performance fotocatalítica dos semicondutores .	24
2.5	Pentóxido de Nióbio com óxido de ferro	30
2.6	Pentóxido de Nióbio com óxido de cobre	31
3	OBJETIVOS	33
3.1	Objetivo Geral	33
3.2	Objetivos Específicos	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	Síntese dos fotocatalisadores	34
4.1.1	Síntese do catalisador Nb ₂ O ₅ puro sem calcinar	34
4.1.2	Síntese catalisador Nb ₂ O ₅ calcinado.....	35
4.1.3	Deposição de Fe no semicondutor Nb ₂ O ₅ pelo método modificado de pulverização catódica	35
4.1.4	Deposição de Cu no semicondutor Nb ₂ O ₅ pelo método modificado de pulverização catódica	37
4.2	Caracterização dos catalisadores	38
4.2.1	Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	38
4.2.2	Difratometria de raios X (DRX).....	38
4.2.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	39
4.2.4	Microscopia eletrônica por varredura (MEV) e Microscopia eletrônica por transmissão (TEM) e Microscopia eletrônica por transmissão de alta resolução (HRTEM)	39
4.2.5	Espectroscopia óptica na região do ultravioleta e do visível (DRS)	40
4.2.6	Adsorção/Dessorção de nitrogênio	40
4.2.7	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	40
4.2.8	Espectroscopia de fotoluminescência (FL)	41
4.2.9	Espectrometria de absorção atômica com chama (EAAC)	41

4.2.10	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)	41
4.3	Testes fotocatalíticos	41
4.3.1	Seletividade e número de elétrons total	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1	Caracterizações dos catalisadores	45
5.1.1	Análise Termogravimétrica Acoplada a Espectrometria de Massas (TG-MS) do Nb ₂ O ₅	45
5.1.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	46
5.1.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	48
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)	49
5.1.5	Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)	51
5.1.6	Fisissorção de nitrogênio	53
5.1.7	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	55
5.1.8	Espectroscopia fotoluminescência (FL).....	56
5.1.9	Espectrometria de absorção atômica por chama	58
5.1.10	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)	58
5.2	Reação fotocatalítica de redução de CO₂	59
5.2.1	Fotocatalisadores modificados com Fe	59
5.2.2	Fotocatalisadores modificados com Cu	64
5.3	Eficiência de conversão em relação a outros catalisadores descritos na literatura.	68
6	CONCLUSÕES.....	71
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema do processo fotocatalítico de semicondutor na fotorredução de CO ₂ em meio aquoso.....	19
Figura 2 -	Posição relativa da banda de valência e condução de alguns semicondutores em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) dos compostos da reação de redução do CO ₂ , em pH 7.....	20
Figura 3 -	Representação dos possíveis tipos de heterojunção em relação a posição das bandas de energia. Onde BC1 e BV1 representam a banda de condução e valência do material 1, respectivamente, e BC2 e BV2 representam a banda de condução e valência do material 2, respectivamente.	25
Figura 4 -	Mecanismo de transferência de carga Esquema Z direto. Em que BC1 e BV1 representam a banda de condução e valência do material 1, respectivamente, e BC2 e BV2 representam a banda de condução e valência do material 2, respectivamente.	26
Figura 5 -	Modelo esquemático para a representação da formação da barreira de Schottky para o (a) semicondutor do tipo n e (b) semicondutor do tipo p. Em que ϕ_s é a função trabalho do semicondutor, ϕ_m é a função trabalho do metal, E_{f_s} é o nível de Fermi do semicondutor e E_{f_m} é o nível de Fermi do metal.	28
Figura 6 -	Esquema ilustrativo da síntese do pentóxido de nióbio pelo método peróxido oxidante com tratamento hidrotermal.	35
Figura 7 -	Representação método de deposição de ferro por pulverização catódica.	36
Figura 8 -	Mecanismo de deposição de nanopartículas de ferro/cobre na superfície do semicondutor Nb ₂ O ₅ em pó.....	36
Figura 9 -	(a) Esquema ilustrativo do fotoreator utilizado para ensaios fotocatalíticos (b) imagem do reator.	42
Figura 10 -	Imagem do material Nb ₂ O ₅ puro.	45
Figura 11 -	Análise termogravimétrica (TG-DTG) da amostra de Nb ₂ O ₅	46
Figura 12 -	Difratogramas de raios X dos fotocatalisadores (a) Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ /Fe, Nb ₂ O ₅ /Fe-R, Nb ₂ O ₅ -400 e Nb ₂ O ₅ -400/Fe e (b) Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ /Cu e Nb ₂ O ₅ /Cu-R. Onde * representa a fase pseudo-hexagonal Nb ₂ O ₅ e # o Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O.	47
Figura 13 -	Espectro de Espalhamento Raman dos materiais (a) Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ /Fe, Nb ₂ O ₅ /Fe- R, Nb ₂ O ₅ -400 e Nb ₂ O ₅ -400/Fe e (b) Nb ₂ O ₅ e Nb ₂ O ₅ /Cu.....	49

Figura 14 –	Micrografias dos catalisadores (a) Nb ₂ O ₅ , (b) Nb ₂ O ₅ /Fe, (c) Nb ₂ O ₅ -400, (d) Nb ₂ O ₅ -400/Fe e (e) Nb ₂ O ₅ /Cu.....	50
Figura 15 -	Mapeamento dos catalisadores (a) Nb ₂ O ₅ -400/Fe, (b) Nb ₂ O ₅ /Fe e (c) Nb ₂ O ₅ /Cu.....	50
Figura 16-	Imagem de TEM e HRTEM dos catalisadores (a) Nb ₂ O ₅ e (b-c) Nb ₂ O ₅ /Cu.	51
Figura 17-	Espectro de Uv-vis das amostras (a) Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ /Fe, Nb ₂ O ₅ -400, Nb ₂ O ₅ -400/Fe e (b) Nb ₂ O ₅ /Cu; Espectro de Uv-vis por comprimento de ondas das amostras (c) Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ /Fe, Nb ₂ O ₅ -400, Nb ₂ O ₅ -400/Fe e (d) Nb ₂ O ₅ /Cu.	52
Figura 18 -	Isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores (a) Nb ₂ O ₅ , (b) Nb ₂ O ₅ /Fe, e (c) Nb ₂ O ₅ /Cu.....	53
Figura 19 -	Espectros FTIR das amostras (a) Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ /Fe, Nb ₂ O ₅ -400, Nb ₂ O ₅ -400/Fe e (b) Nb ₂ O ₅ /Cu.....	56
Figura 20 -	Espectros de fotoluminescência das amostras Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ -400, Nb ₂ O ₅ -400/Fe, Nb ₂ O ₅ /Fe e Nb ₂ O ₅ /Cu.	57
Figura 21 -	Espectros XPS de alta resolução das amostras (a) Nb ₂ O ₅ referente ao O 1a, (b) Nb ₂ O ₅ referente ao Nb 3d e (c) Nb ₂ O ₅ /Cu referente ao Cu 2p.	58
Figura 22 -	Redução fotocatalítica do CO ₂ em (a) CO, (b) CH ₄ , (c) produtos na fase líquida e (d) seletividade para os materiais modificados com Fe.....	60
Figura 23 -	Mecanismos proposto para fotorredução do CO ₂ na superfície do Nb ₂ O ₅ . .	61
Figura 24 -	Espectro de RMN para os produtos obtidos em fase líquida para amostras de (a) Nb ₂ O ₅ , (b) Nb ₂ O ₅ /Fe e (c) Nb ₂ O ₅ -400/Fe.	63
Figura 25 -	Redução fotocatalítica do CO ₂ em (a) CO, (b) CH ₄ , (c) produtos da fase líquida e (d) seletividade dos produtos para os materiais modificados com Cu.	64
Figura 26 -	Esquema da interação das moléculas de CO ₂ com a superfície do (a) Nb ₂ O ₅ e (b) Nb ₂ O ₅ /Cu.	66
Figura 27 -	Espectro de RMN para os produtos obtidos em fase líquida para amostras de (a) Nb ₂ O ₅ e (b) Nb ₂ O ₅ /Cu.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Energia de band gap das amostras.....	53
Tabela 2 -	Área superficial específica, volume total de poros e o tamanho médio dos poros das amostras.....	54
Tabela 3 -	Total de números de elétrons utilizados na reação de fotorredução de CO ₂	67
Tabela 4 -	Comparação da capacidade de fotorredução CO ₂ com outros estudos.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E NOMENCLATURAS

BC	Banda de condução
BC1	Banda de condução material 1
BC2	Banda de condução material 2
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
BV	Banda de valência
BV1	Banda de valência material 1
BV2	Banda de valência material 2
CAC	Captura e armazenamento de CO ₂
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CPN	Complexo de peróxido de nióbio
CUC	Captura e utilização de CO ₂
DC	Corrente contínua
DCT	Detector de condutividade térmica
DIF	Detector de ionização de chama
DRS	Espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível
DRX	Difratometria de raios X
DTG	Termogravimetria derivada
EAAC	Espectrometria de absorção atômica de chama
EDS	Espectroscopia de energia dispersa por raios X
E _{fm}	Nível de Fermi do metal
E _{fs}	Nível de Fermi do semicondutor
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
FL	Fotoluminescência
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
FWHM	Largura total da metade máxima
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (High-resolution transmission electron microscopy)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPO	Método peróxido oxidante
MS	Magnetron Sputtering

RF	Rádio frequência
RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
TG	Termogravimétrica
U.A.	Unidade arbitrária
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (X-ray photoelectron spectroscopy)
Φ_m	Função trabalho do metal

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, com o crescimento populacional e industrial houve um aumento expressivo na demanda por combustíveis fósseis, bem como um aumento significativo na emissão de gases causadores do efeito estufa (HANNON *et al.*, 2010; SHEHZAD *et al.*, 2018a). Dentre esses gases, destaca-se o dióxido de carbono (CO_2), emitido em grande parte por fontes antrópicas, o qual pode ocasionar sérios impactos para o meio ambiente, como o aumento da temperatura média global, elevação do nível do mar e acidificação dos oceanos, causando sérios danos ambientais (HAN *et al.*, 2020; MERYEM *et al.*, 2018).

Diversas tecnologias para a redução da concentração de CO_2 na atmosfera vem sendo estudadas, dentre estas destacam-se a captura e armazenamento de CO_2 e os processos de conversão eletroquímica, termoquímica, catalítica, fotocatalítica e biológicos (SHEHZAD *et al.*, 2018a). Entre as alternativas propostas para a mitigação do CO_2 , a redução fotocatalítica destaca-se como um método promissor, pois além de reduzir a concentração de CO_2 na atmosfera, poderá ser uma alternativa para suprir, em partes, a demanda de energia com a produção de combustíveis. É importante ressaltar que, os processos de redução fotocatalítica é um método sustentável, uma vez que pode-se utilizar a própria luz solar, reduzindo assim de maneira significativa o custo do processo (GONDAL *et al.*, 2017; SHEHZAD *et al.*, 2018b).

Diversos materiais vem sendo estudados para aplicação na fotorredução de CO_2 (LI *et al.*, 2017), incluindo os semicondutores tais como: dióxido de titânio (TiO_2) (WANG *et al.*, 2019b; XU *et al.*, 2015; YUI *et al.*, 2011), óxido de zinco (ZnO) (GUO *et al.*, 2020), trióxido de tungstênio (WO_3) (GONDAL *et al.*, 2017; SHI *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2019a), dióxido de estanho (SnO_2) (YANG *et al.*, 2017; ZHENG *et al.*, 2019), dentre outros. Além destes, pode-se destacar a utilização de semicondutores a base de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), uma vez que possui propriedades eletrônicas próximas ao TiO_2 , semicondutor clássico utilizado em diversos processos fotocatalíticos. No entanto, o elevado *band gap* do Nb_2O_5 (~3,1 eV) e a alta taxa de recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados dificulta a sua utilização nos processos de fotorredução de CO_2 (LAM *et al.*, 2014; LOPES *et al.*, 2015). Assim, a utilização de um único semicondutor é algumas vezes limitada pela rápida recombinação dos pares elétron/buraco fotogerados e pelo grande *band gap* dos materiais, o qual limita a absorção de luz apenas no comprimento de onda no ultravioleta (UV), o qual corresponde a apenas 2-5% do espectro solar (OLA; MAROTO-VALER, 2015b; YU; ORDOMSKY; KHODAKOV, 2020).

Neste contexto, a eficiência fotocatalítica de semicondutores pode ser melhorada através da junção de semicondutores para a formação de heteroestruturas e/ou a modificação com

metais de transição (WEI *et al.*, 2018). Estudos realizados por SUN *et al.* (2020) mostraram que a adição de cobre (Cu) em semicondutores a base de nitreto de carbono gráfitico (g-C₃N₄) para a reação de fotoconversão de CO₂ favoreceu a separação espacial das cargas fotogeradas, inibindo a recombinação dos pares elétron/buraco, o qual resultou no aumento da conversão de CO₂ em monóxido de carbono (CO) e metano (CH₄). Estudos realizados por Nogueira *et al.* (2020a), mostraram também que a adição de óxido de cobre no pentóxido de nióbio favorece a fotoconversão de CO₂ em hidrocarbonetos, uma vez que a presença deste elemento aumenta a interação com o CO₂ presente no meio reacional. Além disso, Wang *et al.* (2014) mostraram que a adição de óxido de ferro (Fe₂O₃) em óxido de cério (CeO₂) mesoporoso favorece a fotoconversão do CO₂ a CO e CH₄ sob radiação visível. Segundo os autores, a adição de ferro (Fe) melhora significativamente o processo, uma vez que contribui para a redução no *band gap* do material. É importante ressaltar que, diversos estudos mostram que a modificação de semicondutores com metais de transição tais como: Fe, Cr, Co, Cu, Ni, Ce e V, reduz a energia de *band gap* do TiO₂, bem como diminui a taxa de recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados (DO *et al.*, 2016; LUO *et al.*, 2011; NGUYEN; WU, 2008b; OLA; MAROTO-VALER, 2015a).

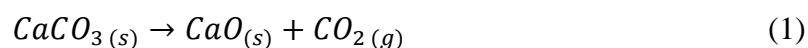
Portanto, a modificação de Nb₂O₅ com Fe ou Cu pode melhorar significativamente a atividade fotocatalítica dos compostos a base de Nb₂O₅. Além disso, o Brasil é líder das reservas mundiais de nióbio com mais de 85% das reservas exploráveis (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2020). Dessa forma, as propriedades fotocatalíticas do Nb₂O₅ e sua disponibilidade tornam justificável o grande interesse no estudo do comportamento desse material para o processo de fotorredução do CO₂ a produtos com valor agregado.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de novos fotocatalisadores a base de Nb₂O₅ modificados com Fe ou Cu para fotoconversão de CO₂ em produtos com maior valor agregado. Para isto, foram sintetizados semicondutores a base Nb₂O₅ pelo método peróxido oxidante (MPO) sob tratamento hidrotérmico. A deposição de Fe ou Cu foi realizada pelo método modificado de pulverização catódica (*magnetron sputtering - MS*). É importante destacar que esta técnica permite a deposição de nanopartículas livres de impurezas, uma vez que são utilizados alvos com elevada pureza (99,99%) para a ejeção dos átomos (GONÇALVES *et al.*, 2015).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Dióxido de carbono

A elevada demanda por combustíveis fósseis nas últimas décadas acarretou no aumento significativo na emissão de gases causadores do efeito estufa. Dentre estes gases destaca-se o dióxido de carbono (CO₂), proveniente da combustão de carvão, óleo e gás natural que foram formados há milhões de anos, quando plantas e animais foram cobertos por depósitos geológicos, evitando assim a sua oxidação. É importante destacar também que, além da queima de combustíveis fósseis o processo de fabricação de cimento contribui para o aumento da emissão de CO₂, uma vez que o carbonato de cálcio (calcário) quando aquecido para formação do óxido de cálcio, utilizado na fabricação de cimento, libera uma grande quantidade de CO₂ (Equação 1) (BAIRD; CANN, 2011). A indústria de cimento é responsável pela liberação de 540 kg de CO₂ por tonelada de clínquer, produto resultante da calcinação da rocha calcária, o qual torna a fabricação de cimento uma das principais responsáveis pela emissão de CO₂ para a atmosfera, detentor de aproximadamente 7% da emissão global de CO₂ (COSTA; RIBEIRO, 2020; WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT, 2009).



Assim, a elevada emissão de CO₂ pode levar a um aumento na temperatura média global resultando em graves consequências para o meio ambiente, tais como a acidificação dos oceanos e aumento do nível do mar (LI *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2015c).

Em vista da elevada emissão de CO₂ pela indústria de cimento e os problemas ambientais ocasionados pelo aumento da concentração desse composto na atmosfera, uma alternativa para a redução da emissão de CO₂ é a sua captura e reutilização após o processo de queima do calcário nas indústrias de cimento. Portanto, o CO₂ pode ser capturado nos fornos de produção de cimento e convertidos a produtos com valor agregado (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018).

Porém, o CO₂ é uma molécula não polar que apresenta geometria linear com ligação covalente e elevada afinidade eletrônica entre seus átomos. O curto comprimento da ligação (116 p.m.) entre os átomos de oxigênios e carbono resulta em uma elevada energia de ligação, além disso, o carbono encontra-se em seu maior estado de oxidação, o qual contribuem para a elevada estabilidade da molécula de CO₂. Devido a sua característica inerte, uma grande

quantidade de energia ($\sim 750 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) é necessária para sua dissociação, o que dificulta o processo de transformação desse composto (CHANG; WANG; GONG, 2016; ZHENG *et al.*, 2017).

Neste contexto, diversas tecnologias vêm sendo desenvolvidas nos últimos anos para captura e/ou conversão do CO_2 , visando mitigar o efeito nocivo desse gás. Dentre as medidas adotadas nos últimos anos para a redução no consumo de combustíveis fósseis, e conseqüentemente uma redução na emissão do CO_2 , pode se destacar o aumento da eficiência energética na produção de energia elétrica em usinas, bem como o uso de combustíveis provenientes de fontes renováveis (KHAN; TAHIR, 2019). A melhoria na eficiência energética pode ser alcançada através da produção de energia elétrica com maior eficiência e a construção de usinas com tecnologias de baixa emissão de CO_2 . Porém, essas alternativas possuem restrições como o elevado custo e tempo para implementação (ARESTA; DIBENEDETTO; ANGELINI, 2014). Por outro lado, a completa substituição de combustíveis fósseis por combustíveis provenientes de fontes renováveis com menor emissão de CO_2 é limitada, devido, em grande parte a disponibilidade das matérias-primas e o custo para a produção (KHAN; TAHIR, 2019).

No que se refere à redução da concentração de CO_2 na atmosfera, se destaca a captura e armazenamento do CO_2 (CAC) e a captura e utilização de CO_2 (CUC) (KHAN; TAHIR, 2019). A captura e armazenamento do CO_2 (CAC) consiste em capturar e purificar o CO_2 de fontes com alta concentração, comprimir e liquefazer o gás para posteriormente ser armazenado em terrenos naturais (NIKOKAVOURA; TRAPALIS, 2017). Porém, esse processo possui elevado custo e requer uma elevada quantidade de energia para operação, além dos riscos eminentes do transporte e armazenamento (ROY *et al.*, 2010; ARESTA; DIBENEDETTO; ANGELINI, 2014). É importante destacar ainda que, quando armazenado de forma incorreta o vazamento de CO_2 pode provocar graves impactos ao meio ambiente, como morte de plantas e contaminação de águas subterrâneas, além de gerar risco para a população (IPCC, 2005). Em relação à captura e utilização de CO_2 (CUC), esse método consiste em capturar o CO_2 de fontes com elevada concentração e reutilizá-lo como matéria-prima na produção de insumos para a indústria de química fina e combustíveis (ARESTA; DIBENEDETTO; ANGELINI, 2014).

Dentre os processos existentes para reutilizar e converter o CO_2 destaca-se os processos fotocatalíticos, os quais pode-se utilizar a luz solar como fonte de energia, reduzindo assim, de maneira significativa o custo do processo (LI *et al.*, 2014; ZHENG *et al.*, 2017).

2.2 Fotorredução do dióxido de carbono

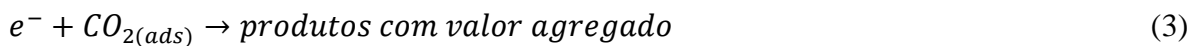
A fotocatalise heterogênea ou “*fotossíntese artificial*” para fotoconversão do CO₂ é baseada no ciclo de Calvin da fotossíntese natural, onde as moléculas de CO₂ são reduzidas em compostos orgânicos (CO, CH₄, metano, álcoois, aldeídos e ácidos orgânicos) com valor agregado utilizando semicondutores sólidos e luz como fonte de energia. (FENG *et al.*, 2018; LI; MARTIN; TANG, 2011).

Os semicondutores são amplamente utilizados como catalisadores em reações fotocatalíticas, devido a sua estabilidade, custo e capacidade de transporte de cargas. (NIKOKAVOURA; TRAPALIS, 2017). É importante destacar que, o que diferencia os semicondutores dos metais e isolantes são as estruturas das bandas de energia e a extensão da banda de energia proibida.

Nos sólidos, a sobreposição dos orbitais atômicos dos átomos resultam na criação de bandas de energia, uma ligante e a outra antiligante, denominadas banda de valência e banda de condução, respectivamente. A diferença de energia entre essas duas bandas é denominada de banda de energia proibida (*band gap*) e a suas características dependem dos tipos de orbitais que constituem o sólido. Nos metais, as bandas estão sobrepostas, o que facilita a transferência dos elétrons para a banda de condução. Os metais são bons condutores, apresentando condutividade da ordem de 10^7 ($\Omega \cdot m$)⁻¹. Já os semicondutores (condutividade entre 10^{-6} e 10^4 ($\Omega \cdot m$)⁻¹) e os isolantes (condutividade entre 10^{-10} e 10^{-20} ($\Omega \cdot m$)⁻¹) possuem uma separação entre as bandas de condução e valência, sendo que a magnitude do *band gap* para o semicondutor é menor do que para o isolante. Assim, para que ocorra a transferência de elétrons através do espaçamento entre as bandas eletrônicas é necessário fornecer energia, tais como: energia térmica ou luz para que ocorra a excitação do elétron. É importante destacar que tanto o semicondutor quanto o isolante, em seu estado fundamental, possuem a banda de valência preenchida por elétrons e a banda de condução vazia (BUENO *et al.*, 2019). Além disso, os semicondutores são caracterizados pela posição de seu nível de Fermi. O nível de Fermi corresponde ao nível de energia com 50% de probabilidade de serem ocupados pelos elétrons (BAI *et al.*, 2015).

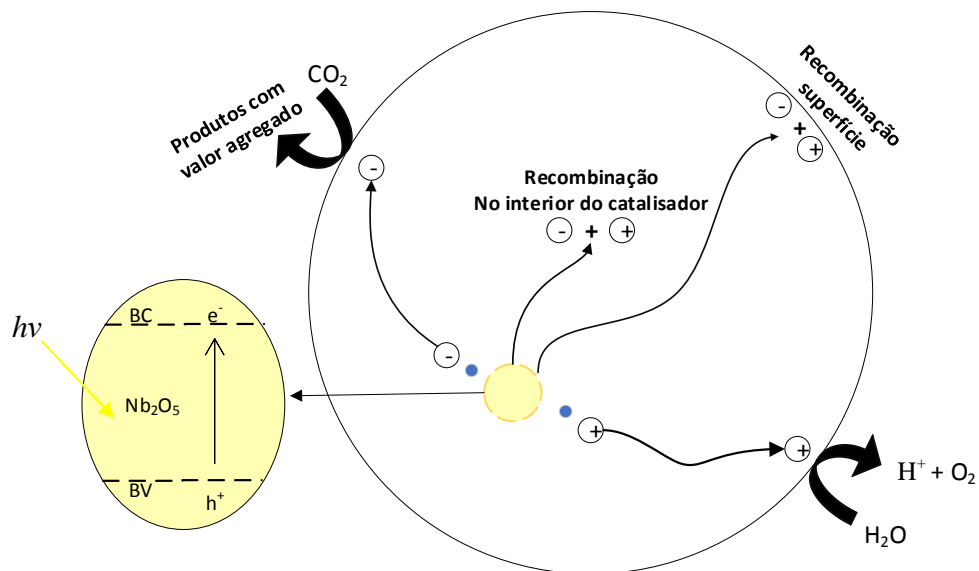
Os semicondutores ao absorverem fótons, provenientes da irradiação da luz, com energia igual ou superior ao *band gap*, sofrem a fotoexcitação dos elétrons de sua camada de valência. Os elétrons (e⁻) fotoexcitados são promovidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), provocando simultaneamente um estado desocupado denominado buraco (h⁺) na banda de valência, conforme Equação 2. Os pares elétrons/buracos fotogerados migram

para a superfície do semicondutor, promovendo a redução e oxidação de espécies adsorvidas. Os elétrons presentes na banda de condução são capazes de reduzir o CO_2 em produtos com valor agregado e os buracos fotogerados são agentes oxidantes, os quais podem oxidar a água em oxigênio (O_2) (Equação 3 e 4) (CHANG; WANG; GONG, 2016; NIKOKAVOURA; TRAPALIS, 2017). Porém, esses pares de elétrons e buracos fotogerados podem recombinar antes de interagirem com as espécies adsorvidas, resultando na liberação de calor (Equação 5). A recombinação pode ocorrer na superfície ou no interior do fotocatalisador, prejudicando a atividade fotocatalítica dos semicondutores, uma vez que há uma redução na quantidade de portadores de cargas na superfície dos materiais disponíveis para reagirem com as espécies adsorvidas (CHEN *et al.*, 2010).



Na Figura 1 observa-se um modelo esquemático simplificado dos possíveis caminhos dos pares de elétrons e buracos fotogerados após a absorção de energia pelo semicondutor.

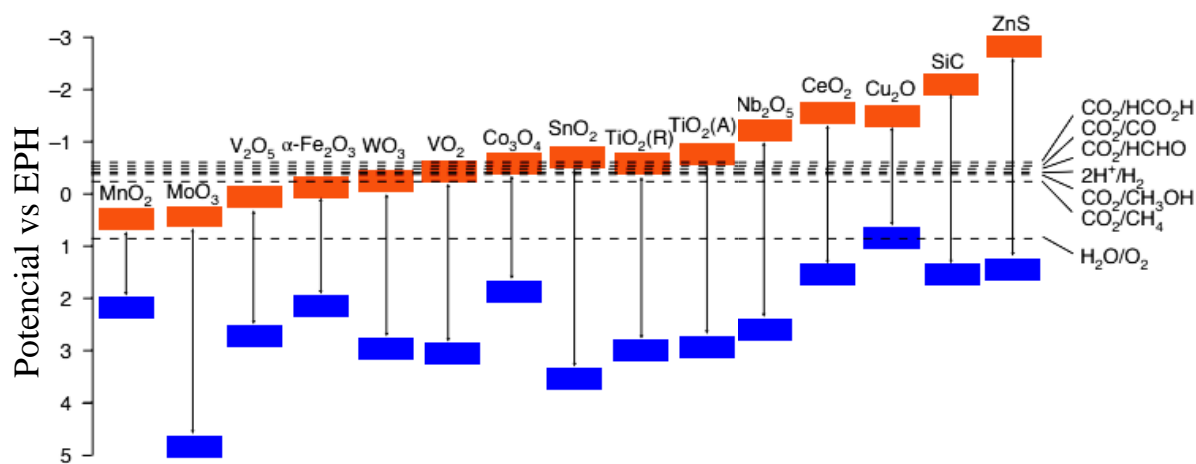
Figura 1 - Esquema do processo fotocatalítico de semicondutor na fotorredução de CO_2 em meio aquoso.



Fonte: Adaptado de Shehzad *et al.*, (2018a).

Esses pares elétron/buraco foto gerados são capazes de iniciar diferentes reações redox. É importante destacar que essas reações redox dependem do *band gap* e da posição da energia das bandas de valência e condução dos semicondutores, além do nível de energia dos substratos adsorvidos (KARAMIAN; SHARIFNIA, 2016). Para que a reação ocorra, é necessário que as bandas de condução e valência dos semicondutores sejam superiores ao potencial padrão de redução e inferior ao potencial padrão de oxidação das espécies reagentes, respectivamente (CHANG; WANG; GONG, 2016). Portanto, em relação à termodinâmica do processo, para a redução da molécula de CO_2 , é necessário que o potencial de redução da reação seja inferior (menos negativo) do que o potencial de redução da banda de condução do semicondutor, e a banda de valência precisa ter potencial de redução superior (mais positivo) que o da água, para sua oxidação (BEATA *et al.*, 2018). A Figura 2 contém os *band gap* e o potencial redox da banda de valência e condução de alguns semicondutores em comparação ao potencial redox dos possíveis produtos da reação de fotorredução de CO_2 .

Figura 2 - Posição relativa da banda de valência e condução de alguns semicondutores em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) dos compostos da reação de redução do CO_2 , em pH 7.

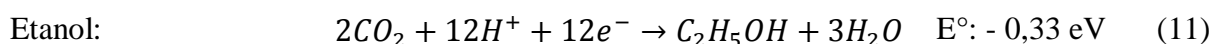
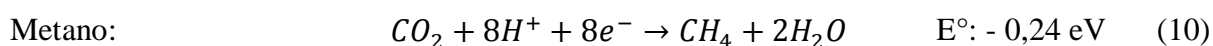
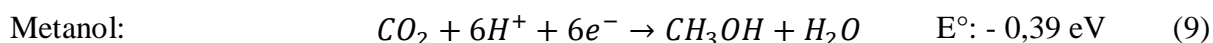
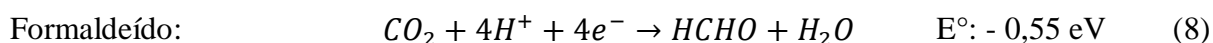
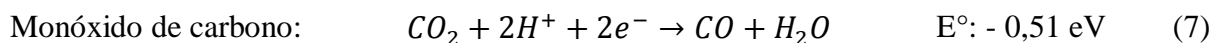
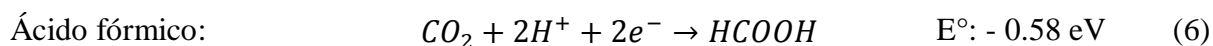


Fonte: modificado de Loh; Kherani e Ozin, (2021).

Segundo o mecanismo proposto por Silva *et al.* (2019), os buracos formados na camada de valência oxidam oxigênio da água em oxigênio molecular. E na camada de condução, a molécula de CO_2 , adsorvida na superfície recebe os elétrons fotoexcitados, formando ânions CO_2^- . Essas espécies formadas, são convertidas em diferentes produtos através da transferência de elétron, próton, radical hidrogênio ou até mesmo pela substituição do oxigênio pelo hidrogênio na ligação com o carbono.

Os tipos de produtos obtidos dependem diretamente da quantidade de elétrons envolvidos e dos parâmetros termodinâmicos da reação. O processo de redução da molécula de CO₂ pode envolver até oito elétrons, dependendo do tipo de reação que está ocorrendo (CHANG; WANG; GONG, 2016; LI *et al.*, 2019). Os produtos mais comuns resultantes da fotorredução de CO₂ são ácido fórmico, monóxido de carbono, formaldeído, metanol, metano e etanol. (KARAMIAN; SHARIFNIA, 2016). As Equações (6-11) contêm os principais produtos da reação de fotorredução de CO₂, com seus respectivos potenciais redox e quantidade de elétrons envolvidos com referência o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) a pH 7 em solução aquosa, temperatura de 25°C e pressão de 1 atm.

É importante destacar que as reações que envolvem multi-elétrons possuem potenciais de redução menos negativo, portanto, são termodinamicamente mais favoráveis de ocorrerem. Porém, fatores cinéticos também interferem significativamente na seletividade da reação, pois a quantidade de elétrons disponíveis na superfície dos semicondutores limita a reação. Assim, a seletividade da reação não depende apenas do potencial de redução do produto desejado, mas também da quantidade de elétrons disponíveis na superfície do material (LI; YU; JIANG, 2020).



Estudos pioneiros de Inoue *et al.* (1979) realizados na década de 70 mostraram que os semicondutores WO₃, TiO₂, ZnO, CdS, GaP e SiC aplicados para fotorredução de CO₂ em suspensão aquosa são capazes de produzir compostos orgânicos, tal como o metano. Desde então, diversos semicondutores vêm sendo estudados para aplicação como catalisadores na fotorredução de CO₂, tais como o TiO₂ (WANG *et al.*, 2019b; XU *et al.*, 2015; YUI *et al.*, 2011), ZnO (GUO *et al.*, 2020), WO₃ (GONDAL *et al.*, 2017; SHI *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2019a), SnO₂ (YANG *et al.*, 2017; ZHENG *et al.*, 2019) e Nb₂O₅ (DA SILVA *et al.*, 2019). Dentre estes destaca-se o TiO₂, devido a suas propriedades atóxicas, estabilidade, abundância

e posição apropriada de sua banda de valência e condução para reação de redução do CO₂ (KAR *et al.*, 2019).

Kočí *et al.* (2009) demonstraram que TiO₂ sintetizado pelos métodos sol-gel e por precipitação apresentaram fotoatividade para produção de metano e metanol sob irradiação ultravioleta. Além disso, Liu *et al.* (2012) realizaram estudo da fotorredução de CO₂ em meio aquoso utilizando as estruturas cristalinas rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e bruquita (ortorrômbico) do TiO₂. Segundo os autores, os polimorfos anatase, rutilo e bruquita apresentaram *band gap* de 3,11, 3,06 e 3,30 eV, respectivamente. Todos os catalisadores apresentaram atividade fotocatalítica para conversão de CO₂, sendo que a fase anatase apresentou maior atividade em relação as outras fases.

Outro semicondutor que vem sendo estudado nos últimos anos é o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), uma vez que apresenta potenciais redox das bandas de condução e valência próximos ao do TiO₂. O Nb₂O₅ apresenta potencial redox da banda de condução em -0,9 V vs EPH e banda de valência em +2,5 V vs EPH, já o TiO₂ apresenta potencial redox da banda de condução e da banda de valência em -0,5 e +2,7 V vs EPH, respectivamente, indicando uma possível aplicação desse semicondutor para reação de redução de CO₂ (LOPES *et al.*, 2015; LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; OLA; MAROTO-VALER, 2015b).

2.3 Pentóxido de Nióbio

O nióbio (Nb) é um metal de número atômico 41 referente à família 5A da tabela periódica. Esse elemento pode apresentar vários estados de oxidação entre +5 e -1, sendo que o estado de oxidação +5 é o mais estável, característico do Nb₂O₅ (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

O Nb₂O₅ é um semicondutor sólido de coloração branca, insolúvel em água e estável ao ar. Além disso, apresenta uma elevada estabilidade e baixa condutividade elétrica, quando comparado a outros óxidos de Nióbio. É importante destacar que a baixa condutividade elétrica desse composto é consequência do seu estado de oxidação, uma vez que há ligações de todos os elétrons do orbital 4d do nióbio com a banda 2p do oxigênio (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; NOWAK; ZIOLEK, 1999).

Os óxidos de nióbio geralmente são constituídos de unidades de octaedros de NbO₆ com diferentes extensões de distorção. Além disso, algumas fases podem apresentar poliedros de coordenação do tipo NbO₇ e NbO₈. Os sítios ácidos de Lewis estão associados com a ligação Nb=O da estrutura octaédrica NbO₆ com elevada distorção e os sítios ácidos de Brønsted estão relacionados com as ligações de Nb-O das estruturas NbO₇, NbO₈ e octaédrica NbO₆ com baixa

distorção (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Em relação a sua estrutura cristalina, o Nb_2O_5 pode ser encontrado no estado amorfo ou em diferentes polimorfos cristalinos, dependendo dos parâmetros de síntese utilizados, tais como: tempo de crescimento dos cristais, temperatura, precursor e a existência de impurezas (KO; WEISSMAN, 1990; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; VALENCIA-BALVÍN *et al.*, 2014). As fases cristalinas do Nb_2O_5 normalmente encontradas são TT- Nb_2O_5 (pseudohexagonal), T- Nb_2O_5 (ortorrômbica) e H- Nb_2O_5 (monoclínica), onde a fase TT- é sintetizada em temperaturas relativamente baixas, a fase T- em temperaturas intermediárias e a fase H- em temperaturas elevadas (KULKARNI *et al.*, 2017). Vale ressaltar, que a fase TT- é considerada como uma fase menos cristalina da fase T-, em que a fase TT- é estável na presença de impurezas e possui características estruturais próximas a fase T-. Além disso, a fase H- Nb_2O_5 é a fase com maior estabilidade termodinâmica entre as demais fases (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

Dentre as características físicas do pentóxido de nióbio, ressalta-se a sua estabilidade química e térmica, alta área superficial específica, além de ser um semicondutor do tipo “n” com *band gap* entre 3,1 e 4.0 eV, o que o torna um candidato promissor para aplicações de cunho tecnológico e ambiental (LOPES *et al.*, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2019; VALENCIA-BALVÍN *et al.*, 2014). É importante destacar ainda a abundância desse semicondutor em território brasileiro. O Brasil é o país com maior reserva de Nióbio, representando aproximadamente 85% das reservas mundiais, seguido do Canadá e Estados Unidos. Dessa forma, o Brasil lidera a produção mundial de nióbio, alcançando 88% da produção em 2019 (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2020).

Neste contexto, o pentóxido de nióbio vem sendo estudado como um material promissor para aplicações fotocatalíticas, uma vez que diversos estudos mostram elevada atividade para reações de cunho ambiental, tais como: a degradação poluentes orgânicos (FERRAZ *et al.*, 2019; LACERDA *et al.*, 2020; LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014), produção de hidrogênio (KULKARNI *et al.*, 2017) e fotorredução do dióxido de carbono (DA SILVA *et al.*, 2019).

Porém, apesar das propriedades promissoras do pentóxido de nióbio para aplicações fotocatalíticas o mesmo possui elevada taxa de recombinação dos pares de elétrons e buracos fotogerados e absorção de energia apenas no comprimento de onda do ultravioleta, sendo necessário aprimorar suas propriedades para aumentar a eficiência de conversão.

2.4 Métodos para melhoria da performance fotocatalítica dos semicondutores

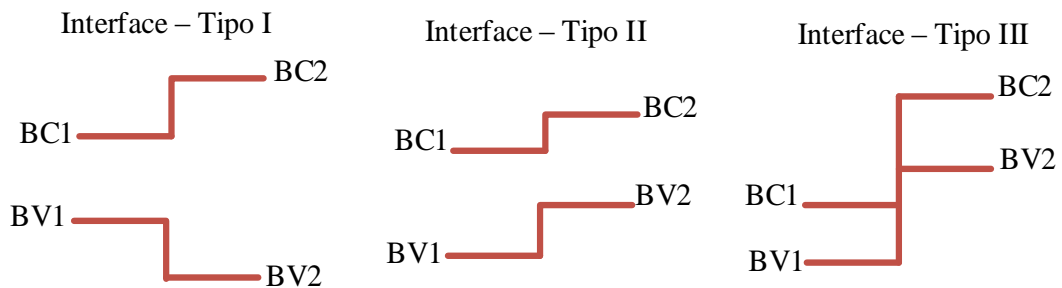
Apesar dos avanços científicos nas últimas décadas, ainda há um grande campo a ser explorado visando o desenvolvimento de fotocatalisadores com alta eficiência. Sabe-se que a eficiência dos processos fotocatalíticos está diretamente relacionada aos parâmetros estruturais e eletrônicos dos fotocatalisadores, tais como: a separação de pares de elétrons e buracos, reação na superfície e espectro de absorção de energia (BEATA *et al.*, 2018).

O transporte de elétrons e buracos fotoinduzidos para sítios ativos na superfície do semicondutor, com a finalidade de reagir com espécies adsorvidas, é lento, comparado ao processo de recombinação dos pares de elétrons e buracos na superfície ou no interior do semicondutor, reduzindo assim, a eficiência fotocatalítica. Além disso, semicondutores com amplo *band gap* são fotoativos em comprimentos de onda na região do ultravioleta, limitando a utilização de energia solar, uma vez que, o espectro solar é composto somente por 4% da radiação na região do UV. Portanto, o aumento no espectro de absorção de luz na região do visível é fundamental para o desenvolvimento de materiais fotoativos sob luz solar. Além disso, a redução na taxa de recombinação dos elétrons/buracos fotogerados, visando um aumento no rendimento quântico, pode aumentar de maneira significativa a eficiência dos semicondutores para as reações de fotorredução de CO₂. Neste contexto, diversas estratégias vem sendo estudadas para o aprimoramento dos semicondutores, tais como: deposição de metais de transição, dopagem e formação de heteroestruturas (BEATA *et al.*, 2018; LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995; WANG *et al.*, 2013).

O desenvolvimento de semicondutores heteroestruturados, pode aumentar a eficiência fotocatalítica desses materiais, uma vez que a junção de semicondutores com outros materiais pode melhorar a separação das cargas fotogeradas, reduzindo assim a taxa de recombinação entre elas. Os semicondutores com amplo *band gap* podem ser fotoativados sob luz visível através de sua junção com um material de *band gap* menor, isso ocorre devido a formação de heteroestruturas com interface semicondutor/semicondutor ou semicondutor/metal (LOPES *et al.*, 2015; SUDRAJAT *et al.*, 2019). A heterojunção, além ser capaz de reduzir o *band gap* do material, pode reduzir a taxa de recombinação dos pares de elétrons e buracos fotogerados, aumentando a eficiência quântica do catalisador. A formação de heterojunção de materiais com posição das bandas de energia adequados, promove a criação de uma barreira na interface dos semicondutores, pela qual ocorre a transferência de elétrons e buracos, resultando na separação espacial dos portadores de carga, e com isso, reduzindo a recombinação de pares de elétrons e buracos fotogerados (MARSZEWSKI *et al.*, 2015).

As heterojunções podem ser classificadas em três tipos, o que as diferenciam são as posições relativas das bandas de energia dos materiais constituintes da heteroestrutura (Figura 3). A heteroestrutura do tipo I é constituída por um material com posição da banda de condução (BC1) e banda de valência (BV1) inferior e superior, respectivamente, as bandas de condução (BC2) e valência (BV2) do segundo material. Portanto, ao irradiar luz no semiconductor ambos os materiais são fotoexcitados e os elétrons e buracos foto gerados no material com maior *band gap* migram para o material com menor *band gap*, o que não contribui para a separação de carga (BUENO *et al.*, 2019). Já a heteroestrutura no tipo II a banda de condução (BC1) e de valência (BV1) de um material é superior a banda de condução (BC2) e de valência (BV2) do outro material. Portanto, ambos os materiais são fotoexcitados ao absorver radiação e os elétrons foto gerados são transferidos do material com banda de condução superior para o material de banda de condução inferior e os buracos foto gerados são transferidos em direções opostas, o que contribui para a separação espacial de cargas e redução na recombinação de cargas. A heteroestrutura do tipo III possui a mesma configuração das bandas que a heteroestrutura do tipo II, ou seja, a banda de condução (BC1) de valência (BV1) de um material é superior a banda de condução (BC2) e de valência (BV2) do outro material, porém, o *band gap* dos materiais não são sobrepostos, impossibilitando a transferência de cargas entre as bandas (BUENO *et al.*, 2019).

Figura 3 - Representação dos possíveis tipos de heterojunção em relação a posição das bandas de energia. Onde BC1 e BV1 representam a banda de condução e valência do material 1, respectivamente, e BC2 e BV2 representam a banda de condução e valência do material 2, respectivamente.

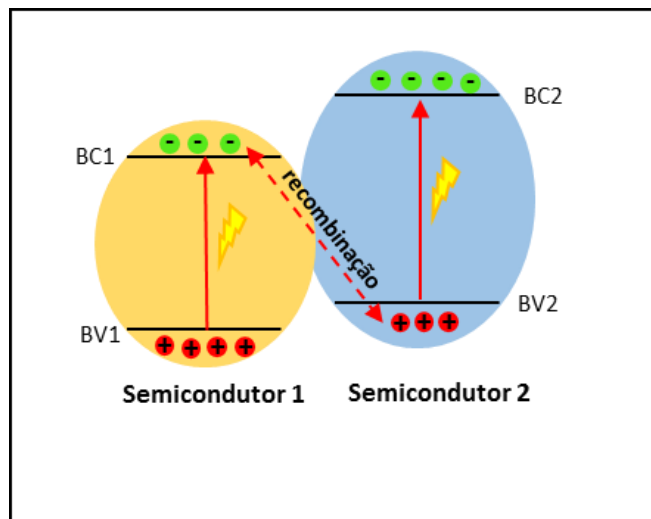


Fonte: Adaptado de Wang et al. (2013).

Além da classificação das heteroestruturas mencionada, existem outros tipos de sistema heteroestruturados, tais como: o esquema-Z e heteroestrutura com formação de barreira de Schottky. (BUENO *et al.*, 2019). Heteroestruturas com a formação do esquema Z, consiste na

junção de dois semicondutores com configurações de bandas semelhantes ao da heteroestrutura do tipo II, mencionado anteriormente, porém com mecanismo de transferência de cargas diferente. Na heteroestrutura do esquema Z direto, após a irradiação de luz no sistema ambos os semicondutores são fotoexcitados e os elétrons do semiconductor com baixo potencial de redução recombinaem com os buracos do semiconductor com baixo potencial de oxidação, o qual resulta na preservação dos elétrons e buracos com elevado potencial de redução e oxidação, respectivamente, e na separação espacial de cargas (Figura 4) (QI *et al.*, 2017).

Figura 4 - Mecanismo de transferência de carga Esquema Z direto. Em que BC1 e BV1 representam a banda de condução e valência do material 1, respectivamente, e BC2 e BV2 representam a banda de condução e valência do material 2, respectivamente.



Fonte: Elaborado pela autora. Adaptado de Xu *et al.* (2018).

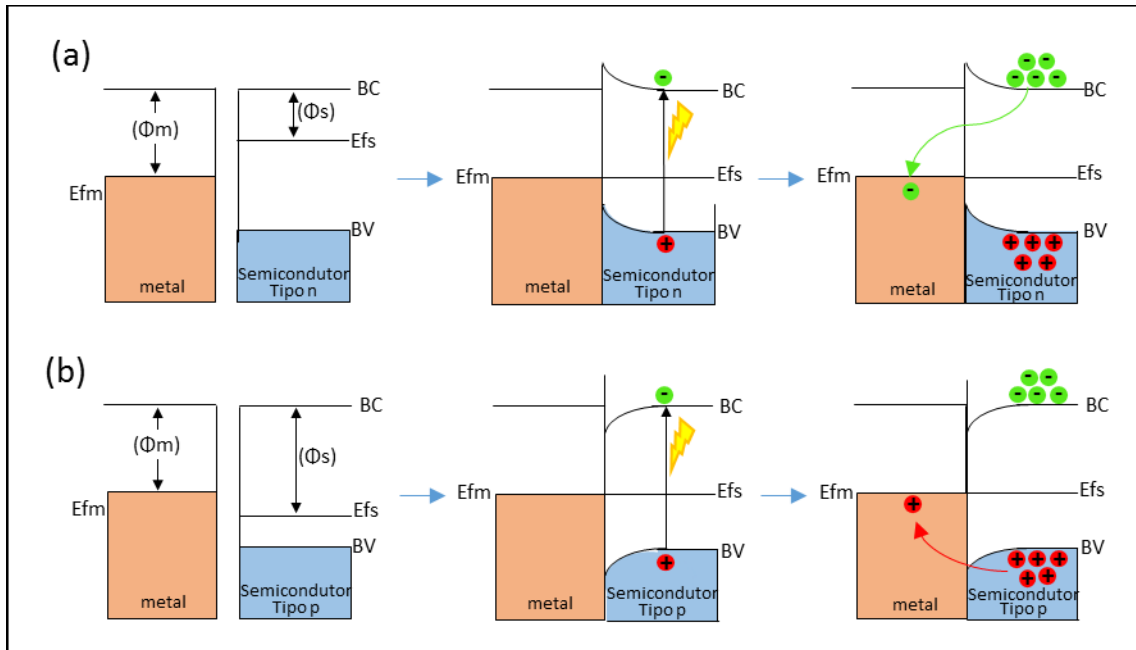
A barreira de Schottky é resultante da junção de um metal com o semiconductor. Quando metal é depositado na superfície do semiconductor e o semiconductor é fotoexcitado com a irradiação da luz, ocorre a transferência de elétrons entre os dois materiais devido a diferença entre suas funções trabalho. O sentido da transferência de elétrons depende do tipo de semiconductor utilizado, além da função trabalho do semiconductor e do metal (ZHANG; YATES JR., 2012). É importante destacar que a função trabalho é a energia necessária para remover um elétron do nível de Fermi para o nível de energia no vácuo (BAI *et al.*, 2015).

Quando a função trabalho do metal (ϕ_m) é superior a função trabalho de um semiconductor (ϕ_s) do tipo n, ou seja, o nível de Fermi do semiconductor (E_{f_s}) está acima do nível de Fermi do metal (E_{f_m}), ocorre a transferência de elétrons do semiconductor para o metal até o equilíbrio entre os seus níveis de Fermi ($E_{f_s} = E_{f_m}$). Ao contrário, quando o nível de Fermi do

semicondutor do tipo n está abaixo do nível de Fermi do metal ocorre a transferência de buracos fotogerados do semicondutor para o metal até o alinhamento de seus níveis de Fermi (ZHANG; YATES JR., 2012). O semicondutor do tipo p tem o comportamento oposto ao explicado para o semicondutor do tipo n, ou seja, quando a função trabalho do metal é superior a função trabalho do semicondutor do tipo p, os buracos fotogerados que são transferidos do semicondutor para o metal (BAI *et al.*, 2015).

É importante destacar que o contato entre o metal e um semicondutor do tipo n de função trabalho inferior ao do metal, promove a curvatura das bandas de energia do semicondutor para cima, no sentido da superfície. Essa curvatura das bandas de energias resulta na criação de uma barreira na interface semicondutor/metal, denominada barreira de Schottky, que impossibilita a migração dos elétrons de volta para o semicondutor e resulta na separação espacial entre os buracos e elétrons fotogerados e aumento da eficiência fotocatalítica. Ao contrário, ao utilizar um semicondutor do tipo p, a barreira de Schottky é formada quando a função trabalho do semicondutor é superior a função trabalho do metal, em que resulta na curvatura das bandas de energia para baixo, o qual impede o retorno dos buracos para o semicondutor (BAI *et al.*, 2015; OLA; MAROTO-VALER, 2015b; ZHANG; YATES JR., 2012). É importante destacar que quando a função trabalho do metal é inferior ao do semicondutor do tipo n e superior ao semicondutor do tipo p, não ocorre a formação da barreira de Schottky, apenas um contanto entre os dois materiais, portanto, menor a eficiência de separação de cargas (ZHANG; YATES JR., 2012). Na Figura 5 (a-b) pode observar o modelo esquemático para a representação da formação da barreira de Schottky para o semicondutor do tipo n e semicondutor do tipo p, respectivamente.

Figura 5 - Modelo esquemático para a representação da formação da barreira de Schottky para o (a) semicondutor do tipo n e (b) semicondutor do tipo p. Em que ϕ_s é a função trabalho do semicondutor, ϕ_m é a função trabalho do metal, E_{fs} é o nível de Fermi do semicondutor e E_{fm} é o nível de Fermi do metal.



Fonte: Adaptado de Bai *et al.* (2015).

Em vista disso, alguns autores relataram o aumento da eficiência fotocatalítica de semicondutores através da formação de heteroestrutura com esquema Z e da barreira de Schottky. Wang *et al.* (2015a) investigaram a influência da deposição de óxido cuproso (Cu_2O) na superfície de nanopartículas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) na avaliação da performance fotocatalítica do catalisador na fotorredução de CO_2 . De acordo com os autores, a junção de um semicondutor do tipo p (Cu_2O) com semicondutor do tipo n ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) promove a formação de uma interface e a geração de um campo elétrico interno, o qual promoveu a separação espacial de cargas conforme o mecanismo do esquema Z, aumentando a eficiência fotocatalítica. Segundo os autores, o mecanismo compreende na transferência de elétrons foto gerados da camada de condução do semicondutor do tipo n para a camada de valência do semicondutor do tipo p, promovendo a recombinação desses pares de elétrons e buracos, promovendo o acúmulo de elétrons na banda de condução do semicondutor do tipo p e de buracos foto gerados no semicondutor do tipo n.

Singhal *et al.* (2017) avaliaram a influência de deposição de metais nobres (Pd, Pt, Au, Ag, Pt-Pd, Au-Pd, Ag-Pd) na superfície do TiO_2 na atividade fotocatalítica para a redução de

CO₂. A deposição dos metais foram realizada pelo método de fotodeposição. Segundo os autores, os catalisadores com metais na superfície apresentaram maior eficiência de conversão de CO₂. A maior eficiência desses catalisadores pode ser explicada pela formação da barreira de Schottky, o qual resulta na separação espacial de cargas, aumento da vida útil e redução da recombinação dos pares de elétrons e buracos fotogerados.

Adekoya e colaboradores (2017) desenvolveram heteroestruturas com diferentes proporções de Cu com g-C₃N₄ e TiO₂ para a fotorredução de CO₂. O catalisador de g-C₃N₄ foi preparado pelo método hidrotérmico e a síntese das heteroestruturas de Cu/g-C₃N₄, Cu/TiO₂ e Cu/TiO₂/g-C₃N₄ foram realizadas pelo método de impregnação úmida. Segundo os autores, deposição de Cu nos materiais promoveu uma redução no *band gap*, na taxa de recombinação dos pares de elétrons/buracos fotogerados, além de aumentar o rendimento da reação. A heteroestrutura de TiO₂/g-C₃N₄ com Cu depositada na superfície do TiO₂ apresentou maior eficiência, devido formação da barreira de Schottky entre esses dois materiais, melhorando assim, a atividade fotocatalítica do material. O mecanismo proposto pelos autores para fotorredução sob irradiação de luz visível mostra que os elétrons fotogerados migram da banda de condução do g-C₃N₄ para a banda de condução do TiO₂, e os elétrons da banda de condução desse semiconductor migram para o metal através da barreira de Schottky formada, e os buracos fotogerados migram da banda de valência do TiO₂ para a banda de valência do g-C₃N₄, promovendo a separação espacial de carga entre esses materiais e o aumento da eficiência fotocatalítica.

Nguyen e Wu (2008b) avaliaram a deposição de Cu-Fe na superfície do semiconductor TiO₂ para fotoconversão de CO₂ em hidrocarbonetos. Os resultados indicaram que a deposição de 1% em massa de Fe e 1% de Cu na superfície do semiconductor promoveu a redução de seu *band gap* de 3,11 para 2,98 eV, além de aumentar a atividade fotocatalítica do semiconductor, devido a uma melhoria na separação espacial das cargas fotogeradas.

É importante destacar que, a quantidade e o tipo de metal presente na superfície do material interferem diretamente na eficiência fotocatalítica, pois em altas concentrações, pode bloquear a absorção de fótons pelo semiconductor (MARSZEWSKI *et al.*, 2015; OLA; MAROTO-VALER, 2015a). Estudos de Nishimura e colaboradores (2017) verificaram que em concentrações elevadas na superfície, o Fe reduz a atividade fotocatalítica do TiO₂. De acordo com os autores, um aumento no teor do metal na superfície do semiconductor afeta a absorção de luz, reduzindo a formação dos pares elétrons/buracos e o rendimento quântico da reação, portanto, a quantidade de nanopartículas depositadas deve ser controlada.

Assim, a deposição de metais na superfície dos semicondutores pode favorecer a redução da taxa de recombinação das cargas fotogeradas. Porém, os métodos convencionais de deposição de metal na superfície desses semicondutores apresentam algumas desvantagens, tais como: dificuldade no controle do tamanho e na composição das partículas depositadas, uma vez que, em muitos casos há necessidade de tratamentos térmicos a elevadas temperaturas. É importante ressaltar ainda que, os métodos tradicionais utilizados para a incorporação de nanopartículas podem gerar resíduos nos fotocatalisadores, provindos da solução precursora do metal (MEKASUWANDUMRONG *et al.*, 2019; SINGHAL; KUMAR, 2017; GONÇALVES *et al.*, 2017).

Mekasuwandumrong *et al.* (2019) realizaram a comparação entre fotocatalisadores de TiO_2 com Cu depositado em sua superfície pelo método de pulverização catódica e pelo método de impregnação por via úmida. A eficiência fotocatalítica dos materiais foi avaliada na fotorredução de CO_2 em meio aquoso. Os resultados de atividade fotocatalítica indicaram que os catalisadores pulverizados com Cu apresentaram maior eficiência em relação aos fotocatalisadores impregnados, decorrente da menor taxa de recombinação dos pares de elétrons/buracos fotogerados.

Neste contexto, a técnica de pulverização catódica é um método promissor para a deposição de metais em semicondutores, uma vez que não resulta na geração de resíduos e possibilita o controle do tamanho e da quantidade das partículas depositadas (GONÇALVES *et al.*, 2017; MEKASUWANDUMRONG *et al.*, 2019).

2.5 Pentóxido de Nióbio com óxido de ferro

Considerado o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, o ferro pode ser encontrado em 16 formas diferentes de óxido, hidróxidos ou oxi-hidroxidos. Esses compostos são constituídos por oxigênio e/ou hidróxidos ligados ao ferro no estado bivalente (Fe^{+2}) ou trivalente (Fe^{+3}). (SIVULA; LE FORMAL; GRÄTZEL, 2011; CORNELL E SCHWERTMANN, 2003). Além disso, apresenta baixo custo, boa estabilidade e ampla disponibilidade (ZHANG *et al.*, 2016).

O ferro combinado com outros compostos pode levar a redução do *band gap* do semicondutor, assim como uma melhora na atividade fotocatalítica. Rezende e colaboradores (2012), analisaram catalisadores de niobia impregnados com 2%, 5% e 10% de ferro, sintetizados pelo método de co-precipitação, para a oxidação do corante de azul de metileno.

Os autores observaram que a adição de Fe na estrutura do óxido de nióbio provocou alterações significativas em suas cristalinidades e na atividade fotocatalítica.

Estudos recentes de Sudrajat *et al.* (2019) relataram que fotocatalisadores com heteroestruturas do tipo $\text{Nb}_2\text{O}_5/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresentam maior atividade fotocatalítica sob luz visível para a mineralização de compostos orgânicos em relação ao Nb_2O_5 puro. Essa melhora na atividade fotocatalítica está diretamente relacionada com a redução na recombinação dos pares de elétrons/buracos fotogerados, devido a separação espacial de cargas através da transferência dos elétrons entre os semicondutores $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e o Nb_2O_5 , aumentando o tempo de vida das cargas fotogeradas.

Merajin e colaboradores (2020), avaliaram a influência da adição de ferro no trióxido de tungstênio (WO_3) para a fotorredução de CO_2 . Segundo os autores, os catalisadores com ferro obtiveram maior atividade fotocatalítica para a conversão de CO_2 , devido a adição de ferro promover a redução do *band gap* e da taxa de recombinação de cargas fotogeradas. Já estudos de Chen *et al.* (2020) relataram que semicondutores de TiO_2 com modificados com Fe, sintetizados pelo método aerogel obteve maior eficiência para a fotorredução de CO_2 em comparação ao semicondutor puro.

Além disso, Khalid e colaboradores (2019) relataram que a adição de Fe no semicondutor no TiO_2 pelo método hidrotérmico, promoveu a redução do *band gap* do catalisador de 3,2 eV para 3,1 eV, além de aumentar a sua área superficial, que resultou na melhoria no desempenho fotocatalítico para a conversão de CO_2 em metano. Portanto, verifica-se que o Fe é um material que contribui para o aumento da eficiência fotocatalíticas de semicondutores, sendo um material promissor para ser utilizado como co-catalisador.

2.6 Pentóxido de Nióbio com óxido de cobre

Os materiais de Cobre são característicos por sua abundância, baixo custo e elevada atividade fotocatalítica relacionada com a sua ampla faixa de absorção de energia, propriedades essas que os torna promissores para aplicações como co-catalisadores para promover a modificação na superfície de semicondutores (LIU *et al.*, 2013; SAYED; ZHANG; YU, 2020). Além disso, o cobre tem a característica de capturar elétrons, o qual favorece as reações fotocatalíticas (ADEKOYA *et al.*, 2019). Estudos mostraram que a aplicação desse material em junção com o pentóxido de nióbio promove a melhoria de sua atividade e eficiência catalítica. Nogueira *et al.* (2017) reportaram que a junção do semicondutor óxido de cobre (CuO) com Nb_2O_5 pelo método solvotérmico, resultou no aumento da eficiência de

fotorredução de cromo hexavalente (Cr (VI)). Segundo os autores, essa maior eficiência de redução está relacionada com o aumento da vida útil dos pares de elétrons e buracos fotogerados devido a separação espacial de cargas através da transferência dos elétrons fotogerados na banda de condução do semicondutor CuO para a banda de condução do Nb₂O₅.

Além disso, Nogueira *et al.* (2020a) relataram que a heteroestruturas de CuO/Nb₂O₅ apresentou maior atividade fotocatalítica para a reação de fotorredução de CO₂, em relação ao Nb₂O₅ puro. A maior atividade fotocatalítica da heteroestrutura está relacionada com a separação espacial de cargas, que resultou na redução do tempo de recombinação dos pares de elétrons e buracos fotogerados. Além disso, os autores verificaram que a presença de CuO favoreceu a produção de hidrocarboneto. Segundo os autores, esse aumento na seletividade está relacionado com o aumento da interação do carbono da molécula de CO₂ com o CuO, em vista que, a interação de superfície entre o carbono e o pentóxido de nióbio é baixa.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo principal desse trabalho foi desenvolver fotocatalisadores de Nb_2O_5 modificados com Fe e Cu, visando aumentar a atividade fotocatalítica dos materiais para fotorredução do CO_2 .

3.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito da adição de Fe e Cu por pulverização catódica (*magnetron sputtering (MS)*) na atividade fotocatalítica do semicondutor Nb_2O_5 , sintetizado pelo método dos peróxidos oxidantes sob tratamento hidrotérmico;
- Avaliar a influência da calcinação do semicondutor Nb_2O_5 no processo de fotorredução do CO_2 para o material modificado com Fe;
- Realizar um estudo minucioso das propriedades morfológicas, físicas e eletrônicas dos materiais sintetizados;
- Avaliar a performance fotocatalítica dos catalisadores para a fotorredução de CO_2 , sob irradiação de luz ultravioleta em solução aquosa, utilizando reator em batelada.

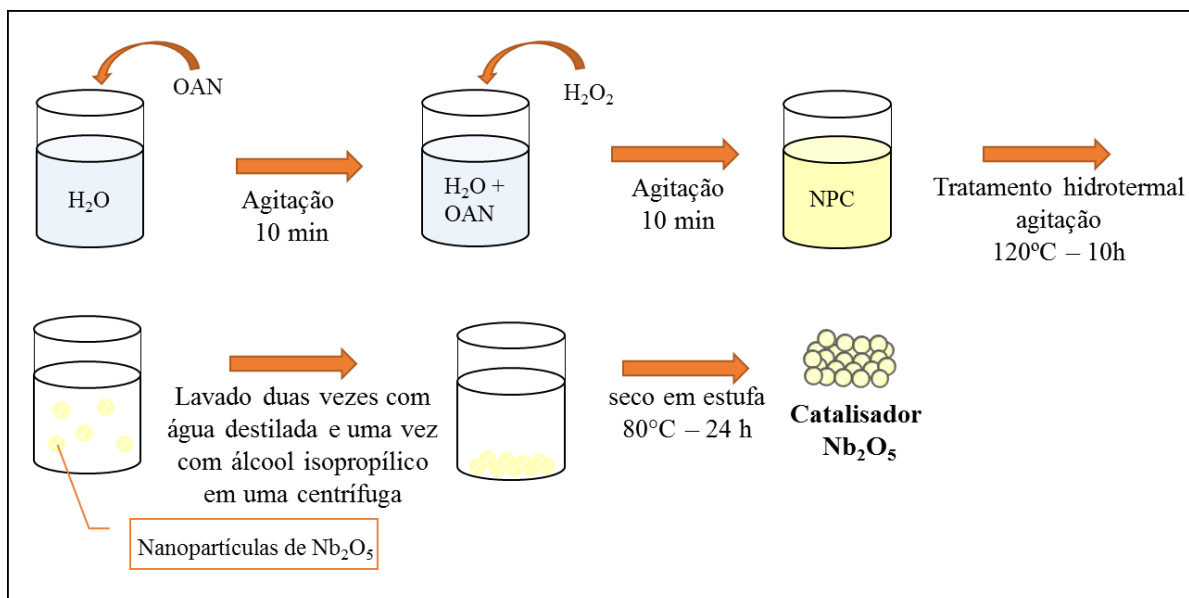
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos fotocatalisadores

4.1.1 Síntese do catalisador Nb_2O_5 puro sem calcinar

Os catalisadores de Nb_2O_5 foram sintetizados através do método peróxido oxidante em solução aquosa, relatado por Leite *et al.* (2006) e Silva *et al.* (2020), com razão molar de peróxido de hidrogênio 10:1, em relação ao Nb, e posterior tratamento hidrotermal para cristalização das amostras. Inicialmente foram dissolvidos 3,32 g do precursor oxalato amoniacal de nióbio (OAN) ($C_6H_4NNbO_{12}$) cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM, Brasil, em 100 mL de água destilada sob agitação constante por 10 minutos. Posteriormente, adicionou-se 7,3 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 -30% v/v) e manteve-se sob agitação por mais 10 minutos. Após a adição de H_2O_2 observou-se a formação de uma solução amarelada indicando a formação do complexo de peróxido de nióbio (CPN) (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). A solução foi mantida por 10 horas a 120 °C em reator hidrotermal com agitação constante para a cristalização do material. Posteriormente o precipitado foi separado em uma centrífuga (Quimis, Rotina 380), lavado com água destilada por duas vezes, e por último, com álcool isopropílico (PA-ACS (Synth)). O sólido formado foi seco em estufa a 80 °C por 24 horas e triturado em almofariz. A Figura 6 contém o esquema ilustrativo simplificado da síntese do pentóxido de nióbio puro pelo método peróxido oxidante com respectivo tratamento hidrotermal. O catalisador de pentóxido de nióbio obtido foi identificado como Nb_2O_5 .

Figura 6 - Esquema ilustrativo da síntese do pentóxido de nióbio pelo método peróxido oxidante com tratamento hidrotérmal.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2 Síntese catalisador Nb_2O_5 calcinado

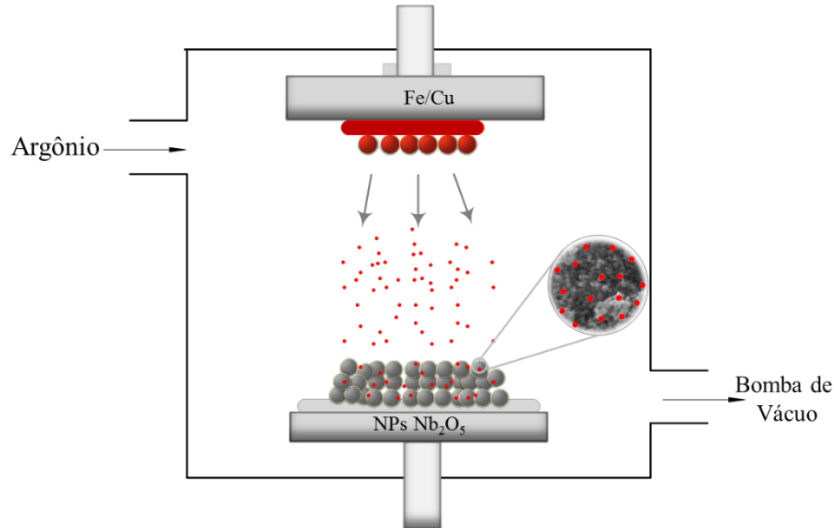
As amostras de Nb_2O_5 calcinadas foram sintetizadas conforme a metodologia mencionada anteriormente. Porém, o material foi submetido a tratamento térmico em um forno mufla à temperatura de 400 °C por 3 horas (rampa 5 °C/min, atmosfera ar). A temperatura de 400 °C foi determinada previamente por análise termogravimétrica (TG), onde observou-se que acima desta temperatura não há perda de massa no material. O fotocatalisador obtido foi identificado como Nb_2O_5 -400, em que o índice -400 representa a temperatura de calcinação do material.

4.1.3 Deposição de Fe no semicondutor Nb_2O_5 pelo método modificado de pulverização catódica

O sistema modificado de pulverização catódica utilizado na síntese dos fotocatalisadores consiste em utilizar um sistema de agitação ressonante mecânico no interior da câmara de pulverização para agitação contínua do material e com isso obter maior uniformidade e uma boa dispersão do elemento alvo. O processo de deposição (Figura 7) consiste na ejeção de átomos e/ou aglomerados de Ferro ou Cobre, do alvo de pulverização,

para a superfície do Nb_2O_5 em pó, o qual é submetido a agitação contínua através do sistema de ressonante mecânico (GONÇALVES et al., 2015).

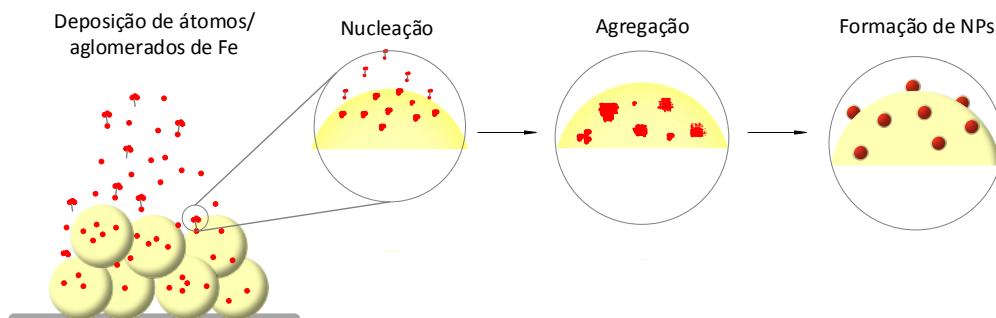
Figura 7 - Representação método de deposição de ferro por pulverização catódica.



Fonte: Adaptado de Gonçalves et al. (2015).

O processo de deposição de átomos por pulverização catódica resulta em um mecanismo de crescimento de nucleação discreta na superfície, com formação de ilhas e posteriormente a formação das nanopartículas metálicas (NPs) na superfície. A agitação contínua do material semicondutor reduz a taxa de nucleação, reduzindo o crescimento de ilhas próximas umas às outras, pois os átomos são depositados em diferentes regiões da superfície, resultando em maior uniformidade de deposição (GONÇALVES et al., 2015). A Figura 8 contém o esquema ilustrativo do mecanismo de deposição de nanopartículas metálica na superfície de catalisadores em pó.

Figura 8 - Mecanismo de deposição de nanopartículas de ferro/cobre na superfície do semicondutor Nb_2O_5 em pó.



Fonte: Adaptado de Gonçalves et al. (2015).

Assim, para a síntese do Nb₂O₅/Fe foi utilizado um sistema modificado de pulverização catódica utilizando o equipamento Intercovamex H₂. Inicialmente, inseriu-se 200 mg do material Nb₂O₅ puro ou Nb₂O₅-400, previamente sintetizados, na câmara de pulverização, a qual foi submetida ao vácuo para a retirada de impurezas atmosféricas e para que o ambiente de deposição contenha apenas argônio durante o processo. É importante ressaltar que, para a deposição de Fe os parâmetros de pulverização foram mantidos a 150 W sob pressão de trabalho de 0,048 torr de argônio (99,99%). Além disso, utilizou-se uma fonte de rádio frequência (RF), com frequência de vibração do agitador entre 60 Hz e 100 Hz por geração arbitrária de ondas, distância de 40 mm entre o alvo e o agitador e tempo de pulverização de 20 minutos. Os catalisadores obtidos foram identificados como Nb₂O₅/Fe e Nb₂O₅-400/Fe, no qual o índice -400/Fe representa o catalisador de ferro com o Nb₂O₅ calcinado. O catalisador após a reação de fotorredução de CO₂ foi identificado com o índice R (Nb₂O₅/Fe-R e Nb₂O₅-400/Fe-R).

4.1.4 *Deposição de Cu no semicondutor Nb₂O₅ pelo método modificado de pulverização catódica*

A síntese do Nb₂O₅/Cu seguiu o mesmo procedimento adotado para o Fe. Inicialmente, inseriu-se 200 mg do catalisador Nb₂O₅ puro, previamente sintetizado, na câmara de pulverização, a qual foi submetida ao vácuo para a retirada das impurezas atmosféricas, para que o ambiente de deposição contenha apenas argônio durante o processo. Os parâmetros de pulverização foram mantidos a 100 W sob pressão de trabalho de 0,028 torr de argônio (99,99%), com fonte de corrente contínua (DC) e frequência de vibração do agitador entre 60 Hz e 100 Hz por geração arbitrária de ondas, distância de 40 mm entre o alvo e o agitador e tempo de pulverização de 20 minutos. O fotocatalisador obtido foi identificado como Nb₂O₅/Cu. O catalisador após a reação de fotorredução de CO₂ foi identificado com o índice R (Nb₂O₅/Cu-R). É importante ressaltar que, estudos prévios com os catalisadores de Fe suportados em Nb₂O₅ tratados termicamente a 400 °C, mostraram que a presença de grupos superficiais é fundamental para o aumento na atividade fotocatalítica. Assim, optou-se por adicionar o Cu no material Nb₂O₅ sem nenhum tratamento térmico, visando preservar os grupos oxigenados superficiais do óxido de nióbio.

4.2 Caracterização dos catalisadores

4.2.1 *Análise Termogravimétrica (TG/DTG)*

A análise termogravimétrica do Nb₂O₅ foi realizada para determinar a temperatura de calcinação do material, visando a remoção de possíveis resíduos de síntese, porém sem alterar a sua estrutura. Para isto, foi utilizado um equipamento TGA Q500 com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de ar sintético (60 ml.min⁻¹) e nitrogênio (40 ml.min⁻¹) no intervalo de temperatura de 25 °C a 900 °C utilizando porta amostra de alumínio com 10 mg de amostra.

4.2.2 *Difratometria de raios X (DRX)*

Os difratogramas de raios X para determinar as fases cristalinas formadas foram obtidos utilizando um difratômetro de raios X da Rikagu D/ Max 200, com parâmetros de operação de 40 kV e 150 mA. A fonte de radiação utilizada foi CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) para um intervalo em 2θ de 10° à 80° com taxa de varredura de 0,02°min⁻¹. Para determinar o tamanho médio dos cristalitos foi utilizada a Equação de Scherrer (Equação 11) (CULLITY; STOCK, 2014).

O cálculo da largura à meia altura (largura total da metade máxima – FWHM) de cada amostra foi realizado utilizando como referência o pico mais intenso, sendo esse pico referente em todas amostras a $2\theta = 22,7^\circ$, relativo ao plano cristalográfico (001).

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (11)$$

θ = ângulo de Bragg;

K = constante de proporcionalidade, assumida como sendo esférica (0,90);

λ = comprimento de onda da radiação (CuK $\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$);

β = largura à meia altura corrigida do pico de maior intensidade (FWHM).

A correção instrumental da largura a meia altura do pico de maior intensidade da amostra foi realizada através da Equação 12, onde utilizou-se como padrão uma amostra de silício policristalino.

$$\beta = \sqrt{\beta_{amostra}^2 + \beta_{padrão}^2} \quad (12)$$

Em que $\beta_{amostra}$ é a largura à meia altura do pico de maior intensidade da amostra e $\beta_{padrão}$ é a largura à meia altura do pico de maior intensidade da amostra padrão, em radianos (DE OLIVEIRA, 2016)

4.2.3 *Espectroscopia de Espalhamento Raman*

A espectroscopia de espalhamento Raman foi utilizada para obter informações sobre as propriedades estruturais dos materiais. Os espectros de espalhamento Raman das amostras foram medidos em temperatura ambiente usando um micro-espectrômetro LabRAM (Horiba Jobin-Yvon) equipado com microscópio Olympus TM BX41 com laser de He-Ne ($\lambda=633$ nm e 5,9 mW).

4.2.4 *Microscopia eletrônica por varredura (MEV) e Microscopia eletrônica por transmissão (TEM) e Microscopia eletrônica por transmissão de alta resolução (HRTEM)*

Os aspectos morfológicos dos materiais como tamanho, forma e distribuição do tamanho das partículas são fatores que podem influenciar de maneira significativa a atividade fotocatalítica. Assim, a análise morfológica dos materiais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica por transmissão e por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Além disso, utilizou-se a análise de espectroscopia de energia dispersa por raios X (EDS) para realizar o mapeamento dos elementos das amostras. As micrografias das amostras foram obtidas utilizando o equipamento MEV FEG modelo FEI Magellan 400L, equipado com sistema de espectroscopia de energia dispersa por raios X.

A microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foi realizada em um equipamento FEI modelo Tecnai G2 F20. Para esta análise, as amostras foram previamente dispersas em isopropanol e submetidas a ultrassom para a dispersão das partículas no solvente. Em seguida o material foi depositado sobre um filme ultrafino de carbono amorfo sustentando em tela de cobre de 400 mesh.

4.2.5 Espectroscopia óptica na região do ultravioleta e do visível (DRS)

As propriedades ópticas dos materiais foram analisadas por espectroscopia óptica na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis). Os espectros ópticos na região Uv-Vis possibilita calcular a energia da região de banda proibida (*band gap*), bem como a extensão do espectro de absorção de luz pelo semicondutor. Assim, os espectros Uv-Vis das amostras foram obtidos na temperatura ambiente, no comprimento de onda entre 200 a 800 nm em espectrofotômetro Varian Cary UV-Vis (5G). As energias de *band gap* dos materiais foram determinadas através do método proposto por Wood e Tauc (WOOD; TAUC, 1972). É importante ressaltar que, a literatura reporta que o Nb₂O₅ exibe transições eletrônicas indiretas entre as bandas do semicondutor, a qual foi utilizada para os cálculos de *band gap* do material (DE OLIVEIRA, 2020; SILVA *et al.*, 2020). Esse modelo consiste em plotar $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$, e determinar o intercepto da linha tangente no eixo x, onde α é o coeficiente de absorção, h a constante de Planck e ν a frequência da luz (FERRAZ *et al.*, 2019).

4.2.6 Adsorção/Dessorção de nitrogênio

A técnica de fisissorção de nitrogênio foi utilizada para avaliar a área superficial específica, o volume total e o diâmetro dos poros das amostras. A caracterização foi realizada no equipamento Micromeritics (ASAP 2020) a temperatura de 77 K. A área superficial específica foi calculada através do método *Brunauer-Emmett-Teller* (BET). Através da classificação do tipo de isoterma das amostras, verificou-se que as amostras apresentam estrutura mesoporosa, portanto, o volume total e o diâmetro dos poros foram calculados através do método *Barret, Joyner e Halenda* (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

4.2.7 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy*) foi utilizada para verificar a presença de grupos superficiais nos materiais. A caracterização foi realizada em espectrofotômetro Bruker (EQUINOX 55) equipado com reflectância difusa. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras.

4.2.8 *Espectroscopia de fotoluminescência (FL)*

A taxa de recombinação dos pares de elétrons-buracos foto gerados influencia de maneira significativa a eficiência fotocatalítica do material. A técnica de espectroscopia de fotoluminescência foi utilizada para analisar a taxa de recombinação de cargas dos fotocatalisadores. A caracterização foi realizada a temperatura ambiente em um espectrofluorímetro Shimadzu (RF-5301PC), com comprimento de excitação em 360 nm, fenda de excitação de 5 nm e fenda de emissão em 10 nm. A faixa de emissão utilizada foi de 250-800 nm com filtro L-42.

4.2.9 *Espectrometria de absorção atômica com chama (EAAC)*

A técnica de espectrometria de absorção atômica com chama foi realizada para determinar o teor de Cu presente nas amostras. As análises foram feitas no equipamento PerkinElmer (PinAAcle 900T) utilizando a chama com comprimento de onda de 324,75 nm para o Cu, composta por ar sintético (10 mL) e acetileno (2,5 mL).

4.2.10 *Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)*

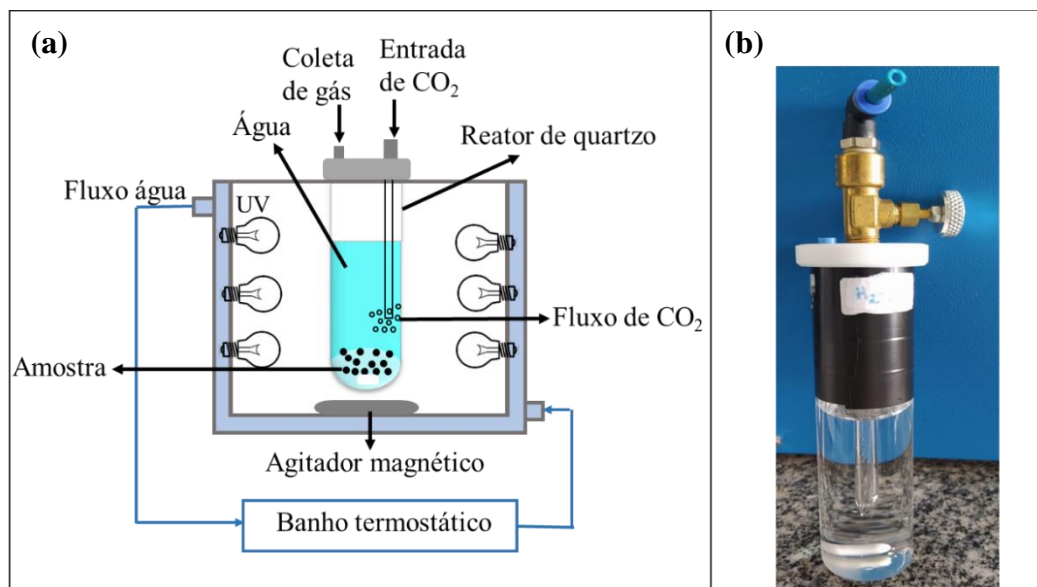
A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) foi empregada para investigar as propriedades superficiais dos materiais usando um espectrômetro Scienta-Omicron ESCA+ e um analisador hemisférico de alto desempenho (esfera EAC-2000) equipado com um monocromador e uma fonte de radiação Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV). O efeito da carga superficial foi suprimido usando um canhão de inundação de elétrons de baixa energia. A análise dos dados foi realizada no software CasaXPS (Casa software Ltd) e todos os espectros obtidos foram calibrados utilizando o pico de fotoemissão, correspondente a energia de ligação 284,8 eV, referente ao carbono adventício e ao carbono em ligação C-C.

4.3 Testes fotocatalíticos

A performance fotocatalítica dos materiais foi avaliada através das reações de fotorredução de CO₂ em um reator em batelada de quartzo, com volume útil de 150 mL e

iluminado com 6 lâmpadas ultravioleta (15 W- UVC), conforme esquematizado na Figura 9 (a-b). A temperatura interna do reator foi mantida a 15°C por um banho de circulação.

Figura 9 - (a) Esquema ilustrativo do fotoreator utilizado para ensaios fotocatalíticos (b) imagem do reator.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O fotocatalisador (100 mg) foi introduzido no reator com 100 mL de água destilada em temperatura ambiente. Com o intuito de saturar o reator e remover o oxigênio solúvel, borbulhou-se CO_2 de alta pureza na solução, com fluxo constante, por 10 minutos. A produção de CO e CH_4 foi monitorada a cada hora, durante 6 horas. Os gases foram analisados em um cromatógrafo a gás (Thermo CP-3800) equipado com um detector de ionização de chama (DIF) e um detector de condutividade térmica (DCT) com uma coluna empacotada HayeSep N (0,5 m x 1,8'') e uma coluna peneira molecular 13X (1,5 m x 1,8''). Ao final da reação, os produtos formados na fase líquida foram quantificados a temperatura de 25°C através da técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) Ascend™ 600 Bruker (1H, 600 MHz). Para as análises, 540 μL da amostra líquida foram misturados com 60 μL de solução de água deuterada contendo como padrão interno dimetilsulfóxido 5 mM e referência TSPd4 0,21 mM.

4.3.1 Seletividade e número de elétrons total

A seletividade dos produtos formados na reação de fotorredução de CO_2 foi calculada utilizando os números de elétrons envolvidos na reação de acordo com as equações 13-19, para

os produtos CO , CH_4 , CH_3OH , CH_3COCH_3 , CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ e HCOO^- , respectivamente, em que n representa o número de elétrons por grama de catalisador por mol de CO_2 para a produção de cada composto indicado. Os coeficientes que multiplicam as taxas de produção foram estimados de acordo com o número de elétrons transferidos nas reações (Equação 20-26) (NOGUEIRA *et al.*, 2020a).

$$\% \text{CO} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} + n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3} + n_{\text{HCOO}^-}} \quad (13)$$

$$\% \text{CH}_4 = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} + n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3} + n_{\text{HCOO}^-}} \quad (14)$$

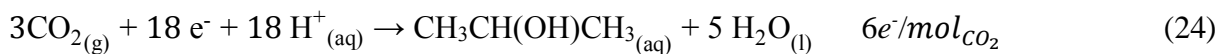
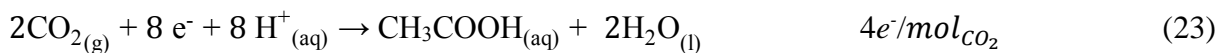
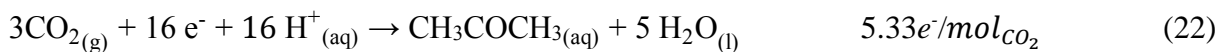
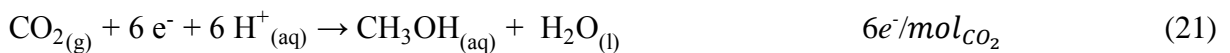
$$\% \text{CH}_3\text{OH} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} + n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3} + n_{\text{HCOO}^-}} \quad (15)$$

$$\% \text{CH}_3\text{COCH}_3 = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} + n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3} + n_{\text{HCOO}^-}} \quad (16)$$

$$\% \text{CH}_3\text{COOH} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} + n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3} + n_{\text{HCOO}^-}} \quad (17)$$

$$\% \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 = \frac{n_{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} + n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3} + n_{\text{HCOO}^-}} \quad (18)$$

$$\% \text{HCOO}^- = \frac{n_{\text{HCOO}^-}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} + n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3} + n_{\text{HCOO}^-}} \quad (19)$$





O número de elétrons total envolvidos na reação de fotorredução de CO_2 foi calculado através da Equação 27, em que n representa o número de micromoles de CO , CH_4 , CH_3OH , CH_3COCH_3 , CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ e HCOO^- , por grama de material para cada mol de CO_2 (LI *et al.*, 2018).

$$n_{e^-} = (2 \times n_{\text{CO}}) + (8 \times n_{\text{CH}_4}) + (6 \times n_{\text{CH}_3\text{OH}}) + (6 \times n_{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3}) + (5.33 \times n_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}) + \\ (4 \times n_{\text{CH}_3\text{COOH}}) + (2 \times n_{\text{HCOO}^-}) \quad (27)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterizações dos catalisadores

A Figura 10 contém a imagem do material Nb_2O_5 puro. Pode-se observar que os catalisadores apresentaram coloração amarelada, a qual pode ser explicada pela interação entre o Nb_2O_5 com o peróxido de hidrogênio, em que promove a mudança da cor do material de branco para amarelo (SILVA *et al.*, 2020).

Figura 10 – Imagem do material Nb_2O_5 puro.



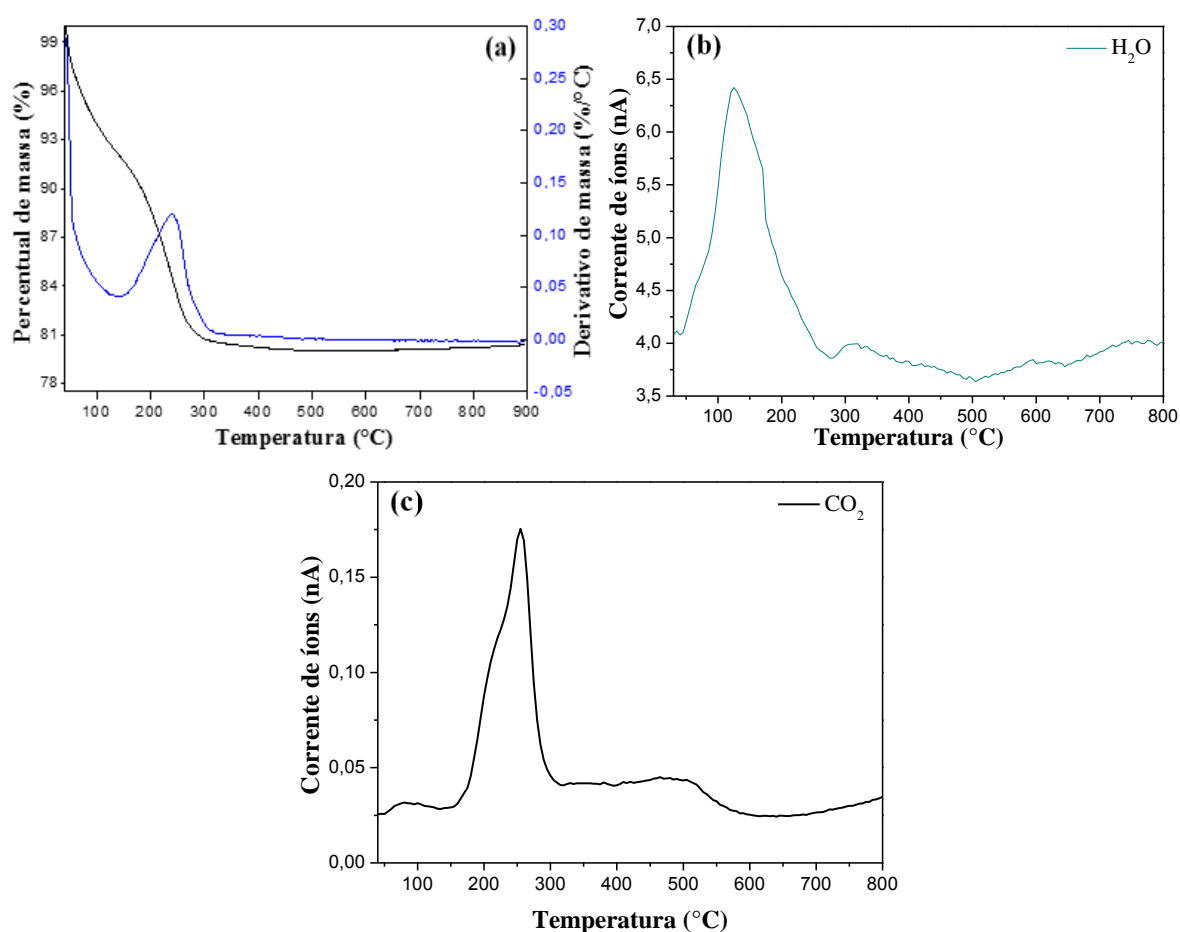
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.1 Análise Termogravimétrica Acoplada a Espectrometria de Massas (TG-MS) do Nb_2O_5

A análise termogravimétrica acoplada a espectrometria de massas do pentóxido de nióbio puro foi realizada para verificar a estabilidade térmica do material, a presença de água fisissorvida e de possíveis resíduos orgânicos provenientes dos reagentes utilizados na síntese. Através desta técnica determinou-se também a temperatura de calcinação do material, a fim de avaliar a influência da calcinação na atividade fotocatalítica do mesmo para a fotorredução do CO_2 . O termograma do Nb_2O_5 sintetizado pelo método dos peróxidos de hidrogênio está ilustrado na Figura 11a. Observa-se que há uma perda de aproximadamente 16% de massa nas temperaturas entre 30 e 250 °C. De acordo com a Figura 11b a perda de massa nessa região é referente a moléculas de H_2O ($m/z = 18$) fisissorvida ou estrutural. Além disso, observa-se que, entre 250 e 350 °C há uma pequena perda de massa de aproximadamente 4% atribuída a decomposição de compostos orgânicos residuais provenientes da síntese do material, como verifica-se pelo sinal massa/carga (Figura 11c) nessa região atribuído ao CO_2 ($m/z 44$).

Após essa temperatura o material permanece estável, sem perda considerável de massa. Portanto, a temperatura de calcinação para a síntese da amostra de Nb₂O₅-400 foi de 400 °C, uma vez que, nesta temperatura há total remoção de água adsorvida e moléculas orgânicas residuais provindas do precursor. É importante ressaltar também que, nesta temperatura há perdas de grupos oxigenados, tais como: grupos peróxidos, peroxos e hidroxilas, de acordo com a literatura esses grupos podem influenciar diretamente a atividade fotocatalítica do material frente a reação de fotorredução de CO₂ (DA SILVA *et al.*, 2017).

Figura 11 - Análise termogravimétrica (TG-DTG) da amostra de Nb₂O₅.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.2 Difractometria de Raios X (DRX)

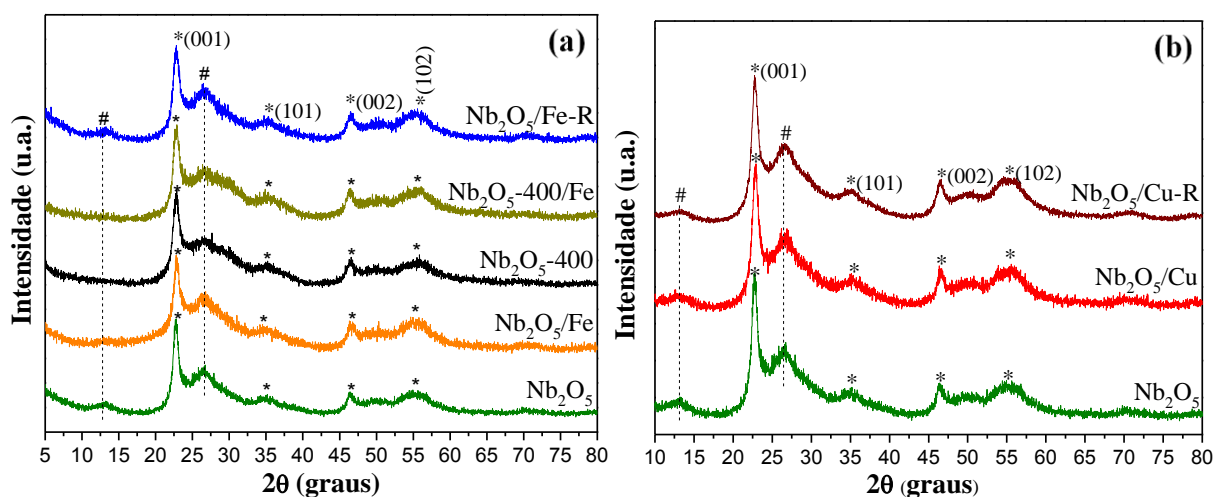
Os difratogramas de Raios X (Figura 12 a-b) foram realizados para avaliar as fases cristalinas dos materiais. Nota-se que, em todos os materiais há picos em $2\theta = 22,7^\circ$, $35,0^\circ$, $46,4^\circ$ e $55,3^\circ$, característicos dos planos cristalográficos (001), (101), (002) e (102), respectivamente, referente a fase pseudo-hexagonal do Nb₂O₅, segundo a base de dados

crystallográficos JCPDS, no. 28-0317. Já os picos em $2\theta = 13^\circ$ e 26° são atribuídos ao pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). Nas Figuras 12a e 12b observa-se também que após a reação de fotorredução CO_2 não há mudanças nas estruturas do $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Fe-R}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cu-R}$ em relação aos catalisadores antes da reação.

No entanto, após a calcinação a 400°C os picos referentes ao $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ desapareceram nas amostras $\text{Nb}_2\text{O}_5-400$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5-400/\text{Fe}$, corroborando os dados de TG-MS, que indicam que a remoção de água ocorre em temperaturas a partir de 100°C . Além disso observou-se que a deposição de ferro ou cobre não alterou a estrutura do Nb_2O_5 . É importante ressaltar ainda que, não foram identificados picos referentes as espécies de Fe ou Cu, devido ao baixo teor desses elementos presente nos materiais, quantificado por EAAC.

O tamanho médio dos cristalitos estimado pela Equação de Scherrer foi de aproximadamente 7 nm para todos os materiais. É importante destacar que os materiais modificados com Fe ou Cu não apresentaram picos referentes a esses elementos, portanto, os tamanhos médios dos cristalitos dessas amostras foram calculados utilizando o pico de maior intensidade (001) da amostra, referente ao Nb_2O_5 .

Figura 12 - Difratoogramas de raios X dos fotocatalisadores (a) Nb_2O_5 , $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Fe}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Fe-R}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5-400$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5-400/\text{Fe}$ e (b) Nb_2O_5 , $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cu}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cu-R}$. Onde * representa a fase pseudohexagonal Nb_2O_5 e # o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{nH}_2\text{O}$.

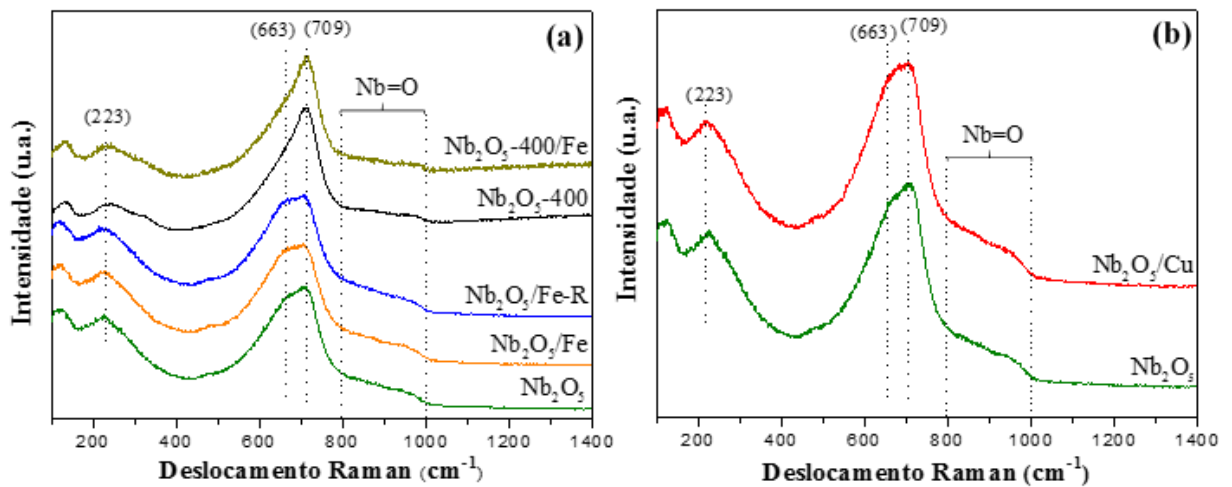


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A análise de espectroscopia de espalhamento Raman (Figura 13 a-b) foi realizada para obter informações a respeito das propriedades estruturais dos materiais sintetizados. Observa-se em todos os materiais, com exceção dos materiais calcinados ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400/Fe}$) uma banda em 663 cm^{-1} característica do pentóxido de nióbio hidratado com estrutura amorfa ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), banda esta atribuída a vibrações assimétricas do tipo alongamento, do poliedro Nb-O, referente as estruturas distorcidas do NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 . Além disso, observou-se também um modo vibracional Raman intenso em 709 cm^{-1} , mesmo antes do tratamento térmico, para todos os materiais característico da fase pseudo-hexagonal (TT- Nb_2O_5), o qual está em plena concordância com a literatura (DE MORAES *et al.*, 2018; JEHNG; WACHS, 1991; LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). É importante ressaltar que, após a calcinação há um aumento significativo na banda em 709 cm^{-1} para os materiais $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400/Fe}$ referente a fase pseudo-hexagonal. Este comportamento era esperado, uma vez que os dados termogravimétricos mostram que a $400\text{ }^\circ\text{C}$ há uma redução significativa no teor de água presente nos materiais. Já a banda em 223 cm^{-1} é atribuída ao modo de flexão Nb-O-Nb associados ao modo de estiramento simétrico. Nota-se também um ombro entre $800 - 1000\text{ cm}^{-1}$ referentes aos grupos superficiais Nb=O (BRAYNER; BOZON-VERDURAZ, 2003; LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). Porém, para as amostras calcinadas há uma redução significativa na intensidade do ombro localizado nesta região ($800 - 1000\text{ cm}^{-1}$), indicando que o tratamento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ promove a remoção parcial destes grupos superficiais (DA SILVA *et al.*, 2019). É importante ressaltar que, estes resultados corroboram as análises de difração de raios X, onde a deposição de ferro ou cobre na superfície do pentóxido de nióbio não promoveu alterações em sua estrutura. Além disso, observa-se que após a reação de fotorredução de CO_2 também não há alteração na estrutura do material $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{/Fe-R}$.

Figura 13 – Espectro de Espalhamento Raman dos materiais (a) Nb_2O_5 , $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Fe}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Fe-R}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5-400$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5-400/\text{Fe}$ e (b) Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cu}$.

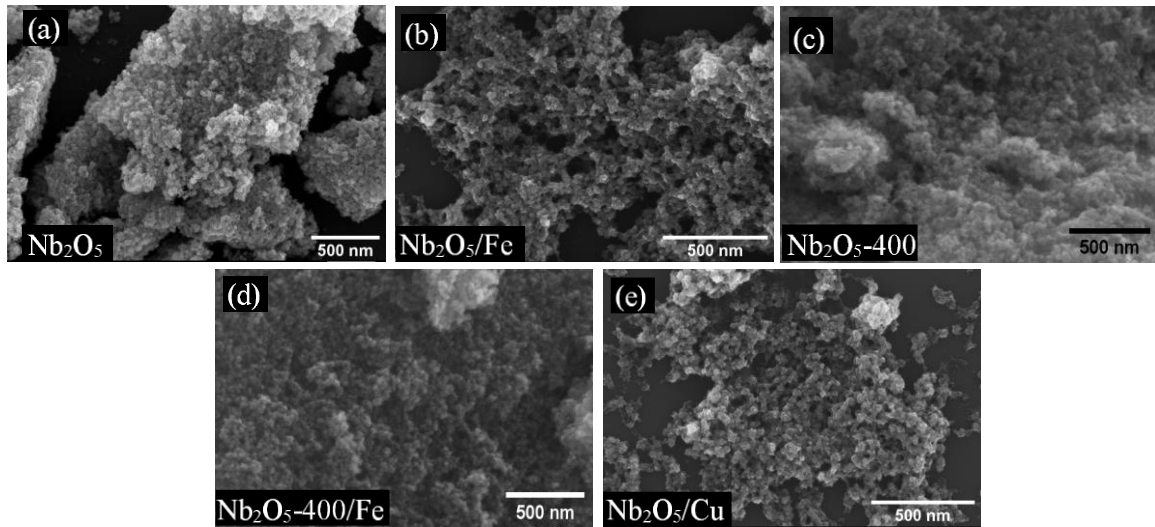


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

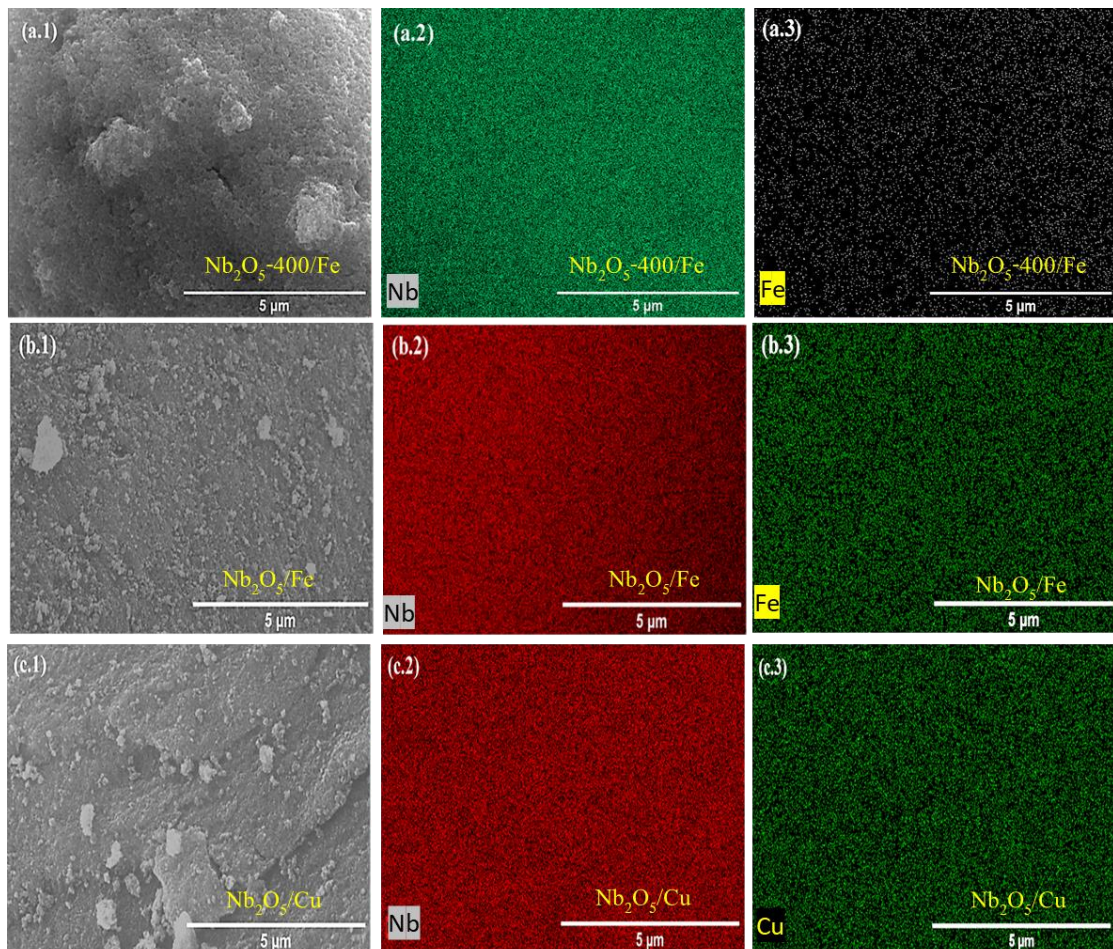
As análises de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foram realizadas para avaliar a morfologia e estrutura dos fotocatalisadores. A Figura 14 (a-e) contém as imagens de MEV, indicando que a deposição de Fe e de Cu não alterou significativamente a morfologia dos materiais, onde pode-se observar grãos esféricos irregulares, conforme descrito na literatura para o pentóxido de nióbio (LEITE *et al.*, 2006; LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). Além disso, pode-se observar pelas imagens de mapeamento uma boa dispersão dos elementos Fe e Cu depositados por *magnetron sputtering* (Figura 15 a-c).

Figura 14 – Micrografias dos catalisadores (a) Nb_2O_5 , (b) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Fe}$, (c) $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400}$, (d) $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400}/\text{Fe}$ e (e) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cu}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

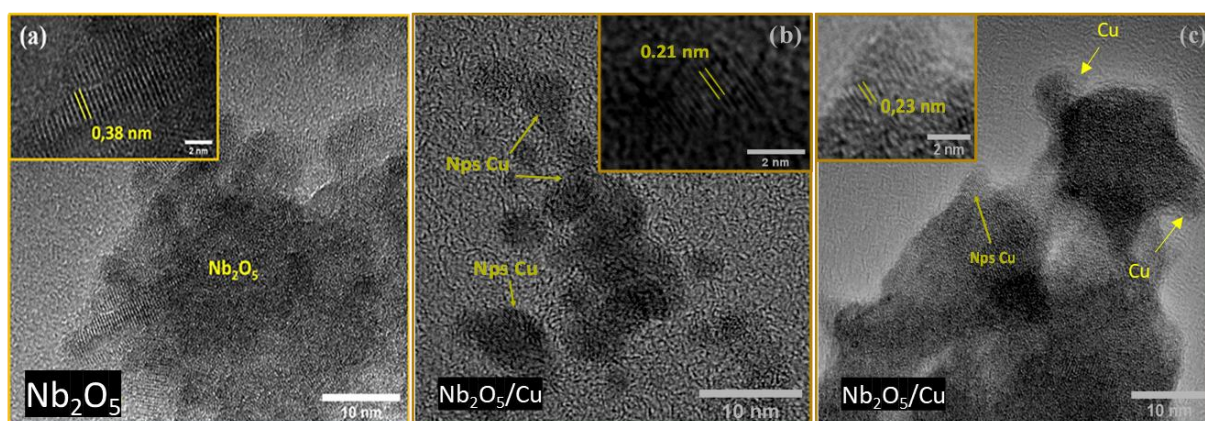
Figura 15 - Mapeamento dos catalisadores (a) $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400}/\text{Fe}$, (b) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Fe}$ e (c) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cu}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As imagens de TEM e HRTEM das amostras Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cu}$ são apresentadas na Figuras 16. É possível observar que o semicondutor Nb_2O_5 é constituído por uma estrutura amorfa, característica do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, e por uma estrutura cristalina com espaçamento interplanar de 0,38 nm, referente ao plano cristalográfico (001), característico do Nb_2O_5 (Fig. 16a). O material apresenta estado intermediário de cristalização com a presença de regiões com estrutura amorfa, pois o tratamento hidrotérmico na temperatura de 120 °C não tem energia o suficiente para a completa cristalização dos sólidos (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). No material $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cu}$ foi possível observar a presença de nanopartículas de Cu na superfície do Nb_2O_5 , com espaçamento interplanar de 0,21 nm e 0,23 nm, atribuídos aos planos cristalográficos (111) do Cu metálico e (111) do óxido de cobre (CuO), respectivamente (Figura 16b e 16c) (DUAN; FENG; CHEN, 2020; NOGUEIRA *et al.*, 2017; YENDRAPATI TARAKA *et al.*, 2019).

Figura 16- Imagem de TEM e HRTEM dos catalisadores (a) Nb_2O_5 e (b-c) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cu}$.



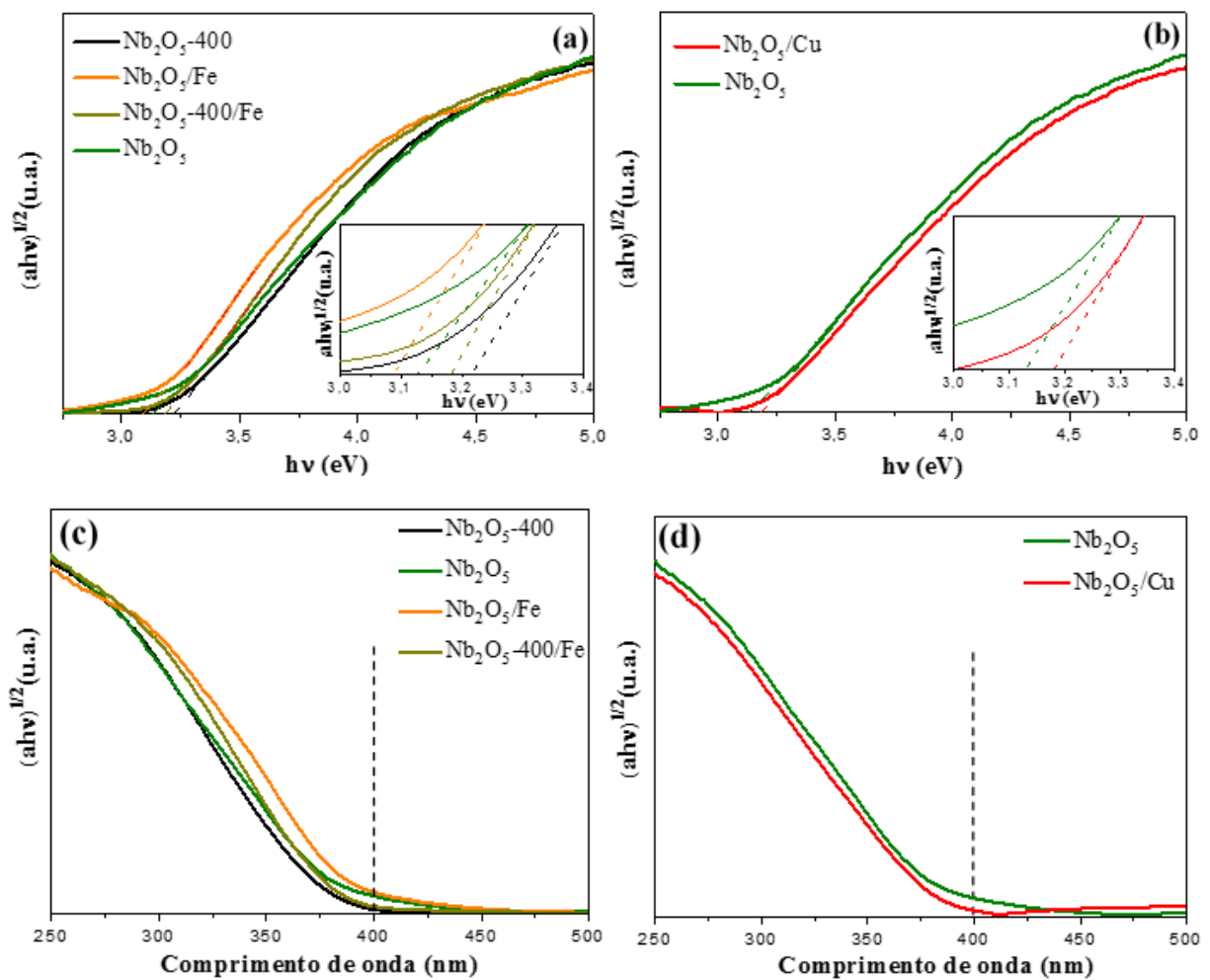
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.5 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

A propriedade óptica dos fotocatalisadores foi determinada através da espectroscopia de reflectância difusa UV-vis. A energia da região proibida ou *band gap* (E_g) dos materiais sintetizados foram calculados por meio da extrapolação linear da região de absorção dos espectros de Uv-Vis (Figura 17 a-b e Tabela 1), de acordo com o modelo proposto por Wood e Tauc (WOOD; TAUC, 1972) com transição indireta entre as bandas do semicondutor. Pode-se observar na Tabela 1 que os valores de E_g dos materiais estão próximos de 3,1 eV, de acordo com os valores apresentados na literatura para o Nb_2O_5 (NOGUEIRA *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2019). Além disso, observa-se que não há variações significativas na E_g com a deposição

Fe ou Cu e com o tratamento térmico. Esses resultados indicam que não há modificação na organização e distribuição dos níveis de energias localizados na região de banda proibida (*banda de gap*) dos materiais sintetizados. Conforme Figura 17 c-d, pode-se observar que as amostras apresentaram absorção de energia na região do comprimento de onda do ultravioleta, o qual corrobora com os resultados de *band gap* das amostras.

Figura 17- Espectro de Uv-vis das amostras (a) Nb₂O₅, Nb₂O₅/Fe, Nb₂O₅-400, Nb₂O₅-400/Fe e (b) Nb₂O₅/Cu; Espectro de Uv-vis por comprimento de ondas das amostras (c) Nb₂O₅, Nb₂O₅/Fe, Nb₂O₅-400, Nb₂O₅-400/Fe e (d) Nb₂O₅/Cu.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 1 - Energia de *band gap* das amostras.

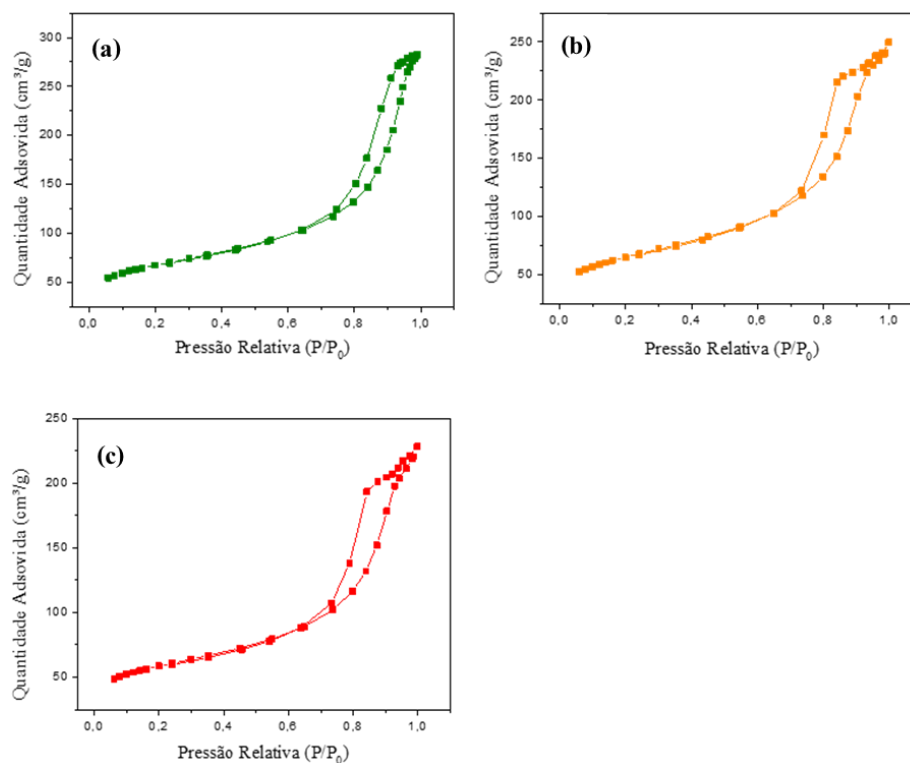
Amostra	E_g (eV)
Nb ₂ O ₅	3,1
Nb ₂ O ₅ -400	3,2
Nb ₂ O ₅ /Fe	3,1
Nb ₂ O ₅ -400/Fe	3,2
Nb ₂ O ₅ /Cu	3,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.6 Fisissorção de nitrogênio

A Figura 18 (a-e) mostra as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os catalisadores sintetizados. As amostras apresentaram características de materiais mesoporosos, com isotermas do tipo IV e ciclo de histerese do tipo H3 de acordo com IUPAC (1982) (SING, 1982).

Figura 18- Isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores (a) Nb₂O₅, (b) Nb₂O₅/Fe, e (c) Nb₂O₅/Cu.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A área superficial específica obtida pelo método BET, o volume total de poros e o tamanho médio dos poros das amostras, obtidos pelo método BJH, encontram-se na Tabela 2. O catalisador Nb₂O₅ sintetizado pelo método hidrotérmico apresentou elevada área superficial específica (234 m²/g), com valores superiores aos relatados na literatura para este material (BRASILEIRO *et al.*, 2020; RUÍZ; PÁEZ E JOYA, 2018; NOGUEIRA *et al.*, 2017). Em relação aos catalisadores modificados com metal, pode-se observar que a deposição de ferro e cobre na superfície do pentóxido de nióbio promoveu uma pequena redução na área superficial específica, no volume total e no tamanho dos poros das amostras, devido a deposição das nanopartículas nos poros do material. O mesmo comportamento foi relatado por Nguye e Wu (2008a), em que a deposição de 0,5% em massa de Fe e de Cu no catalisador TiO₂-SiO₂ resultou na redução da área superficial específica.

É importante ressaltar que, a pequena redução na área superficial específica observada é devido ao método de deposição utilizado neste trabalho (método de pulverização catódica), o qual permite a deposição de partículas em escala nanométricas livres de impurezas, uma vez que são utilizados alvos com elevada pureza (99,99%) para a ejeção dos átomos, bem como uma boa dispersão dos elementos na superfície do Nb₂O₅. Essa pequena redução na área superficial específica em relação ao semicondutor mássico é fundamental, uma vez que a eficiência fotocatalítica do processo está relacionada diretamente com a quantidade de sítios ativos presentes para a reação redox. A presença de sítios ativos interfere diretamente na quantidade de moléculas de CO₂ e H₂O adsorvidas e na transferência de cargas fotogeradas. (FENG *et al.*, 2017; NOGUEIRA *et al.*, 2020b).

Tabela 2- Área superficial específica, volume total de poros e o tamanho médio dos poros das amostras.

Amostras	Área superficial específica (m²/g)	Volume total (cm³/g)	Tamanho dos poros (Å)
Nb ₂ O ₅	234	0,4	106
Nb ₂ O ₅ -Fe	226	0,36	91
Nb ₂ O ₅ /Cu	204	0,32	100

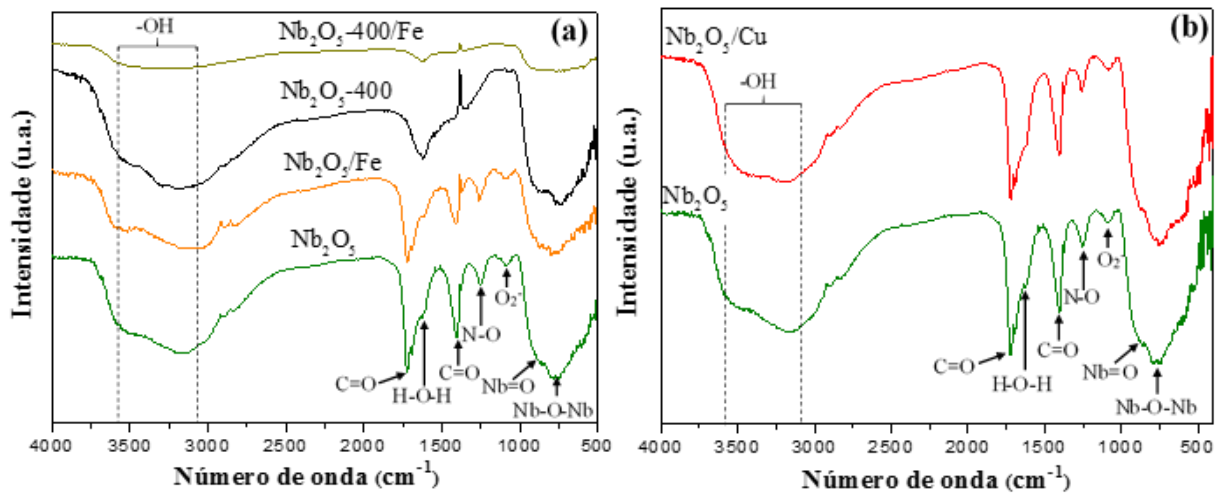
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.7 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR (Figura 19 a-b) foi realizada nos fotocatalisadores sintetizados, com o intuito de analisar os grupos superficiais. Os espectros dos fotocatalisadores apresentaram picos característicos em 760, 865, 1080, 1250, 1400, 1600, 1720, 3170 e 3560 cm^{-1} . Os picos em 760 e 865 cm^{-1} são atribuídos ao modo de vibração de estiramento Nb-O-Nb e às ligações dos grupos superficiais Nb=O, respectivamente, (QU *et al.*, 2020; YUE *et al.*, 2015). Já as bandas em 3560 e 3170 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação O-H referente as moléculas de água adsorvida e ao estiramento das hidroxilas ligadas ao nióbio, Nb-OH, respectivamente (DA SILVA *et al.*, 2017). É importante destacar que a adição de Fe na superfície do Nb₂O₅ promoveu uma redução na intensidade dos picos referentes aos grupos hidroxilas da superfície, a qual pode ser explicada pela interação do Fe com estes grupos (LACERDA *et al.*, 2020).

Além disso, a banda em 1080 cm^{-1} em ambos os materiais é característica da presença de grupos superóxidos (O_2^-), relacionada com a vibração O-O (ZIOLEK *et al.*, 2015). Já a banda em 1600 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração da ligação H-O-H da molécula de água adsorvida e a banda em 1250 cm^{-1} é referente a vibração da ligação N-O, proveniente de resíduos do precursor oxalato amoniacal de nióbio (CARVALHO *et al.*, 2017; RISTIĆ; POPOVIĆ; MUSIĆ, 2004). Além disso, as bandas em 1720 e 1400 cm^{-1} são referentes aos grupos carboxilas (C=O) presentes na superfície, provenientes de compostos orgânicos residuais presentes no precursor (DA SILVA *et al.*, 2019; LEITE *et al.*, 2006). É importante ressaltar que, as amostras submetidas a calcinação não apresentaram picos referentes aos radicais superóxidos e a resíduos orgânicos provenientes do precursor oxalato amoniacal de nióbio, o qual corrobora o resultado de termogravimetria, onde observa-se que a 400 °C não há mais a presença destes compostos.

Figura 19 - Espectros FTIR das amostras (a) Nb₂O₅, Nb₂O₅/Fe, Nb₂O₅-400, Nb₂O₅-400/Fe e (b) Nb₂O₅/Cu.



Fonte: Elaborado pelo autor.

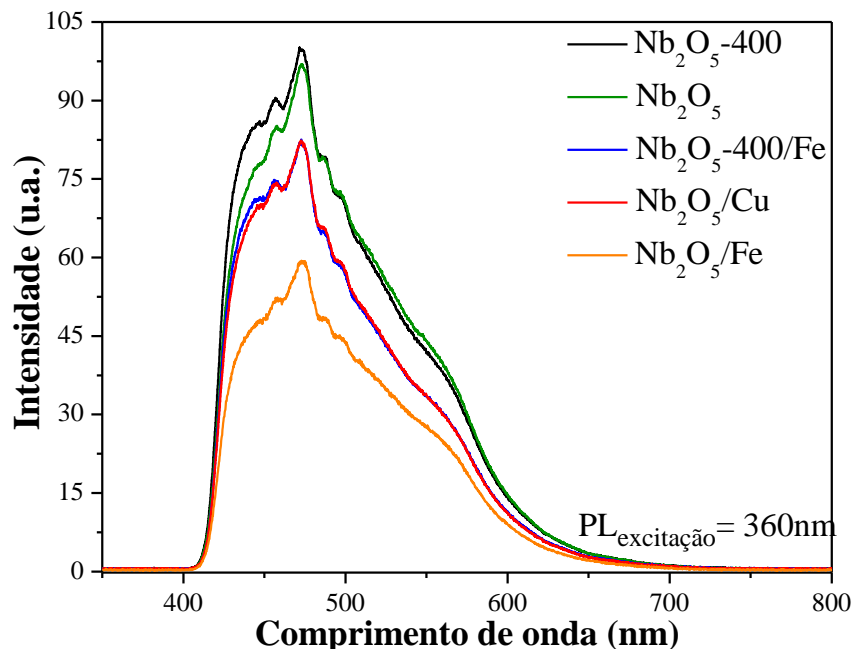
5.1.8 Espectroscopia fotoluminescência (FL)

As bandas de energia eletrônica em sólidos semicondutores têm origem na sobreposição dos orbitais atômicos, quando estes se agrupam para formar um arranjo atômico ordenado ou cristalino. É importante ressaltar que, conforme os átomos coalescem as primeiras camadas eletrônicas a serem perturbadas são as camadas externas. Além disso, as bandas de energia formadas conterão os elétrons que estavam localizados nos níveis correspondentes aos estados isolados, assim, haverá bandas vazias e, possivelmente, bandas que estão apenas parcialmente preenchidas. Assim, o arranjo das bandas eletrônicas mais externas e a maneira pelas quais elas são preenchidas com os elétrons, influenciará de forma significativa as propriedades elétricas e ópticas dos materiais semicondutores. Quando dois semicondutores com *band gap* diferentes são sobrepostos formando uma heterojunção o movimento dos portadores de cargas elétricas (elétron/buraco) fotogeradas, são afetados de maneira significativa, uma vez que há modificação no perfil de energia potencial criado pela heterojunção (CALLISTER E RETHWISCH, 2012). Neste contexto, através da técnica de fotoluminescência é possível obter informações a respeito das propriedades ópticas, a partir da análise da luz emitida durante o processo de recombinação dos pares elétron/buraco fotogerados, a qual é detectada pelo equipamento (GONDAL *et al.*, 2017). A intensidade dos picos de fotoluminescência está relacionada com a taxa de recombinação dos pares elétron/buraco fotogerados, e quanto maior

a intensidade apresentada, maior a taxa de recombinação e menor a eficiência de separação de cargas (XIONG *et al.*, 2017).

A análise de espectroscopia de fotoluminescência (Figura 20) foi utilizada para avaliar a taxa de recombinação e o tempo de vida útil dos pares elétron/buraco foto gerados. O comprimento de onda de excitação das amostras foi de 360 nm. Todas as amostras apresentaram picos de emissão de luminescência em 455 nm e 472 nm, os quais podem estar relacionados com os defeitos de superfície das amostras. Já o pico de emissão de luminescência em 446 nm pode ser atribuído ao éxcitons livres na borda da banda (CHEN *et al.*, 2017). Como observa-se, as amostras com metais depositados em sua superfície apresentaram uma redução na emissão de luminescência. Essa redução na intensidade está relacionada diretamente com a redução na recombinação das cargas foto geradas e aumento no tempo de “vida útil” dos pares elétron/buraco foto gerados, devido ao compartilhamento de cargas entre o metal e o óxido de nióbio, o qual resulta no aumento do tempo de vida das cargas e na redução da quantidade de energia emitida, quando o elétron retorna para o seu estado fundamental. (DA SILVA, 2019).

Figura 20 – Espectros de fotoluminescência das amostras Nb_2O_5 , Nb_2O_5 -400, Nb_2O_5 -400/Fe, Nb_2O_5 /Fe e Nb_2O_5 /Cu.



Fonte: Elaborado pelo autor.

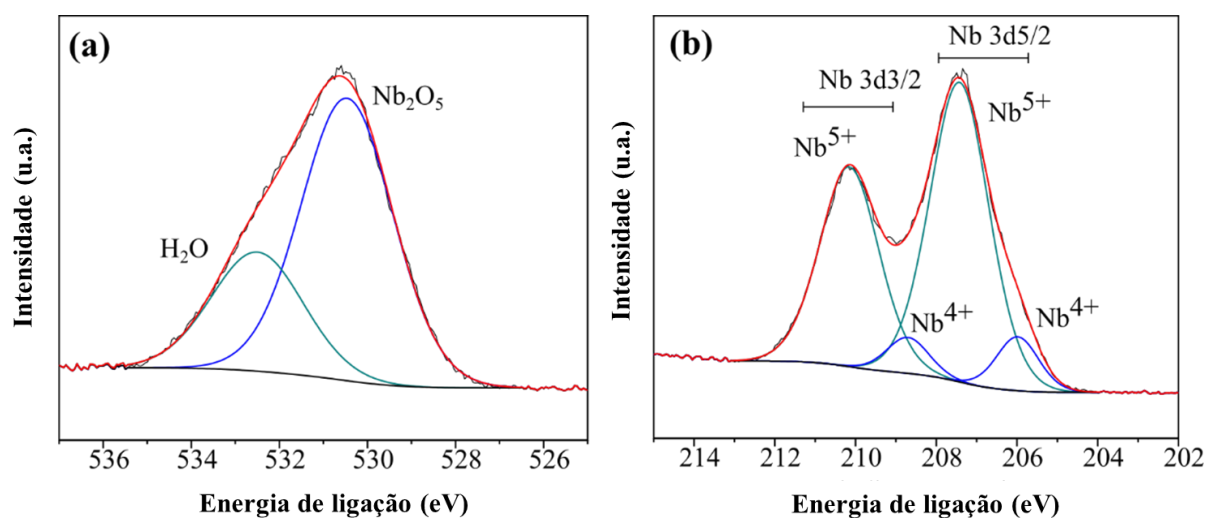
5.1.9 Espectrometria de absorção atômica por chama

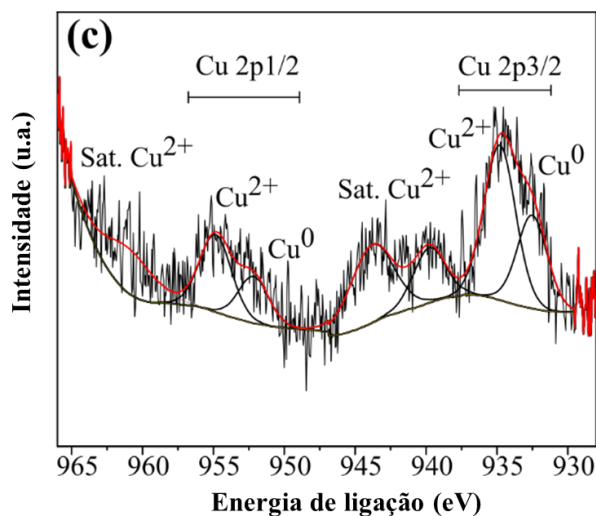
A técnica de espectrometria de absorção atômica por chama (EAAC) foi realizada para quantificar o teor em massa de Cu presente na amostra. O teor de Cu quantificado na amostra Nb₂O₅-Cu foi de 0,51%, o que comprova a eficiência de deposição do metal na superfície do pentóxido de nióbio através da técnica pulverização catódica.

5.1.10 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)

As propriedades superficiais do material Nb₂O₅ foram investigadas usando a técnica de XPS. O espectro de alta resolução da região O1s, Figura 21a, apresentaram picos localizados em 530,4 eV e 532,5 eV atribuídos ao oxigênio na estrutura cristalina e à água molecular adsorvida na superfície, respectivamente (SHYAM *et al.*, 2020; GUPTA *et al.*, 2018). É importante ressaltar ainda, que os espectros de alta resolução da região Nb3d, apresentados na Figura 21b, revelaram a presença de diferentes estados de oxidação do Nb, atribuídas ao Nb⁵⁺ presente na estrutura do Nb₂O₅ com energias de ligação em 207,4 eV (3d5/2) e 210,1 eV (3d3/2), bem como, um pequeno pico referente ao estado de oxidação Nb⁴⁺ devido a estrutura NbO₂ com energias de ligação dupla em 205,9 eV (3d 5/2) e 208,7 eV (3d 3/2) (BAHL, 1974).

Figura 21 - Espectros XPS de alta resolução das amostras (a) Nb₂O₅ referente ao O 1a, (b) Nb₂O₅ referente ao Nb 3d e (c) Nb₂O₅/Cu referente ao Cu 2p.





Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro de alta resolução XPS de Cu em Nb₂O₅/Cu na Figura 21c, mostrou a presença de cobre metálico com energia de ligação dupla em 932,5 eV (2p 3/2) e 952,1 eV (2p 1/2). Além disso, este espectro apresentou espécie de Cu⁺², devido à presença de um pico satélite amplo entre 946 eV e 937 eV e energia de ligação dupla em 934,7 eV (2p 3/2) e 954,8 eV (2p1/2) (GONÇALVES et al., 2015). A presença não intencional de óxido de cobre ocorre devido à oxidação do cobre metálico depositado pelo método de pulverização catódica após a exposição do material ao ar.

5.2 Reação fotocatalítica de redução de CO₂

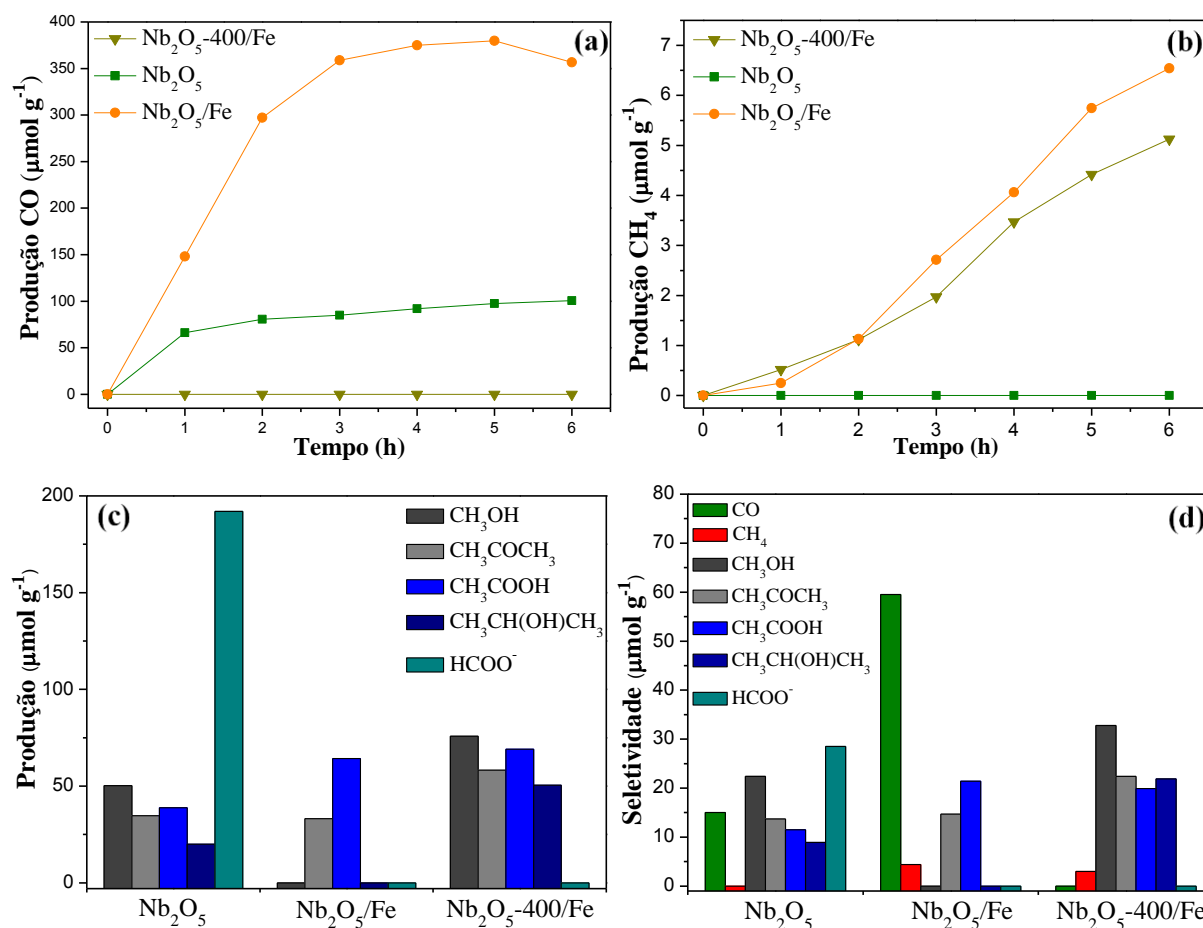
Os testes fotocatalíticos para a redução de CO₂ em produtos com valor agregado foram realizados em um reator em batelada em meio aquoso, utilizando como fotocatalisadores as amostras sintetizadas. Os produtos da reação obtidos na fase gasosa foram CO e CH₄, e na fase líquida foram metanol (CH₃OH), acetona (CH₃COCH₃), ácido acético (CH₃COOH), isopropanol (CH₃CH(OH)CH₃) e formato (HCOO⁻).

5.2.1 Fotocatalisadores modificados com Fe

Os testes de fotorredução de CO₂ para o Nb₂O₅ puro e para os materiais modificados com Fe estão ilustrados na Figura 22 (a-c). Com os resultados dos produtos da fotorredução de

CO₂ e os números de elétrons envolvidos na reação, foi possível calcular a seletividade (Figura 22d) dos materiais.

Figura 22 - Redução fotocatalítica do CO₂ em (a) CO, (b) CH₄, (c) produtos na fase líquida e (d) seletividade para os materiais modificados com Fe.



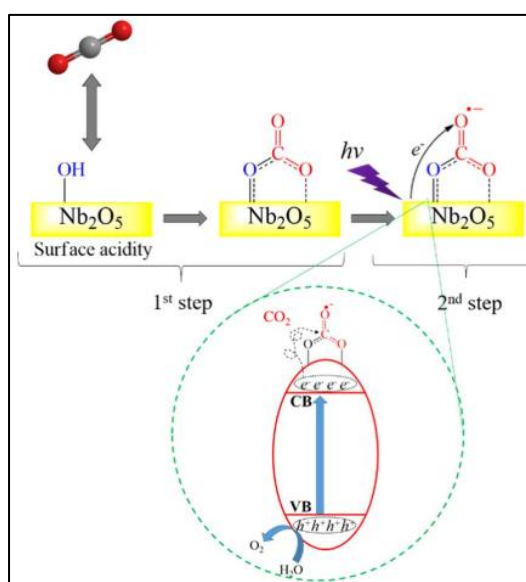
Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar que após 6 horas de reação o material Nb₂O₅/Fe apresentou elevada conversão de CO₂ a CO comparado aos materiais Nb₂O₅ e ao Nb₂O₅-400/Fe. É importante destacar ainda que, a produção de CO para o material Nb₂O₅-400/Fe foi nula, o que pode ser atribuído a remoção de grupos superficiais oxigenados presentes no material após o processo de calcinação. Os grupos hidroxilas na superfície do catalisador influencia a atividade fotocatalítica, pois promove a geração de radicais hidroxila ativos, os quais favorecem a adsorção da molécula de CO₂ na superfície do catalisador e interferem na eficiência na reação de fotoconversão de CO₂ (CHEN *et al.*, 2016; WU; LIN; LAI, 2005). De acordo com Silva *et al.* (2019), a presença de grupos hidroxilas na superfície do óxido de nióbio influencia diretamente a conversão do CO₂ em CO (Figura 23). Além disso, após o processo de calcinação

há remoção também de grupos oxalatos residuais provenientes do precursor. Estes grupos residuais quando submetidos a luz na região do ultravioleta, podem também contribuir para um aumento de CO no meio reacional.

Porém, observou-se que a conversão de CO₂ em CH₄ para o Nb₂O₅ puro foi nula. Já os materiais Nb₂O₅/Fe e Nb₂O₅-400/Fe apresentaram conversão de CO₂ em CH₄ de 6,54 e 5,13 μmol.g⁻¹, respectivamente (Figura 22b). É importante destacar que para o material Nb₂O₅-400/Fe não há grupos oxalatos residuais, como observa-se no espectro de infravermelho presente na Figura 19a, mostrando assim, que não há influência destes grupos residuais na produção de CH₄.

Figura 23 - Mecanismos proposto para fotorredução do CO₂ na superfície do Nb₂O₅.



Fonte: Da Silva *et al.* (2019).

A maior conversão de CO₂ em CO e CH₄ para os materiais modificados com Fe pode estar relacionada com a quantidade e o tempo de vida dos elétrons disponíveis na superfície desses materiais. Vale destacar que, para a produção de CO são necessários apenas 2e⁻ para sua formação, enquanto para a produção de CH₄ a partir do CO₂ são necessários 8e⁻. Assim, com a deposição de Fe, os elétrons fotogerados migram para as nanopartículas de Fe através da interface semicondutor/metal, devido ao baixo nível de Fermi das nanopartículas de Fe, em que promove uma maior separação espacial de carga e uma redução na taxa de recombinação, conforme observado pela análise de fotoluminescência, o que resulta em uma maior quantidade de elétrons disponíveis na superfície do catalisador e maior eficiência na conversão de CH₄ (SINGHAL; KUMAR, 2017; WANG *et al.*, 2015b).

As Figuras 22c e 24 mostram a quantidade e o espectro de RMN dos produtos formados na fase líquida após 6h de reação, respectivamente. Pode-se observar que o principal produto formado na fase líquida para o catalisador Nb₂O₅ foi o formato (HCOO⁻), enquanto para o catalisador Nb₂O₅/Fe foi o ácido acético (CH₃COOH). Em relação ao material Nb₂O₅/Fe, pode-se observar que a presença de ferro suprimiu a produção de CH₃OH, CH₃CH(OH)CH₃ e HCOO⁻, e favoreceu a produção de CH₃COOH. Além disso, a modificação do Nb₂O₅ com Fe promoveu o aumento da seletividade para a produção de CO, CH₄ e CH₃COOH. Porém, o principal produto obtido na reação de fotoredução de CO₂ foi o CO, com seletividade de 59,5%, em comparação com a seletividade de 15% para o catalisador Nb₂O₅ puro (Figura 22d).

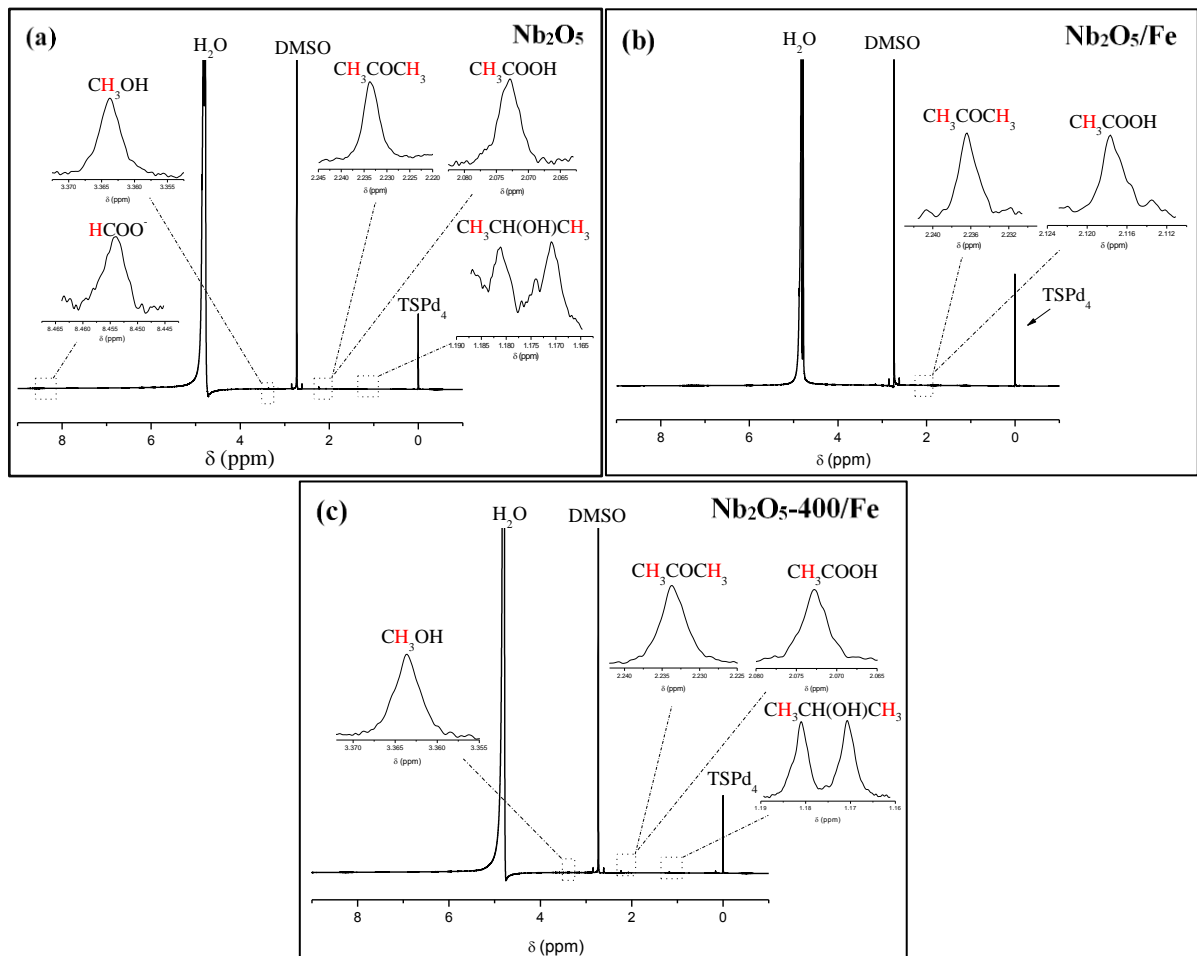
A maior eficiência de conversão em CO para o catalisador Nb₂O₅/Fe pode estar relacionada com o tipo de interação da molécula de CO₂ com a superfície do catalisador. Segundo Wang *et al.* (2020) as nanopartículas de Fe podem promover a redução da energia de formação do intermediário COOH e H⁺. Portanto, sugere-se que os íons H⁺, produzidos através da reação de oxidação da água com os buracos fotogerados no catalisador (Eq. 28), interagem com o oxigênio da molécula de CO₂ adsorvida na superfície, resultando na produção de grupos carboxila (Eq. 29) e posterior clivagem da ligação entre os átomos de oxigênio (Eq. 30), resultando em CO adsorvido na superfície. O monóxido de carbono adsorvido na superfície pode ser dessorvido para o meio reacional (Eq. 31) ou interagir com os elétrons fotogerados no catalisador e íons H⁺ para a produção de metano (Eq 32-33). Portanto, o CO é considerado o intermediário na formação de CH₄, em que esse caminho reacional é mais viável do ponto de vista cinético e termodinâmico (CHANG; WANG; GONG, 2016; DA SILVA *et al.*, 2019; PADERVAND; RHIMI; WANG, 2021). Além disso, a elevada produção de CH₃COOH pode estar associada com a maior disponibilidade do CO no meio reacional, tendo em vista que esse catalisador apresentou elevada produção de CO. Segundo da Silva *et al.* (2019), a saturação do reator (headspace e água) pode levar ao aumento da pressão parcial do CO e promover o aumento da solubilidade desse composto no meio reacional, o qual, favorece a produção de CH₃COOH. Em que CO é considerado um possível intermediário para a produção desse composto (DA SILVA *et al.*, 2019).





Já para o material $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400/Fe}$, tratado termicamente, a presença de Fe promoveu o aumento na produção dos compostos CH_3OH , CH_3COCH_3 , CH_3COOH e $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, e suprimiu a produção de HCOO^- , em que o principal produto obtido na reação de fotorredução de CO_2 foram CH_3OH e CH_3COOH , com produção de $75,78 \mu\text{mol/g}$ e $69,07 \mu\text{mol/g}$, respectivamente. É importante destacar que o $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400/Fe}$ apresentou aumento da seletividade para os compostos CH_4 , CH_3OH , CH_3COCH_3 , CH_3COOH e $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (Figura 22d).

Figura 24 - Espectro de RMN para os produtos obtidos em fase líquida para amostras de (a) Nb_2O_5 , (b) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Fe}$ e (c) $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400/Fe}$.

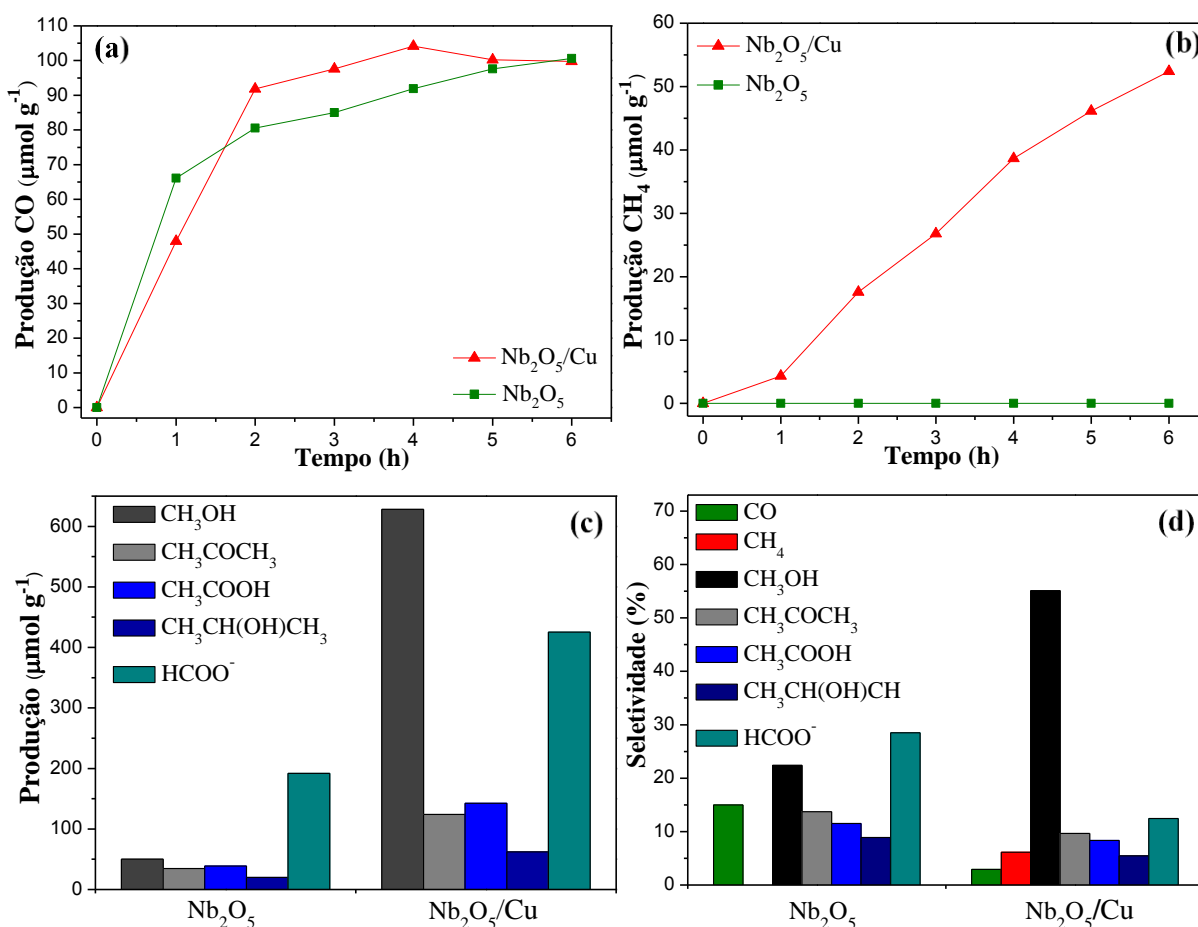


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.2 Fotocatalisadores modificados com Cu

Na Figura 25 estão ilustrados os dados de fotorredução de CO_2 e a seletividade para os materiais modificados com Cu.

Figura 25- Redução fotocatalítica do CO_2 em (a) CO, (b) CH_4 , (c) produtos da fase líquida e (d) seletividade dos produtos para os materiais modificados com Cu.



Fonte: Elaborado pelo autor.

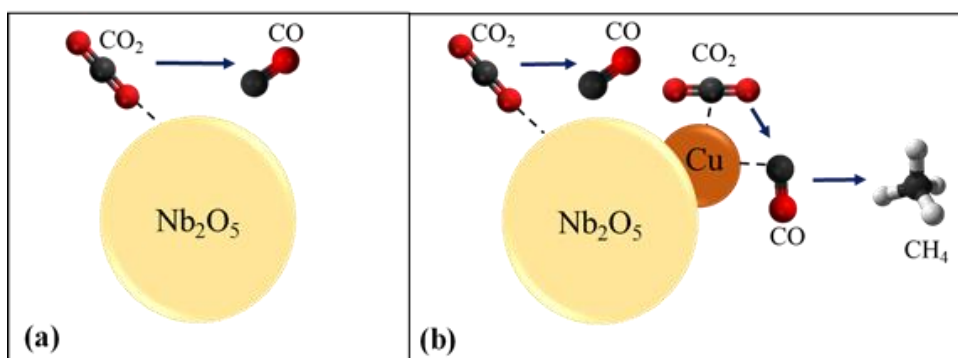
Observa-se na Figura 25a que não há diferença significativa na conversão do CO_2 para CO entre os materiais Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cu}$. No entanto, o material $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cu}$ apresentou uma elevada conversão de CO_2 em CH_4 quando comparado com o Nb_2O_5 puro (Figura 25b). Esse mesmo comportamento foi observado em relação aos materiais modificados com Fe, onde observou-se que material $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cu}$ apresentou uma maior conversão para o CH_4 (aproximadamente 10x) comparado aos materiais $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Fe}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400}/\text{Fe}$. Devido à natureza ácida da superfície do Nb_2O_5 , sua interação com as moléculas de CO_2 é limitada, pois as moléculas de CO_2 é ácida e a sua adsorção em catalisadores com superfícies básicas é mais

provável de ocorrer, o que afeta diretamente o desempenho durante a fotocatalise (DA SILVA *et al.*, 2019; NOGUEIRA *et al.*, 2020a). Este aumento na eficiência de conversão do catalisador Nb₂O₅/Cu pode ser atribuído a uma redução na taxa de recombinação das cargas fotogeradas como observado pelas análises de fotoluminescência (Figura 20) devido ao compartilhamento de elétrons entre a banda de condução das nanopartículas de Nb₂O₅ e as nanopartículas de Cu, alta dispersão do metal e a alta área de superfície específica (204 m²/g), mesmo após a adição de Cu (MEKASUWANDUMRONG *et al.*, 2019).

De acordo com a literatura, o (CuO) possui alta seletividade para a produção de metano durante a fotorredução de CO₂, e neste sentido sugere-se que durante a fotocatalise parte das nanopartículas de Cu foram oxidadas a Cu²⁺ pelos buracos gerados no processo de fotoexcitação, ou mesmo pela sua exposição a ar, conforme comprovado pela análise de microscopia eletrônica de varredura (HRTEM), o qual favoreceu a produção de CH₄ (MEKASUWANDUMRONG *et al.*, 2019; NOGUEIRA *et al.*, 2020a, 2020b). Além disso, o aumento da eficiência de conversão para o metano pode ser atribuído a maior interação entre o CO₂ e a superfície do material modificado com Cu.

Diversos estudos mostram que apesar da molécula de CO₂ apresentar uma geometria linear com característica apolar, os átomos de oxigênio podem transferir os seus pares de elétrons, atuando como uma base de Lewis. Por outro lado, o átomo de carbono (C) presente na molécula de CO₂ pode atuar como um ácido de Lewis e receber um par de elétrons (CHANG; WANG; GONG, 2016). Assim, de acordo com Nakajima *et al.* (2011), e Nogueira *et al.* (2020a), o Nb₂O₅ na presença de H₂O pode atuar como um ácido de Lewis e receber um par de elétrons provenientes do oxigênio da molécula de CO₂ formando preferencialmente CO (Figura 26a), enquanto as nanopartículas de Cu atuam com uma base de Lewis doando um par de elétron para o carbono, favorecendo assim a formação CH₄ (Figura 26b) (WU *et al.*, 2012).

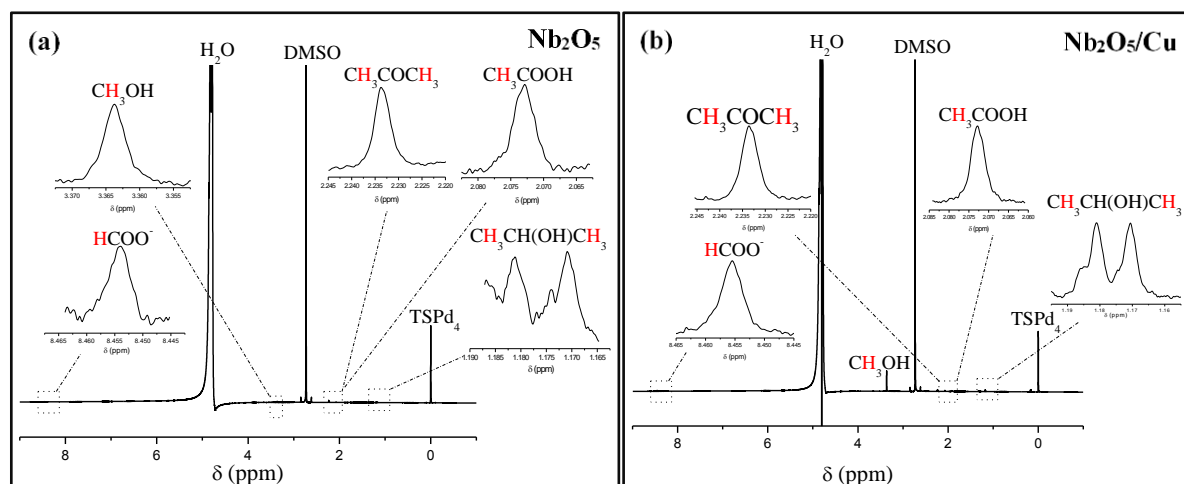
Figura 26 - Esquema da interação das moléculas de CO₂ com a superfície do (a) Nb₂O₅ e (b) Nb₂O₅/Cu.



Fonte: Adaptado de Nogueira *et al.* (2020).

Além dos produtos gasosos obtidos durante a fotorredução de CO₂ com Nb₂O₅/Cu, também foram obtidos produtos de grande interesse na fase líquida (Figura 25c), entre os quais se destaca o metanol. A alta produção de CH₃OH (628,01 μmol/g) pode estar relacionada com a tendência do H adsorvido nas nanopartículas de Cu reagirem com o O do intermediário O-CH₃ previamente adsorvido, para formação do CH₃OH (ALBO *et al.*, 2021). Segundo Nogueira *et al.* (2020b), as ligações C-H são favorecidas na presença de espécies de CuO, o que pode levar à dimerização dos grupos -CH₃ e -COOH, e conseqüentemente favorecer também a produção de CH₃COOH. A Figura 27 mostra o espectro de RMN dos produtos formados na fase líquida após 6h. Notavelmente, é importante destacar a alta seletividade do Nb₂O₅/Cu para a produção de metanol e formato na fotorredução de CO₂ (Figura 25d).

Figura 27 - Espectro de RMN para os produtos obtidos em fase líquida para amostras de (a) Nb₂O₅ e (b) Nb₂O₅/Cu.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a análise de fotoluminescência as nanopartículas de Cu depositadas na superfície do Nb₂O₅ foram capazes de aumentar o tempo de vida dos pares e⁻/h⁺ fotogerados, o que é extremamente desejável para aumentar a eficiência dos processos fotocatalíticos. Além disso, essas nanopartículas metálicas foram depositadas uniformemente na superfície do Nb₂O₅ sem alterar as propriedades estruturais do suportes, conforme observou-se pelo mapeamento elementar do Cu por energia dispersiva de raios X (EDX) e por DRX, respectivamente.

Diante dos resultados aqui apresentados, uma das formas possíveis de comparar a eficiência dos fotocatalisadores é calcular o número de elétrons transferidos para reduzir a molécula de CO₂, conforme mostrado na Tabela 3. Observa-se na Tabela 3 que a deposição de Cu aumenta significativamente a fotoatividade do Nb₂O₅, este comportamento pode ser explicado devido à habilidade do Cu em capturar os elétrons fotogerados na banda de condução do Nb₂O₅, favorecendo as reações de fotorredução do CO₂ que envolvem vários elétrons (LI *et al.*, 2010).

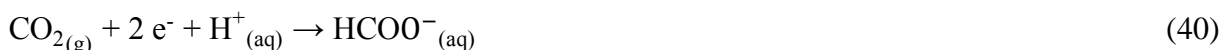
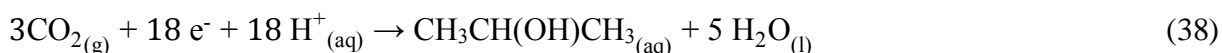
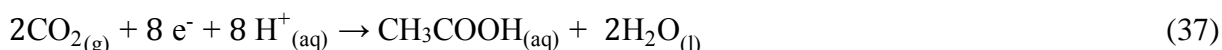
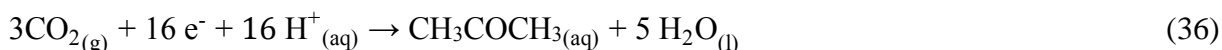
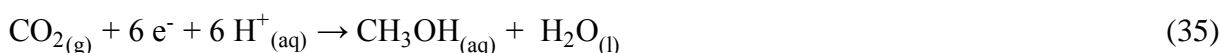
Além disso, pode-se observar que o catalisador modificado com Cu apresentou elevada produção de compostos C₂+ (com mais de um carbono em sua estrutura), o qual pode estar relacionado com a redução da taxa de recombinação das cargas fotogeradas e na maior interação da molécula de CO₂ com o Cu. Pois, a redução da recombinação de cargas fotogeradas promove o aumento da densidade eletrônica na superfície do catalisador, o qual favorece a reação de múltiplos elétrons e prótons, e a maior interação entre o CO₂ e a superfície do catalisador favorece o acoplamento C-C, sendo que, essas são as principais etapas para a formação desses compostos. Em contrapartida, uma menor densidade eletrônica favorece a produção de compostos C₁+ (com apenas um carbono em sua estrutura) (ALBERO; PENG; GARCÍA, 2020).

Tabela 3 - Total de números de elétrons utilizados na reação de fotorredução de CO₂.

Amostras	Produtos (n _e .. μmol g ⁻¹)							Total
	CO	CH ₄	CH ₃ OH	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	CH ₃ CH(OH)CH ₃	HCOO ⁻	
Nb ₂ O ₅	201,26	0	301,68	184,74	155,04	119,46	383,94	1346,12
Nb ₂ O ₅ /Cu	199,52	419,22	3768,06	661,83	569,32	372,36	850,62	6840,91

Fonte: Elaborado pelo autor.

É importante notar que a produção de CH₄, CH₃OH, CH₃COCH₃, CH₃COOH e CH₃CH(OH)CH₃ são mais difíceis, uma vez que requerem múltiplos elétrons e prótons (Eqs. 34-38). Por outro lado, a produção de CO e HCOO⁻ requer apenas dois elétrons e dois prótons e provavelmente são as primeiras espécies formadas durante a fotorredução de CO₂. Estas espécies podem atuar como intermediárias para a produção de diversos compostos orgânicos. (Eqs. 39,40) (DA SILVA *et al.*, 2019; TORRES *et al.*, 2020).



Vale ressaltar que os produtos resultantes da reação de fotorredução de CO₂ são produtos com elevado valor comercial, os quais podem ser utilizados como matéria prima na produção de produtos químicos ou como combustíveis renováveis. O CO é um gás de síntese e pode ser utilizado na produção de combustíveis líquidos e produtos químicos através do processo Fischer-Tropsch e o ácido fórmico é amplamente utilizado em indústrias têxteis e farmacêuticas (ZHENG *et al.*, 2017). Além disso, o metanol pode ser utilizado como combustíveis, como matéria prima para a produção de tintas e plásticos ou na produção de biodiesel no processo de transesterificação (ADEKOYA *et al.*, 2019). Já o metano, pode ser utilizado na geração de calor e eletricidade ou como fonte de energia para veículos automotores (KONDRATENKO *et al.*, 2013).

5.3 Eficiência de conversão em relação a outros catalisadores descritos na literatura.

A eficiência fotocatalítica para conversão de CO₂ depende de diversos fatores tais como: tipo de semicondutor utilizado, meio reacional, potência e intensidade da radiação eletromagnética, bem como do tipo de reator utilizado. (KHALILZADEH; SHARIATI, 2018).

Apesar das condições operacionais descritas na literatura para a reação de fotorredução de CO₂ serem diferentes, é importante realizar a comparação da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados com valores relatados na literatura para os compostos obtidos na reação de fotorredução de CO₂. A Tabela 4 contém a comparação de rendimentos de alguns catalisadores da literatura em relação aos catalisadores do presente estudo.

Tabela 4 – Comparação da capacidade de fotorredução CO₂ com outros estudos.

Catalisador	Taxa da produção $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$							Condição Lâmpada	Referência
	CO	CH ₄	CH ₃ OH	C ₃ H ₆ O	CH ₃ COOH	C ₃ H ₈ O	HCOOH		
TiO ₂	-	0,55	0,08	-	-	-	-	Vis-70W	(KHALILZADEH; SHARIATI, 2018)
TiO ₂ /Fe	-	23,53	1,21	-	-	-	-	Vis-70W	(KHALILZADEH; SHARIATI, 2018)
TiO ₂	2,5	1,2	-	-	-	-	-	200W Xe	(ZHAI <i>et al.</i> , 2013)
TiO ₂ /Cu	5,4	8,7	-	-	-	-	-	200W Xe	(ZHAI <i>et al.</i> , 2013)
Nb ₂ O ₅	-	0,63	-	-	1,23	-	0,58	UVC-11W	(NOGUEIRA <i>et al.</i> , 2020)
Nb ₂ O ₅ /Cu	-	2	-	-	0,29	-	3,08	UVC-11W	(NOGUEIRA <i>et al.</i> , 2020)
BiVO ₄ /Cu	4,1	7,4	2,9	-	-	-	-	400 W Hg	(ZHU <i>et al.</i> , 2020)
Nb₂O₅	16,77	0	8,38	5,78	6,46	3,32	32,00	UVC-15W	Presente estudo
Nb₂O₅/Fe	59,44	1,09	0,00	5,53	10,71	0,00	0,00	UVC-15W	Presente estudo
Nb₂O₅-400/Fe	0	0,86	12,63	9,70	11,51	8,41	0,00	UVC-15W	Presente estudo
Nb₂O₅/Cu	16,63	8,73	104,67	20,70	23,72	10,34	70,89	UVC-15W	Presente estudo

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os catalisadores desenvolvidos no presente estudo apresentaram elevada eficiência de conversão do CO₂ em monóxido carbono, metano e demais produtos da fase líquida, mesmo utilizando irradiação com baixa intensidade, em vista que a intensidade está diretamente

relacionada com a quantidade de fótons incidente no catalisador e deve ser um fator importante para futuras avaliações.

6 CONCLUSÕES

Os catalisadores obtidos a base de Nb_2O_5 modificados com nanopartículas de Fe ou Cu por *magnetron sputtering* mostraram-se promissores para a fotorredução de CO_2 . Onde observou-se através das análises de fotoluminescência que a adição de Fe ou Cu diminuiu a taxa de recombinação dos pares elétron-buracos fotogerados, quando comparado ao Nb_2O_5 , acarretando um aumento significativo na conversão do CO_2 em CO e CH_4 , apesar de não ter reduzido o *band gap* dos materiais. É importante destacar que as nanopartículas de Cu podem atuar com uma base de Lewis doando um par de elétron para o carbono, favorecendo assim a formação de CH_4 . Além disso, a presença de partículas de Cu no semiconductor promoveu o aumento na produção de todos os produtos da fase líquida metanol (CH_3OH), acetona (CH_3COCH_3), ácido acético (CH_3COOH), isopropanol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) e formato (HCOO^-), o que pode estar relacionado com a capacidade do Cu aprisionar os elétrons fotogerados na banda de condução do Nb_2O_5 , o que favorece a reação de fotorredução de CO_2 envolvendo multi-elétrons.

Por outro lado, a adição de nanopartículas de Fe em sinergia com os grupos superficiais oxigenados aumentou de maneira significativa a conversão de CO_2 em CO, composto este que pode ser utilizado na indústria de química fina para a síntese de produtos com alto valor agregado. Este comportamento é esperado uma vez que a estrutura dos orbitais atômicos, responsáveis pela formação das bandas de energia do Fe é completamente diferente dos orbitais atômicos do Cu. No entanto, a presença de ferro suprimiu a produção de CH_3OH , $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ e HCOO^- , e favoreceu a produção de CH_3COOH , em que pode ser explicado pela interação da molécula de CO_2 com o Fe. Além disso, os resultados das amostras Nb_2O_5 -400/Fe, indicam que a calcinação do material favorece a produção dos compostos na fase líquida, CH_3OH , CH_3COCH_3 , CH_3COOH e $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuação do presente estudo, sugere-se:

- Realizar testes da fotorredução de CO_2 com os catalisadores sintetizados utilizando a luz visível.
- Avaliar a eficiência fotocatalítica para a reação de fotorredução de CO_2 com catalisadores modificados com Fe e Cu.
- Avaliar a interferência no tempo de deposição de Fe e Cu por pulverização catódica na eficiência fotocatalítica para a reação de fotorredução de CO_2 e determinar o teor de metais ótimos para a modificação do semicondutor (Nb_2O_5).

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEKOYA, D.; TAHIRB M.; AMIN, N.A.S. Recent trends in photocatalytic materials for reduction of carbon dioxide to methanol. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 116, p. 109389, 2019.

ADEKOYA, D. O.; TAHIR, M.; AMIN, N. A. S. g-C₃N₄/(Cu/TiO₂) nanocomposite for enhanced photoreduction of CO₂ to CH₃OH and HCOOH under UV/visible light. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 18, p. 261–274, 2017.

ALBERO, J.; PENG, Y.; GARCÍA, H. Photocatalytic CO₂ Reduction to C₂+ Products. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 10, p. 5734–5749, 2020.

ALBO, J.; QADIR, M.I.; SAMPERI, M.; FERNANDES J.A.; PEDRO I. DE, DUPONT J. Use of an optofluidic microreactor and Cu nanoparticles synthesized in ionic liquid and embedded in TiO₂ for an efficient photoreduction of CO₂ to methanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 404, p. 126643, 2021.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; ANGELINI, A. Catalysis for the valorization of exhaust carbon: From CO₂ to chemicals, materials, and fuels. technological use of CO₂. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 3, p. 1709–1742, 2014.

BAHL, M. K. ESCA studies of some niobium compounds, **Solid State Commun.** v. 15, 1974.

BAI, S.; JIANG, J.; ZHANG, Q.; ZIONG, Y. Steering charge kinetics in photocatalysis: Intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 10, p. 2893–2939, 2015.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4^o Edição, Porto Alegre: Bookman, 2011.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BEATA, B.; MAREK P., K.; ANNA, M.; MAZIERSKI, P.; JOANNA, N.; ALEKSANDRA, P.; ZALESKA-MEDYNSKA, A. Application of metal oxide-based photocatalysis. *In*: ZALESKA-MEDYNSKA, A. **Metal Oxide-Based Photocatalysis: Fundamentals and Prospects for Application**. p. 211–340, 2018.

BRASILEIRO, I. L. O.; MADEIRA V. S., SOUZA C.P. DE, LOPES-MORIYAMA A. L.; RAMALHO M. L. R. DE A. α -Fe₂O₃/Nb₂O₅ mixed oxide active for the photodegradation of organic contaminant in water: Factorial experimental design application and reaction mechanism investigation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 388, p. 112199, 2020.

BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: Morphology, structure, defects and quantum size effect. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 7, p. 1457–1466, 2003.

BUENO, R. T.; LOPES, O. F.; CARVALHO, K. T. G.; RIBEIRO, C.; MOURÃO, H. A. J. L. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, v. 42, n. 6, p. 661–675, 2019.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**, 8^o Edição, Rio de Janeiro: LTC editora, 2012

CHANG, X.; WANG, T.; GONG, J. CO₂ photo-reduction: Insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts. **Energy and Environmental Science**, v. 9, n. 7, p. 2177–2196, 2016.

CHEN, B. R.; NGUYEN V. H.; WU J. C. S.; MARTIN B. R.; KOCÍK. Production of renewable fuels by the photohydrogenation of CO₂: Effect of the Cu species loaded onto TiO₂ photocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 6, p. 4942–4951, 2016.

CHEN, J.; WANG H.; HUANG, G.; ZHANG, Z.; HAN, L.; SONG, W.; LI, M.; ZHANG, Y. Facile synthesis of urchin-like hierarchical Nb₂O₅ nanospheres with enhanced visible light photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 728, p. 19–28, 2017.

CHEN, X.; SHEN, S.; GUO, L.; MAO, S. S. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6503–6570, 2010.

CHEN, X.; YE, X.; HE, J.; PAN, L.; XU, S.; XIONG, C. Preparation of Fe⁺³-doped TiO₂ aerogels for photocatalytic reduction of CO₂ to methanol. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 95, p. 353-359, 2020.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**, 2^o Edição, Weinheim-VHC, New York, 2003.

COSTA, F. N.; RIBEIRO, D. V. Reduction in CO₂ emissions during production of cement, with partial replacement of traditional raw materials by civil construction waste (CCW). **Journal of Cleaner Production**, v. 276, p. 123302, 2020.

CULLITY, S. R.; STOCK, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3^o Edição, ed. Harlow: Pearson, 2014.

DA SILVA, G. T. S. T. **Synthesis of g-C₃N₄/Nb₂O₅ heterostructures: study of photocatalytic properties**. Tese Doutorado - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, 2019.

DA SILVA, G. T. S. T.; CARVALHO, K. T.G.; LOPES, O. F.; RIBEIRO, C. g-C₃N₄/Nb₂O₅ heterostructures tailored by sonochemical synthesis: Enhanced photocatalytic performance in oxidation of emerging pollutants driven by visible radiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 216, p. 70–79, 2017.

DA SILVA, G. T. S. T.; NOGUEIRA, A. E.; OLIVEIRA, J. A.; TORRES, J. A.; LOPES, O. F.; RIBEIRO, C. Acidic surface niobium pentoxide is catalytic active for CO₂ photoreduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 242, p. 349–357, 2019.

DE MORAES, N. P.; SILVA, F. N.; DA SILVA, M. L. C. P.; CAMPOS, T. M. B.; THIM, G. P.; RODRIGUES, L. A. Methylene blue photodegradation employing hexagonal prism-shaped niobium oxide as heterogeneous catalyst: Effect of catalyst dosage, dye concentration, and radiation source. **Materials Chemistry and Physics**, v. 214, p. 95–106, 2018.

DE OLIVEIRA, J. A. **Obtenção de nanopartículas de ZnO dopado com nitrogênio para a reação fotocatalítica de redução do CO₂**. Dissertação - Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas, MG, 2016.

DE OLIVEIRA, J. A. **Niobium-based oxides for oxidative and reductive photocatalytic reactions**. Tese Doutorado - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, 2020.

DO, J. Y.; KWAK, B. S.; PARK, S. M.; KANG, M. Effective Carbon Dioxide Photoreduction over Metals (Fe-, Co-, Ni-, and Cu-) Incorporated TiO₂/Basalt Fiber Films. **International Journal of Photoenergy**, v. 2016, 2016.

DUAN, Z.; FENG, X.; CHEN, L. Cu/m-LaVO₄ hollow composite microspheres for photocatalytic CO₂ reduction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 286, p. 121298, 2020.

FENG, D.; CHENG Y.; HE J.; ZHENG L.; SHAO D.; WANG W.; WANG W.; LU F.; DONG H.; LIU H.; ZHENG R.; LIU H. Enhanced photocatalytic activities of g-C₃N₄ with large specific surface area via a facile one-step synthesis process. **Carbon**, v. 125, p. 454–463, 2017.

FENG, X.; FENG, X.; PAN, F.; ZHAO, H.; DENG, W.; ZHANG, P.; ZHOU, H.-C.; LI, Y. Atomic layer deposition enabled MgO surface coating on porous TiO₂ for improved CO₂ photoreduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 238, p. 274–283, 2018.

FERRAZ, N. P.; NOGUEIRA, A. E.; MARCOS, F. C. F.; MACHADO, V. A.; ROCCA, R. R.; ASSAF, E. M.; ASENCIOS, Y. J. O. CeO₂-Nb₂O₅ photocatalysts for degradation of organic pollutants in water. **Rare Metals**, v. 39, n.3, p. 230–240, 2019.

GONÇALVES, R. V.; WOJCIESZAK, R.; WENDER, H.; DIAS, CA. S. B.; VONO, L. L.R.; EBERHARDT, D.; TEIXEIRA, S. R.; ROSSI, L. M. Easy access to metallic copper nanoparticles with high activity and stability for CO oxidation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 15, p. 7987–7994, 2015.

GONÇALVES, R.; WENDER, H.; MIGOWSKI, P.; FEIL, A. F.; EBERHARDT, D.; BOITA, J.; KHAN, S.; MACHADO, G.; DUPONT, J.; TEIXEIRA, S. R. Photochemical Hydrogen Production of Ta₂O₅ Nanotubes Decorated with NiO Nanoparticles by Modified Sputtering Deposition. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 11, p. 5855–5863, 2017.

GONDAL, M. A.; DASTAGEER, M. A.; OLOORE, L. E.; BAIG, U. Laser induced selective photo-catalytic reduction of CO₂ into methanol using In₂O₃-WO₃ nano-composite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 343, p. 40–50, 2017.

GUO, Q.; FU, L.; YAN, T.; TIAN, W.; MA, D.; LI, J.; JIANG, Y.; WANG, X. Applied Surface Science Improved photocatalytic activity of porous ZnO nanosheets by thermal deposition graphene-like g-C₃N₄ for CO₂ reduction with H₂O vapor. **Applied Surface Science**, v. 509, p. 144773, 2020.

GUPTA, A.; MITTAL, M.; SINGH, M. K.; SUIB, S. L.; PANDEY, O. P. Low temperature synthesis of NbC/C nano-composites as visible light photoactive catalyst, **Sci. Rep.**, v. 8, p.1–17, 2018.

HAN, B.; SONG, J.; LIANG, S.; CHEN, W.; DENG, H.; OU, X.; XU, Y.; J; LIN, Z. Hierarchical NiCo₂O₄ hollow nanocages for photoreduction of diluted CO₂: Adsorption and active sites engineering. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 260, p. 118208, 2020.

HANNON, M.; GIMPEL, J.; TRAN, M.; RASALA, B.; MAYFIELD, S. Biofuels from algae: Challenges and potential. **Biofuels**, v. 1, n. 5, p. 763–784, 2010.

INOUE, T.; FUJISHIMA, A.; KONISHI, S.; HONDA, K. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. **Nature**, v. 277, n. 5698, p. 637–638, 1979.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Technology Roadmap Low-Carbon Transition in the Cement Industry**, 2018.

IPCC. **2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Prepared by; Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [B. Metz; O. Davidson; H. C. de Coninck; M. Loos; and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp., 2005

J JEHN, J.-M.; WACHS, I. E. Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 7, p. 100–107, 1991.

KAR, P.; ZENG, S.; ZHANG, Y.; VAHIDZADEH, E.; MANUEL, A.; KISSLINGER, R.; ALAM, K. M.; THAKUR, U. K.; MAHDI, N.; KUMAR, P.; SHANKAR, K. High rate CO₂ photoreduction using flame annealed TiO₂ nanotubes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 243, p. 522–536, 2019.

KARAMIAN, E.; SHARIFNIA, S. On the general mechanism of photocatalytic reduction of CO₂. **Biochemical Pharmacology**, v. 16, p. 194–203, 2016.

KHALID, N. R.; HUSSAIN, M. K.; MURTAZA, G.; IKRAM, M.; AHMAD, M.; HAMMAD, A. A Novel Ag₂O/Fe–TiO₂ Photocatalyst for CO₂ Conversion into Methane Under Visible Light. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 29, n. 4, p. 1288–1296, 2019.

KHALILZADEH, A.; SHARIATI, A. Photoreduction of CO₂ over heterogeneous modified TiO₂ nanoparticles under visible light irradiation: Synthesis, process and kinetic study. **Solar Energy**, v. 164, p. 251–261, 2018.

KHAN, A. A.; TAHIR, M. Recent advancements in engineering approach towards design of photo-reactors for selective photocatalytic CO₂ reduction to renewable fuels. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 29, p. 205–239, 2019.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 27–36, 1990.

KOČÍ, K.; OBALOVÁ, L.; MATĚJOVÁ, L.; PLACHÁ, D.; LACNÝ, Z.; JIRKOVSKÝ, J.;

ŠOLCOVÁ, O. Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 3–4, p. 494–502, 2009.

KONDRATENKO, E. V.; MUL G.; BALTRUSAITIS J.; LARRAZÁBALC G.O.; PÉREZ-RAMÍREZ J. Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes. **Energy and Environmental Science**, v. 6, n. 11, p. 3112–3135, 2013.

KULKARNI, A. K.; PRAVEEN, C. S.; SETHI, Y. A. PANMAND, R.P.; ARBUJ, S. S.; NAIK, S. D.; GHULE, A. V.; KALE, B. B. Nanostructured N-doped orthorhombic Nb₂O₅ as an efficient stable photocatalyst for hydrogen generation under visible light. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 43, p. 14859–14868, 2017.

LACERDA, E. H. C.; MONTEIRO, F. C.; KLOSS, J. R.; FUJIWARA, S. T. Bentonite clay modified with Nb₂O₅: An efficient and reused photocatalyst for the degradation of reactive textile dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 388, p. 112084, 2020.

LAM, S. M.; SIN, J. C.; SATOSHI, I.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Enhanced sunlight photocatalytic performance over Nb₂O₅/ZnO nanorod composites and the mechanism study. **Applied Catalysis A: General**, v. 471, p. 126–135, 2014.

LEITE, E. R.; VILA, C.; BETTINI, J.; LONGO, E. Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 37, p. 18088–18090, 2006.

LI, K.; AN, X.; PARK, K. H.; KHRAISHEH, M.; TANG, J. A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors. **Catalysis Today**, v. 224, p. 3–12, 2014.

LI, K.; MARTIN, D.; TANG, J. Conversion of Solar Energy to Fuels by Inorganic Heterogeneous Systems. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, n. 6, p. 879–890, 2011.

LI, M.; WANG M.; ZHU L.; LI Y.; YAN Z.; SHEN Z.; CAO X.; Facile microwave assisted synthesis of N-rich carbon quantum dots/dual-phase TiO₂ heterostructured nanocomposites with high activity in CO₂ photoreduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 231, p. 269–276, 2018.

LI, N.; CHEN, X.; ONG, W. J.; MACFARLANE, D. R.; ZHAO, X.; CHEETHAM, A. K.; SUN, C. Understanding of Electrochemical Mechanisms for CO₂ Capture and Conversion into Hydrocarbon Fuels in Transition-Metal Carbides (MXenes). **ACS Nano**, v. 11, n. 11, p. 10825–10833, 2017.

LI, X.; SUN, Y.; XU, J.; SHAO, Y.; WU, J.; XU, X.; PAN, Y.; JU, H.; ZHU, J.; XIE, Y. Selective visible-light-driven photocatalytic CO₂ reduction to CH₄ mediated by atomically thin CuIn₅S₈ layers. **Nature Energy**, v. 4, n. 8, p. 690–699, 2019.

LI, X.; YU, J.; JIANG, C. Principle and surface science of photocatalysis. *In*: YU, J.; JARONIEC, M.; JIANG, C. **Surface Science of Photocatalysis**. 1^o Edição, v. 31, p. 1–38, 2020.

LI, Y.; WANG W-N.; ZHAN Z.; WOO M-H.; WU C-Y.; BISWAS P. Environmental Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1–2, p. 386–392, 2010.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chem. Rev.**, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.

LIU, L.; ZHAO, H.; ANDINO, J. M.; LI, Y. Photocatalytic CO₂ reduction with H₂O on TiO₂ nanocrystals: Comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 8, p. 1817–1828, 2012.

LIU, L.; LIU, L.; GAO, F.; ZHAO, H.; LI, Y. Tailoring Cu valence and oxygen vacancy in Cu/TiO₂ catalysts for enhanced CO₂ photoreduction efficiency. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134–135, p. 349–358, 2013.

LOH, J. Y. Y.; KHERANI, N. P.; OZIN, G. A. Persistent CO₂ photocatalysis for solar fuels in the dark, **Nature Sustainability**, 2021.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R. DE; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.

LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 800–808, 2014.

LUO, D.; BI, Y.; KAN, W.; ZHANG, N.; HONG, S. Copper and cerium co-doped titanium dioxide on catalytic photo reduction of carbon dioxide with water: Experimental and theoretical studies. **Journal of Molecular Structure**, v. 994, n. 1–3, p. 325–331, 2011.

MARSZEWSKI, M.; CAO, S.; YU, J.; JARONIEC, M. Semiconductor-based photocatalytic CO₂ conversion. **Materials Horizons**, v. 2, n. 3, p. 261–278, 2015.

MEKASUWANDUMRONG, O.; JANTARASORN, N.; PANPRANOT, J.; RATOVA, M.; KELLY, P.; PRASERTHDAM, P. Synthesis of Cu/TiO₂ catalysts by reactive magnetron sputtering deposition and its application for photocatalytic reduction of CO₂ and H₂O to CH₄. **Ceramics International**, v. 45, n. 17, p. 22961–22971, 2019.

MERAJIN, M. T.; NASIRI, M.; ABEDINI, E.; SHARIFNIA, S. Efficient photocatalytic CO₂ reduction by visible-light responsive Fe-doped WO₃ nanostructures. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 27, p. 126–134, 2020.

MERYEM, S. S.; NASREEN, S.; SIDDIQUE, M.; KHAN, R. An overview of the reaction conditions for an efficient photoconversion of CO₂. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 34, n. 3, p. 409–425, 2018.

NAKAJIMA, K.; BABA, Y.; NOMA, R.; KITANO, M.; KONDO, J. N.; HAYASHI, S.; HARA, M. Nb₂O₅.nH₂O as a heterogeneous catalyst with water-tolerant lewis acid sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 12, p. 4224–4227, 2011.

NGUYEN, T. V.; WU, J. C. S. Photoreduction of CO₂ to fuels under sunlight using optical-

fiber reactor. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 8, p. 864–872, 2008a.

NGUYEN, T.; WU, J. C. S. Photoreduction of CO₂ in an optical-fiber photoreactor : Effects of metals addition and catalyst carrier. **Applied Catalysis A: General**, v. 335, p. 112–120, 2008b.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, 2016.

NIKOKAVOURA, A.; TRAPALIS, C. Alternative photocatalysts to TiO₂ for the photocatalytic reduction of CO₂. **Applied Surface Science**, v. 391, p. 149–174, 2017.

NISHIMURA, A.; ISHIDA, N.; TATEMATSU, D.; HIROTA, M.; KOSHIO, A.; KOKAI, F.; HU, E. Effect of Fe Loading Condition and Reductants on CO₂ Reduction Performance with Fe/TiO₂ Photocatalyst. **International Journal of Photoenergy**, v. 2017, p. 1-11, 2017.

NOGUEIRA, A. E.; LOPES, O. F.; NETO, A. B.S.; RIBEIRO, C. Enhanced Cr(VI) photoreduction in aqueous solution using Nb₂O₅/CuO heterostructures under UV and visible irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 312, p. 220–227, 2017.

NOGUEIRA, A. E.; SILVA, G. T. S. T.; OLIVEIRA, J. A.; LOPES, O. F.; TORRES, J. A.; CARMO, M.; RIBEIRO, C. CuO Decoration Controls Nb₂O₅ Photocatalyst Selectivity in CO₂ Reduction . **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 8, p.7629–7636, 2020a.

NOGUEIRA, A. E.; SILVA, G. T. S. T.; OLIVEIRA, J. A.; TORRES, J. A.; SILVA M. G. S.; CARMO M.; RIBEIRO, C. Unveiling CuO role in CO₂ photoreduction process–Catalyst or reactant ? **Catalysis Communications**, v. 137, p. 105929, 2020b.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603–3624, 1999.

OLA, O.; MAROTO-VALER, M. M. Transition metal oxide based TiO₂ nanoparticles for visible light induced CO₂ photoreduction. **Applied Catalysis A: General**, v. 502, p. 114–121, 2015a.

OLA, O.; MAROTO-VALER, M. M. Photochemistry Reviews Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. “**Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews**”, v. 24, p. 16–42, 2015b.

OLIVEIRA, J. A.; REIS, M. O.; PIRES, M. S.; RUOTOLO, L. A. M.; RAMALHO, T. C.; OLIVEIRA, C. R. LACERDA, L. C.T.; NOGUEIRA, F. G.E. Zn-doped Nb₂O₅ photocatalysts driven by visible-light: An experimental and theoretical study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 228, p. 160–167, 2019.

PADERVAND, M.; RHIMI, B.; WANG, C. One-pot synthesis of novel ternary Fe₃N/Fe₂O₃/C₃N₄ photocatalyst for efficient removal of rhodamine B and CO₂ reduction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 852, p. 156955, 2021.

QI, K.; CHENG, B.; YU, J.; HO, W. A review on TiO₂-based Z-scheme photocatalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 38, n. 12, p. 1936–1955, 2017.

QU, X.; LIU, M.; GAO, Z.; ZHAI, H.; REN, W.; SHI, L.; DU, F. A novel ternary $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}/\text{BiOCl}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ architecture via in-situ solvothermal-induced electron-trap with enhanced photocatalytic activities. **Applied Surface Science**, v. 506, p. 144688, 2020.

REZENDE, C. C.; NETO, J. L.; SILVA, A. C.; LIMA, V. M.; PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Synthesis and characterization of iron/niobium composites: Catalyst for dye wastewater treatments. **Catalysis Communications**, v. 26, p. 209–213, 2012.

RISTIĆ, M.; POPOVIĆ, S.; MUSIĆ, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb_2O_5 powders. **Materials Letters**, v. 58, n. 21, p. 2658–2663, 2004.

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.

RUÍZ, E. A. M.; PÁEZ, Á. M. R.; JOYA, M. R. Efecto de la concentración de hierro en las propiedades del nb_2o_5 con posible aplicación fotocatalítica. **Ciencia e Ingeniería Neogranadina**, v. 28, n. 2, p. 29–41, 2018.

SAYED, M.; ZHANG, L.; YU, J. Plasmon-induced interfacial charge-transfer transition prompts enhanced CO_2 photoreduction over $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ octahedrons. **Chemical Engineering Journal**, v. 397, p. 125390, 2020.

SHEHZAD, N.; TAHIR, M.; JOHARI, K.; MURUGESAN, T.; HUSSAIN, M. A critical review on TiO_2 based photocatalytic CO_2 reduction system: Strategies to improve efficiency. **Journal of CO_2 Utilization**, v. 26, p. 98–122, 2018a.

SHEHZAD, N.; TAHIR, M.; JOHARI, K.; MURUGESAN, T.; HUSSAIN, M. Improved interfacial bonding of graphene- TiO_2 with enhanced photocatalytic reduction of CO_2 into solar fuel. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 6947–6957, 2018b.

SHI, W.; GUO, X.; CUI, C.; JIANG, K.; LI, Z.; QU, L.; WANG, J. C. Controllable synthesis of Cu_2O decorated WO_3 nanosheets with dominant (001) facets for photocatalytic CO_2 reduction under visible-light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 243, p. 236–242, 2019.

SHYAM, R.; DAS, A.; DOBBIDI, P.; SINGH, F.; VASHISHTHA, P.; GUPTA, G.; NELAMARRI, S. R.; Improved optical properties of ion beam irradiated (K,Na) NbO_3 thin films, **J. Alloys Compd.** v. 823, p. 153794, 2020.

SILVA, R. R. M.; Oliveira, J. A.; Ruotolo, L. A. M.; Faria, A. L. A.; Ribeiro, C.; Nogueira, F. G. E. Unveiling the role of peroxo groups in Nb_2O_5 photocatalytic efficiency under visible light. **Materials Letters**, v. 273, p. 127915, 2020.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of S. **Pure & Appl. Chem.**, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982.

SINGHAL, N.; KUMAR, U. Noble metal modified TiO_2 : selective photoreduction of CO_2 to hydrocarbons. **Molecular Catalysis**, v. 439, p. 91–99, 2017.

SIVULA, K.; LE FORMAL, F.; GRÄTZEL, M. Solar water splitting: Progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes. **ChemSusChem**, v. 4, n. 4, p. 432–449, 2011.

SUDRAJAT, H.; BABEL, S.; PHANTHUWONGPAKDEE, J.; NGUYEN, T. K. Local structure of iron oxide sensitizing Nb₂O₅ photocatalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 806, p. 543–552, 2019.

SUN, Z.; SUN, Z.; FANG, W.; ZHAO, L.; WANG, H. 3D porous Cu-NPs/g-C₃N₄ foam with excellent CO₂ adsorption and Schottky junction effect for photocatalytic CO₂ reduction. **Applied Surface Science**, v. 504, n. 947, p. 144347, 2020.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 24, n. 9, p. 808–818, 2013.

TORRES, J. A.; NOGUEIRA, A. E.; DA SILVA, G. T.S.T.; LOPES, O. F.; WANG, Y.; HE, T.; RIBEIRO, C. Enhancing TiO₂ activity for CO₂ photoreduction through MgO decoration. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 35, p. 106–114, 2020.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2020**. U.S. Geological Survey, p. 200, 2020.

VALENCIA-BALVÍN, C.; PÉREZ-WALTON, S.; DALPIAN, G. M.; OSORIO-GUILLÉN, J. M. First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. **Computational Materials Science**, v. 81, p. 133–140, 2014.

WANG, H.; ZHANG, L.; WANG, K.; SUN, X.; WANG, W. Enhanced photocatalytic CO₂ reduction to methane over WO₃·0.33H₂O via Mo doping. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 243, p. 771–779, 2019a.

WANG, J. C.; ZHANG, L.; FANG, W. X.; REN, J.; LI, Y. Y.; YAO, H. C.; WANG, J. S.; LI, Z. J. Enhanced photoreduction CO₂ activity over direct Z-Scheme α -Fe₂O₃/Cu₂O heterostructures under visible light irradiation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 16, p. 8631–8639, 2015a.

WANG, L.; LIU, X.; DANG, Y.; XIE, H.; ZHAO, Q.; YE, L. Enhanced solar induced photo-thermal synergistic catalytic CO₂ conversion by photothermal material decorated TiO₂. **Solid State Sciences**, v. 89, p. 67–73, 2019b.

WANG, Q.; DONG, P.; HUANG, Z.; ZHANG, X. Synthesis of Ag or Pt nanoparticle-deposited TiO₂ nanorods for the highly efficient photoreduction of CO₂ to CH₄. **Chemical Physics Letters**, v. 639, p. 11–16, 2015b.

WANG, W.-H.; HIMEDA, Y.; MUCKERMAN, J. T. MANBECK, G. F.; FUJITA, E. CO₂ Hydrogenation to Formate and Methanol as an Alternative to Photo- and Electrochemical CO₂ Reduction. **Chemical Reviews temperature**, v. 115, p. 12936–12973, 2015c.

WANG, Y.; WANG, Q.; ZHAN, X.; WANG, F.; SAFDAR, M.; HE, J. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: A review. **Nanoscale**, v. 5, n. 18, p. 8326–8339, 2013.

WANG, Y.; WANG, F.; CHEN, Y.; ZHANG, D.; LI, B.; KANG, S.; LI, X.; CUI, L. Enhanced photocatalytic performance of ordered mesoporous Fe-doped CeO₂ catalysts for the reduction of CO₂ with H₂O under simulated solar irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 602–609, 2014.

WANG, Z.; YANG, J.; CAO, J.; CHEN, W.; WANG, G.; LIAO, F.; ZHOU, X.; ZHOU, F.; LI, R.; YU, Z. Q.; ZHANG, G.; DUAN, X.; WU, Y. Room-Temperature Synthesis of Single Iron Site by Electro filtration for Photoreduction of CO₂ into Tunable Syngas. **ACS Nano**, v. 14, p. 6164–6172, 2020.

WEI, L.; YU, C.; ZHANG, Q.; LIU, H.; WANG, Y. TiO₂-based heterojunction photocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂ into solar fuels. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 45, p. 22411–22436, 2018.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144–3151, 1972.

WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT. **Cement Industry Energy and CO₂ Performance: “Getting the Numbers Right”**, 2009.

WU, J. C. S.; LIN, H.; LAI, C. Photo reduction of CO₂ to methanol using optical-fiber photoreactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 296, p. 194–200, 2005.

WU, H.; ZHANG, N.; CAO, Z.; WANG, H.; HONG, S. The adsorption of CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻ and CO₃²⁻ on Cu₂O (111) surface: First-principles study. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 112, n. 12, p. 2532–2540, 2012.

XIONG, Z.; LEI, Z.; KUANG, C. C.; CHEN, X.; GONG, B.; ZHAO, Y.; ZHANG, J.; ZHENG, C.; WU, J. C.S. Selective photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄ over Pt-Cu₂O TiO₂ nanocrystals: The interaction between Pt and Cu₂O cocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 695–703, 2017.

XU, Q.; YU, J.; ZHANG, J.; ZHANG, J.; LIU, G. Cubic anatase TiO₂ nanocrystals with enhanced photocatalytic CO₂ reduction activity. **Chemical Communications**, v. 51, n. 37, p. 7950–7953, 2015.

XU, Q.; XU, Q.; ZHANG, L.; YU, J.; WAGEH, S.; AL-GHAMDI, A. A.; JARONIEC, M. Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications. **Materials Today**, v. 21, n. 10, p. 1042–1063, 2018.

YANG, Z.; WANG, H.; SONG, W.; WEI, W.; MU, Q.; KONG, B.; LI, P.; YIN, H. One dimensional SnO₂ NRs/Fe₂O₃ NTs with dual synergistic effects for photoelectrocatalytic reduction CO₂ into methanol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 486, n. 61, p. 232–240, 2017.

YENDRAPATI TARAKA, T. P.; GAUTAM, A.; JAIN, S. L.; BOJJA, S.; PAL, U. Controlled addition of Cu/Zn in hierarchical CuO/ZnO p-n heterojunction photocatalyst for high photoreduction of CO₂ to MeOH. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 31, p. 207–214, 2019.

YU, X.; ORDOMSKY, V. V.; KHODAKOV, A. Y. Selective Deposition of Cobalt and Copper Oxides on BiVO₄ Facets for Enhancement of CO₂ Photocatalytic Reduction to Hydrocarbons. **ChemCatChem**, v. 12, n. 3, p. 740–749, 2020.

YUE, Z.; CHU, D.; HUANG, H.; HUANG, J.; YANG, P.; DU, Y.; ZHU, M.; LU, C. A novel heterogeneous hybrid by incorporation of Nb₂O₅ microspheres and reduced graphene oxide for photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation. **RSC Advances**, v. 5, n. 58, p. 47117–47124, 2015.

YUI, T.; KAN, A.; SAITOH, C.; KOIKE, K.; IBUSUKI, T.; ISHITANI, O. Photochemical reduction of CO₂ using TiO₂: Effects of organic adsorbates on TiO₂ and deposition of Pd onto TiO₂. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 3, n. 7, p. 2594–2600, 2011.

ZHAI, Q.; XIE, S.; FAN, W.; ZHANG, Q.; WANG, Y.; DENG, W.; WANG, Y. Photocatalytic conversion of carbon dioxide with water into methane: Platinum and Copper(I) oxide co-catalysts with a core-shell structure. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 22, p. 5776–5779, 2013.

ZHANG, Y.; JI, H.; MA, W.; CHEN, C.; SONG, W.; ZHAO, J. Doping-promoted solar water oxidation on hematite photoanodes. **Molecules**, v. 21, n. 7, p. 1–15, 2016.

ZHANG, Z.; YATES, J. T. Band Bending in Semiconductors: Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces. **Chem. Rev.** v. 112, p. 5520–5551, 2012.

ZHENG, J.; HU, F.; HAN, E.; PAN, Z.; ZHANG, S.; LI, Y.; QIN, P.; WANG, H.; LI, P.; YIN, H. Interaction between InP and SnO₂ on TiO₂ nanotubes for photoelectrocatalytic reduction of CO₂. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 575, p. 329–335, 2019. D

ZHENG, Y.; ZHANG, W.; LI, Y.; CHEN, J.; YU, B.; WANG, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J. Energy related CO₂ conversion and utilization: Advanced materials/nanomaterials, reaction mechanisms and technologies. **Nano Energy**, v. 40, p. 512–539, 2017.

ZHU, Z.; YANG, C. X.; HWANG, Y. T.; LIN, Y. C.; WU, R. J. Fuel generation through photoreduction of CO₂ on novel Cu/BiVO₄. **Materials Research Bulletin**, v. 130, p. 110955, 2020.

ZIOLEK, M.; SOBCZAK, I.; DECYK, P.; SOBAŃSKA, K.; PIETRZYK, P.; SOJKA, Z. Search for reactive intermediates in catalytic oxidation with hydrogen peroxide over amorphous niobium (V) and tantalum (V) oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 288–296, 2015.